

Koexistenz von 3d-Ferromagnetismus und Supraleitung in $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}^{**}$

Ursula Pachmayr, Fabian Nitsche, Hubertus Luetkens, Sirko Kamusella, Felix Brückner, Rajib Sarkar, Hans-Henning Klauss und Dirk Johrendt*

Abstract: Die supraleitende Verbindung $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ ($x \approx 0.2$, $y \approx 0.08$) wurde durch Hydrothermalsynthese hergestellt und mit Einkristall- und Pulverdiffraktometrie strukturell charakterisiert. Die Struktur besteht aus alternierenden $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$ - und $(\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ -Schichten vom anti-PbO-Typ. Messungen des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität ergeben Supraleitung bei 43 K. Eine Anomalie in der diamagnetischen Abschirmung zeigt zusätzlich ferromagnetische Ordnung bei 10 K in der supraleitenden Phase an. Dieser Ferromagnetismus entsteht durch die Eisenatome der $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$ -Schicht, während die Supraleitung von der $(\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ -Schicht ausgeht. Magnetisierungsisothermen bestätigen die Überlagerung der ferromagnetischen mit der supraleitenden Hysterese. Dabei ist das ferromagnetische Dipolfeld größer als das untere, aber kleiner als das obere kritische Feld des Supraleiters. Die Bildung einer spontanen Vortex-Phase, in der beide Ordnungen koexistieren, wird durch ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren, ^7Li -NMR- und μSR -Experimente bestätigt.

Supraleitung verdrängt den magnetischen Fluss aus dem Inneren eines Festkörpers, während Ferromagnetismus diesen erzeugt – es handelt sich folglich um grundsätzlich antagonistische Phänomene. Oftmals unterdrückt Ferromagnetismus die Supraleitung ganz, weil die starken inneren Magnetfelder die Cooper-Paare aufbrechen. Dennoch schließen sich beide Phänomene nicht unbedingt in allen Fällen gegenseitig aus. Nach ersten Untersuchungen mit verdünnten Legierungen magnetischer Seltenerdmetalle in supraleitendem Lanthan^[1] waren die als Chevrel-Phasen bekannten metallischen Molybdänsulfide SEMo_6S_8 (SE = Seltenelement) die ersten Supraleiter mit geordneten Strukturen magnetischer Atome.^[2, 3] Die Chevrel-Verbindungen

mit stark magnetischen Seltenelementen wie Tb–Er haben kritische Supraleitungstemperaturen (T_c) um 2 K und nehmen zwischen 15 mK und 5 mK magnetisch geordnete Zustände ein.^[4, 5] Ein weiteres Beispiel ist ErRh_4B_4 , bei dem der Ferromagnetismus die Supraleitung bei 1 K zerstört, wohingegen eine Koexistenz mit antiferromagnetischer Ordnung in den Borcarbiden $\text{SENi}_2\text{B}_2\text{C}$ ^[6, 7] und dem Ruthenat $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ^[8] gefunden wurde. Kürzlich wurde über die Koexistenz von Supraleitung und ferromagnetischer Ordnung von Eu^{2+} -Ionen in den Eisenarseniden $\text{EuFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ und $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ berichtet.^[9–11] Solche Materialien, bei denen die Temperatur der ferromagnetischen Ordnung (T_m) unterhalb T_c liegt, werden ferromagnetische Supraleiter genannt. Dabei sind die beiden Phänomene meist räumlich entkoppelt und zeigen keine direkte Wechselwirkung in dem Sinne, dass dieselben Elektronen für beide verantwortlich sind. Letzteres wird in supraleitenden Ferromagneten mit $T_m > T_c$ diskutiert. Hierbei entsteht der supraleitende Zustand in einem ferromagnetischen Metall (meist bei mK-Temperaturen), wodurch exotische Mechanismen wie Spin-Triplett-Paarung diskutiert werden, beispielsweise in UGe_2 oder URhGe .^[12–14]

Wegen der meist extrem tiefen Temperaturen und der chemisch inerten 4f-Schale der Seltenelemente waren diese faszinierenden Phänomene bisher chemisch kaum beeinflussbar. Das wäre eher möglich, wenn die ferromagnetische Ordnung von d-Elementen ausgehen würde, deren magnetischer Zustand viel sensitiver auf die chemische Umgebung reagiert. Materialien, in denen Supraleitung mit 3d-Ferromagnetismus in einer Volumenphase koexistiert, waren allerdings bisher nicht bekannt.^[15, 16] Hier berichten wir über die Synthese, Kristallstruktur und physikalischen Eigenschaften des ferromagnetischen Supraleiters $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$, in dem magnetische Ordnung von Eisenionen in den Hydroxid-Schichten ausgeht, während Supraleitung in den Eisenselenid-Schichten vorliegt.

Zur Herstellung von $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ wurde eine von Lu et al.^[17] beschriebene Hydrothermalsynthese modifiziert. Abbildung 1 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der polykristallinen Probe und eines typischen plättchenförmigen Kristalls.

Für die röntgenographische Einkristallstrukturbestimmung wurde ein kleines Individuum ($50 \times 40 \times 5 \mu\text{m}^3$) ausgewählt. Erste Strukturverfeinerungen mit den von Lu et al. gegebenen Daten von $\text{LiFeO}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ^[17] als Startparameter waren nicht zufriedenstellend. Eine genauere Betrachtung zeigte etwa 75 pm unterhalb der Sauerstoffatome eine Restelektronendichte, die auf zusätzlichen Wasserstoff hinwies. Außerdem war die U_{33} -Komponente des thermischen Aus-

[*] U. Pachmayr, F. Nitsche, Prof. Dr. D. Johrendt
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
E-Mail: johrendt@lmu.de

Dr. H. Luetkens
Paul Scherrer Institut, PSI
5232 Villigen (Schweiz)

S. Kamusella, F. Brückner, Dr. R. Sarkar, Prof. Dr. H.-H. Klauss
Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch SPP1458 und GRK1621. U.P. und F.N. wurden durch das europäische FP7-Projekt SUPER-IRON (No. 283204) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407756> zu finden.

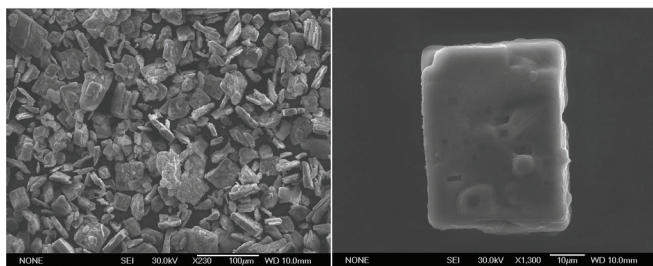


Abbildung 1. Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ -Probe; rechts: plättchenförmiger Einkristall.

lenkungsellipsoids der Fe/Li-Lage zu groß. Dies erforderte eine Splitposition, bei der Li um 40 pm entlang der c -Achse aus dem Zentrum der Sauerstofftetraeder verschoben ist. Versuche, durch Verzwillingung und/oder Symmetrieabbau ein geordnetes Modell zu finden, waren nicht erfolgreich. Weiterhin ergab sich eine leichte Unterbesetzung der Eisenlage in der FeSe-Schicht. Röntgenbeugung kann allerdings zwischen Eisen-Leerstellen und einer möglichen Fe/Li-Mischbesetzung nicht unterscheiden. ^7Li -NMR-Spektren zeigten jedoch zwei Li-Lagen in der Struktur, sodass wir von einer Fe/Li-Mischbesetzung mit ca. 8 % Li ausgehen. Mit diesem Modell konvergierte die Strukturverfeinerung schnell zu sehr guten R -Werten ($R1=0.016$). Die kristallographischen Parameter sind in den Hintergrundinformationen, Tabelle S1 zusammengestellt. Darin und im weiteren Text ist Eisen in der Hydroxid-Schicht als Fe^a , das in der FeSe-Schicht als Fe^b bezeichnet. Unter Verwendung dieser Strukturdaten gelang die Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms, welche die identische Struktur ergibt und belegt, dass die Probe röntgenographisch frei von Verunreinigung ist. Die Kristallstruktur von $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ ist im Einschub von Abbildung 2 dargestellt. Zu erkennen sind jeweils *anti*-PbO-artige Schichten aus Lithium-Eisen-Hydroxid und Eisen-Lithium-Selenid, die entlang der c -Achse alternieren.

Anders als $\text{LiFeO}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ^[17] ist unsere Verbindung kein Oxid, sondern ein Hydroxid, bei dem positiv polarisierte Wasserstoffatome in Richtung der negativ polarisierten Selenatome der FeSe-Schicht weisen. Die Struktur der

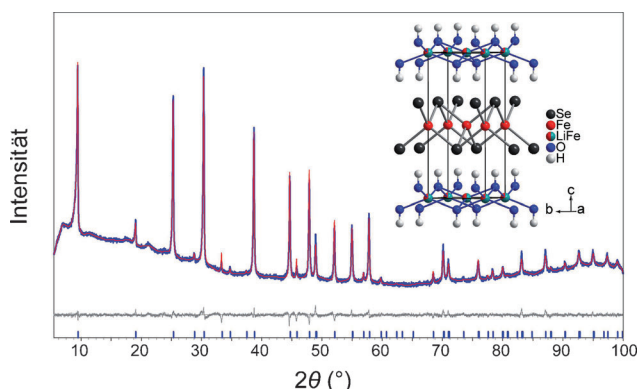


Abbildung 2. Pulverdiffraktogramm (blau) mit Rietveld-Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau). Einschub: Kristallstruktur von $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$.

$(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$ -Schicht ist ganz analog zu der in LiOH , welches ebenfalls im *anti*-PbO-Typ kristallisiert.^[18] Die Se-Fe-Se-Bindungswinkel der FeSe_4 -Tetraeder sind nahezu identisch zu denen in binärem $\beta\text{-FeSe}$,^[19] während die Fe-Se-Bindungslängen (241.4 pm) etwas länger sind als in $\beta\text{-FeSe}$ (239.5 pm). Es treten folglich keine signifikanten Änderungen der Struktur der FeSe-Schicht in $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ auf, dennoch könnte die geringe Streckung der Fe-Se-Bindungen die elektronischen Eigenschaften durchaus beeinflussen. Die Situation in der Hydroxid-Schicht ist komplizierter. Eisen befindet sich in einem abgeflachten Tetraeder aus Sauerstoffatomen mit Fe-O-Abständen von 201.3 pm. Das entspricht der Summe der Ionenradien^[20] wenn Eisen als Fe^{2+} (203 pm), nicht aber wenn es als Fe^{3+} (189 pm) vorliegt. Dies spricht klar für Fe^{2+} in der Hydroxid-Schicht, auch wenn eine tetraedrische Koordination eher ungewöhnlich ist. Lithium im Zentrum der abgeflachten Sauerstoff-Tetraeder würde Li-O-Abstände von 201.3 pm ergeben, die damit deutlich länger wären als in LiOH (196 pm^[21]). Vermutlich sind die Li-Atome deswegen entlang c verschoben, allerdings ist die Li-Position aufgrund der geringen Streukraft nicht sehr genau. Dies gilt umso mehr für das Wasserstoffatom, bei dem der verfeinerte O-H-Abstand nur 72(8) pm beträgt. Angesichts des großen Fehlers und der Tatsache, dass X-H-Bindungslängen aus der Röntgenbeugung meist um mindestens 10 % unterschätzt sind, ist der Wert noch im Bereich des O-H-Abstandes in LiOH , der mittels Neutronenbeugung auf 89 pm bestimmt wurde.^[18]

Die aus der Röntgenbeugung ermittelte Zusammensetzung ist $(\text{Li}_{0.795(5)}\text{Fe}_{0.205(5)})\text{OH}(\text{Fe}_{0.915(4)}\text{Li}_{0.085(4)})\text{Se}$. Die tatsächlichen Fehler der stöchiometrischen Indizes sind jedoch höher und eher im Bereich von $\pm 10\%$. Darin bestätigen EDX-Messungen die Anteile an Eisen, Selen und Sauerstoff. Lithium wurde über ICP bestimmt. Der Wasserstoffgehalt aus der Elementaranalyse beträgt 0.8(3) Gew.-%, was innerhalb des Fehlers zum erwarteten Wert von 0.61 Gew.-% passt.

Abbildung 3 zeigt Messungen des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität von $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$. Der Widerstand bei 300 K ist relativ hoch und kaum temperaturabhängig, bevor er bei 43 K

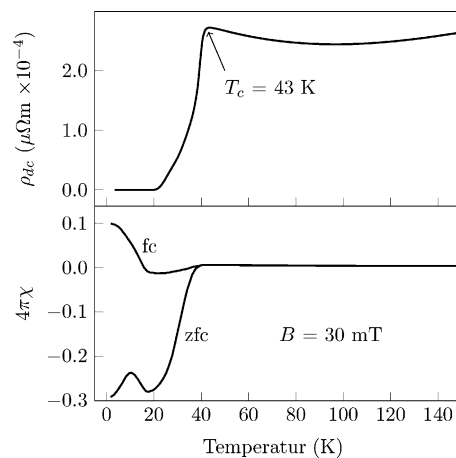


Abbildung 3. Oben: dc-Widerstand der Probe von $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$. Unten: dc-magnetische Suszeptibilität.

abrupt abfällt. Der Nullwiderstand ist unterhalb von 25 K erreicht. Der supraleitende Übergang wird durch die magnetische Suszeptibilität bestätigt, die bei 30 mT unterhalb 40 K stark diamagnetisch wird. Dennoch ist die Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen sehr ungewöhnlich. Nach feldfreiem Abkühlen (zfc, Abbildung 3) ist der Wert aufgrund des Abschirmeffekts stark negativ und nimmt zunächst mit der Temperatur zu, bis ein Maximum bei 10 K erreicht wird. Danach sinkt der Wert wieder bis 18 K und steigt schließlich steil an, da sich die Temperatur T_c annähert. Bei Abkühlen mit eingeschaltetem Feld (fc, Abbildung 3) wird die Suszeptibilität unterhalb 40 K aufgrund des Meissner-Ochsenfeld-Effekts leicht negativ, steigt dann jedoch bei tieferen Temperaturen wieder auf positive Werte an. Bemerkenswerterweise konkurriert der Diamagnetismus des Supraleiters mit einem starken Paramagnetismus, der unterhalb von 18 K auftritt. Letzterer dominiert im fc-Modus, in dem der diamagnetische Beitrag aufgrund des Meissner-Effektes nur schwach ist. Folglich existiert auch bei tiefsten Temperaturen keine reine Meissner-Phase. Umgekehrt ist die diamagnetische Abschirmung im zfc-Modus viel stärker als der paramagnetische Beitrag. Der Widerstand bleibt auch bei tiefen Temperaturen gleich null, was bedeutet, dass das eindringende magnetische Feld nicht stark genug ist, um die Supraleitung zu zerstören.

Die magnetische Suszeptibilität lässt den Schluss zu, dass hier Supraleitung mit ferromagnetischer Ordnung koexistiert, die nahe 10 K, also deutlich unterhalb der kritischen Temperatur von 43 K auftritt. Abbildung 4 zeigt die Magnetisie-

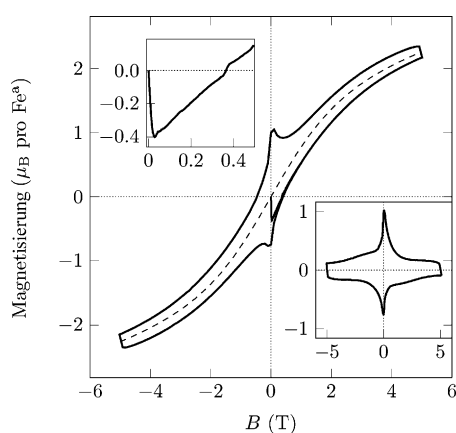


Abbildung 4. Isotherme Magnetisierung bei 1.8 K. Linker Einschub: Neukurve im Bereich kleiner Felder; rechter Einschub: Magnetisierung nach Abzug des angenäherten ferromagnetischen Beitrags (gestrichelte Linie im Hauptplot).

rungsisotherme bei 1.8 K. Die typische ferromagnetische Hysterese ist von der typischen Magnetisierung eines harten Typ-II-Supraleiters überlagert.^[22, 23] Das wird besonders deutlich, wenn der angenäherte ferromagnetische Beitrag (gestrichelte Linie in Abbildung 4) abgezogen wird. Die resultierende Kurve (Einschub in Abbildung 4) ist typisch für einen Supraleiter, der teilweise von magnetischen Flusslinien durchdrungen ist (gemischte oder Shubnikov-Phase). Der Fluss wird teilweise durch „vortex pinning“ fixiert, deswegen

ergibt sich eine Magnetisierung auch ohne externes Feld (bei $B=0$). Das obere kritische Feld des Supraleiters ist bei 5 T noch nicht erreicht. Die Magnetisierung macht dort einen charakteristischen Sprung, da sich das Vorzeichen der Feldänderung ΔB und somit auch die Richtung der Abschirmströme vertauscht.

Anders als bei den Chevrel-Phasen oder ErRh_4B_4 , bei denen der Ferromagnetismus die Supraleitung zerstört, beobachten wir hier den seltenen Fall einer Koexistenz beider Phänomene. Offenbar ist das ferromagnetische Dipolfeld kleiner als das obere kritische Feld des Supraleiters. In Anbetracht der Tatsache, dass die Magnetisierung durch ferromagnetische Ordnung innerhalb der Probe und nicht durch ein externes Feld auftritt, bildet unser Material eine sogenannte spontane Vortex-Phase aus. Dies ist ein neuer Zustand der Materie, in dem beide Ordnungsparameter koexistieren, weil der kombinierte Zustand eine geringere freie Energie hat.^[24] Ein ähnliches Verhalten wurde für $\text{EuFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ vorgeschlagen, in dem eine ferromagnetische Ordnung von Eu^{2+} ($4f^7$) mit Supraleitung koexistiert.^[9,11] In unserem Fall entstammt der Ferromagnetismus von den Eisen-Atomen in der $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$ Schicht (siehe unten). $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}](\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Se}$ ist nach unserem Wissen das erste Beispiel, bei dem Supraleitung mit 3d-Ferromagnetismus in einem Volumenmaterial koexistiert, und zudem bei den bisher höchsten Temperaturen.

Das ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum (Einschub in Abbildung 5) besteht in Übereinstimmung mit Fe^b in den Eisenselenid-

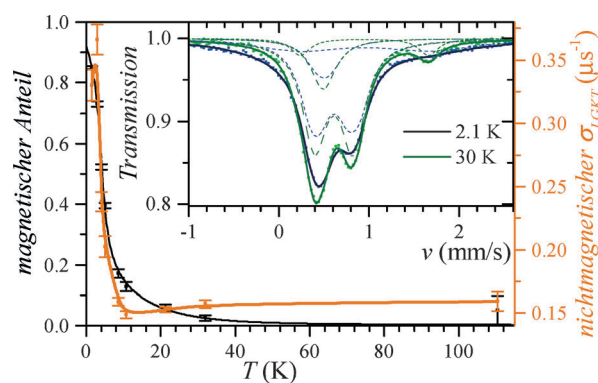


Abbildung 5. Magnetischer Volumenanteil aus Nullfeld- μSR -Messungen. Bei tiefen Temperaturen ist die gesamte Probe ferromagnetisch. Die Zunahme der statischen Relaxationsrate σ_{LGKT} ist auf das ferromagnetische Streufeld im nichtmagnetischen Probenteil zurückzuführen. Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren detektieren zwei Eisenschichten und belegen, dass der Magnetismus vom Eisen in der Zwischenschicht stammt, wohingegen die FeSe-Schicht nur Streufelder spürt.

Schichten und Fe^a in den Hydroxid-Schichten aus zwei Dubletts mit einem Intensitätsverhältnis von 0.9:0.1. Die Isomerieverschiebung von etwa 0.8 mm s^{-1} für Fe^a ist charakteristisch für Fe^{2+} im $S=4/2$ -Zustand. Das Fe^a -Dublett wird unterhalb $T_m \approx 10 \text{ K}$ deutlich breiter, was einem Hyperfeinfeld von 3 T bei 2.1 K entspricht. Ein kleines Streufeld (0.4 T) geht von den geordneten Momenten aus und verbreitert das Dublett der Fe^b -Lage in der FeSe-Schicht. Die Remanenz der internen Felder beweist den Ferromagnetismus. Ein drittes,

kleines Subspektrum erzeugt eine Asymmetrie des Spektrums, was auf Fe^b -Lagen mit Li-Nachbarn auf der Eisenposition in der FeSe-Schicht hinweist.

Die Ergebnisse der Myonenspinrotation (μSR) bestätigen die Homogenität der Probe sowie die ferromagnetische Ordnung unterhalb $T_m \approx 10\text{ K}$ (Abbildung 5). Der Magnetismus entwickelt sich allmählich, bis bei 1.5 K die gesamte Probe ferromagnetisch ist. Ein nichtmagnetischer Anteil erfährt stärkere Dämpfung unterhalb 10 K aufgrund statischer Felder der magnetisch geordneten Schicht. Volumensupraleitung der Probe ist durch ein Pinning-Experiment nachgewiesen, und durch Transversalfeld(TF)-Daten bei 200 G bestätigt. Beim Abkühlen der Probe von 40 K auf 15 K wird eine erhebliche Dämpfung des Präzessionssignals in über 40% der Probe induziert. Dies ist eher auf die Ausbildung von Flussliniengittern als auf Ferromagnetismus zurückzuführen. Sowohl die TF- als auch die Pinning-Experimente zeigen, dass der supraleitende Volumenanteil bei tiefen Temperaturen durch den Ferromagnetismus verringert wird.

Hochaufgelöste ^7Li -NMR-Spektren^[25] zeigen zwei Signale von zwei Li-Lagen, deren T_1 -Relaxationszeiten sich um drei Größenordnungen unterscheiden (Abbildung 6). Ein

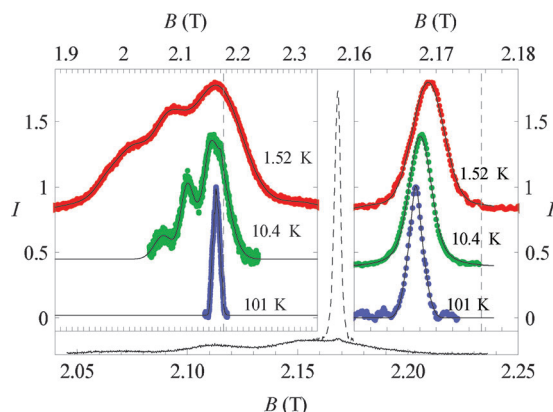


Abbildung 6. ^7Li -NMR-Spektren von $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}]\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_2\text{Se}$. Äußerer Graph: NMR-Spektren bei 10 K mit kurzer Wiederholzeit (durchgezogene Linie) und mit langer Wiederholzeit (gestrichelte Linie). Linker Einschub: Temperaturabhängigkeit des breiten Teils. Rechter Einschub: Temperaturabhängigkeit des schmalen Teils.

Anteil ist breit und relaxiert sehr schnell. Die Verbreiterung nimmt bei tiefen Temperaturen Curie-Weiss-artig zu, wobei das Spektrum in drei breite Peaks aufspaltet. Im Gegensatz dazu ist der andere Anteil eine schmale Linie, die sehr langsam relaxiert. Bei tiefen Temperaturen verschiebt und verbreitert sich das Spektrum. Im Einklang mit den Mößbauer-Ergebnissen gehört das breite Spektrum zum Lithium in der $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$ -Schicht. Die Nähe zum magnetischen Fe^a führt zur Verbreiterung und einer starken Verschiebung. Da die Fe^a -Atome statistisch verteilt sind, erzeugen verschiedene Li-Umgebungen bei tiefen Temperaturen eine komplexe Peak-Struktur. Das schmale Spektrum ist dem Li auf den Fe^b -Lagen in der nichtmagnetischen FeSe-Schicht zuzuordnen. Die geringe Verschiebung und Verbreiterung bei tiefen Temperaturen ist auf Streufelder und einen verschwindenden Pauli-Magnetismus in der supraleitenden Phase zurückzuführen.

DFT-Bandstrukturrechnungen wurden mit einem geordneten Modell von $[(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OH}]\text{Fe}^b\text{Se}$ gemäß $[\text{Li}_4\text{Fe}^a(\text{OH})_5](\text{Fe}^b\text{Se})_5$ durchgeführt. Zunächst wurden die Atomkoordinaten einer $\sqrt{5a} \times \sqrt{5a}$ Überstruktur relaxiert und anschließend verschiedene Modelle für magnetische Ordnung berechnet. Es ergab sich kein magnetischer Grundzustand mit Momenten auf der Fe^b -Lage in der FeSe-Schicht. Gleichwohl verringerte eine ferromagnetische Ordnung der Momente auf der Fe^a -Lage in der Hydroxid-Schicht die Gesamtenergie um 41 kJ mol^{-1} bei einem magnetischen Moment von $3.5\mu_B$ pro Fe^a . Eine antiferromagnetische Ordnung ergab die gleiche Stabilisierung. Offenbar erlaubt unser Modell keine Unterscheidung verschiedener Spinstrukturen, es zeigt jedoch eindeutig, dass die magnetische Ordnung von den Eisenatomen in der Hydroxid-Schicht hervorgerufen wird.

Abbildung 7 zeigt die Beiträge der verschiedenen Eisenatome zur elektronischen Zustandsdichte (DOS). Die Auf-

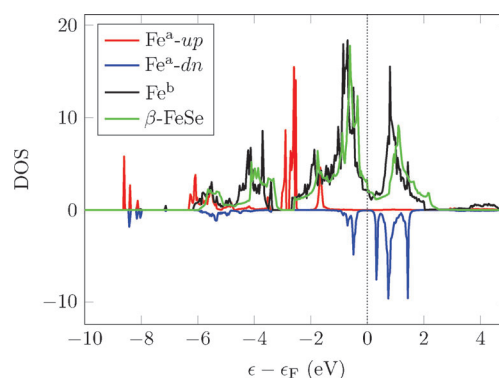


Abbildung 7. Beiträge der Eisen-Atome zur elektronischen Zustandsdichte (DOS). Rot/blau: Magnetische Fe^a -Atome in der Hydroxid-Schicht; schwarz: nichtmagnetische Fe^b -Atome in der FeSe-Schicht; grün: Fe-Atome in binärem $\beta\text{-FeSe}$ zum Vergleich.

spaltung der Fe^a -Zustände durch den magnetischen Austausch ist deutlich erkennbar, wohingegen die Zustände der nichtmagnetischen Fe^b -Lagen im Vergleich zu binärem $\beta\text{-FeSe}$ (grüne Linie in Abbildung 7) beinahe unverändert bleiben. Die Fermi-Energie ist genau in einer Lücke der magnetischen Fe^a -Zustände. Das bedeutet, dass die elektronischen Systeme der einzelnen Schichten sehr wenig wechselwirken, und dass die typische Topologie der Fermi-Flächen, die von anderen eisenbasierten Supraleitern bekannt ist,^[26] durch die Anwesenheit der Hydroxid-Schicht nicht gestört wird. Dennoch wirkt letztere als Elektronenreservoir. Gemäß $[(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}^{2+})\text{OH}]^{0.2+}(\text{FeSe})^{0.2-}$ werden formal 0.2 Elektronen von der Hydroxid- auf die Eiseselenid-Schicht übertragen. Dies wird auch in der geringen Verschiebung der Fe^b -Zustände (schwarze Linie in Abbildung 7) zu niedrigeren Energien relativ zu $\beta\text{-FeSe}$ deutlich. Wir vermuten, dass diese Elektronendotierung der FeSe-Schicht verantwortlich ist für die enorme Zunahme von T_c in unserer Verbindung (43 K) im Vergleich zu $\beta\text{-FeSe}$ (8 K). Über ähnliche Elektronentransfers von etwa $0.2e^-/\text{FeSe}$ in anderen interkalierten Eiseseleniden, darunter $\text{Li}_x(\text{NH}_2)_y(\text{NH}_3)_{1-y}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($T_c = 43\text{ K}$),^[27,28] $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($T_c = 32\text{ K}$),^[29] $\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($T_c \approx 46\text{ K}$),^[30,31] und $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ ($T_c \approx 45\text{ K}$),^[32] wurde kürzlich berichtet.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass Supraleitung ($T_c = 43$ K) und Ferromagnetismus ($T_m \approx 10$ K) in der Verbindung $[(Li_{1-x}Fe_x)OH](Fe_{1-y}Li_y)Se$ koexistieren, die unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert wurde. Die schichtartig aufgebaute Kristallstruktur besteht aus ferromagnetischen $(Li_{1-x}Fe_x)OH$ - und supraleitenden $(Fe_{1-y}Li_y)Se$ -Schichten, deren Strukturen sich jeweils vom *anti*-PbO-Typ ableiten. Die beiden physikalischen Phänomene sind räumlich getrennt, jedoch wirkt das interne Magnetfeld des Ferromagneten auf den Supraleiter, wodurch ein besonderer Zustand der Materie entsteht, der als spontane Vortex-Phase bezeichnet wird. Diese Folgerung wird durch ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie, 7Li -NMR- und μSR -Messungen bestätigt. Bisher war dieses ohnehin sehr seltene Phänomen der Koexistenz auf Verbindungen mit 4f-Magnetismus begrenzt, während Supraleitung in unserer Verbindung erstmalig mit 3d-Ferromagnetismus in einem Volumenmaterial koexistiert, zudem bei den bisher höchsten Temperaturen. Im Vergleich zu den chemisch inerten 4f-Schalen reagiert 3d-Magnetismus deutlich empfindlicher auf die chemische Umgebung. Dadurch entsteht ein neuer Zugang für chemische Modifikationen dieser Systeme, mit dem die magnetischen und supraleitenden Eigenschaften direkt beeinflussbar sind, sodass in Zukunft breitere Untersuchungen solcher Koexistenzphänomene möglich werden.

Experimentelles

Polykristalline Proben von $[(Li_{1-x}Fe_x)OH](Fe_{1-y}Li_y)Se$ wurden mittels Hydrothermalsynthesen hergestellt.^[17] 0.0851 g Eisen-Metall (99.9%), 0.5 g Selenoharnstoff (99%) und 3 g $LiOH \cdot H_2O$ wurden mit 10 mL destilliertem Wasser gemischt. Die Ausgangsmenge wurden dicht in einem mit Teflon ausgekleideten Stahl-Autoklaven (50 mL) verschlossen und 8 Tage auf 150°C erhitzt. Die lamellenartigen metallisch glänzenden Präzipitate wurden zentrifugiert, mehrmals mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen, unter dynamischem Vakuum getrocknet und bei -25°C unter Argon-Atmosphäre gelagert. Röntgenpulverdiffraktometrie erfolgte mit einem Huber G670 Diffraktometer (Cu-K α_1 Strahlung, $\lambda = 154.05$ pm, Ge-111 Monochromator), Rietveld-Verfeinerungen mit TOPAS.^[33] Einkristalldaten wurden mit einem Bruker D8-Quest Diffraktometer (Mo-K α_1 , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) gemessen und die Struktur mit Jana2006^[34] verfeinert. Die chemische Zusammensetzung wurde zusätzlich durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) und chemische Analysen (ICP-AAS und Elementaranalyse) bestimmt. Magnetische Eigenschaften wurden mit einem Quantum Design MPMS-XL5 SQUID Magnetometer gemessen, temperaturabhängige Widerstandsmessungen erfolgten mit der Vierpunktmethode. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren wurden in der Wechsel-Anordnung mit einer Co/Rh-Quelle aufgenommen, μSR -Spektren am GPS-Spektrometer der $\pi M3.2$ Beamline der Swiss Muon Source am Paul Scherrer Institut in Villigen (Schweiz). 7Li -NMR-Spektren wurden mit der „Fouriertransformation field-sweep“-Methode gemessen. Berechnungen der elektronischen Struktur wurden mit dem Vienna ab initio simulation package (VASP)^[35,36] durchgeführt, das auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Basissätzen aus ebenen Wellen basiert. Es wurden projector-augmented waves (PAW)^[37] verwendet und Korrelation sowie Austausch mit der generalisierten Gradientennäherung (GGA) von Perdew, Burke und Ernzerhof behandelt.^[38]

Eingegangen am 30. Juli 2014,
veränderte Fassung am 25. August 2014
Online veröffentlicht am 7. Oktober 2014

Stichwörter: Eisenselenid · Ferromagnetismus · Kristallstrukturen · Supraleitung

- [1] B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* **1958**, *1*, 449–450.
- [2] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515–519.
- [3] B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, H. E. Barz, *Science* **1972**, *175*, 1465–1466.
- [4] M. Ishikawa, Ø. Fischer, *Solid State Commun.* **1977**, *24*, 747–751.
- [5] J. W. Lynn, D. E. Moncton, W. Thomlinson, G. Shirane, R. N. Shelton, *Solid State Commun.* **1978**, *26*, 493–496.
- [6] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple, B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 987–990.
- [7] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan, C. Godart, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 6584–6598.
- [8] J. W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard, J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14964–14967.
- [9] G. Cao, S. Xu, Z. Ren, S. Jiang, C. Feng, Z. a. Xu, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 464204.
- [10] W.-H. Jiao, J.-K. Bao, Q. Tao, H. Jiang, C.-M. Feng, Z.-A. Xu, G.-H. Cao, *J. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *400*, 022038.
- [11] S. Nandi, W. T. Jin, Y. Xiao, Y. Su, S. Price, D. K. Shukla, J. Strempfer, H. S. Jeevan, P. Gegenwart, T. Brückel, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 014512.
- [12] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Nature* **2000**, *406*, 587–592.
- [13] A. Huxley, I. Sheikin, E. Ressouche, N. Kernavainois, D. Braithwaite, R. Calemczuk, J. Flouquet, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 144519.
- [14] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J. P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, *Nature* **2001**, *413*, 613–616.
- [15] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitzer, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 140501.
- [16] X. Zhu, H. Lei, C. Petrovic, Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 024527.
- [17] X. F. Lu, N. Z. Wang, G. H. Zhang, X. G. Luo, Z. M. Ma, B. Lei, F. Q. Huang, X. H. Chen, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 020507.
- [18] H. Dachs, *Z. Kristallogr.* **1959**, *112*, 60.
- [19] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 014522.
- [20] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 925–946.
- [21] S. Mair, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 542–547.
- [22] W. Buckel, R. Kleiner, *Superconductivity. Fundamentals and Applications*, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [23] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 250.
- [24] H. S. Greenside, E. I. Blount, C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 49–53.
- [25] G. J. Rees, S. T. Orr, L. O. Barrett, J. M. Fisher, J. Houghton, G. H. Spikes, B. R. C. Theobald, D. Thompson, M. E. Smith, M. E. Smith, J. V. Hanna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17195–17207.
- [26] M. Sunagawa, T. Ishiga, K. Tsubota, T. Jabuchi, J. Sonoyama, K. Iba, K. Kudo, M. Nohara, K. Ono, H. Kumigashira, T. Matsumura, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Wakita, Y. Muraoka, T. Yokoya, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4381.
- [27] M. Burrard-Lucas, D. G. Free, S. J. Sedlmaier, J. D. Wright, S. J. Cassidy, Y. Hara, A. J. Corkett, T. Lancaster, P. J. Baker, S. J. Blundell, S. J. Clarke, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 15–19.

- [28] S. J. Sedlmaier, S. J. Cassidy, R. G. Morris, M. Drakopoulos, C. Reinhard, S. J. Moorhouse, D. O'Hare, P. Manuel, D. Khalyavin, S. J. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 630–633.
- [29] S. V. Carr, D. Louca, J. Siewenie, Q. Huang, A. Wang, X. Chen, P. Dai, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 134509.
- [30] T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang, W. Y. Wang, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 426.
- [31] T. Ying, X. Chen, G. Wang, S. Jin, X. Lai, T. Zhou, H. Zhang, S. Shen, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2951–2954.
- [32] T. Hatakeda, T. Noji, T. Kawamata, M. Kato, Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, *82*, 123705.
- [33] A. Coelho, TOPAS-Academic, Version 4.1, Coelho Software. Brisbane, **2007**.
- [34] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana2006. structure determination software programs, **2009**.
- [35] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- [36] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [37] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.