

Über die Ursache der Supraleitung. III.

H. KREBS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 a, 236—249 [1972]; eingegangen am 5. November 1971)

On the Cause of Superconductivity. III.

By consideration of superconducting compounds, whose chemical bond nature is known or can be derived with some certainty, it is shown that superconductivity only occurs, if valency electrons of a band can move in at least one space direction without intersecting any nodal surfaces. This applies both for metallic substances and for semiconductors. The following examples are discussed:

1. Metallic and semiconducting compounds composed of elements of the main groups and having a lattice similar to that of NaCl.
2. Nb- and Ta-chalcogenides with MoS_2 -structure.
3. The clathrate-compound $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+ \text{X}^-$.
4. LaC_2 with CaC_2 -structure.
5. Metallic and semiconducting perovskites.
6. Spinel and interstitial compounds with NaCl-structure.
7. Pyrites.
8. Some metals and their alloys.

In the case of s-electrons, this condition is fulfilled for all space directions, in the case of δ -bonds only along the intersecting line of the two nodal planes. A " δ "-bond is often — especially in an NaCl-type lattice — associated with a translation perpendicular to this intersecting line (in the NaCl-type lattice a translation by $a/2$) and a rotation by 90° . In such a " δ "-bond system the four segments of a d_{12g} -electron belong to four adjacent canals of quadratic cross-section (in the NaCl-type lattice the side length is $a/2$) which are not intersected by nodal surfaces. Only electrons fulfilling the condition indicated above can be considered as "free electrons".

In den ersten beiden Arbeiten^{1,2} äußerten wir die Ansicht, daß Supraleitung nur auftreten kann, wenn Elektronen eines Bandes die Möglichkeit haben, sich in wenigstens einer Raumrichtung so zu bewegen, daß sie keine Knotenflächen durchdringen müssen. In der Zwischenzeit sind viele experimentelle Ergebnisse in der Literatur mitgeteilt worden. Soweit der Chemiker in der Lage ist, die Bindungsverhältnisse zu beschreiben, soll versucht werden, an Hand des vorliegenden experimentellen Materials das obengenannte Gesetz zu überprüfen.

Kochsalzähnliche Gitter

Gegen die von GELLER³ angegebene etwa lineare Beziehung zwischen der Zahl der Ladungsträger und der Sprungtemperatur T_c von im NaCl-Gittertyp kristallisierenden Verbindungen der Elemente der Hauptgruppen III, IV, V und VI untereinander, die wir in¹ behandelt haben, sind von VAN MAAREN⁴ Einwände erhoben worden.

Wie neuere Arbeiten⁵ gezeigt haben, ist die Zusammensetzung der aufgeführten Verbindung Sn_4As_3 (in ionogener Schreibweise $\text{Sn}_3^{2+}\text{Sn}_1^{3+}\text{As}_3^{3-}$) in Wirklichkeit $\text{Sn}_{3,80}\text{As}_3$ ($\text{Sn}_{2,4}^{2+}\text{Sn}_{1,4}^{3+}\text{As}_3^{3-}$), so daß der Anteil an dem die Supraleitung bedingenden dreiwertigen Sn 40% größer ist. Dies wäre noch innerhalb

der Genauigkeit der Gellerschen Regel zulässig. Aber das $\text{Sn}_4\text{P}_{2,65}$ mit fast der gleichen Kristallstruktur wie das $\text{Sn}_{3,80}\text{As}_3$ enthält nach dem Ionenmodell $\text{Sn}_4^{2+}\text{P}_{2,65}^{3-}$ überhaupt kein dreiwertiges Sn mehr und ist trotzdem supraleitend ($T_c = 1,10 - 1,24^\circ\text{K}$)⁴. Um diesen Gegensatz zu klären, müssen wir auf die Struktur der beiden Verbindungen näher eingehen.

Es handelt sich um eine Schichtstruktur, die der des Bi_2Te_3 nahe verwandt ist⁵. Im Kochsalzgitter kann man den mit Atomen belegten Ebenen senkrecht zu einer Raumdiagonalen der Elementarzelle die Schichtfolge ABCABC... und die Atomfolge NaClNaCl... zuordnen, so daß nach sechs Schichten $\text{NaClNaClNaClNaClNaClNaCl}$ wieder eine 7. Schicht mit der A B C A B C A wieder eine 7. Schicht mit der zur ersten gleichen Lage und Besetzung folgt. Im Bi_2Te_3 ist die entsprechende Folge



Es bilden sich Fünferschichten aus, in denen die Atomabstände kurz (3,22 und 3,12 Å) und die Bindewinkel ungefähr 90° (85,5° und 89,3°) sind. Zwischen den Fünferschichten ist der Atomabstand aufgeweitet (3,57 Å). Wie wir eingehend diskutiert haben, kann man schräg zu den Schichten je drei Geraden durch jedes Atom legen, auf denen die



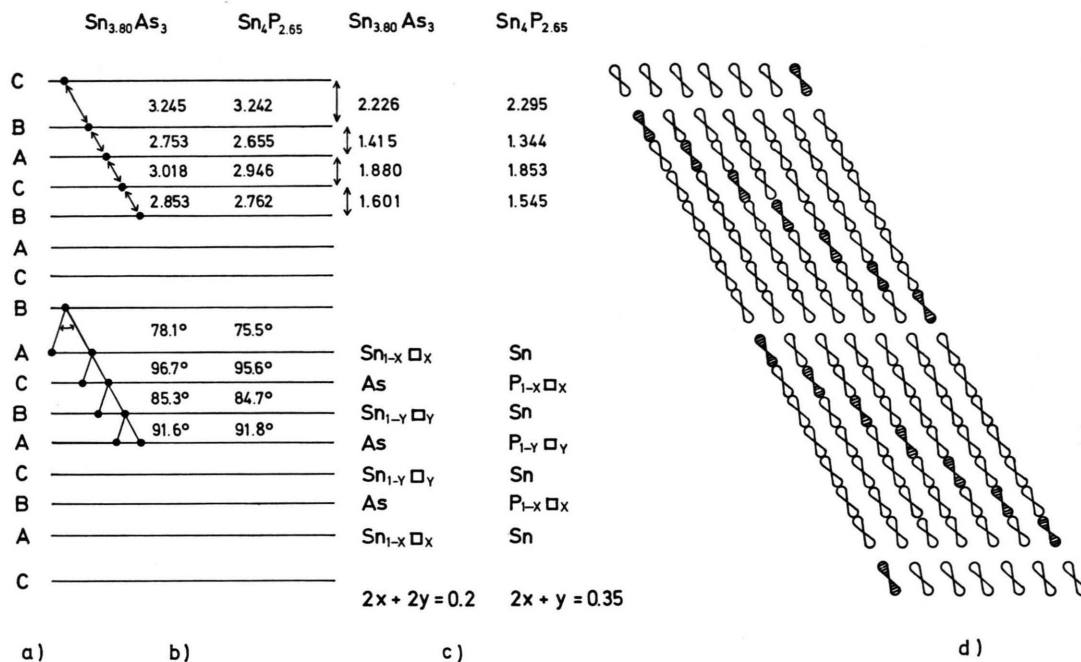


Abb. 1. Siebenerschichtstruktur des $\text{Sn}_{3,80}\text{As}_3$ und $\text{Sn}_4\text{P}_{2,65}$. a) Lage der Schichten ABC..., b) Atomabstände und Bindewinkel, c) Schichtabstände und Belegung der Schichten, d) Schema einiger mesomerer $p\sigma$ -Bindungssysteme schräg zu den Schichten.

Nachbaratome liegen und ein $p\sigma$ -System aufbauen. Diese Geraden entsprechen im Steinsalzgitter den Gittergeraden [100]. Jeder p -Quantenzustand ist mit einem Elektron belegt. Dazu kommt auf eine Kette von fünf Atomen TeBiTeBiTe ein weiteres p -Elektron, welches für den großen Abstand der Te-Atome aneinander grenzender Fünferschichten verantwortlich ist⁶. Nach ECKERLIN und KISCHIO⁵ finden wir im $\text{Sn}_4\text{P}_{2,65}\square_{0,35}$ und $\text{Sn}_{3,80}\square_{0,20}\text{As}_3$ in ganz entsprechender Weise Siebenerschichten, die allerdings Lücken vorwiegend im P- bzw. Sn-Teilgitter enthalten. Abbildung 1 erläutert die Lage der Schichten, ihre Besetzung mit Atomen und zeigt die Atomabstände und Bindewinkel. Man kann annehmen, daß auch hier auf sieben p -Quantenzustände einer Mesomeriekette innerhalb einer Siebenerschicht ungefähr acht Valenzelektronen kommen und daß an den Lücken noch maximal jeweils ein weiteres p -Elektron eingebaut werden kann. Das Ionenmodell gibt für die Zahl der Valenzelektronen

$$\text{Sn}_{4,4}^{2+} \text{P}_{2,65}^{3-} :$$

$$4 \cdot 2 + 2,65 \cdot 3 = 22,95 \text{ p-Elektronen,}$$

$$\text{Sn}_{1,4}^{3+} \text{Sn}_{2,40}^{2+} \text{As}_3^{3-} :$$

$$1,4 \cdot 3 + 2,4 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 18,0 \text{ p-Elektronen.}$$

Auf einer $p\sigma$ -Mesomeriekette soll jedes Atom von insgesamt sieben Atomen und Lücken ein p -Elektron besitzen. Dazu soll in erster Näherung wie im Bi_2Te_3 ein zusätzliches p -Elektron eingebaut werden.

$$\text{Sn}_4\text{P}_{2,65} :$$

$$4 \cdot 3 + 2,65 \cdot 3 + 3 = 22,95 \text{ p-Elektronen,}$$

$$\text{Sn}_{3,80}\text{As}_3 :$$

$$3,80 \cdot 3 + 3 \cdot 3 + 3 = 23,4 \text{ p-Elektronen.}$$

Unter den drei Atomen hat das Sn-Atom die geringste effektive Kernladung. 5s-Elektronen der Sn-Atome gehen daher in 5p-Quantenzustände über, um eine stärkere Besetzung derselben zu ermöglichen. Damit resultiert eine nur teilweise Besetzung der s-Quantenzustände des Sn, eine Überlappung der s-Orbitale ohne nichtkugelförmige Flächen und damit Supraleitung. Man sieht, daß ein ionogenes Bild versagt und die aus der Struktur ablesbaren Bindungsverhältnisse berücksichtigt werden müssen.

Darüber hinaus erkennt man die Ursache für die von HAVINGA und VAN MAAREN⁷ hier und in anderen Fällen postulierte Zweibandstruktur von Supraleitern. Das eine Band ist wesentlich für den Zusammenhalt der Atome verantwortlich und hat mit der Supraleitung in den bisher diskutierten Fällen

nichts zu tun. Es führt je nach Besetzung der $p\sigma$ -Quantenzustände und der auf die p -Elektronen wirkenden effektiven Kernladungen zur Halbleitung (vgl. PbS^8) oder zu einem „semimetal“ wie As. Das Band, welches aber bei tiefen Temperaturen Supraleitung geben kann, baut sich aus s -Zuständen auf.

Im InTe mit NaCl -Struktur, das bei Drucken von 30 kbar entsteht⁹, besitzt das In bei ionogener Formulierung und stöchiometrischer Zusammensetzung ein s -Elektron. Es kann daher supraleitend sein. Bei Trägerkonzentrationen (n) von $8,0 \cdot 10^{21} - 1,7 \cdot 10^{22}$ liegt T_c im Bereich von $1,0 - 3,5^\circ\text{K}$ ¹⁰. Mesomere $p\sigma$ -Bindungssysteme haben wie $p\pi$ -Bindungssysteme in Aromaten oder in Graphit (vgl. Graphitverbindungen) die Tendenz, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. Bei den Elementen As und Sb ist diese Tendenz so stark, daß diese GeTe zersetzen, um Ge mit nur zwei p -Elektronen in fester Lösung bis zu 4 At.-Proz. aufzunehmen¹¹. Die Hochdruckmodifikation des CdTe , die bei 36 kbar entsteht und ebenfalls im NaCl -Gitter kristallisiert¹², ist zwar metallisch leitend, aber nicht supraleitend, da die s -Quantenzustände des Cd im wesentlichen leer sind.

An dieser Stelle soll auch auf die halbleitenden, in den Tieftemperaturmodifikationen in rhomboedrisch verzerrten NaCl -Gittern auftretenden Verbindungen GeTe und SnTe eingegangen werden. Ein Defizit an Ge bzw. Sn ist für diese Verbindungen charakteristisch. Die Metallplätze sind nicht ganz besetzt, sie enthalten Lücken. Das GeTe mit dem höchsten Schmelzpunkt besitzt die Zusammensetzung $\text{Ge}_{49,39}\text{Te}_{50,61}$ ¹³. Beide Verbindungen sind Supraleiter und die Sprungtemperatur ist von der Trägerkonzentration, d. h. von der Menge an Metallatomen mit nur teilweise besetzten s -Zuständen abhängig¹⁰.

GeTe : $8,5 - 60 \cdot 10^{20} \text{ p}$; $T_c = 0,06 - 0,41^\circ\text{K}$,

SnTe : $4,0 - 75 \cdot 10^{20} \text{ p}$; $T_c = 0,02 - 1,1^\circ\text{K}$.

Man kann annehmen, daß das fehlende Elektron nicht auf ein Ge- bzw. Sn-Atom lokalisiert ist, sondern über einen Bereich von Atomen. Je niedriger die Temperatur ist, um so weniger wird die Wechselwirkung zwischen diesen Bereichen mit einem fehlenden Elektron durch Phononen gestört. Auch können die Phononen nicht leicht den s -Charakter verändern, so daß eine Supraleitung bei tiefen Temperaturen verständlich wird.

Dotiert man ein $\text{Sn}_{0,97}\text{Te}$ mit $\text{In}_{0,97}\text{Te}$, so daß das Atomverhältnis $\text{In} : \text{Sn} = 0,06$ wird, so genügen die lockerer gebundenen $5s$ -Elektronen des In, um die einfach besetzten $5s$ -Funktionen des Sn wieder weitgehend zu besetzen. Es wird ein Minimum der Trägerdichte und der Sprungtemperaturen gefunden¹⁰. Außerdem findet man pro Lücke im Sn-Teilgitter bzw. auch bei passender Dotierung nicht zwei, sondern drei Defektelektronen. Es trägt also nicht nur das s -Band, sondern auch das $p\sigma$ -Bindungssystem zur elektrischen Leitung bei¹⁴.

Die Breite der verbotenen Zone ist gegeben durch die Aktivierungsenergie, die mit der örtlichen Verschiebung eines Bereiches mit einem fehlenden s -Elektron verbunden ist. Die Supraleitung ist an die Bedingung geknüpft, daß die äußeren Teile dieser Bereiche mit gleichem Vorzeichen überlappen können. Supraleitung und Halbleitung schließen sich daher nicht gegenseitig aus.

In neuerer Zeit ist noch ein weiterer Halbleiter der hier behandelten Klasse gefunden worden¹⁵, das in einem rhomboedrisch verzerrten NaCl -Gitter kristallisierende TlBiTe_2 . Bei der geringen Trägerkonzentration (p^*) von $6,2 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ liegt der Sprungpunkt $T_c = 0,14^\circ\text{K}$ relativ hoch¹⁶. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß die $6s$ -Funktion des Tl-Atoms wegen der hohen Ordnungszahl des Elementes und der geringen effektiven Kernladung weit ausgedehnt ist. Entsprechend wird sich die Defektladung im s -Band über einen größeren Bereich verschmieren, wodurch eine stärkere Überlappung gegeben ist.

An dieser Stelle soll auch auf die supraleitenden Hochdruckformen des Se, Te, P und Sb eingegangen werden.

Die Struktur der Hochdruckphasen des Se und Te, die bei 130 bzw. 45 kbar entstehen und die bei etwas über 6°K ¹⁷ bzw. $3,3^\circ\text{K}$ ¹⁸ supraleitend werden, ist nicht bekannt. Man kann aber annehmen, daß durch die Druckanwendung die Koordinationszahl von 2 auf ca. 6 ansteigt. Diese Annahme wird erhärtet durch den Übergang der Koordinationszahl des Te von $2 + 4$ im Kristall auf $3 + 3$ ^{19, 20} in der Schmelze bei tieferen Temperaturen und 6 bei hohen Temperaturen²⁰. Zunächst entsteht in der Schmelze eine Nahordnung entsprechend der des rhomboedrischen metallischen As und dann die eines primitiv kubischen Gitters. Wir hatten die Erhöhung der Koordinationszahl beim Schmelzen auf die Tendenz der Atome zurückgeführt, durch ein beweg-

liches Bindungssystem eine größere Beweglichkeit der Atome in der Schmelze zu ermöglichen²¹. Beim Te setzt dies den Übergang von der Elektronenkonfiguration $5s^2p^4$ in $5s^2p^36s^1$ voraus²². Energetisch wird dies ermöglicht durch die Ausbildung von drei zweiseitigen Bindungen über $5p\sigma$ -Elektronen und eine allseitige Bindung durch das $6s$ -Elektron. Im freien Te^+ -Ion werden bei Anlagerung eines $6s$ -Elektrons 39% der Ionisierungsenergie (3,52 von 8,96 eV) gewonnen, während der Übergang in die Konfiguration $5s^2p^3d^1$ nur 2,10 eV = 23,4% der Ionisierungsenergie bringt. Die leeren $5d_{t_{2g}}$ -Zustände stehen für dative $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen zur Verfügung und verstärken die Neigung zu einer kochsalzähnlichen Struktur. Die $5s$ - bzw. $6s$ -Elektronen bewirken bei einer NaCl-ähnlichen Struktur der Hochdruckmodifikationen des Se und Te die Supraleitung.

Überraschend ist die Supraleitung in den im primitiv kubischen Gitter kristallisierenden Hochdruckmodifikationen des P oberhalb 110 kbar mit $T_c = 4,7^\circ K$ (ansteigend bis $6,1^\circ K$ bei rund 170 kbar)²³ und des Sb oberhalb 85 kbar, $T_c = 3,55^\circ K$ ²⁴. Diese Umwandlungen scheinen daher mit Elektronenübergängen von $3s^2p^2$ nach $3s^2-xp^34s^x$ bzw. $5s^2p^3$ nach $5s^2-y p^36s^y$ verbunden zu sein. Auch die Besetzung der p -Quantenzustände muß nicht genau 3 sein, wie wir dies oben für As und Sb diskutiert haben. Die Anregungsenergien in den freien Atomen sind nicht bekannt. Wären die Druckumwandlungen nicht mit Änderungen der Elektronenkonfiguration verbunden, dann müßte der Übergang der rhomboedrischen Schichtstrukturen in die kubisch primitive Anordnung mit steigendem Druck kontinuierlich und nicht diskontinuierlich verlaufen, da die Hybridisierung nicht gequantelt ist. Die Tatsache, daß eine Hochdruckmodifikation des As mit kubisch primitiver Anordnung der Atome bisher nicht hergestellt werden konnte, entspricht auch diesem Bild. PCl_5 und $SbCl_5$ bilden sich stark exotherm aus den Elementen, während $AsCl_5$ bisher noch nicht dargestellt werden konnte.

Schichtstrukturen des MoS_2 (C 7-Typ) und PbJ_2 (C 6-Typ)

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Verbindungen des vierwertigen Nb und Ta mit S, Se und Te gefunden worden, die bis auf das $TaTe_2$ supraleitend sind^{25, 26}, sofern sie Schichtengitter bilden mit den Dreierschichten des MoS_2 -Gitters als

Bauelementen. Sie sind wie viele andere metallisch leitende Dichalkogenidverbindungen von Übergangselementen mit nicht voll besetzter d -Schale nicht supraleitend, wenn ein PbJ_2 -Gitter gebildet wird²⁷. Im PbJ_2 -Gitter können nur zusätzlich eingebaute s -Elektronen Supraleitung hervorrufen.

Die Ursache für diese Gesetzmäßigkeit wird sofort ersichtlich, wenn man die chemische Bindung betrachtet, die zu diesen grundsätzlich verschiedenen Dreierschichtpaketen der MoS_2 - und PbJ_2 -Struktur führt (vgl. Abb. 2). Im MoS_2 ist jedes Metallatom prismatisch von sechs Nichtmetallatomen umgeben. Wie schon lange bekannt ist, weisen Hybridfunktio-

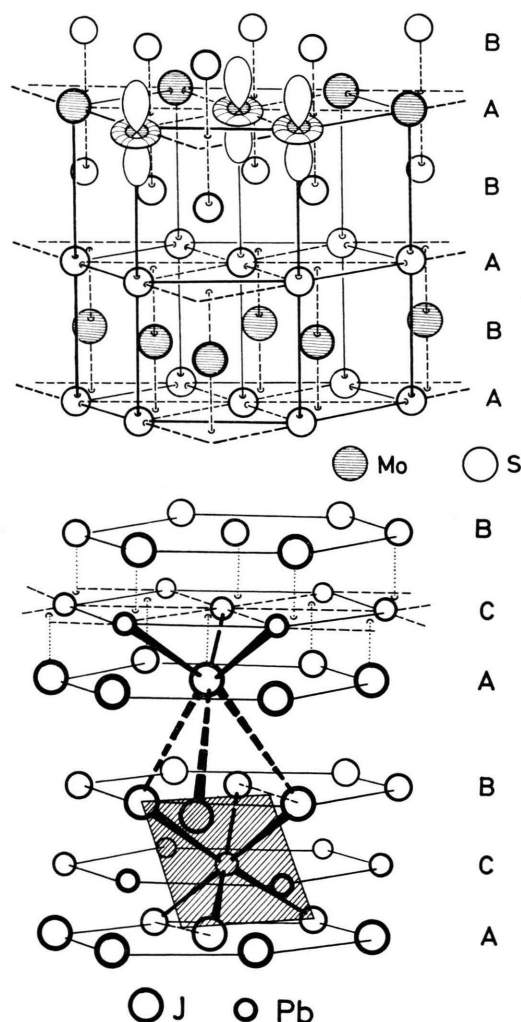


Abb. 2. a) MoS_2 -Gitter. In der oberen Hälfte des Bildes ist die Überlappung der ringförmigen Teile eines $d_{3z^2-y^2}$ -Orbitals an drei Atomen gezeigt. — b) PbJ_2 -Gitter. Eine Knotenfläche eines d_{12g} -Orbitals in einem $[MeX_{6/3}]$ -Oktaeder ist eingezeichnet.

nen ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , s , p_z) vom Zentrum eines dreiseitigen Prismas in die sechs Ecken. Das d_{3z^2-1} -Orbital wird für die Bindung nicht benutzt. Im MoS_2 ist dieses Orbital mit einem Elektronenpaar besetzt, in den Dichalkogeniden des Nb und Ta mit einem Elektron. Die z -Achse steht dabei senkrecht zur Schicht. Schwache Bindungskräfte greifen durch die S-Schichten hindurch. Das Achsenverhältnis c/a ist klein, wenn das d_{3z^2-1} -Orbital einmal besetzt ist. Von den vielen Polytypen, die sich durch die Stapelfolge unterscheiden, gibt es einige, bei denen die Nb- bzw. Ta-Atome direkt übereinander liegen. Die Metallatome auf den B-Plätzen zweier benachbarter Metallschichten betätigen dann Bindungen untereinander und führen zur Schichtfolge ABACBCABA...²⁸. Hier haben wir eine schwache Bindung zwischen den d_{3z^2-1} -Elektronen benachbarter Dreierschichten. Auf die umfangreiche Literatur über die Polytypen, die Wechselstrukturen und die Abweichungen von der Stöchiometrie sowie die Ergebnisse der Messungen der Supraleitung kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden²⁷.

Im PbJ_2 -Gitter ist die Umgebung eines jeden Metallatoms oktaedertförmig. Zwei Oktaederflächen liegen parallel zur Schicht, und in jedem Nichtmetallatom treffen sich die Spitzen von drei benachbarten Oktaedern. Innerhalb der Schicht haben die Oktaeder Kanten gemeinsam. Die Knotenflächen der $d_{t_{2g}}$ - und d_{e_g} -Orbitale, die in die Oktaedersymmetrie hineinpassen, schneiden immer die Dreierschichten. Ganz entsprechend tritt nie Supraleitung auf, obwohl es eine Fülle von Verbindungen mit nur teilweise besetzter d -Schale gibt²⁷. Es hat sich herausgestellt, daß die in der Literatur berichtete Supraleitung des TaS_2 mit PbJ_2 -Struktur durch Beimengung von Schichten mit prismatischer Schichtstruktur bedingt war^{28a}. Die in der Literatur kurz erwähnte Supraleitung des MoTe_2 mit PbJ_2 -Struktur ist nicht sichergestellt²⁹.

Da im MoS_2 -Gitter die Nichtmetallatome ein d_{3z^2-1} -Elektron abstoßen, wird der ringförmige Teil des Orbitals vergrößert, und es kommt zu Metall-Metall-Bindungen. Zwischen den Metallatomen liegen keine Knotenebenen, so daß die Bedingung für Supraleitung erfüllt ist.

Zwischen die Schichten von im MoS_2 - und im PbJ_2 -Gitter kristallisierenden Substanzen lassen sich leicht Fremdatome, ja sogar organische Molekeln einbauen^{27, 30}. Im letzteren Falle bleibt die Supraleitung immer erhalten, die Sprungtemperatur ist

kaum von der Art und der Menge der eingebauten organischen Molekeln wie Anilin und Pyridin abhängig³¹. Darüber hinaus beobachtet man eine starke Absenkung von T_c , wenn die Probe sich in einem Magnetfeld befindet, dessen Feldrichtung senkrecht zur Schicht steht. Bei einem Feld parallel zur Schicht ist die anfängliche Absenkung 9-mal kleiner. Der Supraleitungsstrom kann wohl kaum senkrecht durch die oft relativ dicken Schichten aus organischem Material hindurchfließen. Es wird berichtet³¹, daß eine zweidimensionale Supraleitung auch gefunden wurde. Anisotropes Verhalten gegenüber der Orientierung eines äußeren magnetischen Feldes zu den Kristallachsen war auch schon früher gefunden worden, und zwar im C_8K ³² und den hexagonalen Wolframbronzen³³.

Die Supraleitung des PdTe_2 ^{34, 35} mit PbJ_2 -Struktur³⁶ ist schwieriger zu deuten, da die beiden Atomsorten in der Verbindung eine Edelgaskonfiguration besitzen. GOUBEAU³⁷ hat darauf hingewiesen, daß die Elektronenkonfiguration des Pd ungewöhnlich ist: $4d^{10}5s^0$. Der s -Zustand ist daher energetisch benachteiligt, das zugehörige Orbital weit ausgedehnt. Da die Bindungen zwischen Pd und Te sehr fest sind, besteht die Möglichkeit, daß im Bindungszustand des (d^2sp^3) -Hybrids ein Teil der s -Elektronen so, wie man dies bei Anwendung hoher Drucke häufiger beobachtet, aus dem Zustand $5s$ herausgepreßt werden. Diese Elektronen können dann aufgenommen werden von den $6s$ -Zuständen am Pd und Te. Die Fähigkeit der Elemente S, Se und Te, Elektronen in angeregten s -Zuständen unterzubringen, haben wir oben schon erörtert. Abbildung 3 zeigt die

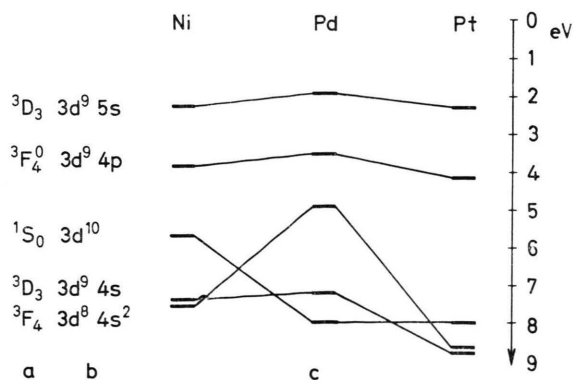


Abb. 3. Einige Terme des Ni-, Pd- und Pt-Atoms für Elektronenkonfigurationen mit maximalem Spin- und maximalem Bahnmoment. a) Spektroskopische Termbezeichnung; b) Elektronenkonfiguration in der chemischen Bezeichnungsweise; c) Termniveaus in eV (rechte Ordinate).

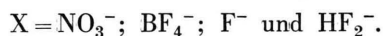
für unsere Betrachtungen wesentlichen Terme des Ni, Pd und Pt. Man erkennt die Sonderstellung des Pd. Entsprechend wurde für NiTe_2 und PtTe_2 trotz metallischen Verhaltens bisher keine Supraleitung gefunden. Für PtTe_2 besteht aber eine gewisse Wahrscheinlichkeit, unter hohen Drucken supraleitend zu werden, sofern die Kristallstruktur gewahrt bleibt.

Man beobachtet häufig auch in Legierungen mit Elementen aus der 2. langen Periode des Systems der Elemente eine höhere Sprungtemperatur T_c als bei solchen, die Elemente der 3. langen Periode wie Ta bzw. ganz besonders der 1. langen Periode wie V enthalten. Dies mag mit der Termelage der s-Zustände zusammenhängen.

Die Supraleitung³⁸ im metallisch leitenden Ag_2F mit PbJ_2 -Struktur³⁹ ist sicherlich auf eine teilweise Besetzung der 5s-Zustände am Ag-Atom zurückzuführen. Bei einer ionogenen Formulierung $\text{Ag}^{1/2+}\text{F}^{1/2-}$ besitzt das F^- drei p-Elektronenpaare, die die 5p-Quantenzustände des Ag mitbesetzen können. Dieser Bindungsprozeß führt zu der für eine PbJ_2 -Struktur charakteristischen oktaederförmigen Umgebung des F-Atoms und der Koordinationszahl 3 für das Ag. Zurück bleibt für jedes 5s-Orbital am Ag ein halbes Elektron. Die s-Orbitale überlappen mit denen der sechs Ag-Atome der eigenen Schicht und denen der drei Ag-Atome der benachbarten Schicht. Dieses Bild von der chemischen Bindung im Ag_2F erklärt auch den kurzen Abstand zwischen Ag-Atomen benachbarter Schichten von 2,814 Å, der kürzer ist als der im metallischen Ag mit 2,889 Å. Die Verbindung ist ebenso wie metallisches Ag stark diamagnetisch⁴⁰.

Die Einschlufverbindungen $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+ \text{X}^-$

Durch anodische Oxydation erhält man leicht die obengenannten Einschlufverbindungen mit



Sie sind alle metallisch und bei tiefen Temperaturen supraleitend mit $T_c = 1,04; 0,15; 0,3$ und $1-1,5$ °K. Die Unterschiede in T_c werden vorwiegend auf paramagnetische Verunreinigungen zurückgeführt (vgl. ^{41, 42}).

Die Ursache der Supraleitung kann aus der Struktur dieser merkwürdigen Käfigverbindungen⁴³ abgelesen werden. Das Gerüst der fest miteinander verknüpften Ag- und O-Atome zeigt Abbildung 4. Wir haben zu unterscheiden zwischen den Ag-Atomen,

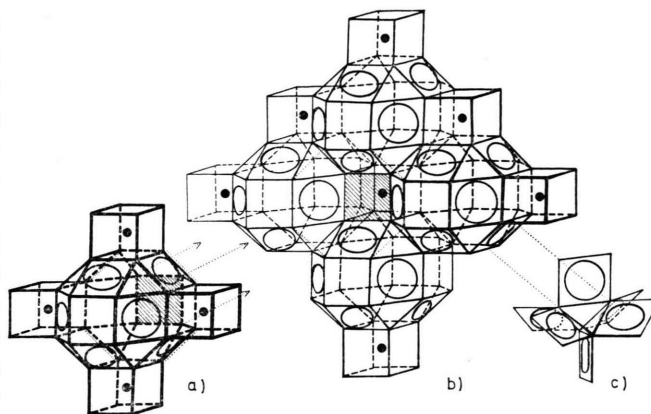


Abb. 4. Käfigstruktur des $[\text{Ag}_7\text{O}_8]^+ \text{X}^-$. — ● AgI, ○ AgIII oder AgIII. a) Ein Käfig. An den Schnittpunkten der ausgezogenen Linien befinden sich die O-Atome. Die bei Durchführung der Translation \rightarrow mit b) gemeinsame Fläche ist schraffiert gezeichnet, punktiert sind die dabei aufeinanderfallenden Tetraederkanten; b) Verknüpfung von Käfigen nach a); c) Überlappung der ringförmigen Teile von d_{3z^2-1} -Orbitalen über die sechs Kanten eines Tetraeders.

men, die würfelförmig in weitem Abstand (2,52 Å) von acht O-Atomen umgeben sind, und den Ag-Atomen auf der Oberfläche des Polyeders, die in planquadratischer Anordnung vier O-Atome in dem kurzen Abstand von 2,05 Å als Nachbarn besitzen. Jeder Hohlraum enthält ein Anion X^- . Aus der Geometrie und den Abständen folgt eine Formel



Dem Ag^{III} kann man wie den Au^{III} -Komplexen ($d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y)-Hybride als Bindungsfunktionen zuordnen. Die $d_{t_{2g}}$ -Zustände sind voll besetzt. Für die übrig bleibenden zwei Elektronen stehen die d_{3z^2-1} - und die p_z -Funktion zur Verfügung. In den hauptsächlich von Krogmann und seiner Schule untersuchten Kolumnarstrukturen des Pt mit planquadratischer Umgebung und mit gemischter Wertigkeit bedingt die teilweise Besetzung dieser Quantenzustände eine Bindung zwischen geldrollenartig übereinander liegenden Pt-Atomen mit ihren Liganden⁴⁴. In dem Ag-Salz ist die Geometrie anders, und wir müssen nach einer passenden Überlappung der d_{3z^2-1} - und p_z -Funktionen suchen. Die p_z -Funktionen stoßen im Inneren des Hohlraums zusammen und können Bindungen betätigen. Beim Übergang von einem Hohlraum zum nächsten wechselt das Vorzeichen, Supraleitung kann dabei nicht entstehen. Jeweils sechs d_{3z^2-1} -Orbitale von sechs tetraederförmig angeordneten Polyedern treffen sich mit ihren ringförmigen Teilen im Zentrum eines Tetraeders. Da die Funk-

tionen gerade sind, kann das Vorzeichen für alle Tetraeder eines Kristalls positiv gewählt werden. Unsere Bedingung für Supraleitung ist dann erfüllt. Dieses d_{3z^2-1} -Band kann bis zu 1,33 Elektronen pro Ag-Atom enthalten.

Das CaC_2 -Gitter

Die folgenden Verbindungen mit der tetragonal raumzentrierten CaC_2 -Struktur (vgl. Abb. 5) ^{45, 46} sind als supraleitend gefunden worden: YC_2 , $T_c = 3,75^\circ\text{K}$; YGa_2 , $T_c = 1,68^\circ\text{K}$; LaC_2 , $T_c = 1,61^\circ\text{K}$

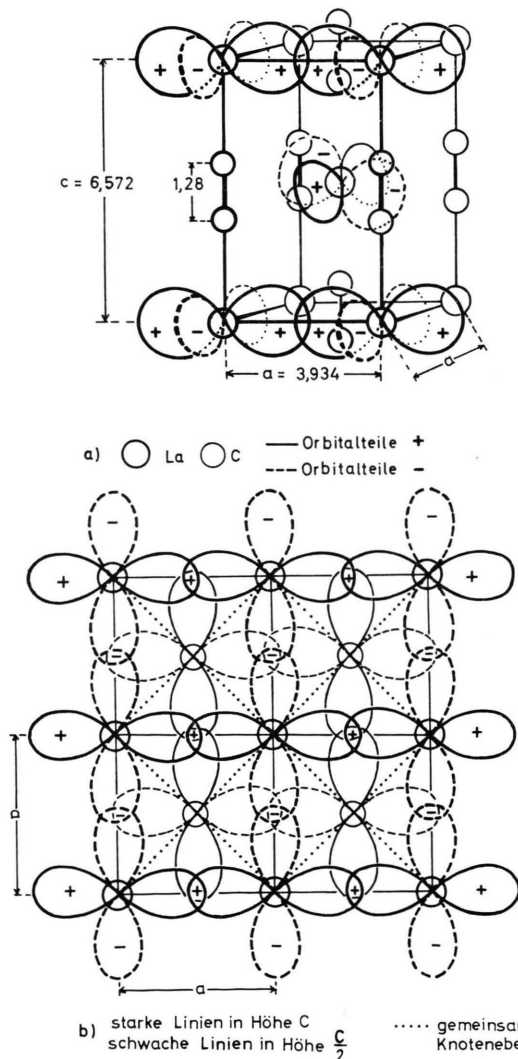


Abb. 5. a) $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale im LaC_2 -Gitter, die zu σ - und δ_t -Bindungen führen. — b) Projektion der $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale parallel zur c -Achse. Knotenflächen, die Kanäle parallel c mit in $[110]$ -Richtung alternierenden Vorzeichen der Orbitale aufbauen.

und LuC_2 , $T_c = 3,33^\circ\text{K}$. Es fällt sofort auf, daß die beiden Carbide, für die ein ins Gewicht fallender Einfluß von f -Funktionen ausgeschlossen ist, YC_2 und LuC_2 , höhere Sprungtemperaturen T_c haben.

Im LaC_2 ist der C—C-Abstand mit 1,28 Å größer als im CaC_2 , das den gleichen C—C-Abstand wie das Acetylen (1,20 Å) besitzt. Im Äthylen beträgt der C—C-Abstand 1,32 Å. Wir hatten diese Abstandsaufweitung schon früher ⁴⁷ auf die höhere effektive Kernladung des La und den damit verstärkten Einfluß seiner bei ionogener Formulierung leeren s -, p_z -, d_{3z^2-1} -, d_{yz} - und d_{zx} -Orbitale für σ - und π -Bindungen zurückgeführt. Für das dritte Elektron des La verbleiben die d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale, von denen das letztere Metall-Metall-Bindungen betätigen kann. Entsprechend liegt die elektrische Leitfähigkeit des LaC_2 in der Größenordnung der des La selbst.

Bei der üblichen Darstellung der d -Funktionen mit zwei ebenen Knotenflächen wird meist übersehen, daß die Orbitalwerte auf einem Äquator senkrecht zur Schnittgeraden der Knotenebenen vom Maximalwert aus schneller abfallen als auf einem Kreis, der diese Gerade enthält. Abbildung 6 zeigt

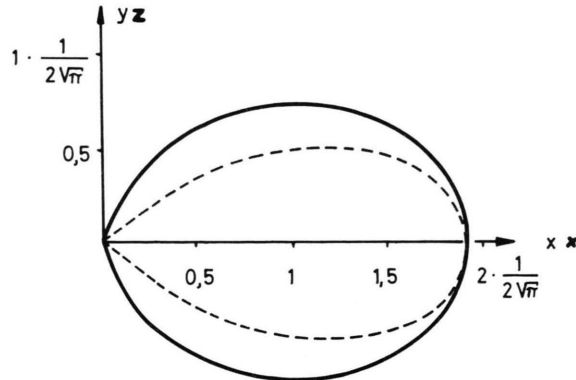


Abb. 6. Polardiagramm einer Kugelflächenfunktion zu $d_{x^2-y^2}$ in der xy (---) - und in der zx (—) -Ebene.

den Ausschnitt der Polardiagramme eines $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals in der xy - und in der zx -Ebene. Wie Abb. 5 zeigt, treffen sich diese $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der La-Atome auf den Eckpunkten der Elementarzelle und der Raummitte in den Punkten $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und den daraus durch die Symmetrie des Kristalls hervorgehenden. Die Kugelflächenfunktion ist dort auf 67% ihres Maximalwertes abgefallen. Die in Abb. 5 dargestellte kreuzweise Überlappung ist somit nicht zu vernachlässigen. Sie führt zu von Knotenflächen um-

gebenen Kanälen von quadratischem Querschnitt, in denen die sich überlappenden Orbitale nur ein Vorzeichen besitzen. Supraleitende LaC_2 - und LuC_2 -Einkristalle müßten sich also in einem Magnetfeld anisotrop verhalten.

Da uns diese Art der Bindung öfters begegnen wird, wollen wir ihr einen Namen geben, und zwar δ_t . Der Index t soll zum Ausdruck bringen, daß die δ -Bindung mit einer Translation der parallelen Knotenlinien hier um $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ verbunden ist.

Bronzen und Perovskite

In der Veröffentlichung II (dort auch Literaturangaben) hatten wir schon darauf hingewiesen, daß in den hexagonalen und tetragonalen Wolframbronzen die Supraleitung auf die d_{xy} -Elektronen zurückzuführen ist. In den Kanälen mit sechs- oder fünfzähliger Symmetrie überlappen nur diejenigen Teile der Orbitale mit einem Vorzeichen, z. B. dem positiven, während in den Kanälen mit vier- und dreizähliger Symmetrie die Quadranten des anderen Vorzeichens sich treffen. Für den Fall der hexagonalen Wolframbronzen möge der Klarheit wegen die alte Abbildung wieder gezeigt werden (Abb. 7), da

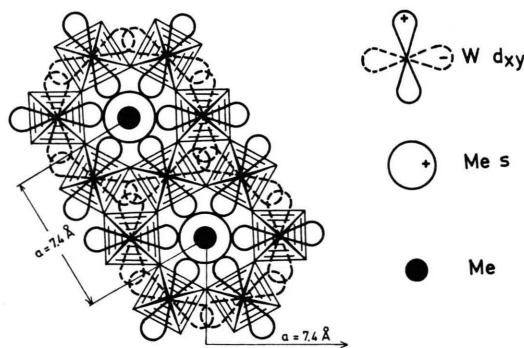


Abb. 7. Überlappung der d_{xy} -Orbitale unter Bildung von Kanälen eines Vorzeichens in Projektion parallel zur c -Achse von hexagonalen Wolframbronzen.

aus ihr die Zusammenhänge klar ersichtlich sind. Supraleitung tritt nur auf, wenn auch die Metallatome in den Kanälen unbesetzte tiefliegende s -Zustände besitzen. Sn^{II} in diesen Kanälen zerstört die Supraleitung, da es nur leere tiefliegende p -Zustände besitzt.

In den kubischen Wolframbronzen (Abb. 8) ist bisher keine Supraleitung gefunden worden. Ihre allgemeine Formel ist $\text{Me}_{1-x}\square_x\text{WO}_3$. Für den Fall der Na-haltigen Bronze gilt $0,32 < x < 0,93$. Bei der

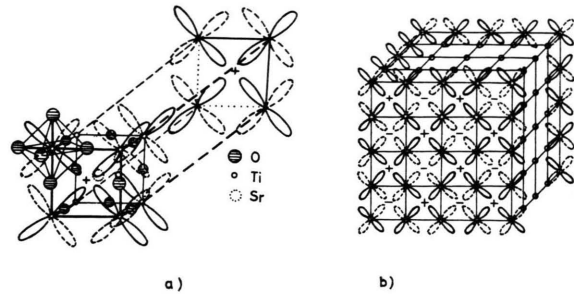


Abb. 8. a) Ein System von σ - und δ -Bindungen zwischen d_{xy} -Orbitalen, das ein Elektron enthält, und Darstellung eines Kanals mit einem Vorzeichen (+) entlang der c -Achse eines schwach tetragonal verzerrten SrTiO_3 -Kristalls. Die unterschiedliche Besetzung dieser Orbitale um eine O-Leerstelle ist nicht berücksichtigt. — b) Kleinster Block von 4^3 -Elementarzellen mit einer Störstelle. Für diesen ist die Bildung von Kanälen eines Vorzeichens energetisch noch eben günstiger als die Ausrichtung der d_{t2g} -Orbitale nach der gegenseitigen Orientierung der Störstellen.

hohen Darstellungstemperatur dürften Leerstellen und Na-Atome weitgehend statistisch verteilt sein. Die d_{t2g} -Elektronen werden die Leerstellen meiden und sich möglichst so ausrichten, daß sie das $3s$ - oder ggf. auch das $3p$ -Orbital des Na wieder mitbesetzen. Dadurch geht die Ausrichtung der d_{t2g} -Elektronen verloren, die Supraleitung wird zerstört.

In den letzten Jahren wurde gefunden¹⁰, daß eigen- oder fremddotiertes SrTiO_3 mit Perovskit-Struktur, also der Struktur der kubischen Wolframbronzen, bei einer Trägerkonzentration von $4 \cdot 10^{18}$ bis $3 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$ supraleitend wird mit Sprungtemperaturen unter $0,1$ bis fast $0,5^\circ\text{K}$ (Abb. 9). Erstaunlich ist der scharfe Abfall der Sprungtemperatur an der oberen Trägerkonzentration, der noch erklärt werden muß. Bei einer Gitterkonstanten von ca. 4 \AA (genauer Wert $3,904 \text{ \AA}$) sind $10^{24} \cdot 4^{-3} = 15,6 \cdot 10^{21}$ Elementarzellen in einem cm^3 enthalten. Bei der angegebenen Grenzkonzentration ist somit im Schnitt in 50 Elementarzellen oder anders ausgedrückt, in einem Würfel mit etwa der vierfachen Kantenlänge 1 Leitungselektron vorhanden. Da das Leitungselektron nicht auf ein Ti-Atom lokalisiert ist, sondern sich von der Störstelle aus — sei es eine O-Leerstelle oder ein Nb-Atom — durch Überlappung ausbreitet, können auf eine gewisse Entfernung hin sich diese Bereiche gegenseitig beeinflussen und insbesondere ohne zwischenliegende Knotenflächen überlappen. Das gilt für alle Raumrichtungen in der xy -Ebene durch σ -Bindungen und in der z -Richtung durch δ -Bindungen. Diese Wechselwirkung, die zur Supraleitung durch Bildung von

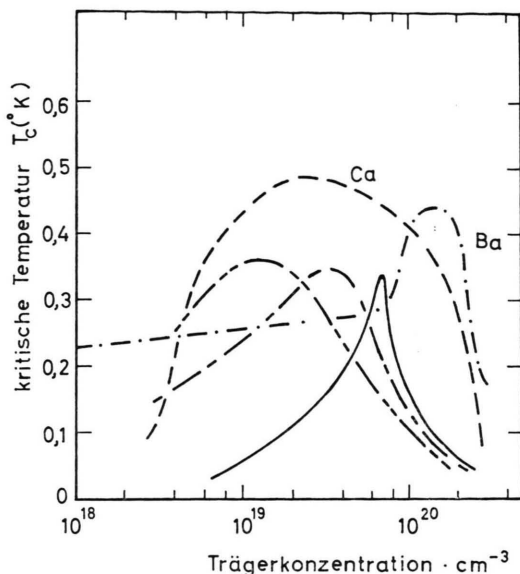


Abb. 9. T_c -Abhängigkeit im n-leitenden SrTiO_3 von Art und Konzentration der Störstellen.

- $\text{SrTiO}_3 - x$
- - - $\text{SrZr}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3 - x$
- - - $\text{SrZr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3 - x$
- · - · $\text{Sr}_{0.927}\text{Ca}_{0.073}\text{TiO}_3 - x$
- $\text{Sr}_{0.927}\text{Ba}_{0.073}\text{TiO}_3 - x$

Kanälen eines Vorzeichens in einer ausgezeichneten Richtung, z. B. der c -Achse, führt, ist somit wirksam bis auf eine Entfernung $\sqrt[3]{10^{24} \cdot 4^{-3} \cdot 4^{-1} \cdot 10^{-18}} \approx 16$ Gitterkonstanten oder ca. 60 Å. Dies ist nicht verwunderlich, wird doch für den Durchmesser eines Elektrons im n-dotierten Ge eine Zahl von 100 bis 150 Å genannt. Wird aber die Entfernung zwischen den bei der hohen Darstellungstemperatur statistisch verteilten Störstellen kleiner als das vierfache der Gitterkonstanten, so bestimmt die örtliche Störstellenverteilung die Ausrichtung der d_{t2g} -Orbitale in gleicher Weise wie bei den oben erwähnten Wolframbronzen. Die Kanäle gleichen Vorzeichens der Orbitalteile werden zerstört, die Supraleitung geht verloren. Im Falle des SrTiO_3 begünstigt eine ganz schwache tetragonale Verzerrung des Gitters ($c/a = 1,0003$) bei tiefen Temperaturen die gewünschte Ausrichtung von d_{xy} -Elektronen. COHEN⁴⁸ hat auf Grund theoretischer Überlegungen über die Beziehung von Supraleitung und Bandstruktur in Halbleitern eine Supraleitung in hochdotiertem Si oder Ge vorausgesagt; sie wurde aber bisher nicht gefunden. Der Grund liegt nach unserer Meinung darin, daß die zufällige Geometrie der Störstellenverteilung sich bei so locker gebundenen Elektronen (Durchmesser über 100 Å) über größere Entfer-

nung auswirkt. Das Leitungselektron nimmt je nach der örtlichen Umgebung auch p- oder d-Charakter an. Damit entstehen willkürlich verteilte Knotenflächen, die Supraleitung muß verloren gehen. In den bisher von uns aufgeführten supraleitenden Halbleitern war aber das Orbital durch das Kristallfeld oder die chemische Bindung vorgegeben.

Spinelle und Hartstoffe mit NaCl-Struktur

Folgende supraleitende Spinelle sind bisher gefunden worden: CuV_2S_4 , $T_c \approx 4^\circ\text{K}$; CuRh_2S_4 , $T_c \approx 4,6^\circ\text{K}$ und CuRh_2Se_4 , $T_c = 3,36$ bis $3,5^\circ\text{K}$ ⁴⁹. Diese drei Thiospinelle sind metallisch und zeigen schwachen, fast temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

Im CuV_2S_4 besitzen die beiden V-Atome insgesamt noch drei d-Elektronen. Gemäß der Ligandenfeldtheorie müssen dies d_{t2g} -Elektronen sein. Diese überlappen wegen ihrer weiten Ausdehnung direkt miteinander und bedingen daher keinen Antiferromagnetismus durch Überaustausch wie die Thiochromspinelle^{50, 51}.

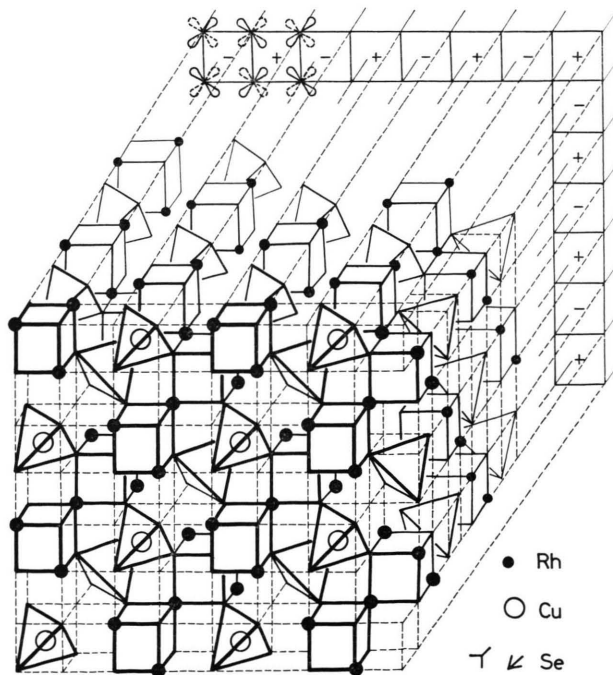


Abb. 10. Spinellgitter. ● Al, Rh; ○ Mg, Cu (nur in vorderer Ebene eingezeichnet); an den nicht gekennzeichneten Ecken der Tetraeder und Würfel befinden sich O- bzw. Se-Atome. Die Kanäle des oberen und des rechten Teils der Abbildung sind nach hinten verlängert, um die Überlappung der d_{xy} -Orbitale und die Vorzeichen der Orbitalteile in den Kanälen zu zeigen.

Abbildung 10 zeigt ein Spinellgitter. Man kann parallel zu den Kanten der Zelle Kanäle mit quadratischem Querschnitt erkennen, die alternierend leer sind oder ein Atom auf Tetraederplätzen, hier Cu, enthalten. Die d_{t2g} -Elektronen können so σ - und δ_t -Bindungen wie im LaC_2 betätigen. Die eine Sorte von Kanälen erhält dann positives, die andere negatives Vorzeichen für die in sie hineinragenden Orbitalteile. Zwischen dem d_{t2g} -Band und dem Valenzband besteht sicher eine ziemliche Energielücke. Dies mag für den relativ hohen T_c -Wert wesentlich sein.

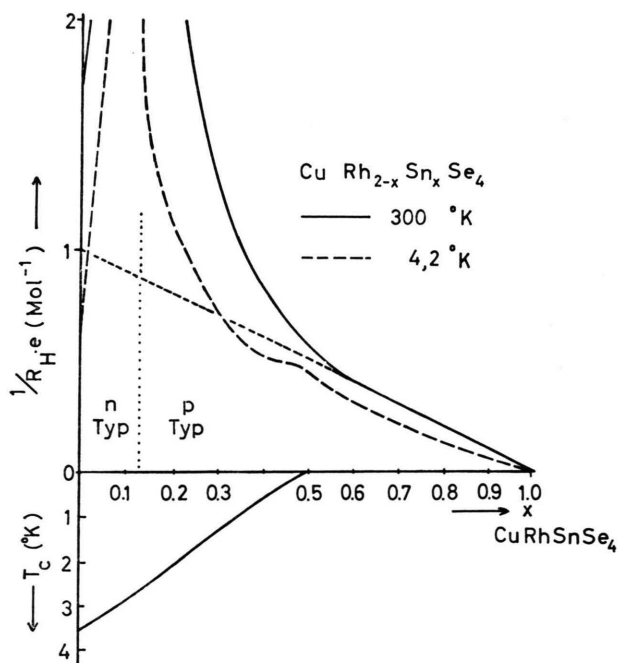


Abb. 11. Oben: Trägerkonzentration ($1/R_H \cdot e$) pro Mol in Abhängigkeit von x für $\text{CuRh}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$; unten: Sprungtemperatur T_c in Abhängigkeit von x ⁵².

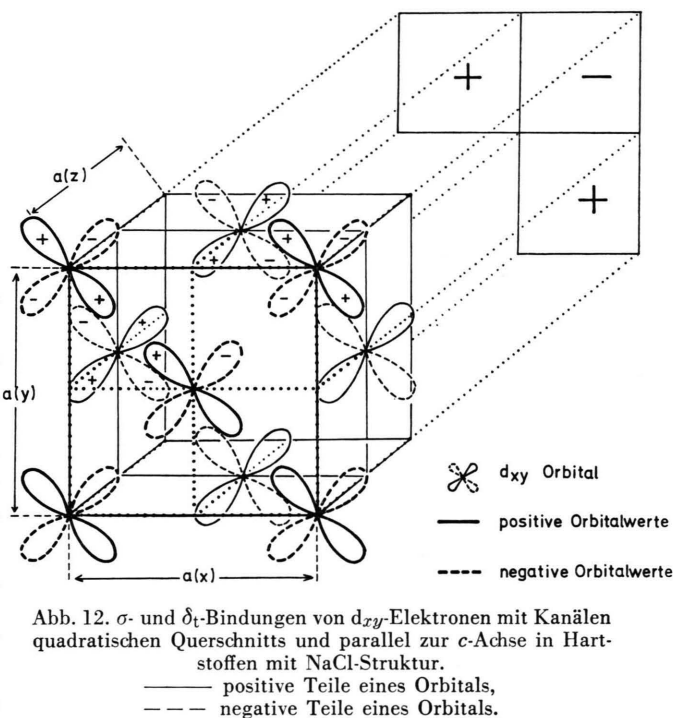
Das Mischkristallsystem $\text{CuRh}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ wurde eingehend untersucht ⁵². Abbildung 11 ist dieser Arbeit entnommen. In ihr wird gezeigt, daß für große Werte von x (hohe Sn-Gehalte) die Substanz ein p-Leiter ist, und die Trägerkonzentration mit steigendem Rh-Gehalt zunächst zunimmt. Mit dem Eintritt der Supraleitung bei $x \approx 0,5$ tritt eine n-Leitung in Erscheinung, die bei $x \approx 0,13$ die Hall-Konstante Null werden läßt. Dann zeigt die Probe n-Leitung.

Die Spinelle CuCo_2S_4 , CuCo_2Se_4 , CuIrS_4 und CuIr_2Se_4 sind alle bekannt; sie sind metallische Leiter ²⁷. Über eine Supraleitung ist nicht berichtet worden. Man kann daher annehmen, daß das Rh-Atom bei der Supraleitung eine wesentliche Rolle

spielt. Rh steht im Periodensystem eine Stelle vor dem Pd. Es ist daher durchaus möglich, daß das fehlende Elektron auch aus der 5s-Schale des Rh stammt. Wenn wenigstens ein Viertel an der Vollbesetzung fehlt, tritt nach ⁵² Supraleitung ein.

σ - und δ_t -Bindungen der nicht bindenden d_{t2g} -Elektronen sind wegen der weiten Ausdehnung der Orbitale bei schweren Atomen auch möglich, wenn in diesem Band Elektronen fehlen. Diese Bindungen können sich parallel zu einer Kante der Elementarzelle, z. B. [100], so ordnen, daß Kanäle eines Vorzeichens der dort befindlichen Orbitalteile auftreten. Bei $x=0$, d. h. im CuRh_2S_4 , kann nur in der Hälfte der Kanäle die Überlappung und Vorzeichenordnung voll wirksam werden, da nur ein einfach besetztes d_{t2g} -Orbital pro Formeleinheit vorhanden ist. Zwei energetisch sicher nahe benachbarte Bänder sind somit zur Supraleitung fähig. Vielleicht ist dies mit ein Grund für die relativ hohen T_c -Werte im CuRh_2S_4 und CuRh_2Se_4 .

In die Gruppe von Verbindungen, in denen s-Bänder eines Vorzeichens und d-Bänder mit quadratisch geformten Kanälen bei alternierenden Vorzeichen mit Sicherheit zu erwarten sind, fallen die Hartstoffe mit NaCl-Struktur ^{53, 54} (Abb. 12). Beide Bänder zeichnen sich aus durch eine gewisse Bin-



dungstärke, die aber wesentlich geringer sein dürfte als die durch die p- und d_{eg} -Elektronen am Metallatom hervorgerufenen σ -Bindungen. Eine Systematik ist schwer möglich, da die Lage der beiden oben genannten Bänder von Verbindung zu Verbindung verschieden sein wird und man diese schwer abschätzen kann. Aber sechs Gesichtspunkte sind wichtig, wie besonders aus ⁵³⁻⁵⁶ hervorgeht.

1. Das Verhältnis der Zahl der Elektronen zur Zahl der Atome, also die Matthiassche Regel.
2. Die energetische Lage des s-Bandes. Die binären Verbindungen mit einem Metallatom aus der 2. langen Periode haben i. allg. das höchste T_c .
3. Substitution von Nb durch Ti bedingt häufig eine Erhöhung von T_c , durch V aber eine drastische Erniedrigung. Dies hängt sicher damit zusammen, daß die d-Orbitale des Ti denen des Nb gleichen und weit ausgedehnt sind, so daß σ - und δ_t -Bindungen zwischen den Metallatomen gut möglich sind. Im V-Atom ist die Ausdehnung der d-Funktionen kleiner, sie können nur schwächere Bindungen betätigen.
4. Da energetisch getrennt von dem oben erwähnten Hauptband zwei Bänder existieren, die zur Supraleitung fähig sind, so scheint dies ein Grund für das generell hohe T_c zu sein.
5. Die weite Ausdehnung der d_{t2g} -Orbitale dürfte auch die Ursache für die Supraleitung der im NaCl-Gitter kristallisierenden Verbindungen YS, YSe, YTe, LuS und LuSe sein ⁵⁷.
6. Die durch die δ_t -Bindungen zu erwartenden Abweichungen von der Symmetrie scheinen zu existieren ⁵⁵.

Pyrite

In ¹ haben wir schon auf die Pyrite aus den schweren Atomen Rh, Pd, Pt, Au, Sb, Bi, Se und Te hingewiesen mit der allgemeinen Formel $MeXY$, bei denen die Atome so gewählt werden, daß ein Elektron mehr vorhanden ist als der Edelgasschale der beteiligten Atome entspricht. Das ist möglich, da die Metallatome sich auszeichnen durch sehr starke Komplexbildungstendenz gegenüber schwereren Atomen, man denke z. B. an das besonders stabile Komplexsalz K_2PtCl_6 . Dies ist sicherlich der Grund, weshalb sich diese Verbindungen mit überzähligem Elektron überhaupt bilden können. Nach dem, was wir in Kap. 1 über die supraleitenden Hochdruckmodifikationen des Se und Te gesagt haben, wird

das zusätzliche Elektron ein 5s bei Se und ein 6s bei Sb und Te sein. Das $PdSb_2$ entspricht dem $PdTe_2$, jedoch ist die Supraleitung noch nicht eindeutig nachgewiesen ²⁹.

Überraschend ist, daß in dem Mischkristallsystem $Rh_{1-x}Ru_xSe_2$ die Supraleitung erst unterhalb $x = 0,45$ beobachtet wird (Meßgrenze $T_c = 0,05^\circ K$) und dann bei $x = 0$, d. h. für $RhSe_2$, ein relativ hohes T_c von ca. $4,3^\circ K$ zeigt ⁵⁸. Die Substanz ist immer n-leitend; dies entspricht dem obigen Bilde. Vielleicht liegt der Grund in einer statistischen Verteilung der beiden Atomsorten, so daß auch Molekülbahnen, die sich über einige Atome erstrecken, Knotenflächen besitzen können. Dieser Befund würde in Parallele stehen zu den bei hochdotiertem Si und Ge erörterten Gesichtspunkten.

Metalle und daraus gebildete Legierungen

Bei Metallen und den aus diesen gebildeten Legierungen liegen in der Chemie nicht so detaillierte Kenntnisse vor über die Natur der chemischen Bindung. Alle Aussagen werden in gewisser Weise spekulativ. Trotzdem soll hier versucht werden, einige Gesichtspunkte zu nennen, die einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit haben und als Anregung dienen mögen.

Die im CsCl-Gittertyp kristallisierenden Zintl-Phasen sind anscheinend alle nicht supraleitend bis auf das $MgTl$, $T_c = 2,75^\circ K$. Dieses ⁵⁹ zeichnet sich aus durch seine Weichheit und geringe Packungsdichte, während die anderen Zintl-Phasen dieses Typs spröde sind und Kontraktionen der Atomradien bis zu 7% zeigen ⁶⁰. Wir hatten schon früher

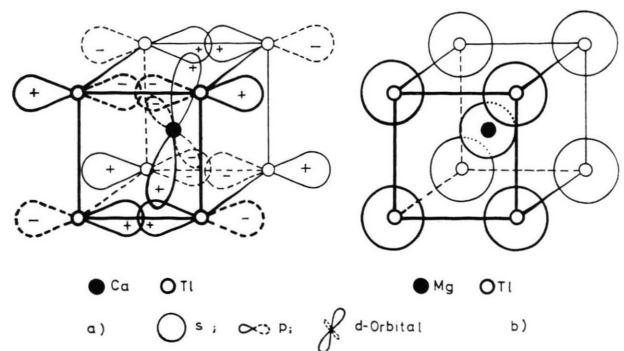


Abb. 13. a) Neutralisierung der Ladung der Ca^{++} -Ionen in der Zintl-Phase $CaTl$ durch Überlappung von p-Orbitalen des Tl und eines dt_{2g} -Orbitals des Ca. — b) Neutralisierung der Ladung der Mg^{++} -Ionen im $MgTl$ durch Überlappung der s-Orbitale des Mg und Tl.

darauf hingewiesen⁶¹, daß in diesen Phasen, geht man von einer ionogenen Formulierung $\text{Me}^{++}\text{Tl}^{--}$ aus, die Elektronen zum positiv geladenen Partner zurückkehren können, indem die p-Elektronenpaare die d_{t2g} -Zustände am Kation wieder mitbesetzen (Abb. 13). Bei Mg als Kation ist dies nicht möglich, da die 3d-Zustände hohen Anregungsenergien entsprechen ($\text{Ca}4s^2 \rightarrow \text{Ca}4s3d$ 41%, $\text{Mg}3s^2 \rightarrow \text{Mg}3s3d$ 78% der Ionisierungsenergie). Die Ausdehnung der d-Funktionen ist außerdem dann so groß, daß sie nicht mehr in das Gitter hineinpassen. Daher kann die Ladung des Mg^{++} -Ions nur dadurch neutralisiert werden, daß 6s-Elektronen des Tl den 3s-Zustand des Mg wieder mitbesetzen. Zusammen mit Abweichungen von der Stöchiometrie ($\text{Mg}_{0,47}\text{Tl}_{0,53}$) sind dann die Bedingungen für Supraleitung gegeben.

Die Supraleiter TiOs ($T_c = 0,46^\circ\text{K}$) und TiRu ($T_c = 1,07^\circ\text{K}$)⁶² werden einer Deutung zugänglich, wenn man von einer Elektronenkonfiguration $d_{t2g}^3 s^1$ für Ti und $d_{eg}^4 d_{t2g}^3 s^1$ für Os bzw. Ru ausgeht. Die d_{t2g} -Zustände, und da besonders die des Ti, kombiniere mit den p-Zuständen der acht Nachbarn wie im CaTl (Abb. 13 a) und entziehen den obigen Ausgangskonfigurationen s- und d_{eg} -Elektronen. Dann können die s-Zustände Supraleitung hervorrufen, und je ein d_{eg} -Zustand am Ti und Os bzw. Ru ist zu δ_t -Bindungen fähig wie im LaC_2 . Dabei ist das d_{eg} -Orbital des Ti weit ausgedehnt, da die effektive Kernladung dieses Atoms gering ist. Die d_{eg} -Orbitalwerte des Os bzw. Ru fallen nach außen langsam ab, da diese Elemente zur 3. bzw. 2. langen Periode des Systems der Elemente gehören.

In diese Gruppe gehören auch die Elemente der V. und VI. Nebengruppe. Die Elemente der 2. langen Periode Nb ($T_c = 9,5^\circ\text{K}$) und Mo ($T_c = 0,92^\circ\text{K}$) zeigen höhere Sprungtemperaturen als die der 1. und 3. langen Periode V ($T_c = 5,3^\circ\text{K}$), Ta ($T_c = 4,48^\circ\text{K}$) und W ($T_c = 0,01^\circ\text{K}$). Hier zeigt sich wieder der Einfluß des 5s-Zustandes. Ferner sind δ_t -Bindungen möglich. Im Mo und W sind die Elektronenkonfigurationen sd^5 alle besetzt und damit die Bänder gefüllt, soweit man in metallischen Systemen davon sprechen kann⁶³. Die Supraleitung wird schwieriger. Entsprechend ist auch der elektrische Widerstand von Mo und W besonders groß, und wir finden hohe Schmelzpunkte und kurze Atomabstände.

In Legierungen mit kubisch innenzentrierter Struktur beeinflusst die Ausdehnung der Orbitale T_c in ähnlicher Weise wie in den Hartstoffen mit NaCl-

Struktur. Experimentell zeigt sich dies in einer Abhängigkeit des T_c -Wertes vom Atomradius, die von DESORBO eingehend studiert und mathematisch erfaßt wurde^{64, 65}. Die Matthiassche Regel ließ sich modifizieren, und es ergaben sich Maxima in T_c für ein „effektives“ Elektronen/Atomverhältnis von 4,4 und 6,6. In der Nähe dieser Maxima liegen Nb und die oben diskutierten Legierungen TiOs und TiRu. Für die kubisch innenzentrierten Strukturen werden somit die Regeln von Matthias und ihre Modifizierung durch DeSorbo verständlich.

Die kubisch innenzentriert kristallisierenden Alkalimetalle sind nicht supraleitend. Die Geometrie begünstigt die Bindung über p-Zustände, die sich mit den s-Zuständen mischen können. Auch die flächenzentriert kristallisierenden Metalle Cu, Ag, Au können schlecht supraleitend sein, da sich d_{t2g} -Zustände, die in das Gitter gut hineinpassen, mit s- und p-Quantenzuständen energetisch mischen. Beim Ag muß der Einfluß der d-Elektronen am geringsten sein wegen der starken Tendenz zur Ausbildung einer d^{10} -Konfiguration. Entsprechend sind Schmelzpunkt und Siedepunkt beim Ag am kleinsten. In der Zn-Gruppe ist die d-Schale abgeschlossen. Supraleitung ist wieder möglich.

Für das tetragonale SnI und das tetragonale Hochdruck-SnII haben wir schon früher eine Hybrid-Elektronenkonfiguration ($p_x d_{zx}$), ($p_y d_{yz}$) und ($p_z d_{3z^2-1}$) als bestimmend für die beiden Gitterstrukturen angegeben⁶⁴. Die 5s-Funktion kann nur unvollständig besetzt sein.

Die kubisch flächenzentrierte Struktur des Pb hängt sicher mit einer d_{t2g} -Konfiguration zusammen, die in das Gitter gut hineinpaßt. Auch hier dürfte der s-Zustand nicht voll besetzt sein.

Das gleiche gilt für die Hochdruckmodifikationen des Si, Ge, AlSb, GaSb und InSb, die im Gittertyp des weißen Sn kristallisieren. Das Sb neigt als schweres Atom wie das Sn zu (pd)-Hybridisierung. Die leichteren Elemente P und As bevorzugen die p-Elektronenkonfiguration und bilden daher mit Al, Ga und In das NaCl-Gitter in ihren Hochdruckmodifikationen. Man sieht hier gleichzeitig, daß für das strukturelle Verhalten das Atom mit der höheren effektiven Kernladung maßgebend ist, da dieses die möglichen Orbitale vorgibt.

Die Supraleitung in Gittern vom Typ des βW (Nb_3Sn) kann noch nicht ganz verstanden werden. Sicher spielt die s-Konfiguration eine Rolle, sie gibt ein supraleitendes Band. In den Ketten von z. B.

Nb-Atomen, die für diese Gitter ganz charakteristisch sind, führen folgende Elektronenkonfigurationen mit der z -Achse in der Kette liegend zu einer Mehrfachbindung:

σ -Bindungen aus d_{3z^2-1} und p_z
 π -Bindungen aus d_{yz} und d_{zx}
 δ -Bindungen aus $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} .

Die δ -Bindungen führen zu einer Supraleitung. Hier tritt nun die Frage auf, ob man noch die Methode des sogen. starken Feldes benutzen kann. Bei der Methode des schwachen Feldes hätte man Produktfunktionen aus $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} zu bilden, für die die z -Achse eine Knotenlinie darstellt. Die Kombination mit den Orbitalen der Sn-Atome ist ohne gruppentheoretische Methoden schwer zu überblicken. Das oft hohe T_c und seine starke Abhängigkeit von der Art des Atoms auf den Sn-Plätzen läßt ein weiteres zur Supraleitung fähiges Band vermuten.

Schlußbetrachtung

Soweit Chemiker in der Lage sind, die chemische Bindung in Kristallen und Gläsern¹ zu beschreiben, finden wir die Bedingung immer erfüllt, daß Supraleitung mit der Tatsache verknüpft ist, daß die Elektronen bei ihrer Bewegung keine Knotenflächen durchsetzen müssen. Es liegt die Vermutung nahe, daß nur diese wirklich „freie Elektronen“ darstellen. Ihre starke Verschmierung über den Raum verhindert eine stärkere Wechselwirkung mit den ein-

zelnen Atomen. Befinden sich die freien Elektronen in einem Kanal, so sorgt der starke Abfall der Elektronendichte bei Annäherung an die Knotenflächen ebenfalls für eine Verringerung der Wechselwirkung mit den Elektronen außerhalb des herausgegriffenen Kanals.

Die hier in einigen Fällen gegebenen Deutungen, z. B. für die unter hohem Druck im kubisch primitiven Gitter kristallisierenden Elemente P und Sb sowie der Einbau von überzähligen Elektronen in angeregten s -Zuständen, wie z. B. bei den Pyriten, sind neuartig und bedürfen der Nachprüfung.

Viele Gruppen von Supraleitern konnten wir nicht behandeln, wie z. B. die mit NiAs-Struktur, die σ -Phasen und die Laves-Phasen. Der Grund liegt darin, daß wir die Natur der Bindung in diesen Gittern nicht kennen. Vorläufig sind wir auf die grundlegenden von Matthias und seiner Schule entwickelten Methoden angewiesen. Die Schmelzenergie und damit der Schmelzpunkt stehen zwar in keiner Relation zu den kleinen kT -Werten, die für die Sprungtemperatur T_c maßgebend sind, aber sie sind ein Spiegelbild der chemischen Bindung, die ihrerseits die Supraleitung bedingt. Gleiches gilt für die Elektronenkonzentration pro Atom, die Härte einer Substanz und anderes mehr. Es bleibt ein Verdienst von Matthias und seiner Schule, den Zusammenhang zwischen makroskopischen Eigenschaften einer Substanz und der Supraleitung aufgezeigt und als Leitlinie zur Entwicklung neuer Supraleiter ausgenutzt zu haben.

- ¹ H. KREBS, Z. Naturforsch. **23a**, 332 [1968].
- ² H. KREBS, Z. Naturforsch. **24a**, 848 [1969].
- ³ S. GELLER u. G. W. HULL, Phys. Rev. Letters **13**, 127 [1964]. — S. GELLER, in: Chemische Bindung in Kristallen (Russisch), Verlag Nauka i Technika 1969, S. 64 ff.
- ⁴ M. H. VAN MAAREN, Phys. Lett. **29 A**, 293 [1969].
- ⁵ P. ECKERLIN u. W. KISCHIO, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 1 [1968].
- ⁶ Vgl. H. KREBS, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie, F. Enke, Stuttgart 1968, S. 239, bzw. engl. Übersetzung von PAUL H. L. WALTER, Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry, McGraw-Hill, London 1968, S. 244.
- ⁷ E. E. HAVINGA u. M. H. VAN MAAREN, Phys. Letters **31 A**, 167 [1970].
- ⁸ Vgl. ⁶, S. 183 bzw. 184.
- ⁹ M. D. BANUS, R. E. HANNEMANN, M. STRONGIN u. K. GOOEN, Science **142**, 706 [1964].
- ¹⁰ Vgl. J. K. HULM, M. ASHKIN, D. W. DEIS u. C. K. JONES, in: Progress in Low Temperature Physics, Bd. VI, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam—London 1970, Kap. 5, S. 205—242.
- ¹¹ H. KREBS, Halbleiterprobleme IX, Verlag Vieweg, Braunschweig 1969, S. 1. — H. HENTZSCHEL, Dissertation, Stuttgart 1967. — O. HOFMANN, Dissertation, Stuttgart 1969.
- ¹² A. M. MARIANO, Science **142**, 672 [1963].
- ¹³ J. P. McHUGH u. W. A. TILLER, Trans. Met. Soc. AIME **218**, 187 [1960].
- ¹⁴ J. K. HULM, C. K. JONES, D. W. DEIS, H. A. FAIRBANK u. P. A. LAWLESS, Phys. Rev. **169**, 388 [1968].
- ¹⁵ E. F. HOCKINGS u. J. G. WHITE, Acta Cryst. **14**, 328 [1961].
- ¹⁶ R. A. HEIN u. E. M. SWIGGARD, Phys. Rev. Letters **24**, 53 [1970].
- ¹⁷ J. WITTIG, Phys. Rev. Letters **15**, 159 [1965].
- ¹⁸ B. T. MATTHIAS u. J. L. OLSEN, Phys. Letters **13**, 202 [1964].
- ¹⁹ G. TOURAND u. M. BREUIL, C. R. Acad. Sci. Paris B **270**, 109 [1970].
- ²⁰ G. TOURAND u. M. BREUIL, J. de Phys., im Druck.
- ²¹ H. KREBS, V. B. LAZAREV u. L. WINKLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **352**, 277 [1967].
- ²² H. KREBS u. P. FISCHER, Electrical Conductivity of Melts and their Ability to Form Glasses in the System Ge-As-Te, Vortrag anläßlich der Diskussionstagung der Faraday-Gesellschaft über „The Vitreous State“, Bristol, September 1970, im Druck.
- ²³ J. WITTIG u. B. T. MATTHIAS, Science **160**, 994 [1968].
- ²⁴ J. WITTIG, J. Phys. Chem. Sol. **30**, 1407 [1969]; s. auch T. R. R. McDONALD, E. GREGORY, G. S. BARBERICH, D. B. McWHAN, T. H. GEBALLE u. G. H. HULL JR., Phys. Letters **14**, 16 [1964].

- ²⁵ M. H. VAN MAAREN u. G. M. SCHAEFFER, Phys. Letters **20**, 131 [1966]; **24 A**, 645 [1967].
- ²⁶ M. H. VAN MAAREN u. H. B. HARLAND, Phys. Letters **29 A**, 571 [1969].
- ²⁷ Vgl. F. HULLIGER, in: Structure and Bonding, Band 4, S. 84 ff., Springer-Verlag, Berlin 1968.
- ²⁸ BRUCE E. BROWN u. D. J. BEERNTSEN, Acta Cryst. **18**, 31 [1965]. — F. JELLINEK, J. Less Common Met. **4**, 9 [1962]. — F. KADJIK u. F. JELLINEK, J. Less Common Met. **23**, 437 [1971].
- ^{28a} A. H. THOMPSON, F. R. GAMBLE u. J. F. REVELLI, Sol. State Comm. **9**, 981 [1971].
- ²⁹ F. HULLIGER, persönliche Mitteilung.
- ³⁰ A. WEISS u. R. RUTHARDT, Z. Naturforsch. **24 b**, 355 [1969].
- ³¹ F. R. GAMBLE, F. J. DiSALVO, R. A. KLEMM u. T. H. GEBALLE, Science **168**, 568 [1970].
- ³² N. B. HANNAY, T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, K. ANDRESS, P. SCHMIDT u. D. MACNAIR, Phys. Rev. Letters **14**, 225 [1965].
- ³³ J. P. REMEIK, T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, A. S. COOPER, G. W. HULL u. E. M. KELLY, Phys. Letters **24 A**, 565 [1967].
- ³⁴ B. T. MATTHIAS u. S. GELLER, J. Phys. Chem. Sol. **4**, 318 [1958].
- ³⁵ C. J. RAUB, V. B. COMPTON, T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, J. P. MAITA u. G. W. HULL, J. Phys. Chem. Sol. **26**, 2051 [1965].
- ³⁶ J. GUGGENHEIM, F. HULLIGER u. J. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **34**, 408 [1961].
- ³⁷ J. GOUBEAU, persönliche Mitteilung.
- ³⁸ K. ANDRES, N. A. KUEBLER u. M. B. ROBIN, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1747 [1966].
- ³⁹ G. ARGAY u. I. NÁRAY-SZABÓ, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49**, 329 [1966].
- ⁴⁰ S. FREED, N. SUGARMAN u. R. P. METCALF, J. Chem. Phys. **8**, 225 [1940].
- ⁴¹ M. B. ROBIN, K. ANDRES, T. H. GEBALLE, N. A. KUEBLER u. P. B. MCWHAN, Phys. Rev. Letters **17**, 917 [1966].
- ⁴² M. M. CONVAY, N. E. PHILLIPS, T. H. GEBALLE u. N. A. KUEBLER, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 2673 [1970].
- ⁴³ I. NÁRAY-SZABÓ, G. ARGAY u. P. SZABÓ, Acta Cryst. **19**, 180 [1965].
- ⁴⁴ K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].
- ⁴⁵ A. L. GIORGI, E. G. SZKLARZ, M. C. KRUPKA, T. C. WALLACE u. N. H. KRIKORIAN, J. Less Comm. Met. **14**, 247 [1968].
- ⁴⁶ R. W. GREEN, E. O. THORLAND, J. CROAT u. S. LEJVOLD, J. Appl. Phys. **40**, 3161 [1969].
- ⁴⁷ Vgl. ⁶, S. 268, 272.
- ⁴⁸ M. L. COHEN, Phys. Rev. **134**, A 511 [1964].
- ⁴⁹ N. H. VAN MAAREN, G. M. SCHAEFFER u. F. K. LOTGERING, Phys. Letters **25 A**, 238 [1967].
- ⁵⁰ R. J. BOUCHARD, P. A. RUSSO u. A. WOLD, Inorg. Chem. **4**, 685 [1965].
- ⁵¹ D. B. ROGERS, R. A. ARNOLD, A. WOLD u. J. B. GOOD-ENOUGH, Phys. Chem. Sol. **24**, 347 [1963].
- ⁵² M. H. VAN MAAREN u. H. B. HARLAND, Phys. Letters **30 A**, 204 [1969].
- ⁵³ N. PESSALL u. J. K. HULM, Physics **2**, 311 [1966].
- ⁵⁴ N. PESSALL, R. E. GOLD u. H. H. JOHANSEN, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 19 [1967].
- ⁵⁵ Vgl. B. T. MATTHIAS, in: Superconductivity, Proc. of the Adv. Summer Study Institute on Superconductivity, P. R. WALLACE, Ed., Gordon and Breach, New York USA 1969, S. 288 ff.
- ⁵⁶ A. L. GIORGI, E. G. SKLARZ, E. K. STORMS, A. L. BOWMAN u. B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. **125**, 837 [1962].
- ⁵⁷ F. HULLIGER, Sol. State Comm. **8**, 1379 [1970].
- ⁵⁸ M. H. VAN MAAREN, H. B. HARLAND u. E. E. HAVINGA, Sol. State Comm. **8**, 1933 [1970].
- ⁵⁹ L. GUTTMAN u. J. W. STOUT, Proc. Low Temperature Conf. N.B.S., S. 65, März 1951.
- ⁶⁰ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. Phys. Chem. B **20**, 245 [1933].
- ⁶¹ H. KREBS, Acta Cryst. **9**, 95 [1956].
- ⁶² B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE u. V. B. COMPTON, Rev. Mod. Phys. **35**, 1 [1963].
- ⁶³ K. GANZHORN, Z. Naturforsch. **7 a**, 291 [1953]; **8 a**, 330 [1953].
- ⁶⁴ W. DESORBO, Phys. Rev. **130**, 2177 [1963]; **140**, A 914 [1965].
- ⁶⁵ W. DESORBO, P. E. LAWRENCE u. W. A. HEALY, J. Appl. Phys. **38**, 903 [1967].
- ⁶⁶ Siehe ⁶, S. 155.