

NOTIZEN

Über die Ursache der Supraleitung II

H. KREBS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
(TH)(Z. Naturforsch. **24 a**, 848—850 [1969]; eingegangen am 2. April 1969)

The assumption that superconductivity can occur if the electrons can move without crossing atomic nodal surfaces is confirmed by some more examples. In compounds as CuRh₂S₄ (spinel structure) and CuS₂ (pyrite structure) per formula unit one s electron is missing to a stable electron configuration. The high pressure modifications of Se and Te possess one 5s resp. one 6s electron per atom.

In C₈K, LiBi, and NaBi p_z orbitals of C resp. Bi and s orbitals of the alkali atoms form layers without nodal surfaces.

In the hexagonal and tetragonal tungsten bronzes there exist channels containing molecular orbitals without nodal surfaces. In the cases mentioned last the superconductivity is expected to be highly anisotropic.

In der ersten Veröffentlichung¹ wurde die Annahme begründet, daß „Supraleitung dann auftreten kann, wenn die Orbitale eines Bandes so überlappen, daß die Elektronen die Möglichkeit haben, sich wenigstens in einer Raumrichtung so zu bewegen, daß sie keine ebene oder kegelförmige Knotenflächen zu durchsetzen brauchen“. Es wurde eine Reihe von Fällen diskutiert, in denen ein teilweise gefülltes s-Band diese Bedingung erfüllt. Hier seien zunächst drei weitere Beispiele genannt:

Inzwischen wurde gefunden, daß die im Spinellgitter kristallisierenden Verbindungen CuRhS₄ und CuRhSe₄ supraleitend sind mit den Sprungtemperaturen 4,35 und 3,5 °K^{2,3}. An der Vollbesetzung der Edelgaschalen der drei am Aufbau einer Verbindung beteiligten Atome fehlt ein Elektron. Dies kann ein s-Elektron sein. Ein eigenes, von den p- und d-Bändern getrennes s-Band erhält man nur, wenn man das Verfahren der Molekülbahnen anwendet und nicht auf die einfacher überschaubaren (sp³)- und (d²sp³)-Hybridfunktionen zurückgreift.

Die unter hohem Druck im Pyritgitter kristallisierten Verbindungen CuS₂, CuSSe, CuSe₂, CuSeTe und CuTe₂ sind supraleitend mit Sprungtemperaturen bei 1,3 bis 2,4 °K, während die im gleichen Gittertyp kri-

stallisierenden Verbindungen ZnS₂, ZnSe₂, CdS₂ und CdSe₂ diamagnetische Halbleiter sind, die Disulfide mit einer Breite der verbotenen Zone von ca. 2,5 eV⁴. Bei dem Verfahren der Molekülbahnen bilden die 3p-Zustände am S und die 4p am Zn ein eigenes Band mit 12 Elektronen pro Formeleinheit und die entsprechenden s-Zustände ein zweites mit 2 Elektronen. Die Cu-Verbindung zeigt keine Jahn-Teller-Verzerrung, so daß die Annahme einer weitgehend vollständigen Besetzung der 3d-Orbitale des Cu berechtigt ist. Wird die d-Schale völlig aufgefüllt, so ist nur noch ein s-Elektron pro Formeleinheit vorhanden.

Die Hochdruckphasen des Se⁵ und Te⁶ sind supraleitend. Wenn auch die Strukturen dieser beiden Hochdruckmodifikationen nicht bekannt sind, so kann man doch mit Sicherheit annehmen, daß in diesen die Koordinationszahlen größer als 2 sind. Die Se- und Te-Atome können aber mehr als 2 Bindungen nur dann betätigen, wenn durch die Druckanwendung Valenzelektronen in einen angeregten Zustand gehoben werden. Hier bieten sich der 5s am Se und der 6s am Te zunächst an.

π - und δ -Bindungen können aber auch die oben genannte Bedingung für das Auftreten der Supraleitung erfüllen. Der einfachste Fall wäre durch den Graphit gegeben, in welchem man den p π -Orbitalen der einen Seite einer Schicht positives und der anderen negatives Vorzeichen geben kann. Bei Graphit konnte bisher keine Supraleitung gefunden werden jedoch sind die Verbindungen C₈K, C₈Rb und C₈Cs supraleitend⁷. Die p π -Orbitale der Graphitschichten überlappen mit den s-Zuständen der Alkaliatome, so daß notwendigerweise im Raum zwischen zwei Kohlenstoffschichten nur Orbitale mit einem Vorzeichen (positiv oder negativ) gefunden werden (Abb. 1).

Ein ähnlich gelagelter Fall liegt vor in den Verbindungen LiBi und NaBi mit tetragonal verzerrter CsCl-Struktur und den Sprungtemperaturen 2,47 und 2,25 °K⁸⁻¹⁰. Wie schon früher diskutiert¹¹, überlappen die 6p-Orbitale des Bi in den Richtungen der kristallographischen a-Achsen. Entlang der c-Achse stehen mit Elektronenpaaren gefüllte 6p-Orbitale einander gegenüber, wenn man von der Elektronenkonfiguration 6s²p⁴

¹ H. KREBS, Z. Naturforsch. **23 a**, 332 [1968].

² M. ROBBINS, R.-H. WILLENS u. R. C. MILLER, Solid State Commun. **5**, 933 [1967].

³ M. H. VAN MAAREN, G. M. SCHAEFFER u. F. K. LOTGERING, Phys. Lett. **25 A**, 238 [1967].

⁴ T. A. BITHER, R. J. BOUCHARD, W. H. CLOUD, P. C. DONOHUE u. W. J. SIEMEONS, Inorg. Chem. **7**, 2208 [1966].

⁵ J. WITTIG, Phys. Rev. Letters **15**, 159 [1965].

⁶ B. T. MATTHIAS u. J. L. OLSEN, Phys. Letters **13**, 201 [1964].

⁷ N. B. HANNAY, T. H. GEBALLE, T. H. MATTHIAS, K. ANDRES, P. SCHMIDT u. D. MACNAIR, Phys. Rev. Letters **14**, 225 [1965].

⁸ N. E. ALEKSEEVSKII, N. B. BRANDT u. T. I. KOSTINA, Bull. Acad. Sci. URSS **16**, 233 [1952]; J. Exp. Theor. Phys. **21**, 951 [1951].

⁹ N. N. ZHURAVLEV, G. S. ZHDANOV u. N. E. ALEKSEEVSKII, Vestn. Moskov Univ., Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. i Khim. **14**, 117, 113 [1959].

¹⁰ N. N. ZHURAVLEV, G. S. ZHDANOV u. R. N. KUZ'MIN, Kristallographia **5**, 553 [1960].

¹¹ H. KREBS, Acta Cryst. **9**, 95 [1956].



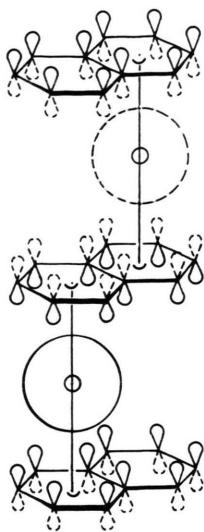


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Gitter des C_8K . ○ K-Atom, --- $p\pi$ -Elektron des C-Atoms, — s-Elektron des K-Atoms. Die ausgezogene Linie soll positives, die gestrichelte Linie negatives Vorzeichen des Orbitals bedeuten.

eines Bi^+ -Ions ausgeht. Diese 6p-Elektronenpaare gehören aber auch zu den s-Zuständen der Alkaliatome. Im Raum zwischen zwei benachbarten (001)-Bi-Schichten finden wir dann nur ein Vorzeichen für die atomaren Orbitale (Abb. 2).

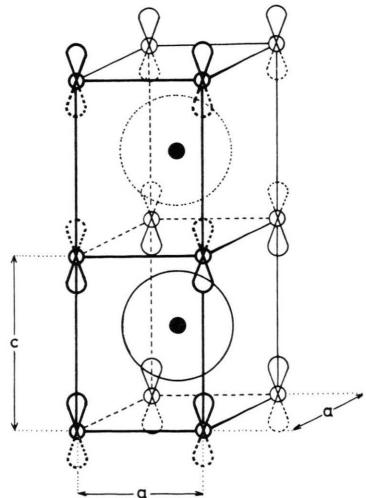


Abb. 2. Gitter des NaBi . ○ Bi-Atom, ● Na-Atom.

¹² A. R. SWEEDLER, CH. J. RAUB u. B. T. MATTHIAS, Phys. Letters **15**, 108 [1965].

¹³ P. E. BIERSTEDT, T. A. BITHER u. F. J. DARNELL, Solid State Commun. **4**, 25 [1966].

¹⁴ T. E. GIER, D. C. PEASE, A. W. SLEIGHT u. T. A. BITHER, Inorg. Chem. **7**, 1646 [1968].

Diese Interpretation führt auf die Annahme, daß die beiden Verbindungen nur in den Ebenen senkrecht zur c-Achse aber nicht in Richtung der c-Achse supraleitend sind. Einen solchen Effekt sollte man bei gut ausgebildeten Kristallen finden.

In letzter Zeit sind eine Reihe von supraleitenden Wolframbronzen mit hexagonaler und tetragonaler Struktur mit der allgemeinen Formel Me_xWO_3 gefunden worden ^{12–15}, *.

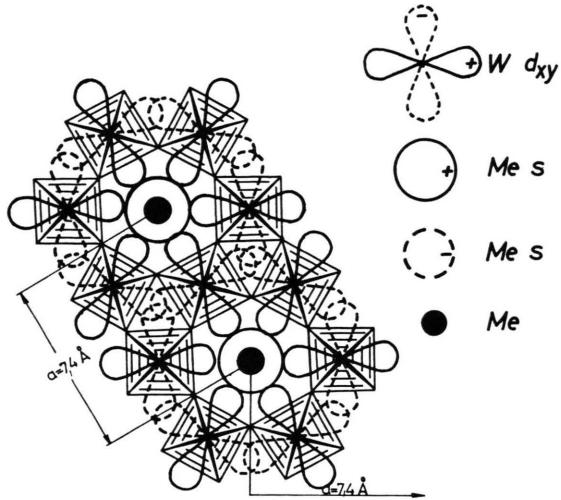
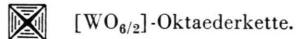


Abb. 3. Gitter der hexagonalen Wolframbronzen.



Die Oktaeder stehen mit ihren Spitzen übereinander. Jedes O-Atom gehört gleichzeitig zwei $[\text{WO}_{6/2}]$ -Oktaedern an.

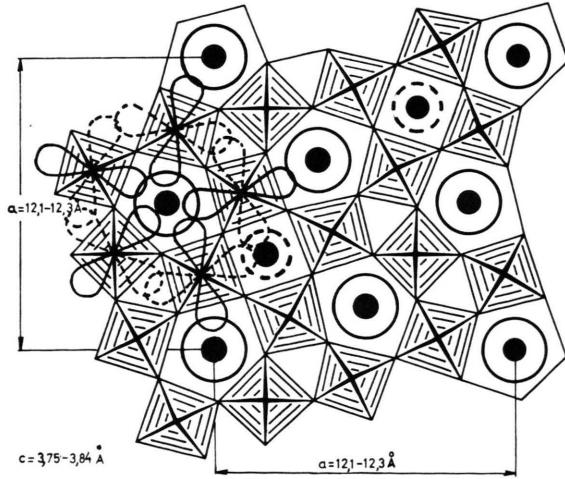


Abb. 4. Gitter der tetragonalen Wolframbronzen.
Erklärung siehe Abb. 3.

¹⁵ C. J. RAUB, A. R. SWEEDLER, M. A. JENSEN, S. BROADSTON u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. Letters **13**, 746 [1964].

* Anm. b. d. Korrig.: $\text{K}_{0,3}\text{ReO}_3$ (hexagonal) und $\text{K}_{0,5}\text{MoO}_3$ (tetragonal) sind supraleitend bis 3,6 bzw. $4,2^\circ\text{K}$. A. W. SLEIGHT, T. A. BITHER u. P. E. BIERSTEDT, Solid State Communic. **7**, 299 [1969].

Die Zahl x und die Wertigkeit des Metallatoms Me bestimmen die Zahl der fünfwertigen W-Atome. Wie Abb. 3 zeigt, überlappen die s-Orbitale der Me-Atome mit d_{xy} -Orbitalen am W-Atom (z -Koordinate parallel c), so daß in den Kanälen mit hexagonaler Symmetrie die Orbitale nur ein Vorzeichen, z. B. das positive, besitzen, während in den Kanälen mit dreizähliger Symmetrie nur die Orbitalteile mit negativem Vorzeichen aufeinander stoßen. Supraleitende Verbindungen existieren mit $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4^+, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}$ und Tl ¹⁴, wobei man für NH_4^+ , In und Tl eine Besetzung der 3s-Schale des N, 6s des In und 7s des Tl annehmen kann. Die Verbindungen mit $\text{Me} = \text{Sn}$ sind nicht supraleitend gefunden worden. Hier sind wegen der höheren effektiven Kernladung die 5p-Orbitale energetisch so tief gelegen, daß diese und nicht die 6s-Orbitale des Sn mit den d_{xy} -Orbitalen des W überlappen. So werden in die Kanäle Knotenflächen eingeführt, die die Supraleitung unmöglich machen. Gerade dieser experimentelle Befund scheint uns eine starke Stütze für die Richtigkeit der oben genannten Bedingung für das Auftreten der Supraleitung zu sein.

Auch die tetragonalen Wolframbronzen treten supraleitend auf in den Verbindungen $\text{Na}_{0,2}\text{WO}_3$ ¹² und $\text{Na}_{0,28-0,35}\text{WO}_3$ ¹⁵. Abb. 4 zeigt eine Überlappung der Atomorbitale derart, daß in den Röhren mit pentagonalem Querschnitt nur die positiven Teile der Funktionen

¹⁶ B. W. BATTERMAN u. C. S. BARRETT, Phys. Rev. **145**, 296 [1966].

zusammentreffen und in den Röhren mit tetragonalem Querschnitt die Teile mit negativem Vorzeichen.

In der Arbeit¹⁴ wird ausdrücklich betont, daß die kubischen Wolframbronzen oberhalb $1,3^\circ\text{K}$ nicht supraleitend auftreten. In diesen gibt es keine Vorzugsrichtungen für die d_z -Orbitale. Die kubischen Wolframbronzen dürften daher nur supraleitend werden, wenn beim Abkühlen vorher eine Verzerrung des Gitters, vermutlich eine tetragonale, eintritt. Damit wird auch gleich verständlich, weshalb der Supraleiter V_3Si mit kubischer β -W-Struktur erst nach einer tetragonalen Verzerrung supraleitend wird¹⁶. Offensichtlich müssen auch hier p- und d-Orbitale so ausgerichtet werden, daß sich in Richtung der c-Achse π - und δ -Bindungen mit Kanälen eines Vorzeichens ausbilden können. Man kann daher annehmen, daß gut gewachsene Kristalle ohne Störstellen vom Typ der hexagonalen und tetragonalen Wolframbronzen eine Supraleitung nur in Richtung der ausgezeichneten c-Achse zeigen oder wenigstens eine starke Anisotropie. Versuche zum experimentellen Nachweis der postulierten Anisotropie der Supraleitung sind im Gange. Technische Anwendungsmöglichkeiten erscheinen naheliegend.

Für wertvolle Diskussionen und Hinweise danke ich den Herren T. A. BITHER, Wilmington, Del., und R. W. ROBERTS, Schenectady, N.Y. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie gilt mein Dank für die finanzielle Förderung meiner Arbeiten über Struktur und Bindungsverhältnisse in kristallinen, glasigen und flüssigen Phasen.