

Supraleitung bis zu 35 K in den Eisen-Platinarseniden $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ mit schichtartigem Aufbau**

Catrin Löhnert, Tobias Stürzer, Marcus Tegel, Rainer Frankovsky, Gina Friederichs und
Dirk Johrendt*

Die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in Eisenarseniden 2008^[1] war eine der größten Fortschritte auf diesem Gebiet seit der Entdeckung der Cuprat-Supraleiter 1986. In Eisenarseniden entsteht Supraleitung bis zu 55 K^[2] in Schichten aus kantenverknüpften $\text{FeAs}_{4/4}$ -Tetraedern. Obwohl inzwischen eine Reihe von Verbindungen bekannt sind, ist die Anzahl supraleitender Eisenarsenide im Vergleich zu den Cupraten noch immer gering. Ihre Strukturen leiten sich hauptsächlich von den bekannten anti-PbFCl₃^[1,3,4] und ThCr₂Si₂-Typen ab.^[5,6] Es ist daher eine wichtige Aufgabe der Festkörperchemie, eisenbasierte Supraleiter um Verbindungen mit neuen Strukturtypen zu erweitern. Bekannt sind bereits komplexere Verbindungen wie Sr₂VO₃FeAs mit Perowskit-artigen Oxid-Blöcken zwischen den FeAs-Schichten. Sie leiten sich von bekannten Kupfersulfiden ab und zeigen Supraleitung bis zu 37 K.^[7] Jedoch ergeben sich durch die Kombination der metallischen Eisenarsenid-Schichten mit Übergangsmetalloxiden verschiedene Probleme.^[8,9]

Ein anderer Ansatz ist die Kombination von FeAs-Schichten mit anderen intermetallischen Baueinheiten. Dabei sollte ein zweites Übergangsmetall auch andere Koordinationsmuster als die tetraedrische Umgebung tolerieren. Platin erschien vielversprechend, da es Arsenide mit oktaedrischer, tetraedrischer, trigonaler und quadratischer Koordination in Verbindungen wie PtAs₂,^[10] SrPt₂As₂,^[11] SrPtAs^[12] und Cs₂PtAs₂^[13] bildet. Kürzlich berichteten Nohara et al.^[14] von Supraleitung im System Ca-Fe-Pt-As, publizierten jedoch keine konkrete Struktur oder Zusammensetzung. Mit diesen Ansatzpunkten begannen wir explorative Synthesen in dem System Ca-Fe-Pt-As und fanden die neuen Eisen-Platinarsenide $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8$, $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$ und $(\text{CaFeAs})_{10}\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$. Sie kristallisieren in bisher unbekannten Strukturtypen mit alternierenden Eisenarsenid- und Platinarsenid-Schichten. Wir detektierten Supraleitung bis zu 35 K, welche vermutlich entweder durch Pt-Dotierung der FeAs-Schichten in $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$ oder durch indirekte Elektronen-Dotierung in $(\text{CaFeAs})_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8$ aufgrund von zusätzlichem Pt²⁺ in den PtAs-Schichten entsteht, allerdings sind die Phasenbeziehungen noch nicht vollständig geklärt. Hier berichten wir über die Synthese, Kristallstrukturen, erste

Messungen der Eigenschaften sowie Dichtefunktionalrechnungen (DFT) dieser neuen Supraleiter.

Die polykristallinen Proben waren meist inhomogen und enthielten neben plättchenförmigen auch nadelförmige, metallisch glänzende Kristalle. Die Röntgenpulverdiagramme konnten zunächst nicht indiziert werden, und die plättchenförmigen Kristalle blätterten sehr leicht auf. Die Beugungsbilder der Kristalle zeigten quadratische Muster und eine stark gestörte Periodizität in der dritten Dimension, was auf Stapelfehlordnungen hinwies. Einige Kristalle waren von gerade ausreichender Qualität für Röntgenstrukturanalysen. Diese ergaben drei verschiedene, eng verwandte Kristallstrukturen, deren Zusammensetzungen und Gitterparameter in Tabelle 1 aufgelistet sind. Die recht hohen *R*-Werte sind dabei der geringen Kristallqualität und der noch nicht vollständig gelösten Verzwilligung und/oder Verwachsungen geschuldet.

Tabelle 1: Kristalldaten der Platin-Eisenarsenide.

Formel	$(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$	$(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$	
Kürzel	1038	α-1048	β-1048
RG	$P\bar{1}$	$P4/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.776(1)	8.716(1)	8.7382(4)
<i>b</i> [Å]	8.781(1)	<i>a</i>	8.7387(4)
<i>c</i> [Å]	10.689(2)	10.462(2)	11.225(1)
α [°]	75.67(1)	90	81.049(3)
β [°]	85.32(1)	90	71.915(3)
γ [°]	89.97(1)	90	89.980(3)
$R_{F_0 > 3\sigma F_0}$	0.064	0.099	0.069

$(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$, nachfolgend als 1038-Verbindung bezeichnet, kristallisiert triklin und besteht aus FeAs-Schichten, die durch Calciumionen und leicht gewellten Pt₃As₈-Schichten getrennt sind. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Platinatome befinden sich entweder im Zentrum von oder leicht ausgelenkt über As₄-Quadranten. Arsen bildet As₂⁴⁻-Hanteln mit typischen As-As-Bindungslängen von ca. 2.48 Å. Die Kombination von As₂-Hanteln mit quadratisch koordinierten Pt-Atomen ist von der Pyrit-artigen Verbindung BaPt₄As₆ bekannt, welche allerdings auch oktaedrisch koordiniertes Platin enthält.^[15] Unter der Annahme von zweiwertigem Pt²⁺ (5d⁸) ergibt sich Ladungsneutralität in $(\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-})_{10}\text{Pt}^{2+}_3[(\text{As}_2)^4]_4$. Damit ist die elektronische Situation der (FeAs)²⁻-Schichten identisch zu der in den bekannten Verbindungen BaFe₂As₂ und LaFeAsO. Anschließende Verfeinerungen der Kristallstruktur ergaben zusätzlich

[*] C. Löhnert, T. Stürzer, Dr. M. Tegel, R. Frankovsky, G. Friederichs, Prof. Dr. D. Johrendt
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
E-Mail: johrendt@lmu.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) innerhalb des Schwerpunktprogrammes SPP1458, Projekt JO257/6-1 finanziell unterstützt.

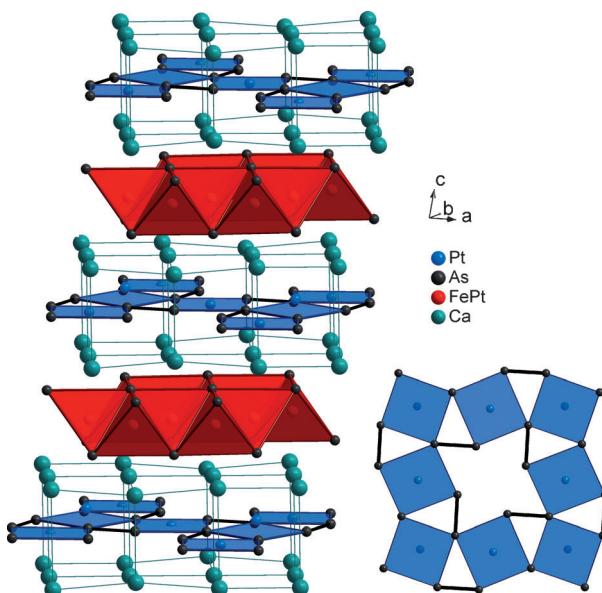


Abbildung 1. Kristallstruktur von triklinem $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$ (1038-Verbindung). Details der Pt_3As_8 -Schicht (rechts).

eine Pt-Substitution auf der Fe-Lage gemäß $(\text{CaFe}_{0.95(1)}\text{Pt}_{0.05(1)}\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$.

Ein zweiter Typ von plättchenförmigen Kristallen der polykristallinen Probe zeigte tetragonale Symmetrie, die Struktur konnte in der Raumgruppe $P4/n$ gelöst werden. Diese enthält analoge Baueinheiten wie die oben beschriebene trikline Form. Auf der Fe-Lage wurde jedoch keine Pt-Dotierung festgestellt, obwohl die Summenformel $(\text{CaFeAs})_{10}\text{Pt}_{3.58(2)}\text{As}_8$ (α -1048) mehr Platin aufweist als die der triklinen Phase $(\text{CaFe}_{0.95(1)}\text{Pt}_{0.05(1)})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$. Schließlich konnte auch die Struktur der nadelförmigen Kristalle gelöst und in der Raumgruppe $P\bar{1}$ verfeinert werden. Die resultierende Zusammensetzung $(\text{CaFe}_{0.87(1)}\text{Pt}_{0.13(1)}\text{As})_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8$ (β -1048) ist die bisher Pt-reichste Phase. Alle Pt-Lagen der Pt_4As_8 -Schicht sind vollständig besetzt, und zusätzlich sind 13 % der Eisenatome in den FeAs-Schichten durch Pt substituiert.

Abbildung 2 zeigt die Kristallstrukturen beider 1048-Verbindungen. Zusätzliche Pt-Atome besetzen hier die freie

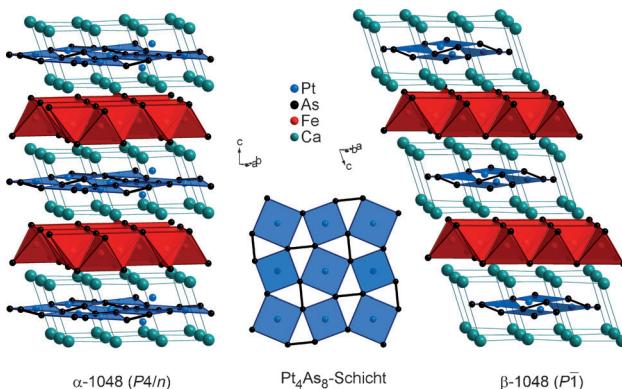


Abbildung 2. Kristallstrukturen von $(\text{CaFeAs})_{10}\text{Pt}_{3.58}\text{As}_8$ (links, α -1048) und $(\text{CaFe}_{0.87(1)}\text{Pt}_{0.13(1)})_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8$ (rechts, β -1048). Die $\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ -Schicht beider Strukturen ist in der Mitte dargestellt.

Position in der Pt_3As_8 -Schicht der 1038-Struktur (vgl. Abbildung 1). Auch die Stapelfolge der Pt_4As_8 - und FeAs-Schichten unterscheidet sich von der 1038-Verbindung. Dies wird ersichtlich, wenn man die Anordnung der Ca-Atome in den 1038- und 1048-Strukturen vergleicht. Während die Ca-Schichten in der 1038-Verbindung ober- und unterhalb der Pt_3As_8 -Schichten spiegelsymmetrisch sind (siehe Abbildung 1), werden sie in der 1048-Verbindung um eine halbe Diagonale einer CaFeAs -Unterzelle verschoben. Andererseits sind die FeAs-Schichten in der 1048-Verbindung im Gegensatz zur 1038-Verbindung kongruent gestapelt. Somit sind α - und β -1048 Polymorphe mit identischer Stapelung der Ca- und FeAs-Schichten. Während jedoch die Pt_4As_8 -Schichten in α -1048 kongruent sind, sind sie in β -1048 um eine Periode der CaFeAs -Schicht (3.89 Å) entlang [120] verschoben (Abbildung 2). Da diese Verschiebung um [0,2,0,4,0] nicht mit den Positionen der vierzähligen Achse bei (0,0,z) und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$ kompatibel ist, resultiert eine trikline Struktur.

Die Kristallstrukturen stehen im Einklang mit den Röntgenpulverdaten, welche mit beiden Phasen im Verhältnis von etwa 60:40 Gew.-% angepasst wurden (Abbildung 3).

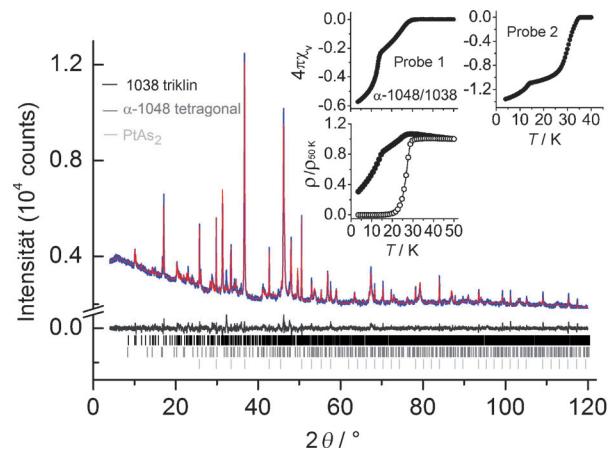


Abbildung 3. Röntgen-Pulverdiffraktogramm und Rietveld-Angleich unter Verwendung der triklinen 1038- und der tetragonalen α -1048-Strukturen. Einschub: AC-Suszeptibilität und DC-Widerstandsmessung. Letztere zeigt Daten einer kalt gepressten Tablette (gefüllte Kreise) und nach dem Tempern bei 1000°C (leere Kreise).

AC-Suszeptibilitätsmessungen verschiedener Proben zeigten jeweils zwei supraleitende Phasenübergänge. Eine niedrigere Sprungtemperatur (T_c) um 15 K wurde in beiden Proben gefunden, während das höhere T_c in Probe 1 bei 31 K und in Probe 2 bei 35 K liegt (Einschub in Abbildung 3). Der Shielding-Anteil von etwa 60 % bei 4 K in Probe 1 kann in zwei etwa gleichgroße Anteile beider Phasen unterteilt werden und stimmt so mit den Rietveld-Daten überein, erlaubt aber noch keine Zuordnung der einzelnen Phasen zu den supraleitenden Übergängen. Die Leitfähigkeitsmessung einer kalt gepressten Tablette von Probe 1 zeigt die gleichen zwei Übergänge, wobei aufgrund von Korngrenzeffekten kein Nullwiderstand erreicht wird. Nachdem die Tablette bei 1000°C für 5 h getempert wurde, beobachten wir einen scharfen Übergang bei ca. 30 K (leere Kreise in Abbildung 3),

während die magnetische Suszeptibilität dieser getemperten Probe weiterhin zwei Sprungtemperaturen aufweist (nicht gezeigt). Erwartungsgemäß führt der Anteil des 30-K-Supraleiters zum vollständigen Verschwinden des Widerstandes.

Beide Verbindungen weisen für FeAs-Supraleiter typische Eigenschaften in der elektronischen Struktur auf, die für eine sinnvolle Zuordnung der 1038- und 1048-Verbindungen zu den beobachteten Übergängen hilfreich sind. Die 1038-Phase stellt formal eine Mutterverbindung mit $(\text{FeAs})^-$ -Schichten dar, vergleichbar mit denen in den nicht supraleitenden Verbindungen BaFe_2As_2 und LaOFeAs .

In $\text{SrFe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2$ ^[16] wird Supraleitung durch Pt-Dotierung auf der Fe-Lage induziert. Wir gehen davon aus, dass auch $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$ aufgrund der Pt-Dotierung in den FeAs-Schichten supraleitend ist. Andererseits führt in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ und $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[17] indirekte Elektronen-Dotierung der reinen FeAs-Schichten ebenfalls zu Supraleitung. Die tetragonale α -1048-Verbindung kann aufgrund von ca. 0.6 zusätzlichen Pt^{2+} -Atomen in der $\text{Pt}_{3.58}\text{As}_8$ -Schicht als indirekt elektronendotiert erachtet werden, wodurch die Ladung der Eisenatome formal reduziert wird. Generell wurde der Trend beobachtet, dass indirekte Elektronendotierung reiner FeAs-Schichten zu höheren Sprungtemperaturen führt als die Substitution von Fe durch andere Metalle (direkte Dotierung). Als Beispiele seien hier $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (38 K)^[6, 18] und $\text{BaFe}_{1.86}\text{Co}_{0.14}\text{As}_2$ (22 K)^[19] genannt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die zusätzliche Unordnung in den substituierten Metallschichten sein.

Aufgrund dieser Überlegungen nehmen wir an, dass die indirekt elektronendotierte Verbindung α -1048 die höhere kritische Temperatur als die Pt-dotierte 1038-Verbindung aufweist. In Übereinstimmung dazu konnten wir auch Proben der 1038-Phase mit geringerer Pt-Konzentration (kein Pt auf der Fe-Lage) synthetisieren, die keine Supraleitung zeigten.

Diese vorläufige Zuordnung ist auch mit den Eigenschaften der β -1048-Verbindung vereinbar. Aufgrund der nadelartigen Form der Kristalle konnten wir eine für AC-Suszeptibilität und Pulverdiffraktometrie ausreichende Menge selektieren, die jedoch nicht für Leitfähigkeitsmessungen genügte. Trotz geringer PtAs₂-Anteile und einem nicht identifizierten Reflex bei $2\theta = 16^\circ$ wird das Diffraktogramm mit den Kristalldaten der β -1048 Struktur gut angepasst (Abbildung 4).

Die ebenfalls in Abbildung 4 (Einschub) dargestellte AC-Suszeptibilität der Kristalle zeigt einen scharfen supraleitenden Übergang bei 13 K mit nahezu 100 % Volumenanteil bei 4 K im Einklang mit den Rietveld-Verfeinerungen. Aufgrund des geringen Anteils dieser Phase an der gesamten Probe ist sie weder im Pulverdiffraktogramm deutlich sichtbar, noch ist der zugehörige Übergang in der magnetischen Messung (Abbildung 3) zu sehen. Nishikubo et al.^[16] fanden bei $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)$ mit 12.5 % Pt-Dotierung Supraleitung bei 17 K. Unsere β -1048-Kristalle weisen einen ähnlichen Pt-Gehalt auf (13 %), sind aber aufgrund der vollständig besetzten Pt₄As₈-Schichten zusätzlich indirekt e⁻-dotiert. Durch diese Überdotierung erscheint das niedrigere T_c der β -1048-Verbindung plausibel.

Um einige Merkmale der elektronischen Struktur zu überprüfen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. In

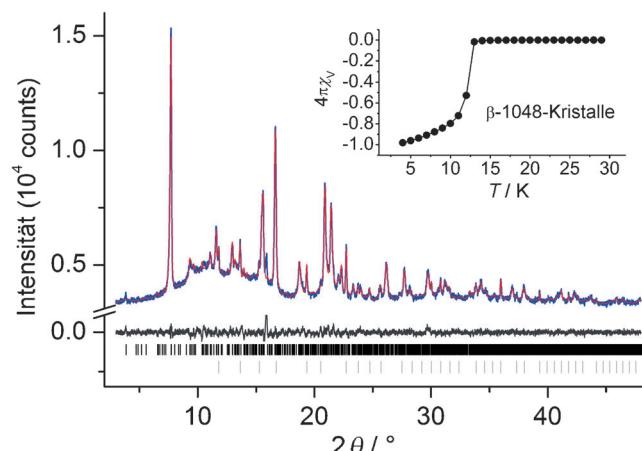


Abbildung 4. Rietveld-verfeinerte Pulverdaten der nadelförmigen β -1048-Kristalle. Einschub: AC-Suszeptibilitätsmessungen.

FeAs-Supraleitern dominieren die Fe-3d-Bänder an der Fermi-Energie (ϵ_F). Dadurch entsteht eine spezielle Topologie der Fermi-Fläche, die als „Nesting“ zwischen sogenannten elektronen- und lochartigen Bändern bezeichnet wird.^[20] Man nimmt an, dass dieses Nesting eine gewisse Rolle im Paarungsmechanismus spielt,^[21] auch wenn die kürzlich entdeckten Eisenselenide Zweifel an diesem Konzept aufkommen lassen.^[22]

Somit stellt sich die Frage, inwiefern das elektronische System der $\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ -Schicht zur Fermi-Fläche beiträgt. Ist das nicht der Fall, ist das Konzept der bekannten FeAs-Materialien anwendbar, andernfalls müsste ein alternatives Szenario in Betracht gezogen werden. Aus chemischer Sicht ist anzunehmen, dass die $\text{Pt}-5\text{d}_{x^2-y^2}$ -Orbitale durch das quadratische Ligandenfeld über das Fermi-Niveau gehoben werden. Wenn zudem das Fermi-Niveau in den FeAs-Bändern gerade innerhalb dieser Lücke ist, wäre die Fermi-Fläche nur von den FeAs-Bändern gebildet. Nach dem Zintl-Konzept ist die 1038-Verbindung ladungsneutral gemäß $(\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-})_{10}\text{Pt}^{2+}_3[(\text{As}_2)^{4-}]_4$, während in der 1048-Struktur zwei zusätzliche Elektronen eines weiteren Pt^{2+} -Atoms auftreten, was als $(\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-})_{10}\text{Pt}^{2+}_4[(\text{As}_2)^{4-}]_4 \cdot 2e^-$ formuliert werden kann. Allerdings ist nicht klar, wie diese Elektronen zuzuordnen sind. Abbildung 5 zeigt die partielle Zustandsdichte (PDOS) der Pt-5d- und Fe-3d-Orbitale sowie die Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) der Pt-As-Bindungen in den $\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ -Schichten. Letztere gibt Informationen über den bindenden/antibindenden Charakter der betreffenden elektronischen Zustände.

Die Fe-3d-PDOS (Abbildung 5 a + c) beider Verbindungen ähneln stark denen anderer FeAs-Supraleiter. Die hohen Anteile der Fe-3d-Zustände an den Fermi-Kanten weisen darauf hin, dass hauptsächlich Fe-Zustände zu den Fermi-Flächen beitragen. Der Beitrag von Platin an ϵ_F ist dagegen klein. Die Pt-5d-PDOS von α -1048 weist beinahe eine Lücke auf, sodass die Fermi-Fläche dieser Verbindung wie bei den bekannten FeAs-Supraleitern im Wesentlichen nur aus elektronischen Zuständen der FeAs-Schicht besteht. Dies steht auch mit den Pt-As-Bindungsverhältnissen im Einklang. Die COHP (Abbildung 5 b) zeigt, dass der Hauptteil der binden-

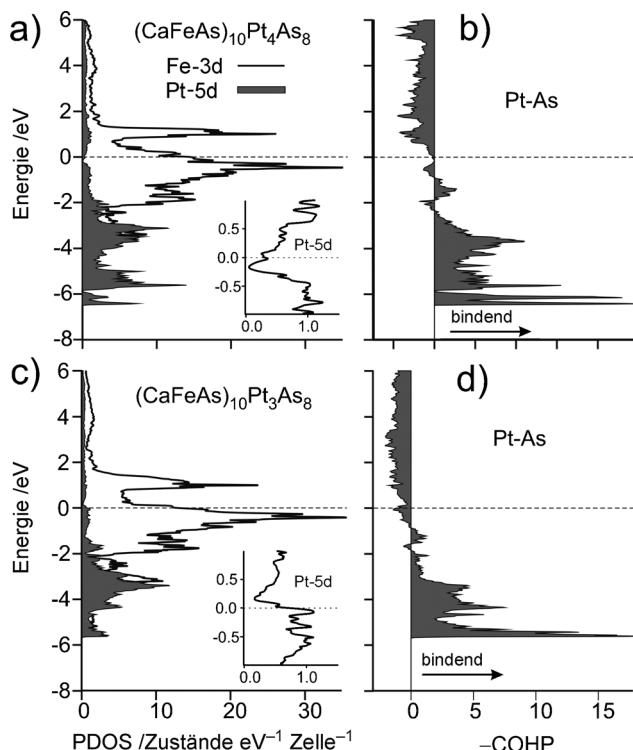


Abbildung 5. Partielle Zustandsdichte (PDOS) und Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) der Pt-As-Bindungen in a,b) tetragonalem α -1048 und c,d) triklinem 1038. Einschübe: Details der Pt-5d-PDOS an ϵ_F .

den Pt-As-Zustände deutlich unterhalb und die antibindenden größtenteils oberhalb der Fermi-Energie liegen. Durch die Pt-As-Bindungen werden die Pt-Zustände in α -1048 von der Fermi-Fläche entfernt. Diese Situation ist in den 1038-Verbindungen (Abbildung 5 c und d) bemerkenswert ähnlich. Der Pt Beitrag an ϵ_F ist ebenfalls gering, wobei diese Zustände leicht antibindenden Charakter bezüglich der Pt-As-Bindungen aufweisen (Abbildung 5 d). Details der Pt-5d-PDOS sind in den Einschüben von Abbildung 5 gezeigt. Demnach befindet sich die Fermi-Kante der α -1048-Verbindung, die ein Pt^{2+} mehr enthält, gerade oberhalb und in der 1038-Verbindung gerade unterhalb der Lücke im Pt-Band. Somit führt das Auffüllen der Bänder innerhalb der Pt-Zustände über diese Lücke in den Pt-Bändern hinweg hauptsächlich zur Auffüllung der Fe-Bänder, welche die meisten Energieniveaus in diesem Bereich beitragen. Damit ist die FeAs-Schicht der α -1048-Verbindung mit zwei zusätzlichen Elektronen aus der Pt_4As_8 -Schicht indirekt elektronendotiert. Unter der Annahme von Pt^{2+} ergibt sich die übertragene Ladung zu $0.2 e^-/\text{FeAs}$. Dies entspricht typischen Werten, bei denen andere elektronendotierte FeAs-Supraleiter wie $\text{LaO}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ^[1] oder $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[17] ihre höchsten Sprungtemperaturen erreichen.

Zusammenfassend haben wir drei neue supraleitende Eisen-Platinarsenide mit der allgemeinen Formel $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x)_{10}\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ beschrieben. Die Kristallstrukturen sind neuartige Stapelvarianten aus FeAs- und leicht gewellten $\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ -Schichten mit quadratisch koordiniertem Platin, die

durch Ca-Schichten separiert sind. Die Arsenatome in den $\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ -Schichten bilden As_2^{4-} -Hanteln, wodurch die Ladungsneutralität nach dem Zintl-Konzept gemäß $(\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-})_{10}\text{Pt}^{2+}_3[(\text{As}_2)^{4-}]_4$ gewährleistet ist. Supraleitung wurde zwischen 13 und 35 K gemessen. Wir gehen davon aus, dass die höchsten Übergangstemperaturen oberhalb von 30 K in der α -1048 Phase mit reinen FeAs-Schichten auftritt, die entsprechend $(\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-})_{10}\text{Pt}^{2+}_4[(\text{As}_2)^{4-}]_4 \cdot 2 e^-$ indirekt elektronendotiert sind. Wir vermuten außerdem, dass die niedrigeren Sprungtemperaturen in den 1038- und β -1048-Phasen auftreten, da beide auf der Fe-Lage Pt-dotiert sind, und eine solche direkte Elektronendotierung in Eisenarseniden bisher in keinem Fall zu Übergangstemperaturen oberhalb von 25 K geführt hat.

Die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen deuten darauf hin, dass der Beitrag der Pt-Atome zur Fermi-Fläche gering ist und sich die Fermi-Kante leicht unter- oder oberhalb einer Quasi-Bandlücke in den Pt-Zuständen der 1038- und α -1048-Verbindungen befindet. Dies bestärkt die Vermutung einer indirekten Elektronendotierung der FeAs-Schicht in α -1048 mit der höchsten Sprungtemperatur. Die Platin-Eisen-Verbindungen repräsentieren die ersten Eisenbasierten Supraleiter mit neuen Kristallstrukturen und können so als neue Plattform für weitere Materialien dienen, die über die bekannten Systeme mit einfachen Strukturen hinausgehen.

Anmerkung: Bei der Einreichung dieses Manuskriptes erschien ein Vorabdruck von Ni et al.^[23] mit ähnlichen Resultaten. Die Autoren bestätigen darin zwei der hier beschriebenen Kristallstrukturen und fanden Supraleitung bis zu 27 K.

Experimentelles

Die Verbindungen wurden durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen der reinen Elemente auf 700–1100°C in Korundfingertiegel, die in Kieselglasampullen eingeschmolzen wurden, synthetisiert. Pulverdiffraktogramme wurden an Huber-G670- oder Stoe StadiP-Diffraktometern mit (Co-K $_{\alpha 1}$ -, Mo-K $_{\alpha 1}$ - oder Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge-111-Monochromatoren). Rietveld-Verfeinerungen wurden mit dem TOPAS-Paket durchgeführt.^[24] Kristalle wurden aus den polykristallinen Proben selektiert, ihre Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem STOE IPDS-I Imaging Plate oder einem Nonius- κ -CCD (Mo-K α -Strahlung) gemessen. Die Strukturlösungen mittels der Charge-Flipping-Methode sowie die Strukturverfeinerungen wurden mit dem Jana2006-Programmpaket^[25] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-423398 ($\text{Ca}_5\text{Fe}_{4.75}\text{Pt}_{1.75}\text{As}_9$; 1038), 423399 ($\text{Ca}_5\text{Fe}_5\text{Pt}_{1.82}\text{As}_9$; α -1048) und 423400 $\text{Ca}_5\text{Fe}_{4.35}\text{Pt}_{2.65}\text{As}_9$; β -1048) angefordert werden.

AC-Suszeptibilitätsmessungen wurden bei 1333 Hz und 2 G gemessen. Für DFT-Rechnungen wurde das Programmpaket LMTO47c^[26] verwendet.

Eingegangen am 13. Juni 2011
Online veröffentlicht am 24. August 2011

Stichwörter: Eisenarsenide · Elektronische Struktur · Kristallstrukturen · Platin · Supraleitung

-
- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3296.
- [2] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **2008**, *25*, 2215.
- [3] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **2008**, 5918.
- [4] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, M. K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 14262.
- [5] M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 020503.
- [6] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 107006.
- [7] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 220512.
- [8] M. Tegel, F. Hummel, Y. Su, T. Chatterji, M. Brunelli, D. Johrendt, *Europhys. Lett.* **2010**, *89*, 37006.
- [9] M. Tegel, T. Schmid, T. Stürzer, M. Egawa, Y. Su, A. Senyshyn, D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 140507.
- [10] L. Thomassen, *Z. Phys. Chem.* **1929**, *2*, 349.
- [11] A. Imre, A. Hellmann, G. Wenski, J. Grap, D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2037.
- [12] G. Wenski, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 110.
- [13] A. Czybulka, M. Noack, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *609*, 122.
- [14] M. Nohara, S. Kakiya, K. Kudo, *International workshop on novel superconductors and super materials*, Tokyo, Japan, March 6–8, **2011**.
- [15] G. Wenski, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 507.
- [16] Y. Nishikubo, S. Kakiya, M. Danura, K. Kudo, M. Nohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2010**, *79*.
- [17] S. R. Saha, N. P. Butch, T. Drye, J. Magill, S. Zieman, K. Kirshenbaum, P. Y. Zavalij, J. W. Lynn, J. Paglione, *arxiv:1105.4798* (unpublished).
- [18] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8067; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7949.
- [19] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 117004.
- [20] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 057003.
- [21] I. I. Mazin, *Nature* **2010**, *464*, 183.
- [22] I. Mazin, *Physics* **2011**, *4*, 26.
- [23] N. Ni, J. M. Allred, B. C. Chan, R. J. Cava, *arxiv:1106.2111* (unpublished).
- [24] A. Coelho, TOPAS-Academic, Version 4.1, Coelho Software, Brisbane, **2007**.
- [25] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006 Structure Determination Software Programs*, Institute of Physics, Prag, Tschechische Republik, **2009**.
- [26] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Tight-Binding LMTO*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1994**.