

Supraleitung in quasi-eindimensionalen Carbiden**

Wolfgang Scherer,* Christoph Hauf, Manuel Presnitz, Ernst-Wilhelm Scheidt, Georg Eickerling,* Volker Eyert, Rolf-Dieter Hoffmann, Ute C. Rodewald, Adrienne Hammerschmidt, Christian Vogt und Rainer Pöttgen*

Professor Hubert Schmidbaur zum 75. Geburtstag gewidmet

Während der letzten drei Dekaden wurden Seltenerdmetall(*RE*)-Übergangsmetall(T)-Carbide $RE_xT_yC_z$ intensiv hinsichtlich ihrer interessanten Kristallchemie untersucht.^[1–5] Seit den bahnbrechenden Studien von Burdett, Whangbo und Hoffmann an YCoC (Abbildung 1a) geht man davon aus,

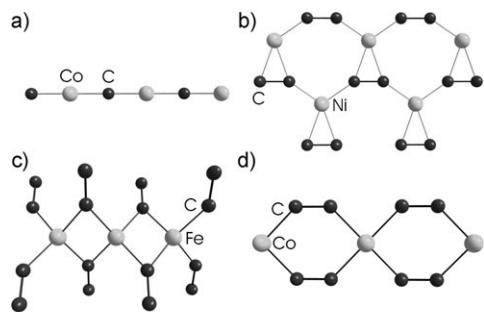


Abbildung 1. Strukturausschnitte der $[T_yC_z]^{δ-}$ -Polyanionen in a) YCoC, b) LaNiC₂, c) Y₂FeC₄ und d) Sc₃CoC₄.

dass in Substanzen dieser Klasse metallorganische $[T_yC_z]^{δ-}$ -Polyanionen in eine ionische Seltenerdmetallmatrix eingebettet sind.^[5] Das null-, ein-, zwei- oder dreidimensionale Polyanionennetzwerk wird durch isolierte Kohlenstoffatome (Carbometallate^[2,3]), C₂-Paare^[1] oder C₃-Einheiten^[6] gebildet.

Gegenwärtig stehen die $RE_xT_yC_z$ -Carbide aufgrund ihrer vielfältigen physikalischen Eigenschaften wieder im Fokus

der Forschung. Zum Beispiel ist das Carbometallat YCoC – als Urform eines niederdimensionalen $RE_xT_yC_z$ -Carbids mit linearen -Co-C-Co-C-Ketten (Abbildung 1a) – durch eine hohe elektronische Wärmekapazität gekennzeichnet, was ein Anzeichen für ein flaches Leitungsband ist.^[7] Insbesondere die ternären Nickelcarbide $RENiC_2$ zeigen verschiedene Szenarien magnetischer Ordnung, die von der Art des Seltenerdmetalls abhängen.^[8a,b] Der prominenteste Vertreter dieser Substanzklasse ist der ungewöhnliche, nicht-zentrosymmetrische Supraleiter LaNiC₂ ($T_C=2.7\text{ K}$, Abbildung 1b).^[8c–f] Ebenso kann in Y₂FeC₄ ($T_C=3.6\text{ K}$) Supraleitung beobachtet werden;^[9a] hier liegen verzerrt-tetraedrisch koordinierte Eisenatome in quasi-eindimensionalen [FeC₄]-Einheiten vor (Abbildung 1c). Es ist bemerkenswert, dass in diesen beiden Supraleitern Dicarbido(C₂)-Einheiten als gemeinsames Strukturmerkmal vorliegen. Dies stützt die Vermutung, dass das Auftreten von antibindenden $π^*(C-C)$ -Zusständen nahe der Fermi-Kante (was in dem Carbometallat YCoC nicht der Fall ist) eine Voraussetzung für Supraleitung in den $RE_xT_yC_z$ -Carbiden sein könnte.^[9b] Dieselbe Argumentation kann auch bei den supraleitenden binären REC₂- oder ternären RE₂X₂C₂-Carbiden angeführt werden (X = Halogen).^[9c] Außerdem könnte das Fehlen von paramagnetischen RE-Kationen ein weiteres Kriterium sein.

Um weitere chemische Kontrollfaktoren bezüglich der elektronischen Transporteigenschaften in kovalenten Dicarbidosystemen zu identifizieren, haben wir die elektronische Struktur von Sc₃TC₄-Carbiden (T = Fe (**1**), Co (**2**), Ni (**3**))^[4,10] mithilfe experimenteller Ladungsdichtestudien in Verbindung mit Messungen der physikalischen Eigenschaften bis hin zu sehr tiefen Temperaturen untersucht. In der Struktur der Carbide **1–3** treten quasi-eindimensionale [TC₄]-Ketten mit verbrückenden $μ-η^2-C_2$ -Einheiten auf (Abbildung 1d). Auf der Grundlage topologischer Analysen der experimentell bestimmten Ladungsdichte von **1** und **2** konnten wir bereits zeigen, dass die Bindungsverhältnisse in Sc₃TC₄-Carbiden primär bestimmt werden durch 1) $σ(T \leftarrow C)$ -Hinbindung, 2) $T \rightarrow π^*(C-C)$ -Rückbindung und 3) partiell kovalente Sc-($η^2-C_2$)-Bindungen.^[4a] Dies trifft auch auf die Nickelverbindung **3** zu (Abbildung 2), denn auch hier zeigt sich eine typische Topologie des Bindungspfads (siehe Tabelle 1 und die Hintergrundinformationen) in Übereinstimmung mit dem Auftreten von kovalenten Ni-C- und C-C-Bindungen mit signifikantem $π$ -Bindungscharakter.^[10]

Laut einer Analyse der Atomladungen tragen alle [TC₄]^{δ-}-Polyanionen in **1–3** etwa die gleiche negative Ladung ($δ \approx 4$). Entsprechend haben die Dicarbido-Einheiten (C₂)²⁻

[*] Prof. Dr. W. Scherer, Dipl.-Phys. C. Hauf, Dipl.-Phys. M. Presnitz, Dr. E.-W. Scheidt, Dr. G. Eickerling, Dr. V. Eyert

Institut für Physik, Universität Augsburg
86135 Augsburg (Deutschland)

Fax: (+49) 821-598-3227

E-Mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de
georg.eickerling@physik.uni-augsburg.de

Dr. R.-D. Hoffmann, Dipl.-Ing. U. C. Rodewald,
Dr. A. Hammerschmidt, Dr. C. Vogt, Prof. Dr. R. Pöttgen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)

Fax: (+49) 251-83-36002

E-Mail: pottgen@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP1178) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904956> zu finden.

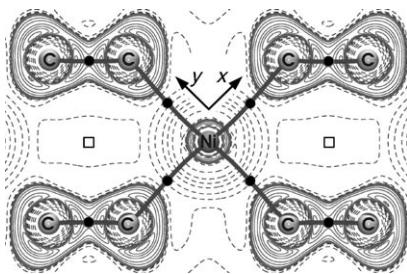


Abbildung 2. Konturdiagramm des negativen Laplace-Felds der experimentellen Ladungsdichte von **3**, $L(r) = -\nabla^2 p(r)$, in der durch die $[\text{Ni}(\text{C}_2)_4]$ -Einheit definierten Ebene; positive (negative) Konturwerte sind mit durchgezogenen (gestrichelten) Konturlinien dargestellt. Bindungspfade sind als dicke Linien gezeichnet; bindungs- (BCPs) und ringkritische Punkte (RCPs) sind durch schwarze Kreise bzw. weiße Rechtecke markiert. Wir weisen auf die Definition des lokalen Koordinatensystems und die kristallographische Punktsymmetrie um das Übergangsmetallzentrum (D_{2h}) hin, die sich jedoch bei Beschränkung auf die TC_4 -Einheiten auf D_{4h} erhöht.

Tabelle 1: Wichtige Bindungslängen der $[\text{TC}_4]^{8-}$ -Einheiten in **1–3** und die Ladungsdichten an den entsprechenden bindungskritischen Punkten.^[a]

| | 1 ($T=\text{Fe}$) | 2 ($T=\text{Co}$) | 3 ($T=\text{Ni}$) |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| T-C [\AA] | 2.1074(6) | 2.0886(4) | 2.094(1) |
| $\rho(r)_c$ [e\AA^{-3}] | 0.590 [0.553] | 0.581 [0.572] | 0.515 [0.563] |
| C–C [\AA] | 1.4498(11) | 1.4539(8) | 1.4561(13) |
| $\rho(r)_c$ [e\AA^{-3}] | 1.750 [1.765] | 1.813 [1.769] | 1.689 [1.746] |
| γ [$\text{mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$] ^[b] | 17.0 [7.8] | 5.7 [8.3] | 7.7 [5.3] |
| N_y bzw. $N(E_F)^{[c]}$ | 0.90 [0.42] | 0.30 [0.44] | 0.41 [0.28] |

[a] Die berechneten Werte (DFT)^[15] in eckigen Klammern basieren auf der experimentell bestimmten Struktur (vgl. Lit. [12]). [b] Der experimentelle Sommerfeld-Koeffizient γ beruht auf der Messung der spezifischen Wärmekapazität. [c] Die theoretische DOS an der Fermi-Kante, $N(E_F)$, und die entsprechende experimentell bestimmte DOS, N_y , sind in Zuständen/Atom eV angegeben (siehe die Hintergrundinformationen).

eine Ladung von ca. -2 ($Q(\text{C}_2) = -1.98$ (**1**), -2.11 (**2**) bzw. -2.04 (**3**)), während die Übergangsmetalle nur leicht oxidiert erscheinen ($Q(T) = +0.5$ (Fe); $+0.27$ (Co) bzw. $+0.13$ (Ni)).^[4a,10] Daher kann die Eisenverbindung **1** formal als 16-Valenzelektronen(VE)-Verbindung betrachtet werden, bei der das Fe(d^8)-Zentrum von vier (C_2)²⁻-Liganden quadratisch-planar koordiniert ist. Entsprechend enthalten **2** bzw. **3** 17- bzw. 18-VE-[$\text{TC}_4]^{8-}$ -Polyanionen.

Die enge strukturelle Verwandtschaft von **1–3** spiegelt sich auch in den elektronischen Strukturen dieser isotypen Carbide wider. In früheren Veröffentlichungen^[4] haben wir gezeigt, dass die elektronischen Bänder von **1** und **2** jeweils eine ähnliche Dispersion entlang ausgewählter Symmetrielinien innerhalb der ersten Brillouin-Zone der innenzentrierten orthorhombischen Elementarzelle aufweisen. Auch **3** passt zu dieser Systematik. Insbesondere äußert sich in allen drei Verbindungen die Bildung linearer $[\text{TC}_4]$ -Ketten durch eine geringere Dispersion entlang der Pfade X- Γ und T-W (siehe Abbil-

dung 3a und die Hintergrundinformationen). Daher unterscheidet sich die Bandstruktur von **1–3** hauptsächlich aufgrund der steigenden d-Elektronenzahl in den $[\text{FeC}_4]^{4-}$ - (16 VE), $[\text{CoC}_4]^{4-}$ - (17 VE) und $[\text{NiC}_4]^{4-}$ -Einheiten (18 VE), weshalb auch die Fermi-Energie von **1** hin zu **3** schrittweise ansteigt. Entsprechend sind die isotypen Carbide **1–3** ideale Modellsysteme zur Untersuchung der Konsequenzen einer schrittweisen Besetzung höherenergetischer Zustände auf die elektronische Struktur, wobei keine gravierenden Änderungen der chemischen Bindung in den $[\text{TC}_4]^{8-}$ -Polyanionen zu berücksichtigen sind (Tabelle 1). Die Zunahme der Elektronenzahl am Übergangsmetallatom, die zu einer zunehmenden Besetzung der $\pi^*(\text{C}-\text{C})$ -Zustände führt, zeigt sich daher in einer leichten Verlängerung der C-C-Bindungen von **1** zu **3** (Tabelle 1).^[4a]

Wesentliche Unterschiede zwischen der Bandstruktur von **1–3** finden sich jedoch in den Beiträgen der d-Orbitale der T-Atome zur Zustandsdichte (siehe Abbildung 3b,c und die Hintergrundinformationen). Dort zeigt nur das Eisencarbid **1** einen deutlichen, scharfen Peak an der Fermi-Kante ($N(E_F) = 0.42$ Zustände/Atom eV), der durch $\text{Fe}(d_{3z^2-r^2})$ - und einen geringfügigen Beitrag von $\text{C}(p_z)$ -Zuständen verursacht wird. Diese Zustände stellen aus Symmetriegründen im Wesentlichen nichtbindende Wechselwirkungen in den $[\text{FeC}_4]$ -Ketten dar, die näherungsweise über lokale D_{4h} -Symmetrie verfügen. Die Beiträge dieser Zustände zum Leitungsband, das die Fermi-Kante schneidet, zeigen sich deutlicher in der gewichteten Darstellung der Bandstruktur (Abbildung 3a). Die $d_{3z^2-r^2}$ -Zustände tragen nämlich nur entlang der Pfade R-W und T-W vorrangig bei, entlang derer das Leitungsband durch eine geringe Dispersion gekennzeichnet ist. Dies ist im Einklang mit dem nichtbindenden Charakter dieser Zustände. Wir haben bereits früher vorgeschlagen,^[4a] dass diese lokalisierten $d_{3z^2-r^2}$ -Zustände der Ursprung zweier axialer Ladungskonzentrationen in der Valenzschale des Eisenatoms zu sein scheinen (VS_{CC}_{ax} in Abbildung 4). Weder das Cobaltcarbid **2** noch das Nickelcarbid **3** zeigen eine solche axiale

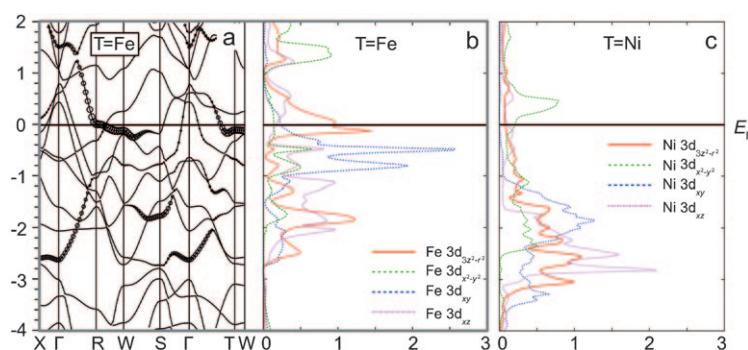


Abbildung 3. a) Elektronische Bandstruktur von **1**, basierend auf DFT-Rechnungen (vgl. Lit. [12]), entlang ausgewählter Symmetrielinien innerhalb der ersten Brillouin-Zone der innenzentrierten orthorhombischen Elementarzelle (Ordinate in eV). Der Kreisradius skaliert mit dem Beitrag des Bands zur partiellen $\text{Fe}(d_{3z^2-r^2})$ -Zustandsdichte (DOS) am jeweiligen k -Punkt. Zur Definition der Brillouin-Zone und für andere relevante Orbitalprojektionen siehe die Hintergrundinformationen. b, c) Beiträge der einzelnen d-Orbitale der T-Atome zur Zustandsdichte von **1** und **3** (in Zuständen/Zelle eV) im Energiebereich $E - E_F = -4$ bis 2 eV. Die Fermi-Kante (E_F) ist als waagerechte schwarze Linie eingezeichnet.

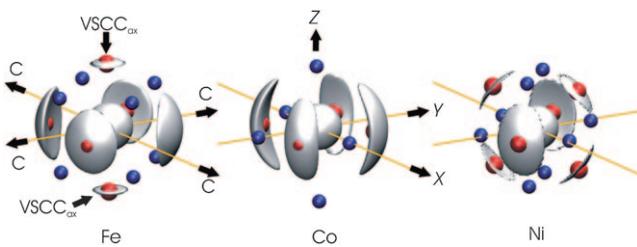


Abbildung 4. Niveaulängendarstellung des experimentellen $L(r)$ von **1**, **2** und **3**; $L(r) = 777, 1400$ bzw. $1301 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Die Position der lokalen Ladungskonzentrationen bzw. -verarmungen ($(3,-3)$ - bzw. $(3,+1)$ -kritische Punkte) in der durch $L(r)$ bestimmten Valenzschale (valence-shell charge concentration, VS CC) sind durch rote bzw. blaue Kugeln markiert. Bemerkenswert sind die beiden zusätzlichen Ladungskonzentrationen ober- und unterhalb der $[\text{TC}_4]$ -Ebene in **1** (VS CC_{ax}), die in **2** und **3** nicht auftreten.

Ladungskonzentration im negativen Laplace-Feld der experimentellen Ladungsdichte $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (Abbildung 4). Die Ursache hierfür ist die Anhebung der Fermi-Kante in **2** und **3** relativ zu **1**, sodass folglich keine lokalisierten $d_{3z^2-2^2}$ -Zustände bei E_F mehr vorliegen.^[4a,10] In der Tat unterscheidet sich das Leitungsband in den Cobalt- und Nickelverbindungen deutlich von demjenigen der Eisenverbindung: Im Wesentlichen zeigt das Leitungsband von **2** und **3** nämlich antibindenden $T(d_{xz}, d_{yz})/\pi^*(\text{C-C})$ -Charakter (siehe Abbildung 3c und die Hintergrundinformationen).^[4,12]

Diese Unterschiede sollten sich auch in den physikalischen Eigenschaften von **1–3** widerspiegeln. Daher suchten wir weitere experimentelle Hinweise dafür, dass eine Größe im Realraum (lokale Ladungskonzentrationen in der Valenzschale) eine solche im reziproken Raum (z.B. die elektrische Leitfähigkeit) beeinflussen oder sogar bestimmen kann. Tatsächlich führen das flache Leitungsband, und die daraus resultierende hohe Zustandsdichte, im Fall des Eisencarbids **1** zu einem hohen elektronischen Beitrag zur Wärmekapazität (Sommerfeld-Koeffizient $\gamma = 17.0 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$,^[14] Tabelle 1). Dagegen kann das Fehlen eines flachen Leitungsbands in **2** und **3** mit deren kleineren Sommerfeld-Koeffizienten korreliert werden ($\gamma = 5.7$ bzw. $7.7 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$; Tabelle 1). Diese Resultate liefern einen experimentellen Beweis für unsere frühere Vermutung,^[4a] dass die Feinstruktur des Laplace-Felds – im Realraum – als eine Elektronenlokalisierungsfunktion im reziproken Raum herangezogen werden kann, um die Präsenz flacher Leitungsänder in Festkörpern aufzuspüren.

Überraschenderweise kann das Cobaltcarbid **2** von der Nickelverbindung **3** durch Vergleich der jeweiligen elektrischen Leitfähigkeit unterschieden werden – trotz ähnlicher γ -Werte. Denn nur die Cobaltverbindung zeigt supraleitendes Verhalten unterhalb 4.5 K und einen strukturellen Phasenübergang bei etwa 70 K. Wir haben daher die physikalischen Eigenschaften von **2** näher untersucht.

Der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität pro Temperatureinheit, $\Delta C/T$, von **2** (siehe Abbildung 5a) zeigt zwei deutliche Anomalien bei 143 K und 72 K. Diese können auch in der temperaturabhängigen DC-Suszeptibilität, $\chi(T)$, und dem elektrischen Widerstand, $\rho(T)$, beobachtet werden (Abbildung 5b). Die Anomalie bei 143 K

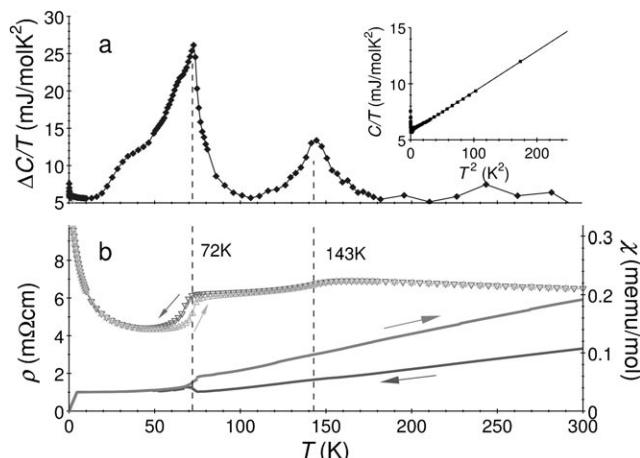


Abbildung 5. a) Der temperaturabhängige elektronische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität von **2**, ΔC , dividiert durch die Temperatur T sowie b) die magnetische molare Suszeptibilität χ für $B=1 \text{ T}$ (Dreiecke, rechte Skala) und der elektrische Widerstand ρ (durchgezogene Linien, linke Skala). Die Pfeile kennzeichnen den Abkühl- und Aufheizvorgang. Die beiden gestrichelten Linien in (a) und (b) markieren die Anomalien bei 72 und 143 K. Im eingebetteten Diagramm ist C/T gegen T^2 aufgetragen; hieraus wurde der Sommerfeld-Koeffizient γ durch lineare Regression zwischen 7 und 14 K bestimmt.

wird höchstwahrscheinlich durch die Bildung einer Ladungsdichtewelle verursacht. Die zwischen Abkühl- und Aufheizvorgang auftretende Hysterese von $\chi(T)$ und $\rho(T)$ bei etwa 70 K deutet hingegen auf einen strukturellen Phasenübergang hin. Tatsächlich belegen Einkristall-Röntgendiffraktionsexperimente bei 9 K das Auftreten einer Tieftemperaturmodifikation von **2**, die im Folgenden als LT-Sc₃CoC₄ bezeichnet wird (Abbildung 6). Strukturanalysen zeigen eine Peierls-Verzerrung mit alternierender Auslenkung der Cobaltatome aus der Ebene der [CoC₄]-Ketten. Dies führt zu

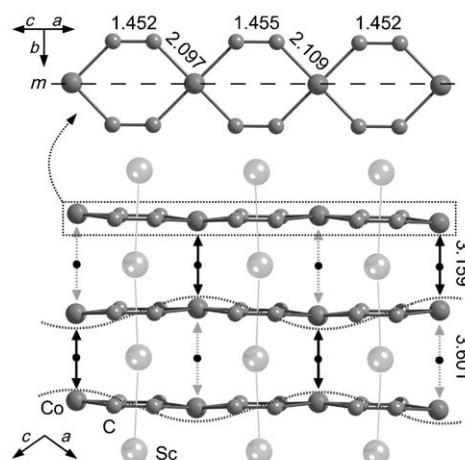


Abbildung 6. Das Strukturmodell von LT-2 illustriert die Auslenkung der Cobaltatome aus der Ebene der [CoC₄]-Ketten, die zu abwechselnd großen und kleinen Co-Co-Abständen senkrecht zu den Ketten führt (schwarze bzw. graue Doppelpfeile). m kennzeichnet die Position der kristallographischen Spiegelebene in der Übergangsmetallcarbideinheit; die Lage der Co-Co-bindungskritischen Punkte (BCPs) ist durch schwarze Kreise dargestellt.

abwechselnd kleineren und größeren Co-Co-Abständen (3.159 bzw. 3.601 Å) zwischen benachbarten $[CoC_4]$ -Ketten.

Eine solche verzerrte Struktur ist bereits früher für die übrigen Gruppe-9-Carbide Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 beobachtet worden.^[16a] Im Fall der Gruppe-8- und Gruppe-10-Carbide **1** bzw. **3** konnten wir oberhalb 2 K jedoch keinerlei Anzeichen für einen entsprechenden strukturellen Phasenübergang finden. Dies liefert erste Hinweise darauf, dass der Übergang von Sc_3CoC_4 in den supraleitenden Zustand unterhalb 4.5 K empfindlich von dem Peierls-Übergang entlang der Übergangsmetallketten abhängt. Diese Vermutung wird zusätzlich gestützt durch das Verhalten des elektrischen Widerstands $\rho(T)$ von **2** während des Abkühlvorgangs (Abbildung 5b), der unterhalb von 72 K, der Temperatur des strukturellen Übergangs, deutlich zunimmt.^[16b] Hierin spiegelt sich eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit von **2** entlang der Cobaltketten unterhalb der Temperatur des Peierls-Übergangs wider. Die zunehmende elektrische Isolierung der quasi-eindimensionalen $[CoC_4]$ -Ketten ist konsistent mit der Zunahme von $N(E_F)$ um 66 % unterhalb der charakteristischen Temperatur des strukturellen Übergangs.

Weiterhin sei angemerkt, dass die verminderte Symmetrie, die als Folge des Peierls-Übergangs in **2** auftritt, auch Konsequenzen auf das Phononenspektrum hat. Daher scheinen die Verzerrungsmoden der Cobaltatome aus der Ebene heraus (Abbildung 6) und die Zunahme der Zustandsdichte Voraussetzungen für die Supraleitfähigkeit von quasi-eindimensionalen Sc_3TC_4 -Carbiden zu sein, und dies erklärt das Ausbleiben dieses Phänomens in den Eisen- und Nickelverbindungen. Im nächsten Schritt sollten weitere experimentelle Belege für das quasi-eindimensionale Verhalten von **2** bei sehr tiefen Temperaturen gefunden werden.

In Abbildung 7 sind die Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der elektrischen Leitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität des Cobaltcarbids unterhalb 10 K zusammengefasst. Die einsetzende Supraleitung ist deutlich

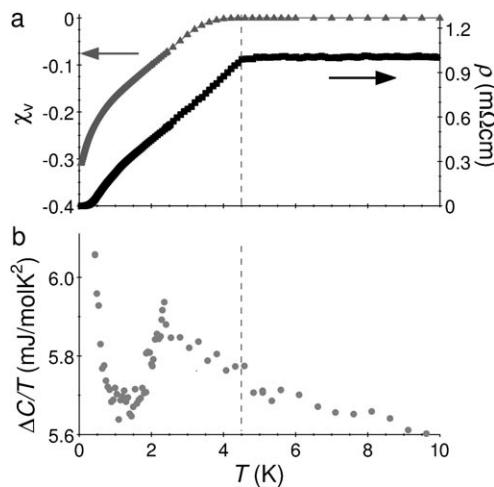


Abbildung 7. Temperaturabhängigkeit (a) der Volumensuszeptibilität χ_V bei $B=0.1$ mT und des elektrischen Widerstands ρ sowie (b) des elektronischen Beitrags zu der spezifischen Wärmekapazität dividiert durch die Temperatur, $\Delta C/T$, von **2** unterhalb 10 K. Die Supraleitung setzt unterhalb 4.5 K ein (gestrichelte Linie).

am plötzlichen Abfallen des Widerstands bei 4.5 K erkennbar, das auch von diamagnetischem Verhalten der Probe (Abbildung 7a) gerade unterhalb 4.5 K begleitet ist. Dies deutet darauf hin, dass **2** als Volumensupraleiter klassifiziert werden kann, da sowohl $\rho(T)$ als auch $\chi(T)$ unterhalb 4.5 K abnehmen.^[17] Auch der hohe Wert der Volumensuszeptibilität $\chi_V \approx -0.3$ bei 50 mK und die Anomalie der spezifischen Wärmekapazität (Abbildung 7b) stellen weitere Charakteristika von Volumensupraleitern dar. Die ungewöhnliche Form der spezifischen Wärmekapazität verglichen mit einem BCS-Supraleiter (vgl. z.B. Lit. [18]) könnte jedoch ein Erkennungsmerkmal für die quasi-eindimensionalen $[CoC_4]^\delta$ -Ketten in **2** sein.^[19] Deshalb könnten die quasi-eindimensionale Struktur und das ungewöhnliche Verhalten der spezifischen Wärmekapazität das Carbid **2** als eines von wenigen Modellsystemen (neben z.B. polymerem Schwefelnitrid (SN)^[20]) zur Untersuchung der chemischen und physikalischen Voraussetzungen für das seltene Phänomen der quasi-eindimensionalen Supraleitung qualifizieren.

In diesem Sinne haben sich die isotypen Sc_3TC_4 -Carbide **1–3** als äußerst geeignete Referenzsysteme erwiesen, da hochwertige Einkristalle synthetisiert werden können, die sich auch für experimentelle Ladungsdichtestudien eignen. Die Untersuchung der Ladungsdichtevertteilung in der Valenzschale der Übergangsmetallatome in **1–3** ermöglichte es, Unterschiede in deren elektronischer Struktur herauszuarbeiten, was den Schlüssel zum Verständnis der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften dieser ansonsten elektronisch und strukturell sehr ähnlichen Systeme darstellt.

Eingegangen am 3. September 2009
Online veröffentlicht am 29. Januar 2010

Stichwörter: Bandstrukturen · Elektronendichte · Festkörperstrukturen · Supraleitung · Übergangsmetallcarbide

- [1] W. Jeitschko, M. H. Gerss, R.-D. Hoffmann, S. Lee, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 397.
- [2] a) A. O. Pecharskaya, E. P. Marusin, O. I. Bodak, M. D. Mazus, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1990**, *35*, 25; b) G.-Y. 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**, Kap. 69.
- [3] E. Dashjav, G. Kreiner, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Kniep, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 636.
- [4] a) B. Rohrmoser, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, C. Vogt, R. Pöttgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9356; b) C. Vogt, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, G. Eickerling, M. Presnitz, V. Eyert, W. Scherer, R. Pöttgen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6436.
- [5] a) J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* **1984**, *15*, 173; b) M.-H. Whangbo in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 27; c) R. Hoffmann, J. Li, R. A. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6600.
- [6] a) R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 427; b) R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 358.
- [7] a) K. Suzuki, T. Murayama, M. Eguchi, *J. Alloys Compd.* **2001**, *317–318*, 306; b) D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 132414.
- [8] a) S. Shimomura, C. Hayashi, G. Asaka, N. Wakabayashi, M. Mizumaki, H. Onodera, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 076404; b) J.

- Laverock, T. D. Hynes, C. Ulfeld, S. B. Dugdale, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125111; c) W. H. Lee, H. K. Zheng, *Solid State Commun.* **1997**, *101*, 323; d) W. H. Lee, H. K. Zheng, Y. Y. Chen, Y. D. Yao, J. C. Ho, *Solid State Commun.* **1997**, *102*, 433; e) A. D. Hillier, J. Quintanilla, R. Cywinski, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 117007; f) A. Subedi, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 092506.
- [9] a) M. H. Gerss, W. Jeitschko, L. Boonk, J. Nientiedt, J. Grobe, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 19; b) T. Gulden, W. Henn, O. Jepsen, R. K. Kremer, W. Schnelle, A. Simon, C. Felser, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 9021; c) A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1788.
- [10] a) Sc_3NiC_4 (**3**) wurde laut Literaturangaben synthetisiert; vgl. R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 134, Lit. [4a] (enthält auch die Strukturdaten von **1** und **2** bei 293(2) K) und die Hintergrundinformationen. Strukturdaten für **3**: $M_r = 241.61$, $T = 293(2)$ K, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); schwarzes Fragment, orthorhombisch, Raumgruppe $Imm\bar{m}$, $a = 3.4114(8)$, $b = 4.3911(8)$, $c = 11.923(3)$ Å, $V = 178.60(7)$ Å 3 ; $Z = 2$, $F(000) = 230$, $D_{\text{ber.}} = 4.49$ g cm $^{-3}$, $\mu = 10.4$ mm $^{-1}$. Der Datensatz wurde mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD4), ausgestattet mit einem Szintillationszähler mit Pulshöhendiskriminator aufgenommen. Absorptionseffekte wurden numerisch korrigiert ($T_{\min} = 0.423$, $T_{\max} = 0.629$); $R_{\text{int}}(F^2) = 0.0724$ für insgesamt 8364 bzw. 1018 unabhängige Reflexe. Der Datensatz war zu 100% vollständig im Bereich $2 < 2\theta < 140$ ($\sin\theta_{\max}/\lambda = 1.322$ Å $^{-1}$). Die Deformationsdichte wurde durch ein Multipolmodell (Lit. [11a,b]) in Form von Produkten aus dichtenormierten Kugelflächenfunktionen und radialen Slater-Wellenfunktionen (Lit. [11c]) mit optimierten Exponenten (Lit. [11d]) beschrieben. Die Verfeinerung der 42 Parameter gegen 554 beobachtete Reflexe [$F_o > 3\sigma(F)$, $\sin\theta_{\max}/\lambda = 1.1$ Å $^{-1}$] konvergierte zu $R_1 = 0.0187$, $wR_2 = 0.0212$ und einer strukturlosen Restelektronendichte mit minimalen/maximalen Werten von 0.38/–0.44 e Å $^{-3}$. Für weitere Informationen siehe die Hintergrundinformationen. b) Strukturdaten für LT-**2** bei 9(2) K: $M_r = 241.85$, Mo $K\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å); monoklin, Raumgruppe $C2/m$ (Int. Tables No. 12), $a = 5.5375(6)$, $b = 12.030(2)$, $c = 5.5368(5)$ Å, $\beta = 104.77(1)$ °, $V = 356.64(8)$ Å 3 , $Z = 4$, 3028 Reflexe aufgenommen, davon 574 unabhängig [$R_{\text{int}} = 0.034$], $\mu = 9.798$ mm $^{-1}$, 42 Parameter, Anpassungsgüte (GOF) 1.30, $R1(I > 2\sigma) = 0.049$, $wR2(\text{alle Daten}) = 0.129$. Für weitere Informationen siehe Hintergrundinformationen. CCDC-746186 (**3**, 293 K) und -752257 (**2**, 9 K) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] a) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909; b) XD2006 (version 5.42) – a computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental or theoretical structure factors; A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, **2006**; c) Z. Su, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1998**, *54*, 646; d) E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686.
- [12] Zur Analyse der Topologie der theoretischen Ladungsdichte-verteilung wurden die Programme WIEN2k und ASW verwendet. Zur Berechnung der Ladungsdichten wurde das gradientenkorrigierte Dichtefunktional von Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) verwendet. Für die WIEN2k-Rechnungen wurde eine erweiterte Ebene-Wellen-Basis mit zusätzlichen lokalen Orbitalen (APW+lo) verwendet; a) K. Schwarz, P. Blaha, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Universität Wien, **2003**; b) V. Eyert, *The Augmented Spherical Wave Method—A Comprehensive Treatment, Lecture Notes in Physics 719*, Springer, Heidelberg, **2007**; c) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; d) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [13] Die spinpolarisierte DFT-Rechnung sagt einen ferromagnetischen Grundzustand für **1** vorher, der um 2.9 kJ mol $^{-1}$ stabiler ist als bei einer spingemittelten Rechnung. Zieht man die hohe Zustandsdichte an der Fermi-Kante in Betracht, könnte das ein Hinweis auf eine schwache band-ferromagnetische Instabilität nach dem Stoner-Mechanismus sein (wie in Lit. [7b] für YCoC vorgeschlagen). Diese theoretische Vorhersage konnte noch nicht durch unsere magnetischen Messungen (1.7–400 K) gestützt werden und erfordert daher weitere Tieftemperatur-Untersuchungen.
- [14] Der Sommerfeld-Koeffizient γ wurde anhand von Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme bestimmt. Zwischen 7 und 14 K weisen **1**–**3** metallisches Verhalten mit $C/T = \gamma + \beta T^2$ auf.
- [15] In unseren DFT-Rechnungen (mit den Programmen WIEN2k und ASW; vgl. die Hintergrundinformationen und Lit. [12]) fanden wir übereinstimmend signifikant kleinere γ -Werte für **1**, verglichen mit dem experimentell aus der spezifischen Wärmekapazität gemäß Lit. [14] ermittelten Wert.
- [16] a) C. Vogt, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1003. b) Der Anstieg der $\rho(T)$ -Werte während des Heizvorgangs oberhalb der strukturellen Phasenumwandlung wird hauptsächlich durch mechanische Spannungen in der Probe verursacht, die durch den translationsgleichen Phasenübergang (Index $t2$), der Verzwilligung durch Pseudo-Meroedrie aufgrund des Wechsels vom orthorhombischen ins monokline Kristallystem erlaubt, induziert werden. Dies zeigt sich auch eindeutig in unserer Diffraktionsstudie in Form einer zusätzlichen Aufspaltung der Bragg-Reflexe.
- [17] D. Saint-James, P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* **1963**, *7*, 306.
- [18] B. Mühlischlegel, *Z. Phys.* **1959**, *155*, 313.
- [19] Allerdings tragen nur (0.7 ± 0.05) mJ K $^{-2}$ mol $^{-1}$ der gesamten elektronischen spezifischen Wärmekapazität von $\gamma = 5.7$ mJ K $^{-2}$ mol $^{-1}$ zur Supraleitung in **2** bei. Daher kann die Volumensupraleitung lediglich mit einem kleinen Anteil der Fermi-Fläche in Verbindung stehen.
- [20] L. F. Lou, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 979.