

# Supraleitung und Chemie

Arndt Simon\*

Hans Georg von Schnering gewidmet

Die mikroskopische Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer lieferte ein grundsätzliches physikalisches Verständnis des Phänomens Supraleitung. Die Theorie stellt allerdings keinen direkten Stoffbezug her. Ausgehend von den speziellen Bindungsverhältnissen in Carbiden und Carbidhalogeniden der

Seltenerdmetalle wird eine allgemeine Vorstellung entwickelt, die die Entstehung von Supraleitung auf eine Tendenz von Leitungselektronen zur (paarweisen) Lokalisierung zurückführt. Diese Vorstellung wird anhand elektronischer Bandstrukturen konkretisiert und mit existierenden physikalischen Modellen

für eine Paarung der Elektronen im Ortsraum verglichen. Die Übertragbarkeit der Vorstellung auf die im letzten Jahrzehnt gefundenen Hochtemperatursupraleiter wird diskutiert.

**Stichworte:** Bandstruktur · Carbide · Cuprate · Lanthanoide · Supraleitung

## 1. Einleitung

Im Jahre 1911 entdeckte Kamerlingh-Onnes<sup>[1]</sup> in Leiden das Phänomen der Supraleitung, drei Jahre nachdem es ihm gelungen war, Helium (als letztes verbliebenes „permanentes Gas“) zu verflüssigen und damit eine neue Dimension für die Tieftemperaturphysik zu erschließen. Er fand, daß der elektrische Widerstand von Quecksilber unterhalb 4.2 K innerhalb weniger Hundertstelgrade auf einen unmeßbar kleinen Wert absank. Tatsächlich verschwindet der elektrische Widerstand vollständig. Aus Experimenten konnte geschlossen werden,<sup>[2]</sup> daß ein in einem supraleitenden Ring induzierter Strom auch noch nach  $10^5$  Jahren fließt. Ein solcher Ring ist ein makroskopisches Analogon zum Bohrschen Atommodell, indem die Ladungsträger im Supraleiter in ihrer Gesamtheit jeweils einen Quantenzustand besetzen und sich verlustfrei bewegen.

Von einem Metall mit fehlendem Gleichstromwiderstand unterscheidet sich der Supraleiter durch eine weitere Eigenschaft – die Verdrängung magnetischer Felder aus seinem Inneren: Kühlt man einen Supraleiter im Magnetfeld unter die Sprungtemperatur  $T_c$  ab, so wird er ein idealer Diamagnet (Meißner-Ochsenfeld-Effekt). Bei geeigneter Anordnung kann der Supraleiter über einem Magneten oder umgekehrt ein Magnet über dem Supraleiter zum Schweben gebracht werden. Erst durch Magnetfelder oberhalb kritischer Feldstärken dringen Flußlinien in den Supraleiter ein und erzwingen schließlich den Übergang zum Normalleiter. Sowohl die Messung der elektrischen Leitfähigkeit als auch das Verhalten im Magnetfeld sind für die Charakterisierung eines Supraleiters von grundlegender Bedeutung.

Supraleitung wurde stets bei sehr tiefer Temperatur beobachtet, was Kühlen mit flüssigem Helium nötig machte. Nach der Entdeckung des Phänomens dauerte es mehr als sechzig Jahre, ehe es mit der Herstellung metastabiler, bei 22.3<sup>[3]</sup> und 23.2 K<sup>[4]</sup> supraleitender Nb<sub>3</sub>Ge-Filme erstmals gelang, in den Bereich einer Kühlung mit flüssigem Wasserstoff vorzudringen. Ausgelöst durch die Arbeit von Bednorz und Müller<sup>[5]</sup> wurde nach 1986 auf der Basis von Oxocupraten rasch eine große Zahl von Supraleitern entdeckt, deren Sprungtemperaturen oberhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff liegen. Mit HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8- $\delta$</sub>  und dessen Sprungtemperatur unter Druck ( $T_c = 164$  K) wurde ein vorläufiger Rekord erreicht.<sup>[6]</sup>

Wie steht es um das mikroskopische Verständnis des Phänomens Supraleitung?

## 2. Theorie der Supraleitung

In einem normalen Metall, d. h. auch beim Supraleiter im normalleitenden Zustand oberhalb  $T_c$ , sind die Ladungsträger einzelne Elektronen. Diese stoßen sich aufgrund der Coulomb-Kräfte zwischen gleichen Ladungen gegenseitig ab. Durch Streuung an Störstellen und durch Wechselwirkung der Elektronen mit Gitterschwingungen (Elektron-Phonon-Streuung) steigt der elektrische Widerstand eines Metalls mit zunehmender Temperatur. Daß Gitterschwingungen auch für die Supraleitung von großer Bedeutung sind, konnte zeitgleich experimentell<sup>[7, 8]</sup> und theoretisch<sup>[9, 10]</sup> gezeigt werden. Der experimentelle Nachweis wurde über die Variation der Sprungtemperatur von Hg bei Isotopenersatz geführt.

Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann unter bestimmten Umständen die paarweise Kopplung von Leitungselektronen bewirken, d. h. es tritt ein anderer Typ von Ladungsträgern auf.

[\*] Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/6891642

Während die Leitungselektronen im normalen Metall der Fermi-Statistik unterliegen und jeweils unterschiedliche Quantenzustände einnehmen, sind Elektronenpaare mit einem Gesamtspin  $S = 0$  Bosonen, die der Bose-Einstein-Statistik gehorchen und damit einen einzigen Quantenzustand besetzen können. Angeregt durch eine Arbeit von London<sup>[11]</sup> zur Deutung der Suprafluidität von Helium auf der Basis der Bose-Einstein-Kondensation hatte interessanterweise erstmals der Chemiker Ogg die Idee, daß Elektronenpaare die Träger von Supraleitung sind.<sup>[12, 13]</sup>

Es fehlt nicht an Bildern, um die Paarung von Leitungselektronen im Ortsraum anschaulich vorstellbar zu machen.<sup>[18]</sup> Diese Bilder reichen vom mechanischen Analogon zweier Kugeln, die auf einer elastischen Membran zueinander rollen, bis zum realistischeren Bild einer (dynamischen) Polarisation des Gitters durch ein sich bewegendes Elektron und der Bewegung eines zweiten Elektrons in der Polarisationsspur des ersten. Doch selbst der zweite Vergleich vermittelt zunächst keinerlei Vorstellung von den stofflichen Voraussetzungen für Supraleitung.

Auch die von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelte mikroskopische Theorie der Supraleitung,<sup>[19]</sup> kurz BCS-Theorie, stellt diesen Bezug nicht her. Grundlage und Aussage dieser Theorie sind in Abbildung 1 graphisch gezeigt. Das durch seinen Wellenvektor  $k_1$  dargestellte Elektron wird am Gitter der positiv geladenen Atomrümpfe unter Veränderung des Schwingungszustandes des Gitters gestreut ( $k_1'$ ). Ein zweites Elektron ( $k_2$ ) stellt den ursprünglichen Schwingungszustand wieder her, und über den Austausch eines (virtuellen) Phonons sind die Elektronen  $k_1'$  und  $k_2'$  paarweise gekoppelt. Der Zustand niedrigster Energie ist als kollektiver Zustand von Elektronenpaaren, „Cooper-Paaren“, gekennzeichnet, in denen die beiden Elektronen jeweils entgegengesetzten Spin und entgegengesetzte Richtungen ihrer Wellenvektoren aufweisen:  $+k \uparrow - k \downarrow$ .

Im supraleitenden Zustand öffnet sich eine Energielücke zwischen dem BCS-Grundzustand, der von den gepaarten Elektro-

nen gebildet wird, und den angeregten Zuständen für die quasi freien Elektronen („Quasi-Teilchen“). Die Energielücke entspricht der Paarbrechungsenergie, die nach der BCS-Theorie bei 0 K die Größe  $2\Delta(0) = 3.52 k_B T_c$  mit  $k_B$  = Boltzmann-Konstante hat. Für die Supraleitungs-Sprungtemperatur ergibt sich nach der BCS-Theorie folgender Zusammenhang:

$$T_c = 1.14 \frac{\hbar \omega_D}{k_B} e^{-\frac{1}{N(E_F)V}}$$

In diesem Ausdruck sind  $\hbar = h/2\pi$  mit  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $\omega_D$  = Debye-Frequenz,  $N(E_F)$  = Zustandsdichte am Fermi-Niveau  $E_F$ , d. h. bei der im normalleitenden Zustand höchsten Energie der Elektronen (bezogen auf  $T = 0$  K),  $V$  = Parameter für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Die Ergebnisse spiegeln das extrem vereinfachte Modell wider, das der BCS-Theorie zugrunde liegt. So beschreibt es ein isotropes elektronisches Verhalten, d. h. die Energielücke  $2\Delta(0)$  ist in allen Raumrichtungen gleich. Bereits kurz nach dem Erscheinen der BCS-Arbeit wurde darauf hingewiesen,<sup>[20]</sup> daß viele Supraleiter mehrere Energielücken oder ausgeprägte Anisotropien zeigen. Daraus ergeben sich möglicherweise interessante Konsequenzen (siehe Abschnitt 7). Auch die Annahme eines Phononenspektrums nach Debye oder die Beschränkung auf schwache Elektron-Phonon-Kopplung sind Vereinfachungen, die bereits bei den klassischen Supraleitern zu vielen Abweichungen zwischen Experiment und Theorie führten. Es gab in der Folgezeit wichtige Erweiterungen der Theorie, insbesondere die von Eliashberg<sup>[21]</sup> und McMillan,<sup>[22]</sup> durch die eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Voraussage erreicht wurde. Bisher hat die BCS-Theorie nichts von ihrer fundamentalen Bedeutung verloren, wie bei der Untersuchung neuer Supraleiter in der Feststellung zum Ausdruck kommt, diese verhielten sich „BCS-artig“ oder auch nicht. Sind die Abweichungen groß, wie bei den Hochtemperatursupraleitern, so wird nach neuen „exotischen“ Mechanismen gesucht. Doch auch hier konnte inzwischen experimentell die Beteiligung von Gitterschwingungen an der Paarwechselwirkung eindeutig gezeigt werden.<sup>[23, 24]</sup>

Es stellt sich die Frage, ob die allgemeinen Aussagen der BCS-Theorie mit spezifischen Bindungssituationen verknüpfbar sind und so ein Verständnis des physikalischen Phänomens aus der Sicht der Chemie entwickelt werden kann. Dies soll im folgenden versucht werden.

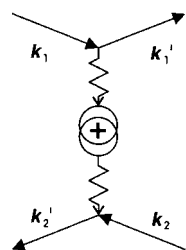


Abb. 1. Schematische Darstellung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung über den Austausch eines Phonons. Die Elektronen sind durch ihre Wellenvektoren  $k_i$  repräsentiert; sie wechselwirken über das Gitter der positiv geladenen Atomrümpfe durch die Emission und Absorption eines Phonons (vgl. Text).



Arndt Simon wurde 1940 in Dresden geboren, begann 1960 das Studium der Chemie an der Universität Münster und promovierte 1966 bei Harald Schäfer. Seit 1974 ist er Direktor am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und seit 1975 Honorarprofessor der dortigen Universität. Seine Forschungsinteressen umfassen metallreiche Verbindungen (z. B. Alkalimetallsuboxide, Subnitride der Erdalkalimetalle, Halogenide der Seltenerdmetalle mit Einschlüssen von H, B, C, N), Metallcluster, das Konzept der Cluster-Kondensation, intermetallische Phasen (Pauling-Simon-Regel), Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Photoemission, Magnetismus, Supraleitung) sowie Strukturen und Phasentransformationen von Molekulkristallen, und sie schließen apparative Entwicklungen ein (Guinier-Simon-Kamera). Er ist Mitglied zahlreicher Akademien und erhielt eine Reihe von Preisen (z. B. Klemm-Preis 1985, Bayer-Preis 1987, Leibniz-Preis 1990).

Eingangs wurde das Elektron als ebene Welle beschrieben, die durch die Senkrechte auf der Wellenfront, den Wellenvektor  $k$  mit  $|k| = 2\pi/\lambda$ , charakterisiert ist. Das Elektron ist auch als Teilchen mit dem Impuls  $p$  beschreibbar, und nach de Broglie gilt  $p = \hbar k$ .

Damit gewinnt das Cooper-Paar, bestehend aus zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins und Impulsen, d. h. dem Gesamtimpuls null, Ähnlichkeit mit etwas, was der Chemiker kennt: Das durch einen Strich zwischen zwei Atomen symbolisierte, in einer chemischen Bindung lokalisierte Elektronenpaar stellt eine Art „Approximante“ für das Cooper-Paar dar. Allerdings ergeben sich bei einem solchen Vergleich zwei prinzipielle Verständnisschwierigkeiten. Zum einen ist das Cooper-Paar, im Gegensatz zum lokalisierten Elektronenpaar, als Teil eines hochkorrelierten Zustandes im Gitter frei beweglich. Zum anderen erfolgt die Paarung im Impulsraum,<sup>[25]</sup> d. h. in einem zum Ortsraum reziprok definierten Raum ( $|p| \propto 1/\lambda$ ), und das Cooper-Paar läßt sich nicht lokal beschreiben, sondern kann Kohärenz über Tausende von Ångström zeigen.

Trotz der skizzierten Probleme gibt es eine Vielzahl theoretischer Ansätze, die von der Existenz lokaler Paare im Supraleiter ausgehen. In der Zeit vor dem Bekanntwerden der BCS-Theorie verfolgte insbesondere Schafroth diesen Weg.<sup>[26]</sup> Mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter, deren Kohärenzlängen wenigen Atomdurchmessern entsprechen, gewinnen lokale Ansätze an Relevanz,<sup>[27–29]</sup> auf einige Vorstellungen wird später ausführlich eingegangen.

Der normalleitende Zustand eines Metalls wird instabil, wenn es attraktive Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen gibt.<sup>[30, 31]</sup> Eine Erklärung der Attraktion über die chemische Bindung eröffnet daher einen stoffbezogenen Zugang zur Supraleitung. Am Beispiel der jedem Chemiker besonders vertrauten C-C-Bindung soll im folgenden versucht werden, die attraktive Wechselwirkung auf eine Tendenz zur paarweisen Lokalisierung von Leitungselektronen („virtuelle Lokalisierung“) zurückzuführen und damit anschaulich zu machen.

### 3. C<sub>2</sub>-Einheiten und Elektronenpaare

Die von uns entdeckten Carbidhalogenide von Seltenerdmetallen mit der allgemeinen Zusammensetzung (SE)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C<sub>2</sub> bestehen aus Schichtpaketen, in denen Doppelschichten aus Metallatomen von Schichten aus Halogenatomen eingeschlossen sind.<sup>[32, 33]</sup> Im Inneren der Oktaederlücken zwischen Metallatomen befinden sich C<sub>2</sub>-Einheiten. Abbildung 2 zeigt derartige Pakete, die im Kristall gestapelt und über van-der-Waals-Bindungen zwischen den Halogenatomen aneinander gebunden sind. Es wurden zwei Varianten in der Stapelfolge gefunden, die nach der Zahl der Schichtpakete bis zum Erreichen der Identität mit 1s und 3s bezeichnet werden.

Ionisch vorliegende C<sub>2</sub>-Einheiten sind seit langem bekannt, insbesondere bei Calciumcarbid CaC<sub>2</sub>.<sup>[34]</sup> Der kurze C-C-Abstand von 120 pm weist die Verbindung auch strukturell als Ethinderivat aus. Der C-C-Abstand im Carbidhalogenid Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub> entspricht mit 128 pm<sup>[36]</sup> eher dem eines Ethenids.<sup>[37]</sup> Diese Zuordnungen sind in Einklang mit den Ionenformulierungen im Zintl-Klemm-Konzept, CaC<sub>2</sub> = Ca<sup>2+</sup>(C<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> und Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub> = (Y<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sup>4-</sup>. Die MO-Betrachtung für die C<sub>2</sub>-Einheit (Abb. 3) ergibt die Besetzung aller bindenden MOs

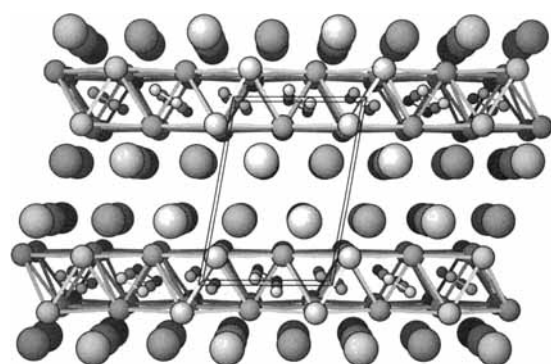


Abb. 2. Projektion der (1s)-Schichtstruktur von (SE)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C<sub>2</sub> in Richtung der *b*-Achse der monoklinen Elementarzelle (*a* horizontal). Die Atomarten X, SE, C sind mit abnehmender Größe gezeichnet.

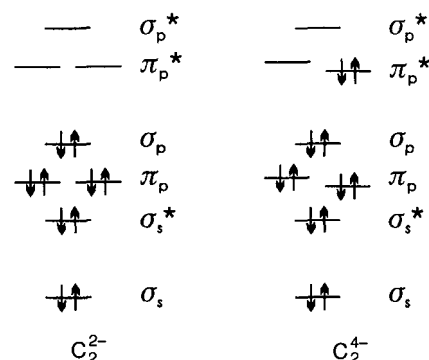


Abb. 3. Schematische MO-Diagramme für die C<sub>2</sub><sup>2-</sup>- und C<sub>2</sub><sup>4-</sup>-Ionen, wie sie in CaC<sub>2</sub> bzw. (angenähert) in (SE)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C<sub>2</sub> vorliegen. Bei letzterem ist die Entartung der  $\pi^*$ -Niveaus durch die monokline Kristallsymmetrie aufgehoben.

entsprechend einer Dreifachbindung für CaC<sub>2</sub> und die Besetzung des ersten antibindenden MOs für Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, wobei im zweiten Fall die Entartung der  $\pi^*$ -Niveaus aufgrund der monoklinen Kristallsymmetrie und der erheblichen Variation der Y-Y-Abstände (340 bis 395 pm<sup>[36]</sup>) in dem die C<sub>2</sub>-Einheit umgebenden Y<sub>6</sub>-Oktaeder aufgehoben ist.

CaC<sub>2</sub> ist ein Ionenkristall und Isolator. Man könnte die gleiche Eigenschaft für Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub> erwarten. Die Verbindung ist jedoch zweidimensional metallisch. Wie bereits der gegenüber einer Doppelbindung verkürzte C-C-Abstand vermuten läßt, liegt eine Rückbindung aus dem besetzten  $\pi^*$ -MO in leere d-Zustände des Metalls vor, die sich im Fall des ausgedehnten Feststoffs direkt an der elektronischen Delokalisierung erkennen läßt. Diese Annahme wurde frühzeitig durch Bandstrukturechnungen für die magnetische Verbindung Gd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>C<sub>2</sub> belegt.<sup>[39]</sup> Die nichtmagnetische Verbindung Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ist nicht nur metallisch mit einem spezifischen Widerstand im mΩcm-Bereich, sondern wird bei etwa 5 K supraleitend.<sup>[36, 40, 41]</sup> Supraleitung tritt gleichfalls bei den entsprechenden Verbindungen mit X = Cl, I und bei La<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (X = Cl, Br) auf.<sup>[36, 42, 43]</sup> Abbildung 4 zeigt die charakteristischen Änderungen im elektrischen und magnetischen Verhalten von Y<sub>2</sub>I<sub>2</sub>C<sub>2</sub> beim Übergang in den supraleitenden Zustand bei T<sub>c</sub> ~ 10 K.

Entsprechend der Bindungsdiskussion im Zintl-Klemm-Konzept ist Y<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>2</sub> eine einfache Valenzverbindung, die nur „zufällig“ aufgrund der Kovalenz der Y-C-Bindung metallisch wird. Die Nähe zur elektronischen Lokalisierung ist evident.

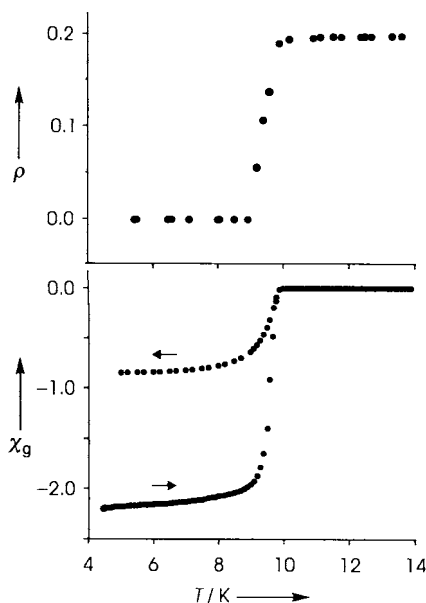


Abb. 4. Übergang zur Supraleitung in einem  $\text{Y}_2\text{I}_2\text{C}_2$ -Kristall. Oben ist der verschwindende spezifische Widerstand  $\rho$  in  $\text{m}\Omega\text{cm}$ , unten das Verhalten im Magnetfeld wiedergegeben (Messung bei 10 G, Abkühlung im Feld = Meissner-Effekt ( $\leftarrow$ ), Abkühlung im Nullfeld = „shielding“ ( $\rightarrow$ )) [40]. Massenspezifische Suszeptibilität  $\chi_g$  in  $10^{-2} \text{ emu g}^{-1}$ .

Die quasimolekularen  $\text{C}_2\text{-}\pi^*$ -Zustände liegen in der Nähe des Fermi-Niveaus  $E_F$ ; trotz der daraus resultierenden ausgeprägten p-d-Mischung sollen sie aber im folgenden der Einfachheit halber weiterhin als  $\pi^*$ -Zustände bezeichnet werden. Nach unserer Hypothese<sup>[41]</sup> ist eine Tendenz zur paarweisen Besetzung dieser Zustände die Ursache für attraktive Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen und damit Voraussetzung für die beobachtete Supraleitung. An den Phasen  $(\text{SE})_2\text{X}_2\text{C}_2$  kann diese Annahme vielfältig experimentell und rechnerisch verfolgt werden.

### 3.1. Kovalenz und Elektronenbilanz

Nach dem oben Gesagten ist die Mischung von  $\text{C}_2\text{-}\pi^*$ - und Metall-d-Zuständen für die elektronische Delokalisierung ursächlich (Konsequenz: metallische Leitung), die Präsenz der  $\text{C}_2\text{-}\pi^*$ -„MOs“ bei  $E_F$  wiederum wird als Ursache für eine Tendenz zur (paarweisen) Lokalisierung gesehen (Konsequenz: Supraleitung). Die Betrachtung der Struktur in Abbildung 2 zeigt, daß die Balance beider Effekte auf chemischem Weg einfach variiert werden kann. Zum einen läßt sich die Größe und Form der für die  $\text{C}_2$ -Einheit verfügbaren Lücke und damit deren Wechselwirkung mit den umgebenden Metallatomen durch einen Austausch der Halogenatome verändern. Zum anderen kann die Energie des Fermi-Niveaus durch Intercalation von Alkalimetallatomen in den van-der-Waals-Bereich zwischen den Schichtpaketen kontinuierlich erhöht werden, so daß auf diesem Weg eine direkte Beeinflussung der Lage des  $\pi^*$ -Niveaus relativ zu  $E_F$  möglich ist.

#### 3.1.1. Halogenaustausch

Abbildung 5 zeigt das Ergebnis des Halogenaustausches für das System  $\text{Y}_2(\text{X},\text{X}')_2\text{C}_2$ . Der Ersatz von Cl durch I führt zu

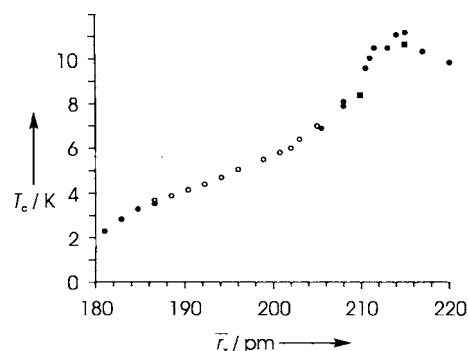


Abb. 5. Sprungtemperaturen  $T_c$  für Mischkristalle  $\text{Y}_2\text{Cl}_{2-x}\text{Br}_x\text{C}_2$  und  $\text{Y}_2\text{Br}_{2-x}\text{I}_x\text{C}_2$  (Kreise) sowie  $\text{Y}_2\text{Cl}_{2-x}\text{I}_x\text{C}_2$  (Quadrate) gegen den nach der Zusammensetzung gemittelten Halogenidionradius  $\bar{r}_X$  aufgetragen. Offene Symbole kennzeichnen Werte für die 3s-, gefüllte für die 1s-Form [40].

einer etwa fünfprozentigen Dehnung aller Abstände parallel zum Schichtpaket mit Vegard-Verhalten für die Mischreihe. Über das Verhältnis  $\text{X}:\text{X}'$  ergibt sich ein mittlerer Halogenidionradius  $\bar{r}_X$ , dessen Wert die Sprungtemperatur systematisch bestimmt.<sup>[36]</sup> Dabei ist es gleichgültig, ob  $\bar{r}_X$  mit einer Cl/Br-, Cl/I- oder Br/I-Mischung eingestellt wird; offensichtlich ist nur die metrische Vorgabe entscheidend. Die Sprungtemperatur liegt für  $\text{Y}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$  bei  $T_c = 2.30 \text{ K}$ , steigt monoton über  $T_c = 5.05 \text{ K}$  für  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  bis zu einem Maximum von  $T_c = 11.6 \text{ K}$  für  $\text{Y}_2\text{I}_{1.6}\text{Br}_{0.4}\text{C}_2$  an und fällt für das reine Iodid auf  $T_c \sim 9.7 \text{ K}$  ab.<sup>[46]</sup> Während der Übergang beim reinen Bromid sehr scharf und reproduzierbar ist, resultiert bei verschiedenen Iodidpräparaten jeweils ein etwas anderer  $T_c$ -Wert, vermutlich wegen eines leicht auftretenden Kohlenstoffdefizits, das zum Ersatz von  $\text{C}_2$ -Einheiten durch einzelne C-Atome führt.<sup>[43]</sup>

Bemerkenswerterweise läßt sich am monotonen Anstieg von  $T_c$  nicht erkennen, daß bei  $\bar{r}_X \sim 187 \text{ pm}$  ein Strukturwechsel von 1s nach 3s und bei  $\bar{r}_X \sim 205 \text{ pm}$  ein Wechsel zurück nach 1s erfolgt. Der Unterschied in der Stapelung der Schichtpakete ist für die Supraleitung bedeutungslos. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, daß der Ursprung der Supraleitung im Inneren des einzelnen Schichtpakets zu suchen ist.

Der in Abbildung 5 dargestellte Verlauf von  $T_c$  zeigt, daß es im System  $\text{Y}_2(\text{X},\text{X}')_2\text{C}_2$  eine optimale Metrik bezüglich der Supraleitung gibt. Das Durchlaufen eines Maximums für  $T_c$  legt eine interessante Interpretation nahe,<sup>[46]</sup> die allerdings noch erhärtet werden muß. Danach wird die Energie des  $\pi^*$ -Niveaus wegen der bindenden Y-C-Wechselwirkung um so niedriger sein, je kleiner der Y-C-Abstand ist, und mit der X,X'-Variation verschiebt man das Niveau kontinuierlich relativ zu  $E_F$ . Möglicherweise wird daher über die Variation von  $T_c$  die elektronische Zustandsdichte um  $E_F$  abgetastet (siehe Abschnitt 3.4).

#### 3.1.2. Intercalation von Alkalimetallatomen

In den Konsequenzen übersichtlicher erscheint die Intercalation von Natriumatomen zwischen die Halogenatomschichten von  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ .<sup>[47]</sup> Was zunächst wie eine einfache Anhebung des Fermi-Niveaus durch die zusätzlich in die Schichtpakete injizierten Elektronen aussieht, erweist sich allerdings wieder als kompliziertere Änderung. Bei der Intercalationsreaktion geht die 3s- in die 1s-Stapelung über. Dieser Wechsel sollte nach Abbildung 5 keine Auswirkungen auf die Höhe von  $T_c$  haben.

Darüber hinaus ergeben sich mit der Intercalation jedoch auch geringe Änderungen der elektronischen Bandstruktur; insbesondere variiert die Energie sowohl des Fermi-Niveaus als auch des  $\pi^*$ -Niveaus. Die Sprungtemperatur steigt nahezu linear mit dem Natriumgehalt in  $\text{Na}_x\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  an; ausgehend von  $T_c = 5.05$  K für  $x = 0$  wird  $T_c = 6.20$  K für den höchsten erreichbaren Wert  $x = 0.46$  erhalten.<sup>[47]</sup> Die bezüglich der Supraleitung optimale Zahl an Elektronen, die vom Gerüst auf die neutrale  $\text{C}_2$ -Einheit übertragen werden, ist etwas größer als vier. Dieses Ergebnis ist im Vergleich mit den bei Carbiden der Seltenerdmetalle gefundenen Verhältnissen interessant.

### 3.2. Ein kleiner Schritt

Die vorgestellte Erklärung der metallischen Eigenschaften von  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  und die daran anschließende Hypothese zur Deutung der Supraleitung ist anhand des Vergleichs in Abbildung 3 chemisch einfach überprüfbar. Gelingt es nämlich, die  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -„MOs“ in  $\text{CaC}_2$  partiell zu besetzen, so sollte ein Metall und bei tiefen Temperaturen ein Supraleiter resultieren. Die Besetzung ist leicht möglich, indem das zweiwertige Calcium durch dreiwertiges Yttrium ersetzt wird. In der Tat ist das isotype, goldfarbene  $\text{YC}_2$  metallisch und wird bei etwa 4 K supraleitend. Diese Beobachtung ist nicht neu; vielmehr wurde die Supraleitung von  $\text{YC}_2$  bereits bei umfangreichen Untersuchungen zur Supraleitung in Seltenerdmetallcarbiden entdeckt.<sup>[48]</sup> Aus den siebziger Jahren liegt eine Fülle von Ergebnissen an Produkten der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{SE})_{1-x}\text{M}_x\text{C}_y$  vor,<sup>[49, 50]</sup> die sich im Licht der hier vorgestellten Idee analysieren lassen. Hierzu schreibt man die Formel in  $((\text{SE})_{1-x}\text{M}_x)_{2/y}\text{C}_2$  um und ermittelt die Zahl an Elektronen,  $\sum n_i$ , die bei vollständiger Ladungsübertragung an  $\text{C}_2$  abgegeben werden. Dabei ist  $n_i = 3$  für SE, 2 für Ca, 4 für Th usw. Ohne Kenntnis der Strukturen lassen sich bereits wichtige Schlüsse aus diesen Elektronenbilanzen ziehen: Ist  $\sum n_i \geq 8$ , so wird in keinem Seltenerdmetallcarbide Supraleitung beobachtet. In diesem Fall reicht die Zahl der auf zwei C-Atome übertragbaren Elektronen aus, um alle antibindenden MOs einer angenommenen  $\text{C}_2$ -Einheit zu besetzen, so daß in der Struktur nur einzelne C-Atome („ $\text{C}^{4-}$ “) „erlaubt“ sind.

Bei den Carbiden der Seltenerdmetalle ist die Supraleitung offensichtlich an das Vorliegen von  $\text{C}_2$ -Einheiten gebunden<sup>[51]</sup> und tritt nur bei entsprechend niedrigen Elektronenkonzentrationen auf. Aus der Auftragung von  $T_c$  gegen die  $\sum n_i$ -Werte für eine Vielzahl gut charakterisierter Phasen erhält man die in Abbildung 6 wiedergegebene charakteristische Abhängigkeit.<sup>[52]</sup> Bei  $\sum n_i/\text{C}_2$ -Werten in der Gegend von 4 treten gehäuft hohe Sprungtemperaturen auf. Die zugehörigen Phasen leiten sich von der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{SE})_2\text{C}_3 \equiv (\text{SE})_4(\text{C}_2)_3$  ab und kristallisieren im  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ -Typ. Das Maximum ( $T_c = 17.0$  K) wurde mit  $\text{Y}_{0.7}\text{Th}_{0.3}\text{C}_{1.55}$ , d. h. bei  $\sum n_i/\text{C}_2 = 4.26$  gefunden.<sup>[53]</sup> Die für die Supraleitung in den strukturell völlig verschiedenen Systemen  $(\text{SE})_2\text{X}_2\text{C}_2$  und  $(\text{SE})_y\text{C}_2$  ( $y = 1.00$  und  $1.25$ ) charakteristischen Elektronenbilanzen sprechen für eine dominante Rolle der  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Zustände bei der Bildung von Cooper-Paaren in dieser Substanzklasse.

Der in Abbildung 6 gezeigte Zusammenhang erinnert an die bekannte Matthias-Regel,<sup>[54]</sup> die allerdings einer anderen, weniger chemisch begründeten Zählweise folgt. Die Regel besagt, daß das arithmetische Mittel der Valenzelektronenzahlen eines

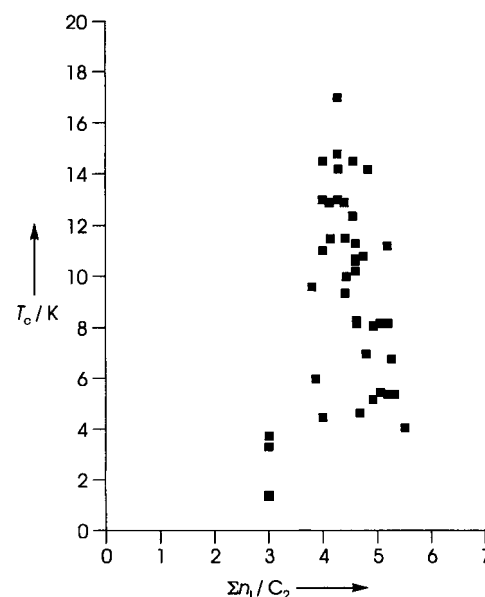


Abb. 6. Sprungtemperaturen  $T_c$  für Carbide der allgemeinen Zusammensetzung  $((\text{SE})_{1-x}\text{M}_x)_{2/y}\text{C}_2$ . Auf der Abszisse ist die Zahl der Valenzelektronen,  $\sum n_i$ , aufgetragen, die vom Gerüst der Metallatome auf zwei C-Atome übertragen werden können<sup>[52]</sup>.

Supraleiters eine bedeutsame Größe ist. Bei Mischkristallen der Übergangsmetalle treten bei etwa 4.7 und 6.5 Valenzelektronen pro Atom Maxima in der Sprungtemperatur auf. Besonders eindrucksvoll sieht man die  $T_c$ -Abhängigkeit von der mittleren Valenzelektronenzahl bei den A-15-Phasen, zu denen auch das in der Einleitung erwähnte  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  gehört. Für diese Verbindung errechnet man die Valenzelektronenkonzentration (VEK) zu  $(3 \times 5 + 4)/4 = 4.75$ . Durch (partielle) Substitution des Übergangsmetalls oder des p-Elements durch solche mit anderen Va-

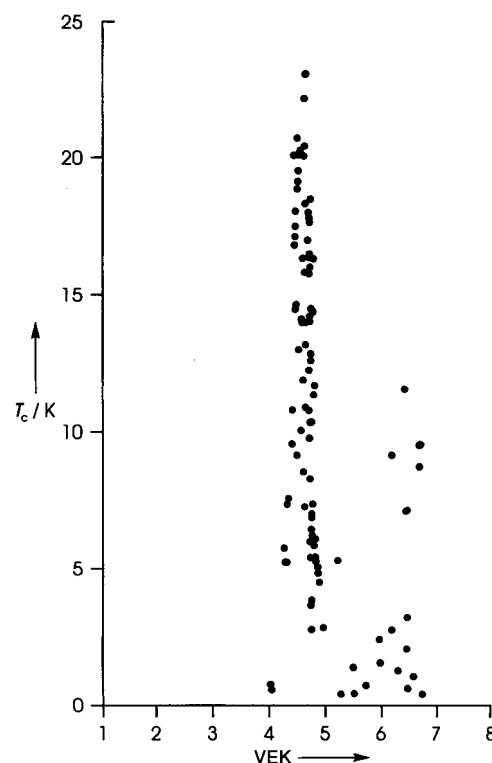


Abb. 7. Sprungtemperatur  $T_c$  als Funktion der VEK für  $\text{M}_3\text{Z}$ -Verbindungen vom A-15-Typ (Matthias-Regel)<sup>[54]</sup>.

lenzelektronenzahlen erhält man eine Vielzahl von Phasen, die Supraleitung mit unterschiedlichen  $T_c$ -Werten zeigen. Die Auftragung in Abbildung 7 läßt erkennen, daß die Supraleiter mit hohen  $T_c$ -Werten bei VEKs zwischen 4 und 5 sowie zwischen 6 und 7 liegen und sich die VEK-Maxima wieder um etwa zwei unterscheiden. Die A-15-Supraleiter mit hohen  $T_c$ -Werten sammeln sich in engen Bereichen der VEK. Die breitere Verteilung von Supraleitern mit hohen  $T_c$ -Werten in Abbildung 6 verwundert nicht, da verschiedene Strukturtypen erfaßt wurden. Es bleibt die Frage, ob auch bei den Carbiden der Seltenerdmetalle der gezeigten Häufung hoher  $T_c$ -Werte eine zweite Häufung im Abstand von zwei Elektronen pro  $C_2$ -Gruppe folgt, die der Besetzung des nächsten  $C_2$ - $\pi^*$ -MOs unter Bildung eines Ethanids entspräche.

### 3.3. Ähnlichkeiten, Unterschiede

Die Struktur des zu  $CaC_2$  isotypen  $\alpha$ - $YC_2$  leitet sich vom Kochsalztyp ab, indem die einatomigen Anionen durch (parallel zueinander orientierte)  $C_2$ -Einheiten mit  $d(C-C) = 127$  pm ersetzt sind.<sup>[55]</sup> Schneidet man aus dieser Struktur Schichten heraus, wie dies in Abbildung 8 angedeutet ist, und ersetzt die formal gebrochenen Bindungen durch Y-Br-Bindungen, so erhält man das charakteristische Schichtpaket der  $Y_2Br_2C_2$ -Struktur.

Damit gibt es sowohl topologisch als auch hinsichtlich der angenommenen Bedeutung der  $C_2$ - $\pi^*$ -MOs für die Supraleitung große Ähnlichkeit zwischen beiden Systemen. Es gibt aber auch

wichtige Unterschiede. Zum einen liegen verschiedene Elektronenbilanzen vor, indem bei  $YC_2$  nur maximal drei, bei  $Y_2Br_2C_2$  dagegen vier Elektronen vom Gerüst auf die  $C_2$ -Einheit übertragen werden können. Zum anderen sind die mittleren Y-Y-Abstände erwartungsgemäß in  $Y_2Br_2C_2$  kürzer als in  $YC_2$  (383 pm gegenüber 391 pm in  $\alpha$ - $YC_2$ ). Daraus folgen bei nahezu gleich langen C-C-Abständen verkürzte mittlere Y-C-Abstände in  $Y_2Br_2C_2$  (256 pm gegenüber 262 pm). Ein ganz wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Verbindungen ist schließlich die dreidimensionale elektronische Delokalisierung in  $YC_2$  und der zweidimensional metallische Charakter von  $Y_2Br_2C_2$ .

Im folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der gegenwärtigen Kenntnisse über die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen gegeben. Die thermodynamischen Eigenschaften im supraleitenden Zustand, wie sie aus Messungen der Magnetisierung (Abschnitt 3.3.1) und der Wärmekapazität (Abschnitt 3.3.2) folgen, unterscheiden sich bei den beiden Verbindungen gravierend. Es stellt sich die Frage, ob diese Unterschiede, wie auch die Unterschiede im Isotopeneffekt (Abschnitt 3.3.3), auf die verschiedene Dimensionalität beider Verbindungen zurückgeführt werden können.

#### 3.3.1. Magnetisierung

Eingangs wurde erwähnt, daß Supraleitung durch hinreichend hohe Magnetfelder unterdrückt werden kann. Dabei gibt es zwei Arten von Verhalten. Weiche Supraleiter (Typ I) sind ideale Diamagnete. Das Magnetfeld bleibt (in einem unendlich langen Zylinder) vollständig ausgeschlossen, bis es den kritischen Wert  $H_c$  erreicht. Bei diesem dringt das Feld vollständig in den Supraleiter ein, und er wird normalleitend. Harte Supraleiter (Typ II) sind dadurch gekennzeichnet, daß oberhalb einer kritischen Feldstärke  $H_{c1}$  zunehmend magnetische Flußschläuche unter Bildung eines gemischten Zustandes (Shubnikov-Phase) eindringen. Bei  $H_{c2}$  wird der Supraleiter im Inneren normalleitend, und der in der Oberfläche bleibende supraleitende Restzustand verschwindet bei  $H_{c3}$ . Weiche Supraleiter treten bei sehr reinen Elementen auf; sie zeigen vollkommene Reversibilität der Magnetisierung. Die technisch wichtigen Supraleiter wie  $Nb_3Sn$  gehören dagegen zum Typ II.

Die für  $YC_2$ <sup>[56]</sup> und  $Y_2Br_2C_2$ <sup>[57]</sup> im supraleitenden Zustand gemessenen Isothermen der Magnetisierung sind in Abbildung 9 miteinander verglichen. Die negative magnetische Polarisation,  $-J$ , nimmt mit

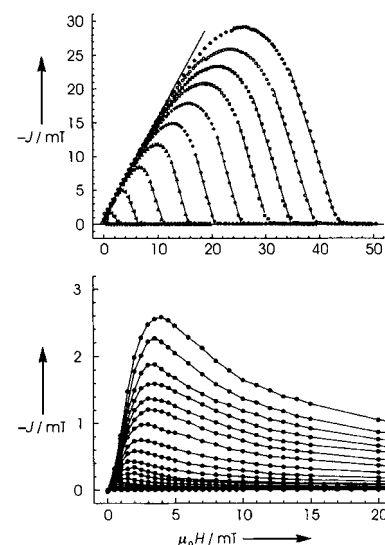


Abb. 9. Isothermen der Magnetisierung, die an einer kugelförmigen, polykristallinen  $YC_2$ -Probe (oben, Variation der Meßtemperatur zwischen 2 K (maximale Magnetisierung) und 4 K in Schritten von 0.2 K) und einem Pulverpräbiling von  $Y_2Br_2C_2$  (unten, 2 K <  $T$  < 5 K) gemessen wurden<sup>[56, 57]</sup>.

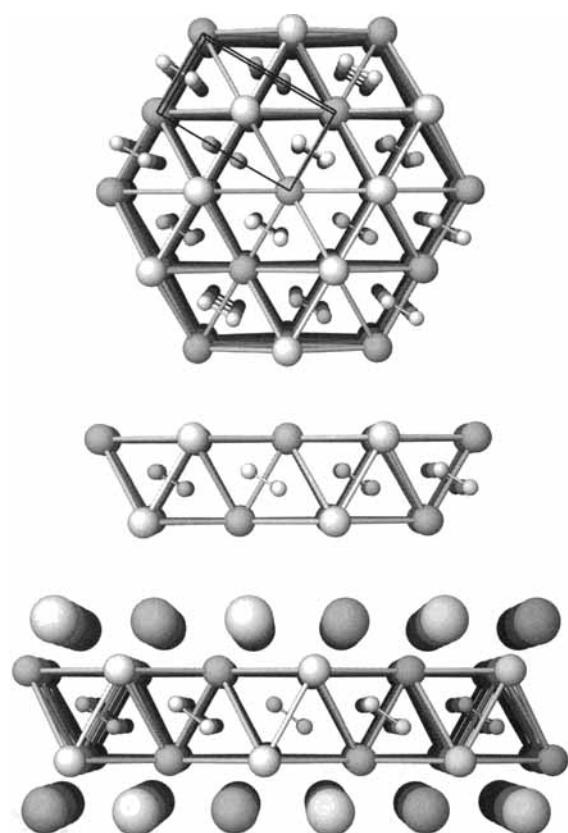


Abb. 8. Topologischer Zusammenhang zwischen den Strukturen von  $YC_2$  und  $Y_2X_2C_2$ . Projektion der tetragonalen  $YC_2$ -Struktur längs  $a$  (oben); zweidimensionaler Ausschnitt (Mitte), der in der Struktur von  $Y_2X_2C_2$ , von Halogenatomen X umgeben, diskret vorliegt (unten) (X, Y, C mit abnehmender Größe gezeichnet).

steigender Temperatur ab und verschwindet bei  $T_c$ . Die Kurven zeigen für beide Verbindungen einen sehr unterschiedlichen Verlauf. Auf den ersten Blick verhält sich  $YC_2$  wie ein Typ-I-Supraleiter (Abb. 9, links); die Irreversibilität der Magnetisierungskurven nach dem Verlassen der Anfangsgeraden ist jedoch ein Hinweis auf Typ-II-Verhalten mit kleinen und sehr nahe benachbarten Werten für  $H_{c1}$  und  $H_{c2}$ .<sup>[58]</sup> Dagegen zeigen die Messungen an  $Y_2Br_2C_2$  (Abb. 9, rechts) eindeutig Typ-II-Supraleitung mit einem oberen kritischen Feld, das weit außerhalb des dargestellten Meßbereichs liegt und das obere kritische Feld von  $YC_2$  fünfzigfach übertrifft.<sup>[58]</sup>

Ausgeprägtes Typ-II-Verhalten ist für Schichtsupraleiter charakteristisch und wird auf die starke Haftung der magnetischen Flußschläuche zwischen den Schichten zurückgeführt.<sup>[59]</sup> Beim Kippen eines  $Y_2I_2C_2$ -Einkristalls im Magnetfeld<sup>[46]</sup> findet man den für niedrigdimensionale Systeme typischen Verlauf der Änderung von  $T_c$ , wie er von Messungen an  $NbSe_2$ <sup>[60]</sup> oder auch an Hochtemperatursupraleitern wie  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ <sup>[61]</sup> bekannt ist, und auch die Größenordnung der Anisotropie  $H_{c2(\parallel)}/H_{c2(\perp)} \sim 5$  ist ähnlich. Die drastischen Unterschiede im Typ-II-Verhalten von  $YC_2$  und  $Y_2X_2C_2$ -Verbindungen lassen sich daher auf Unterschiede in der Dimensionalität zurückführen.

### 3.3.2. Wärmekapazität

Die spezifische Wärme eines (nichtmagnetischen) Metalls setzt sich aus den Beiträgen der Gitterschwingungen (Phononen) und der Leitungselektronen zusammen. Der Gitterbeitrag wird bei tiefen Temperaturen gewöhnlich mit dem Debyeschen  $T^3$ -Gesetz beschrieben, dem die vereinfachende Annahme eines Normalspektrums von Gitterschwingungen mit einer Grenzfrequenz  $\omega_D$  zugrundeliegt. Diese Annahme ist im relevanten Temperaturbereich  $T < 0.1\theta_D$ ,

wobei die Debye-Temperatur  $\theta_D$  als  $\hbar\omega_D/k_B$  definiert ist, gut erfüllt. Der Beitrag der normalleitenden Elektronen zur spezifischen Wärme steigt linear mit der Temperatur, wobei der Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  (Sommerfeld-Koeffizient) von der Zahl und effektiven Masse der Elektronen abhängt. Mit dem Übergang zur Supraleitung stellt sich ein geordneter Zustand ein, und der Verlust an Entropie führt zur bekannten Sprunganomalie in der spezifischen Wärme.

In Abbildung 10 sind die durch Einsetzen der Supraleitung verursachten Sprünge in der spezifischen Wärme von  $YC_2$  und  $Y_2Br_2C_2$  miteinander

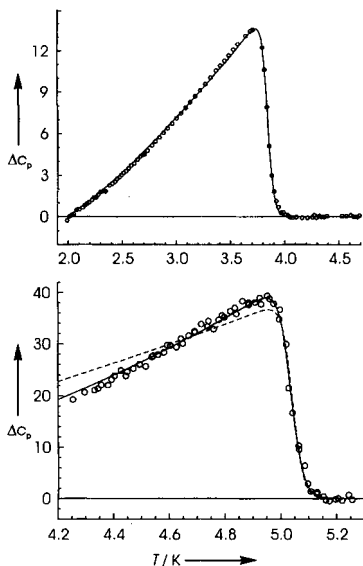


Abb. 10. Differenz  $\Delta c_p$  der spezifischen Wärmekapazitäten zwischen supra- und normalleitendem Zustand in  $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  als Funktion der Temperatur für  $YC_2$  (oben) und  $Y_2Br_2C_2$  (unten). Während  $YC_2$  nahezu perfektes BCS-Verhalten zeigt (durchgezogene Kurve), weichen die Meßpunkte für  $Y_2Br_2C_2$  erheblich von einer BCS-Anpassung (gestrichelt gezeichnet) ab und entsprechen weitgehend dem Zweiflüssigkeitsmodell (durchgezogene Kurve)<sup>[40, 56, 57]</sup>.

der verglichen. Die Meßdaten sind bereits um die Beiträge im Normalzustand korrigiert, die durch Unterdrücken der Supraleitung mit einem äußeren Magnetfeld gewonnen wurden.

Wieder ergeben sich gravierende Unterschiede in den Eigenschaften von  $YC_2$  und  $Y_2Br_2C_2$ . Der gezeigte Verlauf der spezifischen Wärme für die untersuchte  $YC_2$ -Probe (Abb. 10, links)<sup>[56, 62]</sup> ist geradezu ein Lehrbuchbeispiel für die BCS-Theorie mit schwacher Kopplung. Die durchgezogene Kurve gibt den nach der Theorie erwarteten Verlauf wieder.<sup>[63]</sup> Die aus den experimentellen Daten ermittelte Energielücke  $2\Delta(0) = 3.58(5)k_B T_c$  entspricht innerhalb der Fehlerbreite dem BCS-Wert. Für  $Y_2Br_2C_2$  liegt die extrapolierte Debye-Temperatur mit  $240(10)$  K erheblich niedriger als für das spröde und harte  $YC_2$  mit seiner dreidimensionalen Vernetzung ( $\theta_D \sim 420$  K)<sup>[63]</sup>. Die um die Anteile im normalleitenden Zustand korrigierte spezifische Wärme steigt, von tiefer Temperatur kommend, mit Annäherung an  $T_c$  steil an; der Verlauf läßt sich mit der BCS-Theorie für schwache Kopplung nur sehr unzureichend beschreiben, wie der Vergleich der Meßdaten mit der gestrichelt eingezeichneten Kurve zeigt (Abb. 10, rechts). Dagegen ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Vorhersage im (empirischen) Zweiflüssigkeitsmodell<sup>[64]</sup> für (mäßig) starke Elektron-Phonon-Kopplung, die der durchgezogenen Linie entspricht.<sup>[57]</sup>

### 3.3.3. Isotopeneffekt

Der wohl augenfälligste Unterschied in den Supraleitereigenschaften von  $YC_2$  und  $Y_2Br_2C_2$  betrifft den Isotopeneffekt. Wie in Abschnitt 2 ausgeführt, wurde die Beteiligung von Phononen am Zustandekommen der Supraleitung experimentell erstmals über die Änderung des  $T_c$ -Wertes von Hg durch Änderung des Atomgewichts  $M$  bei Isotopenersatz bewiesen. Mit  $\omega_D \propto M^{-1/2}$  folgt im Rahmen der BCS-Theorie  $T_c \propto M^{-1/2}$ .

Wegen des großen Atomgewichts von Hg sind die zu erwartenden  $T_c$ -Änderungen außerordentlich klein: Bei einer mittleren relativen Atommasse von 199.7 betrug die Sprungtemperatur 4.161 K, bei einer von 203.4 dagegen 4.126 K.

Bei  $YC_2$  und  $Y_2Br_2C_2$  liegen experimentell viel einfachere Bedingungen vor. Wenn die Annahme zutrifft, daß die darin enthaltenen  $C_2$ -Gruppen am Zustandekommen der Supraleitung maßgeblich beteiligt sind, so erwartet man beim Ersatz von  $^{12}\text{C}$  durch  $^{13}\text{C}$  wegen der kleinen Masse von Kohlenstoff erhebliche  $T_c$ -Änderungen ( $\Delta T_c = -0.17$  K für  $YC_2$  und  $-0.20$  K für  $Y_2Br_2C_2$ ). Die Meßergebnisse<sup>[46, 62, 66]</sup> sind in Abbildung 11 wiedergegeben. Die Absenkung von  $T_c$  um  $0.14(2)$  K für

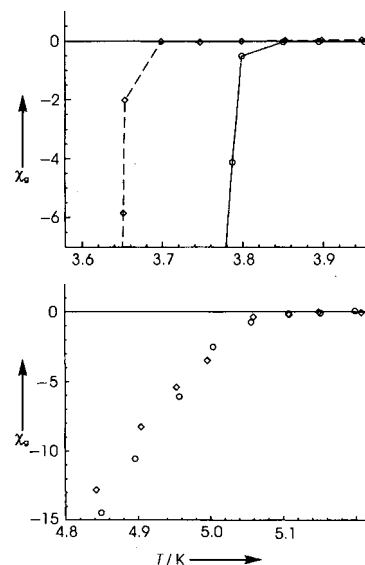


Abb. 11. Isotopeneffekte für  $YC_2$  (oben) und  $Y_2Br_2C_2$  (unten). Die Rauten markieren die Messungen an  $^{13}\text{C}$ -Proben, die Kreise die an Proben mit dem natürlichen C-Isotopengemisch<sup>[46]</sup>.  $\chi_0$  in  $10^{-4} \text{ emu g}^{-1}$ .

$Y^{13}C_2$  liegt nahe beim BCS-Wert und beweist die Beteiligung der  $C_2$ -Einheit und ihrer Schwingungen an der Bildung von Cooper-Paaren. Dagegen zeigt  $Y_2Br_2C_2$  innerhalb der Meßgenauigkeit keinerlei Isotopeneffekt; das Resultat ist geradezu ein Beleg für die sehr gut reproduzierbare Präparation (vgl. Abschnitt 3.4).

Trotz dieser großen Unterschiede zwischen  $YC_2$  und  $Y_2Br_2C_2$  im supraleitenden Zustand spricht vieles für einen gemeinsamen chemischen Ursprung der Supraleitung in beiden Verbindungen. Als Fazit dieser vergleichenden Untersuchungen ergibt sich, daß offenbar die speziellen physikalischen Eigenschaften des supraleitenden Zustandes bei der Suche nach einem allgemeinen Zusammenhang zwischen Supraleitung und den chemischen Voraussetzungen von untergeordneter Bedeutung sind.

### 3.4. Chemische Bindung

Der in Abbildung 3 skizzierten Bindungsbeschreibung für die  $C_2$ -Einheit in Carbiden und Carbidhalogeniden liegt ein Molekülbild zugrunde. Im Feststoff ergeben jedoch die Wechselwirkungen einer sehr großen Zahl dieser Einheiten in Verbindung mit der angesprochenen Kovalenz der Kohlenstoff-Metall-Bindung (p-d-Mischung) bandartige Verbreiterungen der Energieniveaus. Es ist daher zu prüfen, ob in einer detaillierten Bindungsbeschreibung der Kern der Hypothese erhalten bleibt, daß an der Fermi-Kante Bandzustände mit quasimolekularem  $C_2$ - $\pi^*$ -Charakter vorliegen, die eine Tendenz zur (paarweisen) Lokalisierung von Leitungselektronen bewirken können. Dabei muß gleich einem Mißverständnis vorgebeugt werden. Ein Metall im supraleitenden Zustand ist ein hochkorreliertes Vielelektronensystem, das sich der Beschreibung in der Eielektronen-näherung einer Bandstruktur entzieht. Im folgenden soll es nur darum gehen, in der elektronischen Bandstruktur des normalleitenden Zustands nach Charakteristika zu suchen, die Voraussetzungen für das Auftreten von Supraleitung bei tiefen Temperaturen sind. Um den Argumenten folgen zu können, sollen zunächst die Grundzüge der Beschreibung der chemischen Bindung im Feststoff dargestellt werden. Es gibt viele Quellen, in denen die elektronische Bandstruktur für den Chemiker anschaulich gemacht wird, von denen hier nur einige genannt seien.<sup>[67–69]</sup>

Bleibt man beim Kohlenstoff und betrachtet die  $\pi$ -Bindung in den Kohlenwasserstoffen Ethen, Cyclopropenyl-Kation, Cyclobutadien, Cyclopentadienid-Ion, Benzol usw., so ist die Zahl der MOs gleich der Zahl der C-Atome. Dies gilt auch für einen hypothetischen Ring aus  $10^{23}$  C-Atomen, d. h. eine quasiunendliche Kette, die durch ein extrem eng belegtes Band elektronischer Zustände charakterisiert ist, wobei der unterste Zustand all-bindend, der oberste all-antibindend ist. Wie Abbildung 12 deutlich macht, steigt die Zustandsdichte  $N(E)$  („density of states“, DOS) zur Unter- und zur Oberkante des Bandes jeweils an.

Die all-antibindenden Kombinationen der atomaren Wellenfunktionen mit stetem Vorzeichenwechsel lassen sich mit einer kürzestmöglichen Wellenlänge  $\lambda = 2a$  ( $a$  = Atomabstand) und die all-bindenden Kombinationen mit unendlich großer Wellenlänge beschreiben. Der Wellenvektor  $k$  ist damit die Ordnungsgröße für das Band erlaubter elektronischer Zustände. Mit

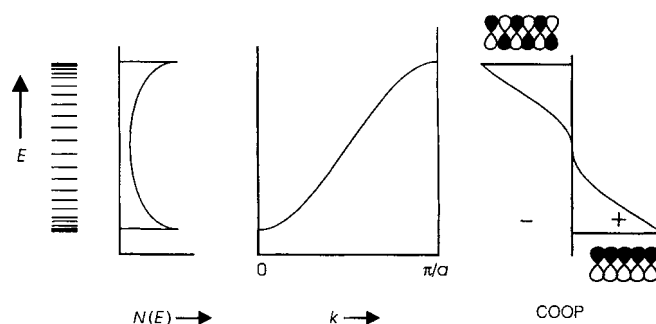


Abb. 12. Schematische Darstellung (von links nach rechts) der MO-Abfolge für die  $\pi$ -artige Wechselwirkung in einem Polyen, der Zustandsdichte  $N(E)$  (oder DOS (density of states)), der Dispersion  $k$  des Bandes und der chemischen Charakterisierung der Bandzustände bezüglich der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, COOP. Die Bandunterkante repräsentiert die all-bindende, die Oberkante die all-antibindende Kombination der AOs<sup>[68]</sup>.

$|k| = 2\pi/\lambda$  läuft  $k$  von 0 bis  $\pi/a$ , und das Band hat die in Abbildung 12 gezeigte charakteristische Dispersion: Je mehr Zustände im Energieintervall liegen, desto flacher ist das Band, wie dies bei der Annäherung an  $k = 0$  (Zonenzentrum,  $\Gamma$ -Punkt) und  $k = \pi/a$  (Zonenrand) deutlich wird. Im gewählten Beispiel nimmt das Band pro C-Atom zwei Elektronen auf, ist also für die Kette  $(CH)_{n \rightarrow \infty}$  halbgefüllt.<sup>[70]</sup>

Die Steigung des Bandes am Fermi-Niveau ist ein Maß für die Geschwindigkeit  $v$  der Leitungselektronen. Mit der Energiegleichung  $E = mv^2/2$  und  $p = mv$  erhält man  $E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$ , und durch Differenzieren folgt  $dE/dk = \hbar^2 k/m = \hbar v$ . Eine große Steigung des Leitungsbandes bei  $E_F$  entspricht einer hohen Geschwindigkeit der Leitungselektronen.<sup>[71]</sup> Umgekehrt bedeutet ein horizontaler Bandverlauf bei  $E_F$  eine Fermi-Geschwindigkeit  $v_F \rightarrow 0$  in der speziellen Richtung von  $k$ .

Mit der elektronischen Bandstruktur wird die chemische Bindung im Impulsraum (reziproken Raum) beschrieben. Ein wertvolles Hilfsmittel für die Übertragung der Aussagen in den Ortsraum ist die COOP-Analyse (crystal orbital overlap population),<sup>[72]</sup> bei der der Bandcharakter bezüglich bindender, nicht-bindender und antibindender Anteile für gezielt herausgegriffene interatomare Wechselwirkungen dargestellt wird. Entsprechend dem zuvor Gesagten entwickelt sich der Bandcharakter im gewählten Beispiel der  $\pi$ -Wechselwirkung für die unmittelbaren C-C-Kontakte mit steigender Energie von bindend über nichtbindend zu antibindend (Abb. 12, rechts).

Die Diskussion einer Kette mit der zusätzlichen Beschränkung auf ein einzelnes elektronisches Band diente der Einführung von Begriffen und Anschauungen. Bandstrukturen dreidimensionaler Kristalle sind naturgemäß sehr viel komplizierter. In der Regel werden sie in Form der Zustandsdichte  $N(E)$  als Projektion aller Bandzustände auf die Energieachse dargestellt, und die Dispersion der Bänder wird nur in ausgewählten Symmetrierichtungen gezeigt, wobei spezielle Buchstaben die betreffenden Zonenränder bezeichnen.

In Abbildung 13 ist die nach der Extended-Hückel-Methode<sup>[73, 74]</sup> berechnete elektronische Zustandsdichte für  $Y_2Br_2C_2$  zusammen mit der COOP-Analyse für C-C-, Y-Y- und Y-C-Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn wiedergegeben. Konzentriert man sich auf den Energiebereich um die Fermi-Kante  $E_F$ , so ist eine Struktur erkennbar, die C-C-anti-



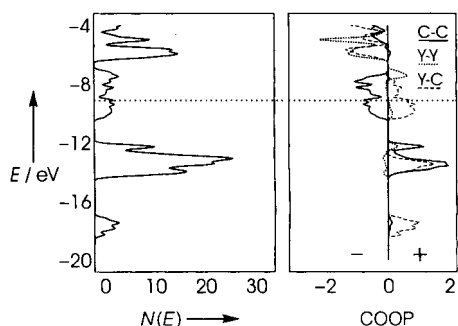


Abb. 13. Bandstruktur von  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ , in der Extended-Hückel-Näherung berechnet. Links ist die Gesamtzustandsdichte wiedergegeben, rechts die COOP-Analyse für die C-C- (durchgezogene Linie), Y-Y- (gepunktet) und Y-C-Wechselwirkungen (gestrichelt) zwischen nächsten Nachbarn. Die punktierte Horizontale entspricht  $E_F$ .

bindenden und Y-C-bindenden Charakter hat. In Übereinstimmung mit früheren Bandstrukturuntersuchungen an  $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ <sup>[39]</sup> und neueren Rechnungen für weitere  $(\text{SE})_2\text{X}_2\text{C}_2$ -Verbindungen<sup>[75]</sup> läßt sich diese Struktur den  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Zuständen zuordnen, die mit Y-d-Zuständen gemischt sind. Bei  $E_F$  selbst tritt ein lokales Maximum in der Zustandsdichte auf, das unmittelbar auf ein dort flach verlaufendes Band hinweist. Die Darstellung der einzelnen Bänder mit ihren Dispersionen macht den Ursprung dieses Maximums deutlich.

In Abbildung 14 ist das Ergebnis einer selbstkonsistent<sup>[76, 77]</sup> durchgeführten Bandstrukturrechnung mit dem Verlauf der Bänder in mehreren repräsentativen Raumrichtungen gezeigt, das in Lit.<sup>[36]</sup> ausführlich beschrieben und diskutiert wird. Hier soll lediglich der Charakter der Bandzustände der Leitungselektronen interessieren. Die Leitungsbänder kreuzen  $E_F$  mehrfach, einerseits mit großen Steigungen und entsprechend hoher Geschwindigkeit der Leitungselektronen, andererseits sehr flach im Sinne einer gegen null gehenden Fermi-Geschwindigkeit. Die

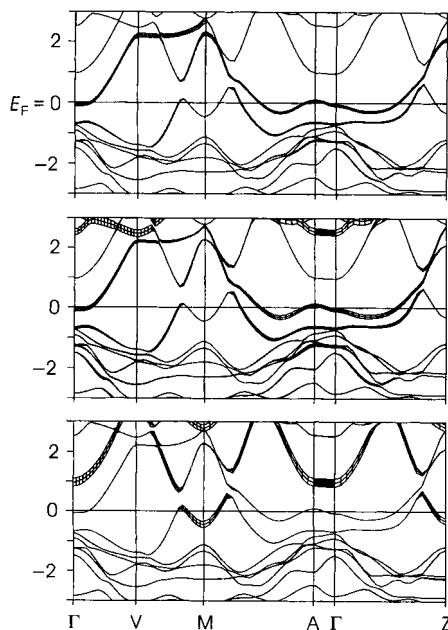


Abb. 14. Darstellung der Dispersion der Bänder für  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  im Energiebereich nahe dem Fermi-Niveau, selbstkonsistent nach der TB-LMTO-ASA-Methode berechnet ( $E_F = 0 \text{ eV}$ ). Die jeweiligen Orbitalbeiträge zu den Bändern sind als fat bands hervorgehoben (von oben nach unten:  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ , Y- $d_{xz}$ , Y- $d_{x^2-y^2}$ )<sup>[36]</sup>.

geringe Dispersion von  $\Gamma$  nach A, also senkrecht zu den Schichten, ist eine triviale Konsequenz der zweidimensionalen Struktur von  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ . Die Besonderheit besteht allerdings darin, daß der Bereich des flachen Bandes mit dem Fermi-Niveau koinziiert.

Der jeweilige Orbitalcharakter der beiden Leitungsbänder ist in Abbildung 14 in der „Fat-band“-Darstellung wiedergegeben, in der die Strichbreite proportional zum Anteil des korrespondierenden Orbitals ist. Da insbesondere der Anteil an  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Charakter interessiert, wurden die Linearkombinationen der Atomorbitale für die  $\text{C}_2$ -Einheit im Koordinatensystem mit der Ausrichtung der C-C-Achse nach z gebildet. Man sieht, daß das steil kreuzende Band um M und Z (Zonenränder in der Ebene des Schichtpakets) ganz weitgehend Y- $d_{x^2-y^2}$ -Charakter hat, während der  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Beitrag (in der Mischung mit Y- $d_{xz}$ ) das flach verlaufende Band bestimmt. Dieses Ergebnis spricht für den naiven Ansatz, die Tendenz zur (paarweisen) Lokalisierung von Leitungselektronen mit den  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -MOs in Verbindung zu bringen.

Der spezielle Verlauf des flachen Bandes ist insofern interessant, als es einen Sattelpunkt nahe  $\Gamma$  bildet: Zu A hin steigt es an, und in der dazu (nahezu) senkrechten Richtung, zu Z hin, fällt es ab.<sup>[36]</sup> Sattelpunkte bei  $E_F$  kennt man von den klassischen Schichtsupraleitern der Niob- und Tantalchalkogenide<sup>[78]</sup> und auch von den schichtartig aufgebauten Hochtemperatursupraleitern bei Oxocupraten.<sup>[79]</sup> Die Supraleitung in Schichtkristallen wurde wiederholt mit diesen Sattelpunkten – van-Hove-Singularitäten<sup>[80]</sup> – in Verbindung gebracht.<sup>[81–85]</sup> Beim Vorliegen einer van-Hove-Singularität läßt sich die Sprungtemperatur mit einem ähnlichen Ausdruck wie in der BCS-Theorie beschreiben, in dem jedoch vor allem die Debye-Temperatur  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  durch die Fermi-Temperatur  $\theta_F = E_F/k_B$  ersetzt ist. Damit verliert die Elektron-Phonon-Kopplung ihre Bedeutung für die Supraleitung, und wegen des größeren Werts von  $\theta_F$  verglichen mit  $\theta_D$  wie auch wegen der hohen Zustandsdichte bei  $E_F$  sind höhere Sprungtemperaturen als in der BCS-Theorie möglich, so daß van-Hove-Singularitäten für die Deutung der Hochtemperatursupraleitung interessant sind (siehe Abschnitt 7). Im Hinblick auf  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  ist hervorzuheben, daß bei einem Ersatz von  $\theta_D$  durch  $\theta_F$  der Isotopeneffekt verloren gehen sollte, wie dies für die Verbindung tatsächlich beobachtet wurde (siehe Abb. 11).

Trotz des fehlenden C-Isotopeneffekts bei  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  ist der Nachweis, daß Schwingungen der  $\text{C}_2$ -Einheit in besonderer Weise an die Leitungselektronen koppeln, einfach zu führen. In „Frozen-phonon“-Rechnungen bestimmt man hierzu die Bandstruktur für ein geringfügig deformiertes Gitter. Mit der statischen Verzerrung wird eine Momentaufnahme der in einer entsprechenden Gitterschwingung dynamisch ausgelenkten Atome erhalten. Wie Abbildung 15 deutlich macht, beeinflussen kleine Änderungen der Positionen der C-Atome insbesondere die Lage des flachen  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Bandes relativ zu  $E_F$ . Die Bandstrukturen wurden für  $\Gamma$ -Phononen mit gleichsinniger Vergrößerung des C-C-Abstandes um 2.5 pm oder Verkipfung der  $\text{C}_2$ -Einheit um  $3^\circ$  in der ac-Ebene berechnet. Erwartungsgemäß wird im ersten Fall die antibindende Wechselwirkung geschwächt, und das  $\pi^*$ -Niveau sinkt in der Energie. Doch auch das Kippen der  $\text{C}_2$ -Einheit macht sich durch die Änderung in der C-Y-Kovalenz drastisch bemerkbar. Die  $\text{C}_2$ -Einheiten bilden offensichtlich ein

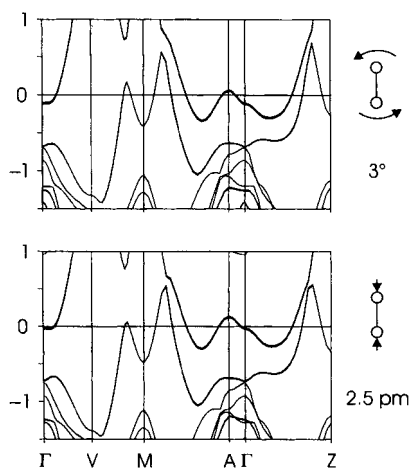


Abb. 15. Frozen-phonon-Rechnungen für die Bandstrukturänderungen in  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  mit den rechts dargestellten Änderungen der Lage der  $\text{C}_2$ -Einheit und des C-C-Abstandes (Fat-band-Darstellung für den  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Anteil,  $E_F = 0$  eV)[36].

Ladungsreservoir, das einen ständigen dynamischen Wechsel erfährt.

Die Carbide  $\text{MC}_2$  mit  $\text{M} = \text{Ca}, \text{SE}, \text{Th}$  waren wiederholt Gegenstand von Bandstrukturrechnungen,<sup>[86–89]</sup> die ein Verständnis des Strukturwechsels vom  $\text{CaC}_2$ - zum  $\text{ThC}_2$ -Typ und eine Klärung der Stabilität des  $\text{CaC}_2$ -Typs selbst zum Ziel hatten.<sup>[35]</sup> In der in Abbildung 16 wiedergegebenen selbstkonsi-

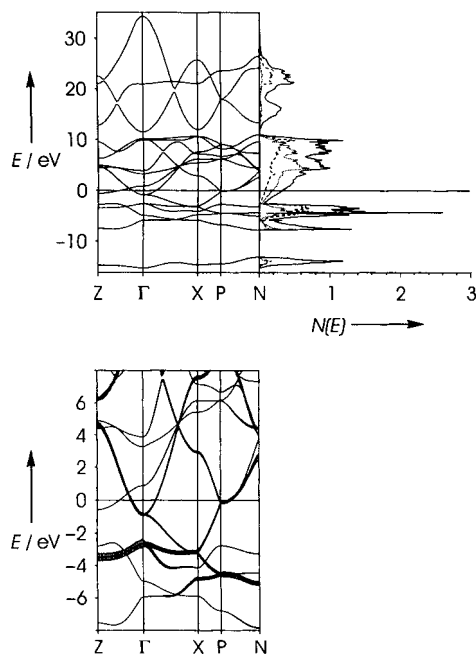


Abb. 16. Selbstkonsistent berechnete Bandstruktur von  $\text{YC}_2$  (links oben), projizierte (gestrichelt: C-p, gepunktet: Y-d) und Gesamtzustandsdichten (durchgezogene Linie) (rechts oben),  $N(E)$  in  $(\text{eV} \cdot \text{Spin} \cdot \text{Formeleinheit})^{-1}$  sowie Fat-band-Darstellung des  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Anteils der Bänder um  $E_F = 0$  eV (unten)[90].

stent berechneten Bandstruktur von  $\text{YC}_2$ <sup>[90]</sup> fehlen erwartungsgemäß die in Bereichen der gesamten Zone flachen Bänder, wie sie für den Schichtkristall  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  typisch sind. Die Zustandsdichte bei  $E_F$  hat C-p- und Y-d-Charakter; sie ist recht hoch, zeigt jedoch kein Maximum. Dennoch gibt es Besonderheiten im Bandverlauf, die einen engen Bezug zu den speziellen Bin-

dungsverhältnissen in  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  herstellen. Die wegen der tetragonalen Symmetrie von  $\text{YC}_2$  entarteten  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Bänder, die wiederum einen hohen Anteil an Y- $d_{xz,yz}$ -Charakter haben, münden am Zonenrand horizontal bei  $E_F$  ein. Diese nur am Zonenrand flach werdenden Bänder kreuzen das Fermi-Niveau in der Nähe des Zentrums  $\Gamma$  steil, und auch das ungemischte Y- $d_{x^2-y^2}$ -Band hat bei  $E_F$  eine große Steigung. Damit zeigt auch das dreidimensional verknüpfte  $\text{YC}_2$  das charakteristische Nebeneinander von Leitungselektronen, die hochbeweglich (itinerant) sind, und solchen, die eine verschwindende Fermi-Geschwindigkeit haben. Letztere besetzen Bandzustände, die aus den  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -MOs hervorgehen.

Bleibt man im Rahmen der BCS-Theorie, so treten im Exponenten des Ausdrucks für  $T_c$  die Zustandsdichte  $N(E_F)$  und die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $V$  als entscheidende Größen auf. Abbildung 15 macht die Wechselwirkungen der  $\text{C}_2$ -Einheiten mit den Leitungselektronen in den hier behandelten Supraleitern deutlich. Hohe Zustandsdichten resultieren aus flachen Bändern bei  $E_F$ . Das Beispiel von  $\text{YC}_2$  gibt einen Hinweis darauf, daß diese Bänder durchaus hohe Dispersion haben können, sofern sie nur in einem unter Umständen kleinen  $\Delta k$ -Intervall eine bei  $E_F$  verschwindende Steigung aufweisen. Dabei ist an die lange bekannte Tatsache zu erinnern, daß hohe Zustandsdichten am Fermi-Niveau zu strukturellen Instabilitäten führen. Kommt es zu einer statischen Gitterverzerrung, so geht diese mit einer Lokalisierung von Ladungsträgern einher. Strukturelle Instabilität und Supraleitung stehen also in Konkurrenz.

#### 4. Itinerante Elektronen und lokale Paare

Supraleitung hängt nach der vorgestellten Hypothese mit einer Tendenz zur Lokalisierung eines Teils der Leitungselektronen zusammen, ohne daß es zu einer Strukturumwandlung kommt. Die Bandstruktur ist durch gleichzeitig vorliegende steile Bänder und extrem flach verlaufende Bandteile an der Fermi-Kante charakterisiert, und die paarweise attraktive Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen resultiert aus einer lokal wirkenden Anziehung, die von speziellen Atomanordnungen, wie den  $\text{C}_2$ -Einheiten in den hier behandelten Carbiden und Carbidhalogeniden der Seltenerdmetalle, ausgeht. Diese Ortsraumbetrachtung steht allerdings im Gegensatz zur vielfach vertretenen Lehrmeinung, wobei insbesondere die große Kohärenzlänge im supraleitenden Zustand als Gegenargument genannt wird.

Wie bereits erwähnt, haben Theorien, die das Phänomen der Supraleitung auf der Basis lokaler elektronischer Wechselwirkungen erklären, mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung und den dort beobachteten sehr kurzen Kohärenzlängen wieder an Bedeutung gewonnen. Besonders aufschlußreich ist die physikalische Modellierung und Erweiterung der hier präsentierten chemischen Argumentation für Wechselwirkungen von lokalen Paaren mit itineranten Elektronen.<sup>[27, 91–93]</sup> Dem Modell liegt ein Zweiband-Bild zugrunde mit einem breiten Band **a**, das wie in einem normalen Metall einzelne Elektronen (Fermionen) aufnimmt, und einem sehr schmalen Band **b**, in dem die Elektronen lokal gepaart sind (Bosonen). Die Elektronen im Band **a** schirmen die weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Paaren im Band **b**

ab und unterdrücken so eine Strukturumwandlung. Die Supraleitung in diesem Modellsystem schließt die Elektronen im breiten Band **a** über weitreichende Paarwechselwirkung indirekter Natur ein. Der mikroskopische Mechanismus der Supraleitung hängt von der relativen Lage von **b** zu **a**, d. h. von deren relativen Füllungsgraden ab. Liegt **b** unterhalb **a** (oder eher  $E_F$ ?), ist das Band **b** mit lokalen Paaren besetzt, die sich über virtuelle Anregungen als Paare mit entgegengesetztem Impuls und Spin im Band **a** bewegen können. Der Mechanismus hat Ähnlichkeit mit der Austauschwechselwirkung zwischen lokalen magnetischen Momenten über die Polarisierung des Elektronengases nach Rudermann, Kittel, Kasuya und Yosida (RKKY).<sup>[94]</sup>

Maximale Werte für  $T_c$  werden erhalten, wenn das Band **b** genau am Fermi-Niveau liegt. Der Austausch zwischen den lokalen Paaren im schmalen und den itineranten Elektronen im breiten Band koppelt auch letztere zu Cooper-Paaren, und die Kondensation aller Paare ergibt den supraleitenden Zustand. Liegt das Band **b** schließlich oberhalb des Fermi-Niveaus, so koppeln Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin durch virtuelle Übergänge in lokale Paarzustände des leeren Bandes **b**. Dieser Fall führt zu BCS-artigem Verhalten mit  $2\Delta(0) = 3.52k_B T_c$ .<sup>[27]</sup>

## 5. Voraussage

Bei den Carbiden und Carbidhalogeniden der Seltenerdmetalle ergibt sich mit den vorgestellten speziellen Bandstrukturkriterien ein charakteristischer „Fingerabdruck“ für Supraleitung. Wegen dessen qualitativen Charakters und der Beschränkung auf nur elektronische Kriterien wird man keine quantitativen Voraussagen erwarten dürfen. Doch auch die Möglichkeit einer gezielten Suche nach Supraleitern anhand eines Fingerabdrucks ist von Interesse. Ein neuer Supraleiter im chemischen Umfeld der bisher besprochenen Verbindungen gibt hierfür ein Beispiel.<sup>[95]</sup>

Bei umfangreichen Untersuchungen an Boridcarbidgehalogeniden der Seltenerdmetalle<sup>[96, 97]</sup> erhielten wir die Verbindung  $\text{Ce}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ , deren Kristallstruktur in Abbildung 17 wiedergegeben ist. Die Bindungsverhältnisse lassen sich vereinfacht im Zintl-Klemm-Konzept mit der Formel  $(\text{Ce}^{3+})_9(\text{Br}^-)_5(\text{CBC}^{7-})_3\text{e}^-$  beschreiben. Die diskret als Molekülanionen vor-

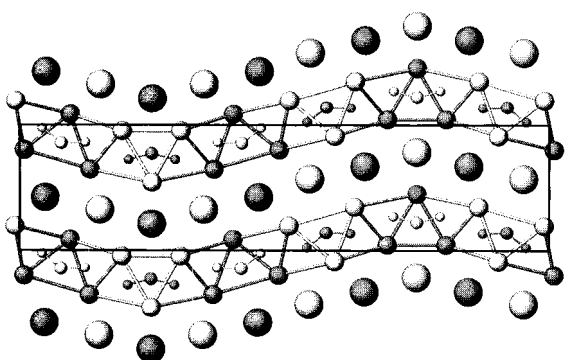


Abb. 17. Projektion der orthorhombischen Struktur von  $\text{Ce}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$  in Richtung der *b*-Achse (*a* horizontal). Die Atome Br, Ce, B und C sind mit abnehmender Größe gezeichnet [95].

liegenden gewinkelten CBC-Einheiten sind danach isovalenz-elektronisch mit  $\text{SO}_2$ . Nach vielfältigen Erfahrungen mit anderen Verbindungen der Seltenerdmetalle ist zu erwarten, daß der Elektronenüberschuß zu Metall-Metall-Bindungen führt, und als Folge der Teilbesetzung eines M-M-bindenden Bandes sollte daher ein „echtes“ Metall vorliegen.

Das Ergebnis von Extended-Hückel-Rechnungen (Abb. 18) stützt die Vorstellung von der chemischen Bindung und den resultierenden Eigenschaften. Man findet ein Maximum der Zustandsdichte an der Fermi-Kante, und die COOP-Analyse zeigt,

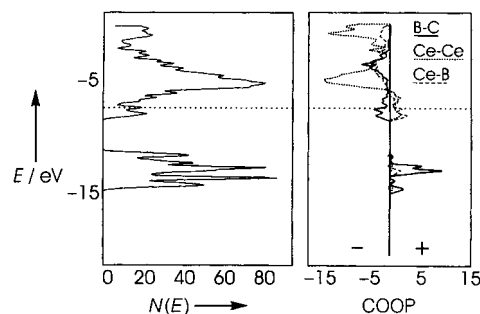


Abb. 18. Bandstruktur von  $\text{Ce}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$ , in der Extended-Hückel-Näherung berechnet (links: Gesamtzustandsdichte, rechts: COOP für die angegebenen Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn,  $E_F$  = punktierte Horizontale).

daß die Bänder bei  $E_F$  einerseits Ce-Ce- und Ce-B-bindenden, andererseits B-C-antibindenden Charakter haben. Das Maximum deutet auf die Existenz eines flachen Bandes bei  $E_F$  hin, das durch Rückbindung aus besetzten antibindenden Zuständen der Molekülanionen in Metall-d-Zustände effektiv nichtbindend wird. Mit Ausnahme der signifikanten M-M-Bindung liegen damit sehr ähnliche Verhältnisse wie bei  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  vor, und die Frage nach der Existenz von Supraleitung liegt nahe. Allerdings ist ein Übergang in einen supraleitenden Zustand bei der magnetischen Verbindung mit  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen ( $4f^1$ -Konfiguration) nicht zu erwarten. Es erwies sich als glücklicher Umstand, daß die nichtmagnetische, isotype La-Verbindung präpariert werden konnte, die trotz der Unterschiede in den atomaren elektronischen Niveaus von La und Ce und etwas verschiedener Gittermetrik die gleichen Bandstrukturcharakteristika bei  $E_F$  aufweist.  $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$  ist ein Supraleiter, wie das Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei 6 K mit gleichzeitig einsetzen dem Diamagnetismus beweist.

Die selbstkonsistent berechnete Bandstruktur von  $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$  ist in Abbildung 19 gezeigt. Das Fermi-Niveau wird von einer Vielzahl steiler Bänder gekreuzt; eines der entarteten Bänder ist wiederum fast dispersionslos. Erwartungsgemäß entspricht die Richtung von S nach R, in der das Band flach ist, der Richtung der *c*-Achse im Kristall, wobei der Charakter dieses Bandes eine Mischung von angenähert  $\text{BC}_2$ - $\pi^*$ -Orbitalen mit La- $d_{xz, yz}$ -Orbitalen ist. Wie im Fall der  $\text{C}_2$ -Einheit koppeln die Leitungselektronen auch im Fall der CBC-Einheit an spezifische „Molekül“-Schwingungen. Besonders die Knickschwingung verändert die Lage des flachen Bandes stark und sollte daher Bedeutung für die Supraleitung haben.

Während Boridcarbidgehalogenide erst kürzlich entdeckt wurden, kennt man Boridcarbide der Seltenerdmetalle seit

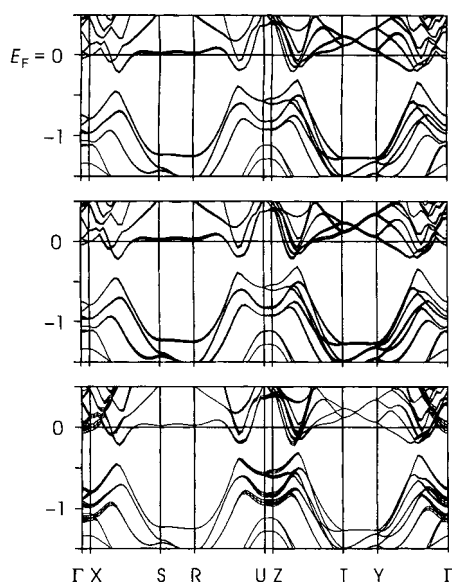


Abb. 19. Selbstkonsistent berechnete Bandstruktur von  $\text{La}_9\text{Br}_5(\text{CBC})_3$  mit Wiedergabe der Bänder in einem engen Energie-Intervall um das Fermi-Niveau  $E_F = 0$  eV. In Fat-band-Darstellung sind (von oben nach unten) die Beiträge der  $\text{BC}_2$ -MOs (angenähert  $\pi^*$ ), der  $\text{La-d}_{xz, yz}$ - und der  $\text{La-d}_{x^2-y^2}$ -Orbitale hervorgehoben [95].

langem. An dieser Stelle ist die Verbindung  $\text{La}_5\text{C}_2(\text{CBC})_2$  besonders interessant, die im Zintl-Klemm-Konzept als  $(\text{La}^{3+})_5(\text{C}_2)^{4-}(\text{CBC}^{5-})_2\text{e}^-$  formuliert werden kann und lineare, mit  $\text{CO}_2$  isoelektronische  $\text{CBC}^{5-}$ -Anionen enthält. [98] Die Verbindung wird bei 6.9 K supraleitend. [99] Die Parallele zu den viel untersuchten Supraleitern (SE)  $\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  [100, 101] mit (gleichfalls linearen) BCB-Einheiten liegt auf der Hand. Eine Untersuchung der elektronischen Struktur muß zeigen, inwieweit die Präsenz der  $\text{C}_2$ -Einheit bzw. der CBC-Gruppe für das Auftreten von Supraleitung in der d-Metall-freien Verbindung wesentlich ist.

## 6. Orbitaltopologie

Mit dem pauschal formulierten Fingerabdruck für Supraleitung – steile neben sehr flachen Bändern an der Fermi-Kante – geht die Betrachtung spezifischer Bindungsverhältnisse, wie sie bei den behandelten Stoffsystemen konkret angesprochen wurden, verloren. Die Frage nach den für Supraleitung notwendigen Symmetrien der Bandzustände an der Fermi-Kante bleibt unbeantwortet. Welche Arten von Atomorbitalen in welchen Kombinationen schaffen die Voraussetzung für Supraleitung?

Auf diese Frage hat Krebs in einer Reihe von Arbeiten, zunächst punktuell, [102] später umfassend, [103, 104] nach einer Antwort gesucht. Er war der Auffassung, daß Voraussetzung für Supraleitung das Vorliegen eines teilbesetzten Bandes ist, in dem die Atomorbitale so überlappen, „daß die Elektronen die Möglichkeit haben, sich wenigstens in einer Raumrichtung so zu bewegen, daß sie keine ebene oder kegelförmige atomare Knotenfläche zu durchsetzen brauchen“. [102] Derartige Bindungssysteme liegen etwa in einer linearen Kette aus d-Metallatomen mit  $\delta$ -Bindungen vor, wie sie in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  auftritt (vgl. Abschnitt 7). Die all-bindende Kombination – der Argumentation liegt eine Repräsentation des Bandes am  $\Gamma$ -Punkt zugrunde – weist damit längs der Kette Kanäle mit jeweils gleichen Vorzei-

chen der atomaren Wellenfunktionen  $\Psi_+$  und  $\Psi_-$  auf. Knotenfreiheit der Gesamtfunktion charakterisiert natürlich insbesondere die Bindung durch s-Elektronen, und man würde daher Supraleitung für Alkalimetalle erwarten, die jedoch sämtlich – zumindest unter Normaldruck, d. h. bei Bedingungen, bei denen sie s-Metalle sind – keine Supraleitung zeigen. Dennoch wurde von ihm den s-Elektronen ungeachtet ihrer großen radialen Ausdehnung und der daraus resultierenden großen Breite des Bandes und niedrigen Zustandsdichte eine besondere Bedeutung für Supraleitung beigemessen. Die Idee fand keine Akzeptanz, und das letzte Manuskript wurde nicht mehr zum Druck angenommen. In einer etwa zehn Jahre später entwickelten Theorie wurden dann Elemente der Idee von Krebs aufgegriffen. [105]

Ansatzpunkt der Überlegungen war das eingangs erwähnte, von Weisskopf [106] vorgeschlagene Ortsraumbild für die Entstehung von Cooper-Paaren, in dem ein sich bewegendes Leitungselektron eine Polarisationsspur hinterläßt, die die attraktive Wechselwirkung mit einem Elektron entgegengesetzter Bewegungsrichtung herstellt. Die Polarisationsspur („long thin tube“) wird nach Lit. [105] in jeweils aneinander grenzenden Kanälen oder Schichten negativen bzw. positiven Vorzeichens der Wellenfunktion erzeugt, die sich für die p- $\pi$ -Bindung und die Bindung über  $d_{z^2}$ -Orbitale in einer Ebene sowie für die d- $\delta$ -Bindung in einer Kette mit den knotenfreien Bereichen der Gesamtfunktion nach Krebs identifizieren lassen. So ergibt sich für die d- $\delta$ -gebundene Kette ein Nebeneinander von Kanälen, in denen die Anteile  $\Psi_+$  und  $\Psi_-$  der atomaren Wellenfunktionen benachbarte Bindungssysteme aufbauen, die zueinander antibindend sind und die jeweils mit Spin  $\uparrow$  und Spin  $\downarrow$  assoziiert werden. Dieser „Antiferromagnetismus“ der Leitungselektronen [107] beschreibt den Bindungszustand der Singulett-Elektronenpaare. Die Beschreibung entspricht weitgehend der ursprünglich von Schafroth et al. [108, 109] vorgeschlagenen Charakterisierung der Cooper-Paare als „Quasimoleküle“.

Die Kanäle sind nicht an das Vorliegen explizit eindimensionaler Strukturelemente gebunden. Wie Abbildung 20 zur Verdeutlichung des Ansatzes zeigt, [105] lassen sich die Kanäle auch beispielsweise für die Atomanordnung im innenzentrierten Gitter eines Übergangsmetalls konstruieren, wobei die  $\Gamma$ -Punkt-Konfiguration mit der all-bindenden  $\delta$ -Wechselwirkung entlang z gezeichnet ist. Niob, das Metall mit der höchsten Sprungtem-

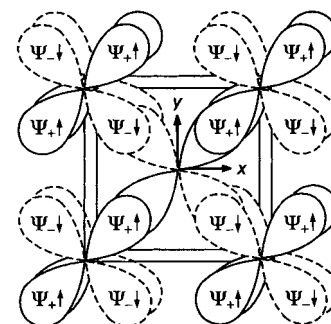


Abb. 20. Bildung der  $\delta$ -Bindungen im kubisch innenzentriert kristallisierenden Niob. Die jeweiligen Kombinationen der  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale ergeben ein am  $\Gamma$ -Punkt dreifach entartetes Band, das nahezu mit dem Fermi-Niveau koinzidiert. Die Abbildung wurde Lit. [105] entnommen. Dort werden den Bindungsbereichen mit unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion entgegengesetzte Spinrichtungen zugeordnet.

peratur aller Elementsupraleiter ( $T_c = 9.3$  K), kristallisiert in dieser Struktur, und interessanterweise ist die Konzentration der Elektronen gerade so groß, daß das am  $\Gamma$ -Punkt dreifach entartete  $d_{xy, xz, yz}$ -Band (mit definitionsgemäß dort horizontalem Verlauf) in etwa mit dem Fermi-Niveau koinzidiert.<sup>[110]</sup>

Die Bandentartung am Fermi-Niveau ist die Ursache für einen Jahn-Teller- oder pseudo-Jahn-Teller-Effekt, über den Leitungselektronen an Auslenkungen der Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen ankoppeln, wodurch die Entartung aufgehoben wird. Die mit der Annahme dynamischer Jahn-Teller-Kopplung zwischen Leitungselektronen und Gitter entwickelten Formeln für  $T_c$  und andere Supraleitungsgrößen gleichen den aus der BCS-Theorie abgeleiteten. Das Modell ist damit ein Ortsraum-Analogon zur Kopplung von Elektronen über virtuelle Phononen. In der quantitativen Ausarbeitung der Theorie wird der Grad der Auslenkung der Atome mit zwei Parametern erfaßt, die sich einerseits aus dem Abstand der Kanäle oder Schichten mit unterschiedlichem Vorzeichen der Wellenfunktion und andererseits aus der Stärke der Bindung in den Kanälen und Schichten ergeben. Diese Parameter legen die Felder für Strukturumwandlungen (bei statischem Jahn-Teller-Effekt) und für Supraleitung (bei dynamisch bleibendem Jahn-Teller-Effekt) fest. Sprungtemperatur und Isotopeneffekt werden für einfache Element- und Verbindungssupraleiter beeindruckend genau vorausgesagt.<sup>[105]</sup>

Wendet man die Theorie qualitativ auf die besprochenen Carbide und Carbidhalogenide an, so stößt man jedoch auf grundsätzliche Probleme. Für  $Y_2Br_2C_2$  lassen sich parallel zur  $b$ -Achse verlaufende knotenfreie Kanäle leicht konstruieren, die von bindenden Kombinationen der C- $p_x$ - und Y- $d_{xz}$ -Orbitale einerseits und sehr schwachen  $\delta$ -Bindungen über Y- $d_{xz}$ -Orbitale andererseits gebildet werden.<sup>[88]</sup> Diese Konfiguration entspricht der am  $\Gamma$ -Punkt, und in der Tat ist sie Teil des flachen, allerdings nicht entarteten Bandes bei  $E_F$  in der Bandstruktur. Dagegen läßt die entsprechende Konstruktion für  $YC_2$  keinen Zusammenhang mit der Bandstruktur erkennen, weil dort am  $\Gamma$ -Punkt keine elektronischen Zustände bei  $E_F$  liegen. Vielmehr erreicht das flach werdende Leitungsband am Zonenrand in 111-Richtung (Punkt P) das Fermi-Niveau. Das Beispiel, das um viele weitere ergänzt werden kann, macht die bestehende Schwierigkeit der Verknüpfung dieses interessanten Ortsraummodells mit der Beschreibung der chemischen Bindung im Impulsraum deutlich. Wir arbeiten an einer Erweiterung des Modells auf allgemeine Punkte im Impulsraum.

## 7. Zu höheren Temperaturen

An mehr als zehntausend Materialien wurde Supraleitung nachgewiesen. Dabei umfaßt der Begriff Material das gesamte Spektrum von Reinstmetallen über struktur- und formelmäßig exakt beschriebene chemische Verbindungen, Mischkristalle, Legierungen bis hin zu Phasengemengen. Es gibt also viele stofflich sehr verschiedene Systeme, um Ideen über das Zustandekommen von Supraleitung konkret zu überprüfen. Die wohl am eingehendsten untersuchten klassischen supraleitenden Verbindungen sind die mehrfach erwähnten, technisch wichtigen A-15-Verbindungen, die in der Zeit vor 1986 als Hochtemperatursupraleiter apostrophiert wurden.

Die kubische A-15-Struktur ist durch drei in den Achsenrichtungen, d.h. orthogonal zueinander verlaufende, sich nicht durchdringende lineare Ketten aus Übergangsmetallatomen charakterisiert (Abb. 21). Bei Temperaturniedrigung wird die

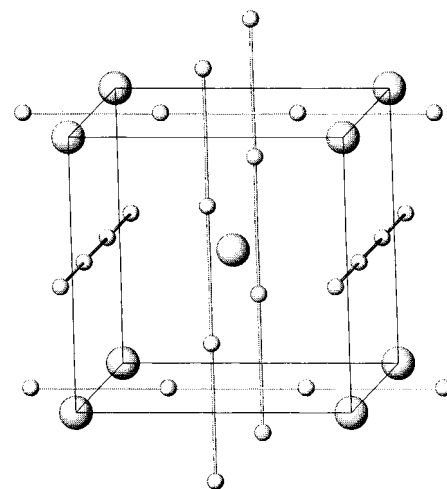


Abb. 21. Elementarzelle von  $Nb_3Sn$  (A-15-Typ). Die jeweils orthogonal zueinander angeordneten linearen Ketten aus Nb-Atomen sind hervorgehoben.

Äquivalenz der Ketten durch Strukturumwandlungen aufgehoben, bevor Supraleitung auftritt. Die Bandstruktur<sup>[111, 112]</sup> von tetragonalem  $Nb_3Sn$  (Abb. 22) zeigt um  $\Gamma$  ein ausgeprägt flaches, entartetes Band entsprechend den Wechselwirkungen vom  $\delta$ -Typ in Kettenrichtung, die mit den jedem Chemiker geläufigen Bindungsverhältnissen bei Metall-Metall-Mehrfachbindungen in diskreten Komplexen verwandt sind.<sup>[113]</sup>

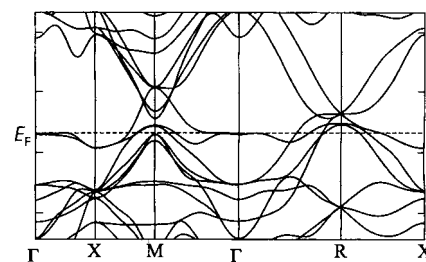


Abb. 22. Bandstruktur von (tetragonalem)  $Nb_3Sn$  mit ausgedehntem, flachem Band am Fermi-Niveau<sup>[112]</sup>.

In den letzten zehn Jahren wurden drei supraleitende Substanzklassen gefunden, mit denen die zuvor in jahrzehntelangen Arbeiten optimierten Sprungtemperaturen zum Teil weit übertroffen wurden. Dies sind die Oxobismutate, die Fulleride (auch als Fullerite bezeichnet) und die Oxocuprate. Die hohen Sprungtemperaturen ließen von Seiten der Physik neue Mechanismen erhoffen, und wenn nicht dies, so doch zumindest wegen der Stärke der Elektron-Elektron-Kopplung ein leichteres Erkennen und Verstehen ihrer Natur. Für manchen Chemiker war die Nähe – im Unterschied zu metallischen Elementen und intermetallischen Phasen – zu normalen Valenzverbindungen interessant, die möglicherweise einen Zugang zum Verständnis der Supraleitung über gewohnte Begriffe und Anschauungen wie Oxidationszahlen und Koordination eröffnete.

## 7.1. Oxobismutat-Supraleiter

Die genannten Oxoverbindungen kristallisieren in der Perowskit-Struktur, oder sie lassen sich davon ableiten. Die Anordnung der Atome in dieser sehr einfachen Struktur ist in Abbildung 23 wiedergegeben. In der Verbindung  $\text{BaBiO}_3$  liegt Bi

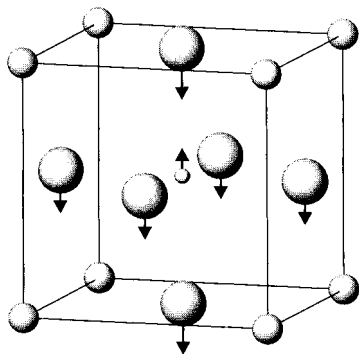


Abb. 23. Elementarzelle der Perowskitstruktur. Die Pfeile geben die ( $\Gamma$ -Punkt-) Auslenkungen für die ferroelektrische Mode in  $\text{BaTiO}_3$  wieder. Die Atome O, Ba und Ti sind mit abnehmender Größe gezeichnet.

in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +4 vor. Bei Raumtemperatur ist die Elementarzelle verdoppelt und monoklin verzerrt. Sie enthält zwei Arten von Bi-Atomen in unterschiedlich großen Koordinationspolyedern.<sup>[114]</sup> Aufgrund der Halbleitereigenschaften läßt sich die Verbindung mit der Formel  $(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Bi}^{3+})(\text{Bi}^{5+})(\text{O}^{2-})_6$  beschreiben, und die (komplizierte) statische Verzerrung kann zwanglos auf die Lokalisierung zweier Elektronen am  $\text{Bi}^{3+}$ -Ion als „freies Elektronenpaar“ zurückgeführt werden. Eine solche Interpretation bleibt nicht unwidersprochen; denn aus Bandstrukturrechnungen<sup>[115]</sup> ergibt sich für beide Bi-Atome eine kaum verschiedene Ladung (ca. +3.9 und +4.1). Bleibt man dennoch bei der einfachen Vorstellung, so kann man vermuten, daß die spezifische Deformation unter Bildung nichtäquivalenter Bi-Atome – sie entspricht einer Ladungsdichtewelle (charge density wave, CDW) – durch partiellen Ersatz von Bi durch Pb unterdrückt werden kann, da  $\text{Pb}^{4+}$  mit seiner geschlossenen Elektronenkonfiguration ein reguläres Koordinationsoktaeder bevorzugt und daher die unverzerrte Struktur stabilisiert. Der (tetragonale) Mischkristall  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  unterliegt in der Tat keiner CDW-Umwandlung, ist metallisch und wird unterhalb 13 K supraleitend.<sup>[117]</sup> Die Verbindung ist als wichtiger Vorläufer der eigentlichen Hochtemperatursupraleiter anzusehen. In analoger Weise wird die Struktur durch eine Erhöhung des relativen Anteils an  $\text{Bi}^{5+}$  mit wiederum geschlossener ( $5d^{10}6s^06p^0$ -)Konfiguration stabilisiert, wie sie bei Änderung der Ladungsträgerkonzentration durch partiellen Ersatz von Ba durch K erreicht wird. Kubisches  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  zeigt Supraleitung bei  $T_c \sim 30$  K.<sup>[118]</sup>

Die Nähe dieser Supraleiter zu Ferroelektrika wie dem technisch wichtigen  $\text{BaTiO}_3$  ist evident. Ursächlich für das ferroelektrische Verhalten von letzterem ist die in Abbildung 23 ange deutete Gitterschwingung, die (im Zonenzentrum) weich wird. Die resultierende statische Deformation – chemisch handelt es sich um eine Verzerrung in Richtung des Titanyl kations  $\text{TiO}^{2+}$  – erzeugt ein in allen Elementarzellen paralleles Dipolmoment, dessen Ausrichtung analog den magnetischen Momenten im

Ferromagneten einem äußeren elektrischen Feld folgen kann. Die Instabilität der kubischen Struktur wird auf die Konfigurationsinstabilität des  $\text{O}^{2-}$ -Ions zurückgeführt,<sup>[119, 120]</sup> die sich in dessen nichtlinearer atomarer Polarisierbarkeit äußert. Es liegt nahe, eine (dynamische) Deformation des gleichen Typs wie in  $\text{BaTiO}_3$  mit der Supraleitung in Oxobismutaten in Verbindung zu bringen.<sup>[121, 122]</sup> Im Gegensatz zum valenzstabilen  $\text{Ti}^{4+}$  kann das zwischenvalente  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ -System empfindlich mit einer Tendenz zur Paarlokalisierung bei pseudo-oktaedrischer Umgebung reagieren,<sup>[123]</sup> d.h. zur Konfigurationsinstabilität des  $\text{O}^{2-}$ -Ions kommt eine vibronische Kopplung über das freie Elektronenpaar an  $\text{Bi}^{3+}$  hinzu. In einem Gitterdynamik-Modell<sup>[124, 125]</sup> läßt sich der gemeinsame Ursprung von Ferroelektrizität und Supraleitung in diesen Systemen zeigen, wie er sich auch empirisch zu erkennen gibt.<sup>[126]</sup>

Die supraleitenden Oxobismutate werden als repräsentative Beispiele für die in Abschnitt 4 behandelten Systeme mit lokalen Paaren neben itineranten Elektronen angesehen.<sup>[127]</sup> In der Tat zeigt die näherungsweise für die Zusammensetzung  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$  berechnete Bandstruktur (Abb. 24)<sup>[128]</sup> ein breites, aus Bi-6s- und O-2p-Orbitalen gebildetes Leitungsband, das am Punkt X sehr flach wird und einen Sattelpunkt bildet.

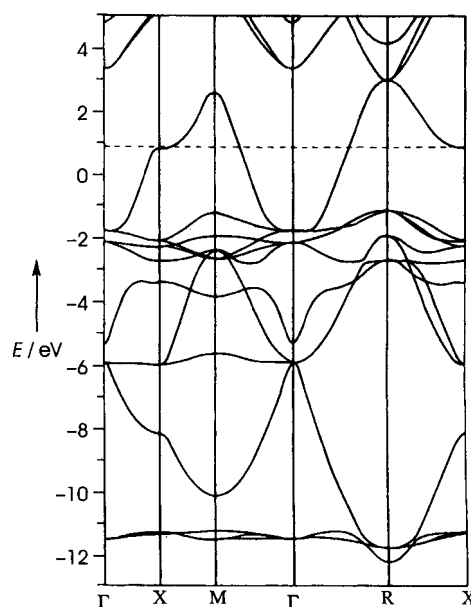


Abb. 24. Bandstruktur von  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$  mit flachem Verlauf des Bi-6/O-2p-Bandes bei  $E_F$  (gestrichelte Horizontale) am Punkt X<sup>[128]</sup>.

Das Element Bi selbst könnte als ein sehr anschauliches Beispiel für die Rolle lokaler Paare in der Supraleitung dienen. Seine Struktur unter Normalbedingungen<sup>[129]</sup> ist durch gewellte Sechseckschichten gekennzeichnet, wobei jedes Bi-Atom drei Nachbarn in der eigenen Schicht (307 pm) und drei in der nächsten Schicht (353 pm) hat. Die azentrische Lage des Bi-Atoms im trigonalen Antiprisma läßt sich mit der Lokalisierung des nichtbindenden Elektronenpaars deuten, und damit versteht man das Verhalten als Halbmetall, d.h. die Nähe zu einem (entarteten) Halbleiter. Unter Druck wird die Struktur hochsymmetrisch, zunächst kubisch primitiv und danach kubisch innen-zentriert. Die Ladungsträgerkonzentration übertrifft die in der Normaldruckform um Größenordnungen, d.h. die Lokalisierung

rung der nichtbindenden Elektronenpaare ist in diesen Hochdruckformen aufgehoben. Offensichtlich bleibt aber durch dynamische Deformation der Atomumgebung eine Tendenz zur Lokalisierung, die zur Supraleitung mit Sprungtemperaturen bis  $T_c = 8.5$  K führt.<sup>[130]</sup> Auch beim Abscheiden von Bi aus der Gasphase auf ein 4 K kaltes Substrat erhält man einen bis 6 K supraleitenden Film,<sup>[131]</sup> der beim Erwärmen auf 20 K rekristallisiert und beim erneuten Abkühlen normalleitend bleibt. Der amorphe Zustand verhindert offensichtlich gleichfalls das „Einfrieren“ der Elektronenpaare in elementarem Bi. Dieses letzte Beispiel sowie eine Reihe anderer amorpher Supraleiter machen einmal mehr auf die Relevanz lokaler Effekte für die Supraleitung aufmerksam.<sup>[132]</sup>

## 7.2. Fullerid-Supraleiter

Graphit wird durch Intercalation von Alkalimetallen zum Supraleiter. Die Sprungtemperaturen sind allerdings sehr niedrig ( $T_c \sim 0.5$  K für  $C_8K$ ).<sup>[133]</sup> Dagegen sind durch die Intercalation in Fulleren  $C_{60}$  Sprungtemperaturen oberhalb 40 K erreichbar.

$C_{60}$  ist ein Halbleiter. Nach Reaktion mit Alkalimetallen A werden schlecht leitende Metalle erhalten, und bei einer Zusammensetzung  $A_3C_{60}$  tritt Supraleitung auf, die an  $K_3C_{60}$  mit  $T_c = 18$  K entdeckt wurde.<sup>[134]</sup> Die Sprungtemperaturen nehmen mit der Größe des Alkalimetallatoms zu:  $Rb_3C_{60}$  wird bei 29 K und  $Cs_2RbC_{60}$  bei 33 K supraleitend.<sup>[135]</sup> Für eine Zusammensetzung  $Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$  wurde der Wert  $T_c = 45$  K angegeben,<sup>[136]</sup> dessen Reproduktion allerdings Probleme bereitet. Mit der Zusammensetzung  $A_6C_{60}$  ist der maximal mögliche Alkalimetallgehalt erreicht, und es liegen, wie bei der Zusammensetzung  $A_4C_{60}$ , Halbleiter vor.

Die Phasen- und Strukturverhältnisse bei den Alkalimetallfulleriden sind kompliziert. Zwar sehen die Strukturen der Phasen  $A_3C_{60}$  auf den ersten Blick einfach aus: Die Molekülanionen bilden eine kubisch dichte Packung, deren Oktaeder- und Tetraederlücken alle von Kationen besetzt sind (BiLi<sub>3</sub>-Typ). Doch wegen einer Lagefehlordnung der quasikugelförmigen Anionen sind die Strukturen im Detail unbekannt.<sup>[137–139]</sup>

Die Bandstruktur von  $C_{60}$  ist typisch für einen Molekülkristall. Die Verbreiterung der MOs zu Bändern ist nur gering, und Gruppen von Bändern sind daher durch große verbotene Bereiche voneinander getrennt. Der Valenzbandbereich geht aus dem HOMO mit  $h_u$ -Charakter hervor. Bei der Intercalation werden die Elektronen der Alkalimetallatome weitgehend auf die Moleküle unter Bildung von  $(C_{60})^{3-}$ -Ionen übertragen, d. h. das Fermi-Niveau wird unter Teilbesetzung des LUMO angehoben. Das MO-Diagramm des  $C_{60}$ -Moleküls ist sehr genau bekannt.<sup>[140]</sup> Da jedoch die relative Orientierung der Moleküle im Feststoff aufgrund von Fehlordnung nicht eindeutig bestimmbar ist, kennt man die spezifische Wechselwirkung der Moleküle untereinander nicht exakt, und damit ist auch die Bandstruktur unsicher. Es liegen Rechnungen für mehrere geordnete – einheitliche Orientierung aller Anionen, zwei oder vier unterschiedliche Orientierungen – Strukturmodelle vor,<sup>[140–142]</sup> und es ist verlockend, an dieser Stelle das am besten passende Ergebnis abzubilden, das durch einen ausgedehnt dispersionslosen Bandverlauf bei  $E_F$  und

gleichzeitig steil kreuzende Bänder gekennzeichnet ist. Beweiskraft hätte dies allerdings nicht.

Trotz der angesprochenen Unsicherheiten in der Kenntnis der Kristallstrukturen und der daraus resultierenden Probleme bei der subtilen Beschreibung der Bindung im Feststoff besteht dennoch wohl Übereinstimmung darin, daß die Supraleitung bei den Fulleriden sich im Rahmen konventioneller Theorien verstehen läßt.<sup>[143, 144]</sup> Eine solche Aussage läßt sich hinsichtlich der Oxocuprat-Supraleiter nicht machen.

## 7.3. Oxocuprat-Supraleiter

Experimente und Theorien zur Hochtemperatursupraleitung sind in Zehntausenden von Originalpublikationen beschrieben und füllen Bücher. Die Probleme beim Verständnis der Supraleitung von Oxocupraten beginnen bei den genauen chemischen Zusammensetzungen. Der erste Hochtemperatursupraleiter basierte auf  $La_2CuO_4$ , als  $La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$  durch Kationensubstitution metallisch und supraleitend gemacht.<sup>[5, 145]</sup> Später zeigte sich, daß bei einem einprozentigen Sauerstoffüberschuß Supraleitung auch in der unsubstituierten Verbindung  $La_2CuO_{4.04}$  auftritt.<sup>[146, 147]</sup> Insbesondere der Sauerstoffgehalt ist bei den meisten Multikomponentenphasen häufig nicht genau bekannt. Das zweite Problem betrifft die Kristallstrukturen, die bereits bei Normaltemperatur vielfach nur näherungsweise beschrieben werden können, weil sie langperiodisch moduliert oder fehlgeordnet sind, wie in den EA-Bi-Cu-O- und EA-Tl-Cu-O-Systemen mit EA = Erdalkalimetall,<sup>[148, 149]</sup> und sich damit, ähnlich wie die im vorigen Abschnitt beschriebenen Fulleride, genauen Bindungsbeschreibungen über elektronische Bandstrukturen entziehen. Schließlich treten selbst in homogenen Einkristallen strukturelle und elektronische Phasenseparationen bei tiefen Temperaturen auf,<sup>[150–153]</sup> die die Verbindungen von ihrer Realstruktur her äußerst kompliziert machen und in ihrer Bedeutung für die Supraleitung manches Rätsel aufgeben. Physikalisch unterscheiden sich die Oxocuprate durch die Präsenz magnetischer Ionen grundlegend von den Oxobismutaten. Es besteht damit die Möglichkeit, daß auch antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den  $Cu^{2+}$ -Ionen an der Entstehung der Supraleitung beteiligt sind.

Der wohl am genauesten charakterisierte und am eingehendsten untersuchte Hochtemperatursupraleiter ist  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .<sup>[154, 155]</sup> Abbildung 25 zeigt die Struktur von  $YBa_2Cu_3O_7$ , die durch um die  $Y^{3+}$ -Ionen angeordnete  $CuO_2$ -Schichten mit ihren typischen Abweichungen von der Planarität und durch zwischen den Schichten neben  $Ba^{2+}$ -Ionen eingeschlossene  $CuO_3$ -Ketten charakterisiert ist.<sup>[156]</sup> Ausgehend von  $Cu^{2+}$  in den Schichten und  $Cu^{3+}$  in den Ketten<sup>[158]</sup> kommt man durch partiellen Ladungsausgleich zwischen Schichten und Ketten zu Zwischenvalenz und metallischer Leitfähigkeit.

Die O-Atome zwischen den Cu-Atomen der Kette können leicht entfernt werden; bei vollständiger Entfernung ( $\delta = 1$ ) bleiben  $CuO_2$ -Hanteln mit  $Cu^+$  zurück. Eine Zusammensetzung  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  läßt von der Formel her ausschließlich  $Cu^{2+}$  erwarten, was jedoch nicht zutrifft und auch im Widerspruch zur metallischen Leitfähigkeit dieser Phase steht. Gibt man dem Kristall hinreichend Zeit, so ordnen sich abwechselnd  $CuO_3$ - und  $CuO_2$ -Ketten unter Verdopplung der *a*-Achse an,<sup>[159, 160]</sup>

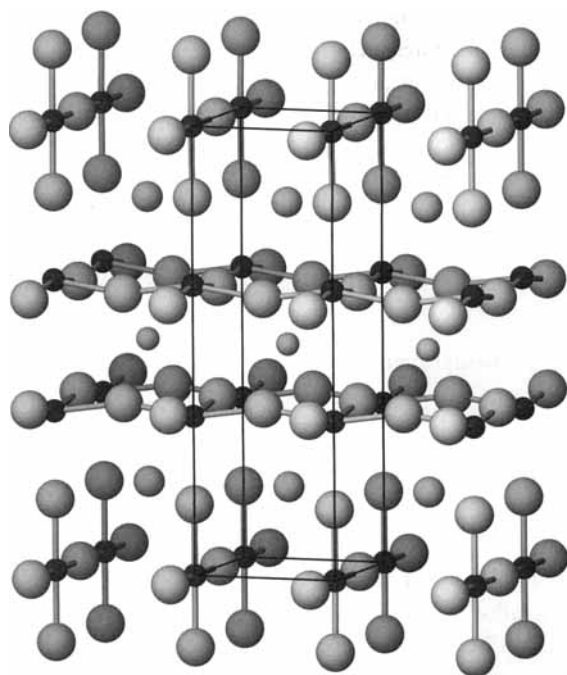


Abb. 25. Elementarzelle von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Die  $\text{CuO}_2$ -Schichten um die Y-Atome und die  $\text{CuO}_3$ -Ketten neben den Ba-Atomen sind hervorgehoben (kleine dunkle Kugeln Cu, übrige mit zunehmender Größe Y, Ba, O).

und bei der Zusammensetzung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  alternieren zwei  $\text{CuO}_3$ - und eine  $\text{CuO}_2$ -Kette unter Verdreifachung der  $a$ -Achse.<sup>[161]</sup> Die chemisch so einfach erscheinende Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  ist daher einerseits eine gemischtvalente Phase<sup>[162]</sup> mit kristallographischer Ordnung und unterschiedlich umgebenen Cu-Ionen in den Oxidationsstufen +1, +2 und +3. Andererseits überlagert sich der Gemischtvalenz durch Ladungsübertragung eine Zwischenvalenz mit elektronischer Delokalisierung. Mit der sukzessiven Entfernung von Sauerstoff sinkt die Sprungtemperatur<sup>[163]</sup> ausgehend von  $T_c = 93 \text{ K}$  für  $\delta \sim 0.1$  auf ein ausgedehntes 60-K-Plateau für  $0.3 \leq \delta \leq 0.5$  und erreicht 0 K bei  $\delta \sim 0.6$ . Bei diesem Wert wird die Phase halbleitend. Der bei  $\delta \sim 0.75$  einsetzende Antiferromagnetismus erreicht eine Ordnungstemperatur  $T_N$  von etwa 500 K für  $\delta = 0$ .<sup>[164]</sup>

Gemischtvalenz und Antiferromagnetismus kennzeichnen den Zustand elektronischer Lokalisierung. Wer von beiden zur Paarbildung im Supraleiter beiträgt, oder ob beide dazu beitragen, ist nach wie vor eine offene Frage.<sup>[165]</sup> Interessanterweise läßt sich ein Valenzwechsel von  $\text{Cu}^+/\text{O}^{2-}$  nach  $\text{Cu}^{3+}/\text{O}^{2-}$  (oder  $(\text{CuO})^+$ )<sup>[158]</sup> mit der Situation bei den Carbiden vergleichen: Bei diesen findet man die Wechselwirkung des Metall-d-Bandes mit dem gefüllten antibindenden  $\pi^*$ -Niveau am Anion, und bei den dotierten Oxocupraten gibt es die Wechselwirkung des bei  $\text{Cu}^{3+}$  leeren antibindenden  $d_{x^2-y^2}$ -Niveaus am Kation mit dem Sauerstoff-p-Band.

Die in Abbildung 26 in zwei speziellen Schnitten wiedergegebene Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  zeigt wieder das Nebeneinander von Bändern mit großer Dispersion bei  $E_F$  und dort sehr flach werdenden Bändern,<sup>[79, 167–169]</sup> allerdings gleich vervielfacht. Insbesondere der ausgedehnte Sattelpunkt in der Nähe von X wurde durch winkelabhängige Photoemissionsmessungen auch experimentell nachgewiesen<sup>[170]</sup> und bildet die Basis

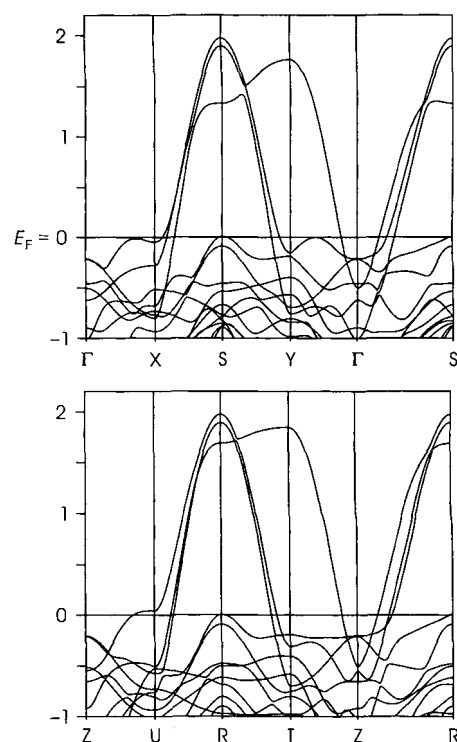


Abb. 26. Bandstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Schnitte parallel zu den Schichten durch das Zonenzentrum (oben) und den Zonenrand (unten)<sup>[168]</sup>. Die Analyse zeigt, daß das Bandmaximum bei  $E_F = 0 \text{ eV}$  am Punkt S im wesentlichen Beiträge der O-2p- und Cu- $d_{xz}$ -Orbitale der die Ketten bildenden Atome enthält. Daher sollten die  $\text{CuO}_3$ -Ketten mehr als nur ein Ladungsreservoir und unmittelbar an der Bildung von Cooper-Paaren beteiligt sein.

für eine Deutung der hohen Sprungtemperatur im Rahmen der Theorie der van-Hove-Singularität.<sup>[84, 171]</sup> Man könnte sich jedoch auch vorstellen, daß ein Zusammenspiel der Elektronen in verschiedenen bei  $E_F$  flachen Bändern die Sprungtemperatur in die Höhe treibt. Die Energielücke im supraleitenden Zustand ist sehr anisotrop;<sup>[172–175]</sup> repräsentiert man sie durch eine Verteilung diskreter Werte, die aus IR-Reflexionsmessungen entnommen werden können, so kommt man zur beobachteten Sprungtemperatur, ohne einen unkonventionellen Mechanismus annehmen zu müssen.<sup>[176]</sup> Vielleicht macht man es sich zu schwer, das chemische Verständnis für Supraleitung bei den Hochtemperatursupraleitern zu suchen, und kann das, was Hans Georg von Schnering in einer Arbeit über neue Supraleiter „virtuelle Valenzinstabilität“ nannte,<sup>[177]</sup> eher in einfacheren Tieftemperatursupraleitern greifbar machen.

## 8. Abschließende Bemerkungen

Mit den an konkreten Beispielen entwickelten Vorstellungen über die Entstehung von Supraleitung aus chemischer Sicht kommt man zu dem Schluß, daß eine Tendenz zur (paarweisen) Lokalisierung von Leitungselektronen gegeben sein muß. Sie äußert sich im Vorliegen elektronischer Bänder, die – unter Umständen in nur kleinen Bereichen – am Fermi-Niveau eine verschwindende Steigung aufweisen, so daß für einen Teil der Leitungselektronen die Fermi-Geschwindigkeit gegen null geht. Diese Bedingung ist offenbar notwendig; allerdings ist sie nicht hinreichend, wie die Konkurrenz der Supraleitung mit Strukturumwandlungen oder Magnetismus deutlich macht.



Kaum ein physikalisches Phänomen ist so vielfältig bearbeitet worden wie das Verschwinden des elektrischen Widerstandes von Metallen, übrigens schon Jahrzehnte vor der (dann zufälligen) Entdeckung der Supraleitung. Befaßt man sich mit der Supraleitung, so gewinnt man den Eindruck, daß jeder Gedanke, den man selbst zu diesem Thema entwickeln kann, bereits gedacht und irgendwo niedergeschrieben worden ist. Als ein Beispiel mag die eingangs zitierte Arbeit von London aus dem Jahr 1938 über Bose-Einstein-Kondensation dienen,<sup>[11]</sup> in der auf Suprafluidität und Supraleitung eingegangen wird: „The well-known formula for the electric conductivity  $\sigma \approx \langle l/v \rangle_{Av}$  would yield the value  $\sigma = \infty$  in the case where a finite fraction of all particles has zero velocity. ... In general (particularly in the case of Fermi statistics, and also in the case  $T > T_0$  for the Bose statistics) one is accustomed and entitled to disregard the few particles ... In the case of Bose degeneracy ( $T < T_0$ ), however, we are not allowed to neglect the *finite fraction* of particles with  $v_0 = 0$ . ... One may say the “conductivity”, viz., the *fluidity* ... becomes infinite ..., and this abruptly, as soon as  $T < T_0$ .“ Die große räumliche Ausdehnung dieser „Teilchen“ ist eine Konsequenz des verschwindenden Impulses.

Die hier vorgestellten Ideen sind aus der Chemie geboren und ein Stück weit in die Physik hinein getragen. Dabei stößt man – ganz unabhängig von der Supraleitung – auf etwas Interessantes: Der Begriff „maßschneidern“ wird in der Chemie viel und gerne genutzt, wenn wir unsere Kenntnisse über Strukturen und Strukturinkremente im Ortsraum einsetzen, um Moleküle, supramolekulare Anordnungen und Feststoffe mit gewünschten Eigenschaften aufzubauen. Ein Maßschneidern im Impulsraum beschränkt sich bisher auf wenige Versuche mit chemisch einfachen Stoffen wie etwa die, aus der indirekten Bandlücke des Siliciums eine direkte zu machen. Gibt es mit der gezielten Konstruktion gewünschter Bandstrukturkriterien ein großes Betätigungsfeld für den Chemiker?

*Am Zustandekommen der hier vorgestellten Überlegungen und Ergebnisse waren viele Mitarbeiter beteiligt. Ganz besonders danke ich Peter Adler, Kyungsoo Ahn, Michael Bäcker, Annette Bussmann-Holder, Shiuquan Deng, Claudia Felser, Thomas Gulden, Rüdiger Henn, Jürgen Köhler, Reinhard Kremer und Hansjürgen Mattausch für ihre Beiträge und immer hilfreichen Diskussionen. Auch die Hilfe von Claudia Kamella bei der Anfertigung der Abbildungen möchte ich dankbar erwähnen.*

Eingegangen am 3. Februar 1997 [A 205]

- [1] H. Kamerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen* **1911**, 14, 113, 818.
- [2] J. File, R. G. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, 10, 93.
- [3] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, 23, 480.
- [4] L. R. Testardi, J. H. Wernick, W. A. Royer, *Solid State Commun.* **1974**, 15, 1.
- [5] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, 64, 189.
- [6] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Ziong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 4260.
- [7] E. Maxwell, *Phys. Rev.* **1950**, 78, 477.
- [8] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* **1950**, 78, 487.
- [9] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 845.
- [10] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **1950**, 80, 567.
- [11] F. London, *Phys. Rev.* **1938**, 54, 947.
- [12] J. M. Blatt, *Theory of Superconductivity*, Academic Press, New York, **1964**, Vorwort.
- [13] Richard Andrew Ogg, Jr. (1909–1962), experimentell arbeitender Chemiker an der Stanford University in Kalifornien, hatte die Stabilität von Elektronenpaaren in ammoniakalischen Lösungen von Alkalimetallen nachgewiesen [14]. Davon ausgehend führte er Untersuchungen an abgeschreckten

- Na-NH<sub>3</sub>-Lösungen durch, bei denen er Andeutungen von Supraleitung bis zu 190 K fand [15, 16], ohne daß die Ergebnisse von anderen Autoren reproduziert werden konnten [17]. Dazu ein Gedicht von George Gamow: „In Ogg's theory it was his intent That the current keep flowing, once sent; So to save himself trouble, He put them in double, And instead of stopping, it went.“ Für die näheren Informationen danke ich Professor Peter P. Edwards, Birmingham.
- [14] R. A. Ogg, Jr., *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 114.
  - [15] R. A. Ogg, Jr., *Phys. Rev.* **1946**, 69, 243, 668.
  - [16] R. A. Ogg, Jr., *Phys. Rev.* **1946**, 70, 93.
  - [17] H. A. Boorse, D. B. Cook, R. B. Pontius, M. W. Zemansky, *Phys. Rev.* **1946**, 70, 92.
  - [18] W. Buckel, *Supraleitung*, VCH, Weinheim, **1990**.
  - [19] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, 108, 175.
  - [20] H. Suhl, B. T. Matthias, L. R. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 3, 552.
  - [21] G. M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP Engl. Trans.* **1960**, 11, 696.
  - [22] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **1967**, 167, 331.
  - [23] J. P. Frank in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors IV* (Hrsg.: D. M. Ginsberg), World Scientific, Singapore, **1994**, S. 189.
  - [24] H. A. Mook, M. Mostoller, J. A. Harvey, N. W. Hill, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2717.
  - [25] Die Paarung wird im Impulsraum beschrieben. Impuls- und Ortsraum sind jedoch ineinander transformierbar. So läßt sich Röntgenbeugung anschaulich, doch in den Aussagen eingeschränkt, im Ortsraum (Spiegelung an Netzebenen, Bragg-Gleichung) und sehr viel abstrakter, doch umfassender, im Impulsraum beschreiben (reziprokes Gitter, Laue-Gleichungen).
  - [26] R. M. Schafroth, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 463.
  - [27] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.* **1990**, 62, 113.
  - [28] A. S. Alexandrov, N. F. Mott, *Int. J. Mod. Phys. B* **1994**, 8, 2075.
  - [29] B. N. F. Mott, *Z. Phys. Chem. München* **1994**, 184, 1.
  - [30] L. N. Cooper, *Phys. Rev.* **1956**, 104, 1189.
  - [31] P. G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Benjamin, New York, **1966**, Neuaufl. Addison-Wesley, Reading, MA, **1989**, S. 93.
  - [32] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 710.
  - [33] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 191.
  - [34] M. von Stackelberg, *Z. Phys. Chem. B* **1930**, 9, 437. Möglicherweise wird die tetragonale Form von CaC<sub>2</sub> nur durch Verunreinigungen stabilisiert [35].
  - [35] N. G. Vannenberg, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 769; *ibid.* **1962**, 16, 1212.
  - [36] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 123.
  - [37] Während die Hydrolyse von CaC<sub>2</sub> bekanntlich Ethin liefert, werden bei der entsprechenden Reaktion der (metallischen) Phasen Y<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C<sub>2</sub> Wasserstoff und ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>) freigesetzt [38].
  - [38] C. Schwarz, Dissertation, Technische Universität Stuttgart, **1987**.
  - [39] G. J. Miller, J. K. Burdett, C. Schwarz, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4437.
  - [40] R. W. Henn, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 374.
  - [41] A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, R. K. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1188.
  - [42] K. Ahn, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 619.
  - [43] Die in Lit. [41] erwähnte (spurenweise) Supraleitung von Lu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>C<sub>2-x</sub> ließ sich nicht reproduzieren. Sie ist auf Verunreinigungen zurückzuführen, vgl. auch Lit. [44]. Mit Lutetium ist lediglich die Phase Lu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>C<sub>2</sub> herstellbar [45], die keine C<sub>2</sub>-Einheiten enthält. In stöchiometrischem Ansatz präpariertes Y<sub>1.2</sub>C<sub>2</sub> zeigt stets erniedrigte T<sub>c</sub>-Werte [46]; offensichtlich wird ein Teil des Kohlenstoffs vom Ampullenmaterial Ta gebunden.
  - [44] J. Y. Chan, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **1997**, im Druck.
  - [45] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 90.
  - [46] R. W. Henn, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1996**.
  - [47] M. Bäcker, A. Simon, R. K. Kremer, H. Mattausch, R. Dronskowski, J. Rouxel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 752. Die dort in Tabelle 1 angegebenen Na-Gehalte sind zu verdoppeln.
  - [48] A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, M. C. Krupka, T. C. Wallace, N. H. Krikorian, *J. Less-Common Met.* **1968**, 14, 247.
  - [49] M. C. Krupka, A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, *J. Less-Common Met.* **1973**, 30, 217.
  - [50] G. Adachi, N. Imanaka, Z. Fuzhong in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 61.
  - [51] Diese Aussage bezieht sich auf Carbide der elektropositiven Seltenerdmetalle und ist nicht auf die anders gelagerten Bindungsverhältnisse bei supraleitenden Übergangsmetallcarbiden des NaCl-Typs, z. B. NbC, übertragbar.
  - [52] A. Simon, J. G. Smith, R. K. Kremer, **1992**, unveröffentlichte Ergebnisse. Die zugrundeliegenden Werte stammen aus: B. W. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1976**, 5, 581.
  - [53] M. C. Krupka, A. L. Giorgi, N. H. Krikorian, E. G. Szklarz, *J. Less-Common Met.* **1969**, 19, 113.
  - [54] B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 74.
  - [55] M. Ataji, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1950.

- [56] R. W. Henn, T. Gulden, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, *Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. 21th 1996; Czech. J. Phys.* **1996**, 46-S3, 641.
- [57] R. W. Henn, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, *Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. 21th 1996; Czech. J. Phys.* **1996**, 46-S3, 865.
- [58] Für  $\text{YC}_2$  bei 0 K lassen sich die Werte  $\mu_0 H_{c1}(0) < 30$  mT und  $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 60$  mT abschätzen. Für  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  findet man  $\mu_0 H_{c1}(0) < 1.5$  mT,  $\mu_0 H_{c2}(0) = 3.0$  T und für  $\text{Y}_2\text{I}_2\text{C}_2$  den noch größeren Wert 11.8 T [46].
- [59] E. H. Brandt, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 58, 1465.
- [60] P. P. Garoche, *J. Low Temp. Phys.* **1978**, 30, 323.
- [61] W. Bauhofer, W. Biberacher, B. Gegenheimer, W. Joss, R. K. Kremer, H. Mattausch, A. Müller, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 2520.
- [62] T. Gulden, Dissertation, Technische Universität Stuttgart, **1997**.
- [63] B. Mühlischlegel, *Z. Phys.* **1959**, 155, 313. Als Anpassungsparameter wurden  $T_c = 3.84(1)$  K, mit einer Breite des Übergangs von  $\Delta T_c = 0.008$  K, sowie  $\gamma = 2.75(3) \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  verfeinert. Der  $\gamma$ -Wert stimmt mit der direkten Bestimmung im normalleitenden Zustand überein. Diese ergab ferner den Wert  $\theta_D = 418(1)$  K.
- [64] C. J. Gorter, H. B. G. Casimir, *Phys. Z.* **1934**, 35, 963. Die Übereinstimmung mit dem  $\alpha$ -Modell für starke Kopplung [65] ist noch geringfügig besser. Die Auswertung ergibt  $T_c = 5.04(1)$  K,  $\Delta T_c = 0.008$  K. Für die Energielücke erhält man  $2\Delta(0) = 4.6(1)k_B T_c$  [46]. Die aus Messungen der spezifischen Wärme ermittelten Werte für die Energielücken stimmen übrigens mit denen aus Messungen der kritischen Felder innerhalb der Fehlergrenzen überein.
- [65] H. Padamsee, J. Neighbor, C. A. Shifman, *J. Low Temp. Phys.* **1973**, 12, 387.
- [66] Die Experimente mit  $^{12}\text{C}$  beziehen sich auf das natürliche Isotopengemisch mit 98.89 %  $^{12}\text{C}$ .
- [67] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 846.
- [68] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [69] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, **1995**.
- [70] Das eindimensionale metallische System ist instabil. Eine Peierls-Verzerrung führt zur Bildung von Atompaaaren, d. h. zu einer Kette mit alternierenden Doppelbindungen.
- [71] Die Krümmung des Leitungsbandminimums ist bei GaAs viel größer als bei Si. Die durch Dotierung eingebrachten Leitungselektronen sind daher in GaAs schneller, was der Grund für die Entwicklung von Hochleistungsrechnern auf Galliumarsenidbasis ist.
- [72] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3528.
- [73] J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thebault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686.
- [74] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. A* **1979**, 366, 23.
- [75] G. J. Miller in *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (Hrsg.: S. T. Oyama), Chapman & Hall, London **1995**, S. 134.
- [76] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060.
- [77] O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2571.
- [78] L. N. Bulaeviskii, *Sov. Phys. Usp. Engl. Transl.* **1976**, 18, 514.
- [79] O. K. Andersen, O. Jepsen, A. I. Liechtenstein, I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 4145.
- [80] L. van Hove, *Phys. Rev.* **1953**, 89, 1189. Die Arbeit behandelt Singularitäten im Spektrum der Schwingungsfrequenzen von Schichtkristallen mit nur einem kurzen Hinweis auf die Übertragbarkeit auf elektronische Zustandsdichten.
- [81] J. E. Hirsch, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2732.
- [82] J. Labbé, J. Bok, *Europhys. Lett.* **1987**, 3, 1225.
- [83] J. Friedel, *J. Phys.* **1988**, 49, 1435.
- [84] D. M. Newns, H. R. Krishnamurthy, P. C. Pattniak, C. C. Tsui, C. C. Chi, C. L. Kane, *Phys. Status Solidi B* **1993**, 186-188, 801.
- [85] T. Yokoya, A. Chianani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3009.
- [86] J. R. Long, R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1734.
- [87] J. R. Long, J.-F. Halet, R. Hoffmann, H.-J. Meyer, J.-Y. Saillard, *New J. Chem.* **1992**, 16, 839.
- [88] G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6332.
- [89] E. Ruiz, P. Alemany, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3114.
- [90] C. Felser, wiedergegeben in Lit. [46].
- [91] J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Phys. Status Solidi B* **1985**, 135, 468.
- [92] J. Ranninger, J. M. Robin, M. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4027.
- [93] J. Ranninger, J. M. Robin, *Physica C* **1995**, 253, 279.
- [94] C. Kittel, *Solid State Phys.* **1968**, 22, 1.
- [95] H. Mattausch, A. Simon, C. Felser, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1685.
- [96] H. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1633.
- [97] H. Mattausch, A. Simon, C. Felser, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [98] J. Bauer, O. Bars, *J. Less-Common Met.* **1983**, 95, 267.
- [99] J. Bauer, O. Bars, *Proc. Conf. Supercond. in-f- and d-Band Met.* 4th, Karlsruhe **1982** (*J. Less-Common Met.* **1982**, 88, 267).
- [100] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, *Nature* **1994**, 367, 254.
- [101] J.-F. Halet, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4173.
- [102] H. Krebs, *Z. Naturforsch. A* **1968**, 23, 332; *ibid.* **1969**, 24, 848.
- [103] H. Krebs, *Z. Naturforsch. A* **1972**, 27, 236.
- [104] H. Krebs, *Prog. Solid State Chem.* **1975**, 9, 269.
- [105] K. H. Johnson, R. P. Messmer, *Synth. Met.* **1983**, 5, 151.
- [106] V. F. Weisskopf, *Contemp. Phys.* **1981**, 22, 375.
- [107] S. N. Ekbote, A. V. Narlikar, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 827.
- [108] M. R. Schafroth, J. M. Blatt, S. T. Butler, *Helv. Phys. Acta* **1957**, 30, 93.
- [109] M. R. Schafroth, *Phys. Rev.* **1958**, 130, 1244.
- [110] S. G. Louie, K.-M. Ho, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 1774. Die Energie des Bandes am  $\Gamma$ -Punkt wird allerdings sehr unterschiedlich angegeben. Nach eigenen selbstkonsistent durchgeführten Rechnungen liegt das Band etwa 0.7 eV über  $E_F$ .
- [111] B. M. Klein, L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos, L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 6411.
- [112] W. Weber, L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **1982**, 25, 2270.
- [113] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York, **1982**.
- [114] D. E. Cox, A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1979**, 35, 1.
- [115] P. Blaha, K. Schwarz, G. Vielsack, W. Weber in *Electronic Properties of High-T<sub>c</sub> Superconductors and Related Compounds*, (Hrsg.: H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink), Springer, Berlin, **1990**, S. 343. Bei der Zählung der Elektronen in der atomaren Wirkungssphäre von Bi geht der Unterschied zwischen metallzentrierten, nichtbindenden Elektronen und solchen in der kovalenten Bi-O-Bindung verloren. In diesem Sinne ist auch die Schlußfolgerung zu verstehen, „oxygen breathing neutralizes the charge transfer due to the disproportionation“ [116].
- [116] I. I. Mazin, A. I. Liechtenstein, O. V. Ivanov, *Ferroelectrics* **1995**, 164, 169.
- [117] A. W. Sleight, J. J. Gillson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **1975**, 17, 27.
- [118] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani, *Nature*, **1988**, 332, 814.
- [119] R. Migoni, H. Bilz, D. Bäuerle, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 37, 1155.
- [120] H. Bilz, G. Benedek, A. Bussmann-Holder, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 4840.
- [121] A. Simon, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 579.
- [122] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 1.
- [123] Mott [29] spricht von Bosonen („ $\text{Bi}^{5+}$ “, das sich in einem See von  $\text{Bi}^{5+}$  bewegt“), die durch Polaronbildung, d. h. durch Bildung lokaler Verzerrungsfelder, stabilisiert sind („Bipolarone“ wegen der zwei Elektronen an  $\text{Bi}^{3+}$ ).
- [124] A. Bussmann-Holder, A. Simon, H. Büttner, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 207.
- [125] A. Bussmann-Holder, H. Büttner, A. Simon, V. Waas, *Z. Phys. B* **1990**, 79, 445.
- [126] P. Villars, J. C. Philips, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 2345.
- [127] S. Robaszkiewicz, R. Micnas, J. Ranninger, *Phys. Rev. B* **1987**, 37, 180.
- [128] L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 2681.
- [129] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1986**, S. 876.
- [130] A. Eichler, J. Wittig, *Z. Angew. Phys.* **1968**, 25, 319.
- [131] W. Buckel, R. Hilsch, *Z. Phys.* **1952**, 132, 420.
- [132] Die Bandstrukturbeschreibung versagt hier wegen der fehlenden Translationssymmetrie. Das Argument „Tendenz zur Lokalisierung“ bleibt jedoch erhalten, wenn dispersionslose elektronische Zustände am Fermi-Niveau liegen.
- [133] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. Macnair, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 225.
- [134] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, 350, 600.
- [135] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127.
- [136] D. L. Novikov, V. A. Gubanov, A. J. Freeman, *Phys. Status Solidi C* **1992**, 191, 399.
- [137] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, K. Holczner, *Nature* **1991**, 351, 632.
- [138] S. E. Barrett, R. Tycko, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3754.
- [139] R. E. Walstedt, D. W. Murphy, M. Rosseinsky, *Nature* **1993**, 362, 611.
- [140] N. Laouini, O. K. Andersen, O. Gunnarson, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 17446.
- [141] J. L. Martins, N. Troullier, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1766.
- [142] S. Satpathy, V. P. Antropov, O. K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarson, A. I. Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1773.
- [143] O. V. Dolgov, I. I. Mazin, *Solid State Commun.* **1992**, 81, 935.
- [144] O. Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, 69, 575.
- [145] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 735.
- [146] J. Beille, R. Cabanal, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Suplice, J.-L. Tholence, R. Tournier, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1987**, 304 (II), 1097.
- [147] J. C. Grenier, N. Lagueyrie, A. Wattiaux, J. P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J. B. Goodenough, J. S. Zhou, *Phys. Status Solidi C* **1992**, 202, 209.
- [148] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **1987**, 68, 421.

- [149] M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Nature* **1988**, 332, 420.
- [150] *Phase Separations in Cuprate Superconductors* (Hrsg.: E. Sigmund, K. A. Müller), Springer, Berlin, **1994**.
- [151] R. K. Kremer, E. Sigmund, V. Hizhnyakov, F. Hentsch, A. Simon, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1992**, 86, 319.
- [152] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, *Nature* **1995**, 375, 561.
- [153] A. Bianconi, N. L. Saini, A. Lanzara, M. Missori, T. Rossetti, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka, T. Ito, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3412.
- [154] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Goa, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 908.
- [155] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, M. S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 3608.
- [156] Einkristalle zeigen notorische Verzwillingung, insbesondere bei einer Verunreinigung durch Al aus dem Korund-Reaktionstiegel. In  $\text{SnO}_2$ -Tiegeln wurden unverzwillingte Kristalle erhalten, deren Strukturuntersuchung ein Sauerstoffdefizit in den Ketten entsprechend einer Zusammensetzung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  ergab [157].
- [157] A. Simon, J. Köhler, H. Borrmann, B. Gegenheimer, R. Kremer, *J. Solid State Chem.* **1988**, 77, 200.
- [158] Mit einer Formulierung als  $(\text{CuO})^+$  anstelle von  $\text{Cu}^{3+}$  entzieht man sich der langen Diskussion, daß die Elektronenlöcher eher am Sauerstoffatom (im Sinne von  $\text{O}^-$ ) zu finden sind.
- [159] C. Chaillout, M. A. Alario-Franco, J. J. Cappon, J. Chevenas, P. Strobel, M. Marezio, *Solid State Commun.* **1988**, 65, 283.
- [160] A. Simon, K. Trübenbach, H. Borrmann, *J. Solid State Chem.* **1993**, 106, 128.
- [161] K. Ruck, H. Borrmann, A. Simon, *Solid State Commun.* **1995**, 93, 865.
- [162] N. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 248.
- [163] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 5719.
- [164] J. M. Tranquada, D. E. Cox, W. Kunmann, H. Moudden, G. Shirane, M. Suenaga, P. Zolliker, D. Vaknin, S. K. Sinha, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson, D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 156.
- [165] Durch Streuung polarisierter Neutronen und Polarisationsanalyse läßt sich die Abwesenheit lokaler magnetischer Momente in normalleitendem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  nachweisen. Der gemessene paramagnetische Streuquerschnitt entspricht einem Anteil von weniger als 3.2% der Cu-Atome mit einem Spin 1/2 [166].
- [166] T. J. Smith, K. H. Anderson, U. Beck, H. Capellmann, R. K. Kremer, K.-U. Neumann, O. Schärpf, A. Simon, K. R. A. Ziebeck, *Proc. ICM* **1997**, im Druck; siehe auch H. F. Fong, B. Keimer, D. L. Milius, I. A. Aksay, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 713.
- [167] W. E. Pickett, R. E. Cohen, H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 8764.
- [168] O. K. Andersen, A. I. Liechtenstein, O. Jepsen, F. Paulsen, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1573.
- [169] Die Abbildung macht deutlich, daß die gesamte Fermi-Fläche nach flachen Bandverläufen abgesucht werden muß, d. h. eine Darstellung in ausgewählten Symmetrierichtungen nicht ausreicht.
- [170] A. A. Abrikosov, J. C. Campuzano, K. Gofron, *Phys. Status Solidi C* **1993**, 214, 73.
- [171] D. M. Newns, C. C. Tsuei, P. C. Pattniak, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 13611.
- [172] S. Chakravarty, A. Sudboe, P. W. Anderson, S. Strong, *Science* **1993**, 261, 337.
- [173] Z.-X. Shen, W. E. Spicer, D. M. King, D. S. Dessau, B. O. Wells, *Science* **1995**, 267, 343.
- [174] A. T. Boothroyd, A. Mukherjee, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1600.
- [175] W. M. Temmerman, Z. Szotek, B. L. Gyorffy, O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 307.
- [176] A. Bussmann-Holder, L. Genzel, A. Simon, A. R. Bishop, *Z. Phys. B* **1993**, 92, 149.
- [177] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 574.