

3.3.3. Supraleiter

3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern



Caroline Röhr

Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen** ✓
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern** ✓
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. **Übersicht** ✓
 - 3.2. **Polarisationseffekte (statischer Response)**
 - 3.2.1. **Dielektrika** ✓
 - 3.2.2. **Magnetmaterialien (AGP/AC-III)**
 - 3.3. **Transporteffekte (dynamischer Response)**
 - 3.3.1. **Metalle (QM-Kurs)**
 - 3.3.2. **Halbleiter (QM-Kurs)**
 - 3.3.3. **Supraleiter** ▶▶
 - 3.3.4. **Ionenleiter**
 - 3.4. **Optische Eigenschaften**

- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014 (Kap. 8.3.)
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021 (Kap. 11.5.)
- ▶ W. D. Callister, R. W. Rethwisch, Fundamentals of Materials Science and Engineering. An integrated approach, 5. Ed., 2015. (Kap. 18.12.)

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

Übersicht wichtiger Transport-Effekte

	Gradient ∇X			
Fluß $\downarrow J_Y$	∇T [K/m]	∇p [kg/m ² s ²]	∇N_v [m ⁻⁴]	$\nabla U, \vec{E}$ [V/m]
Wärme \dot{Q} [J/m ² s]	Wärmeleitung $\frac{dQ}{dt} = -\lambda A \frac{dT}{dz}$	mechanokalorischer Effekt	Diffusionswärme	PELTIER-Effekt bzw. 2. BENEDICKS-Effekt
Masse \dot{m} [kg/m ² s]	thermomechanischer Effekt	Massetransport $\frac{dm}{dt} = \frac{\text{konst.}}{\eta} \frac{dp}{dz}$ (Viskosität) HAGEN-POISEUILLE'sches Gesetz	Diffusionsdruck	
Teilchenzahl \dot{N} [m ⁻² s ⁻¹]	Thermodiffusion	Druckdiffusion	Diffusion $\frac{dN}{dt} = -DA \frac{dN}{dz}$ (Diffusionskoeffizient) 1. FICK'sches Gesetz	Elektrophorese
Ladung \dot{q} [A/m ²]	SEEBECK-Effekt bzw. 1. BENEDICKS-Effekt		Strömungsstrom	Elektrizitätsleitung $\frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{dU}{dz}$ (elektrische Leitfähigkeit) OHM'sches Gesetz

Elektrische Leitfähigkeiten: Übersicht

- elektrische Leitfähigkeit (OHM'sches Gesetz)

$$\mathbf{j}_q = -\sigma \mathbf{grad}U \quad \text{bzw.} \quad \frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{dU}{dx} \quad \text{mit} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = \sum_i N_i e \mu_i$$

Klasse		Material/ Element	spezifischer elektr. Widerstand ρ [Ωm] bei 25°C	Bandlücke E_g [eV] bei 0 K
Leiter 1. Klasse	Metalle	Cu	$1.7 \cdot 10^{-8}$	keine
		Li	$8.6 \cdot 10^{-8}$	keine
	Halb- metalle	As	$3.5 \cdot 10^{-7}$	0
		Bi	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0
		C (Graphit)	$0.8 \cdot 10^{-5}$	0
Leiter 2. Klasse	Halb- leiter	Te	$2 \cdot 10^{-3}$	0.33
		Ge	0.47	0.66
		Si	$2.3 \cdot 10^3$	1.12
		GaAs	10^6	1.42
		CdS		2.582
	Nicht- metalle	Glas	10^9	> 3
		S ₈	10^{15}	2.61
C (Diamant)		10^{12}	5.4	

- ▶ (Eigen)Halbleiter: Elektronen- und Lochbeiträge

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h)$$

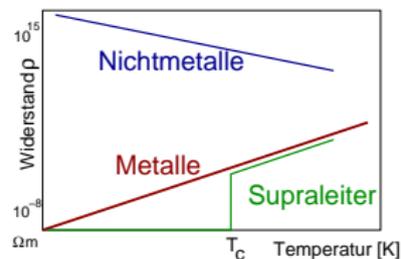
- Leitfähigkeit bestimmt durch Zahl n_i der Ladungsträger
- wegen T -Abhängigkeit von $n_i \mapsto$ direkt abhängig von Bandlücke
- Leiter 2. Klasse \Rightarrow
- in der Praxis: gesteuert durch Dotierung

- ▶ Metalle:

- alle Valenzelektronen n tragen zur Leitfähigkeit bei
- für die Beweglichkeit* $\mu = \frac{e\tau}{m_e}$ gilt

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$$

- T -Abhängigkeit wird durch $\tau(T)$ (Stosszeit) bestimmt
 - erklärt T -Abhängigkeit von $\sigma \Rightarrow$
- ▶ Supraleiter \Rightarrow



- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

▶ < 1986: Low- T_c , konventionelle Supraleiter

1911: Supraleitfähigkeit von Hg

- HEIKE KAMMERLINGH ONNES (Leiden, NL)
- steiler Abfall des Widerstands ρ auf 0 bei $T_c = 4.183$ K \Rightarrow
- 1911 auf Solvay-Meeting vorgestellt, 1913 publiziert¹

... Untersuchung vieler Metalle und Legierungen

1950: A15-Phasen, Rekord für Low- T_c s: Nb_3Ge , $T_c = 23.2$ K

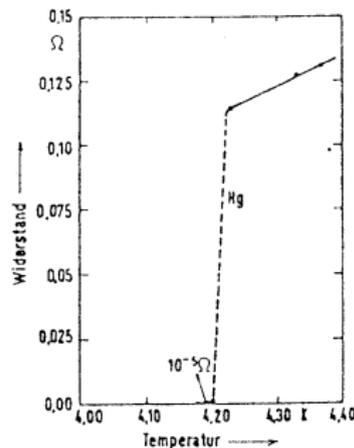
1959: BSC-Theorie

▶ > 1986: High- T_c Supraleiter, Oxidocuprate

1986: neue Substanzklasse, eingeführt von JOHANNES BEDNORZ, KARL ALEX MÜLLER (IBM Forschungszentrum Zürich, Physik-Nobelpreis 1987².)

- Ausgangspunkt: $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$ mit $T_c = 36$ K
- kurz danach: YBCO (1-2-3-SL) mit $T_c = 92$ K (!! erstmals > 77 K, d.h. $> \text{N}_2$ -Siedepunkt)
- Auslöser für 1000-sende von Publikationen
- Rekord bei Normaldruck: $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$: 138 K; -135 °C

▶ > 2000: neue Substanzklassen



¹ *Commun. Phys. Univ. Leiden*, **133** (1913); ² *Z. Physik* **B64**, 189 (1986);

- ▶ < 1986: Low- T_c , konventionelle Supraleiter
- ▶ > 1986: High- T_c Supraleiter, Oxidocuprate
- ▶ > 2000: neue Substanzklassen
 - z.B. Kupfer-frei, Eisen-haltig, Hochdruckphasen

2001: MgB_2 mit $T_c = 39$ K

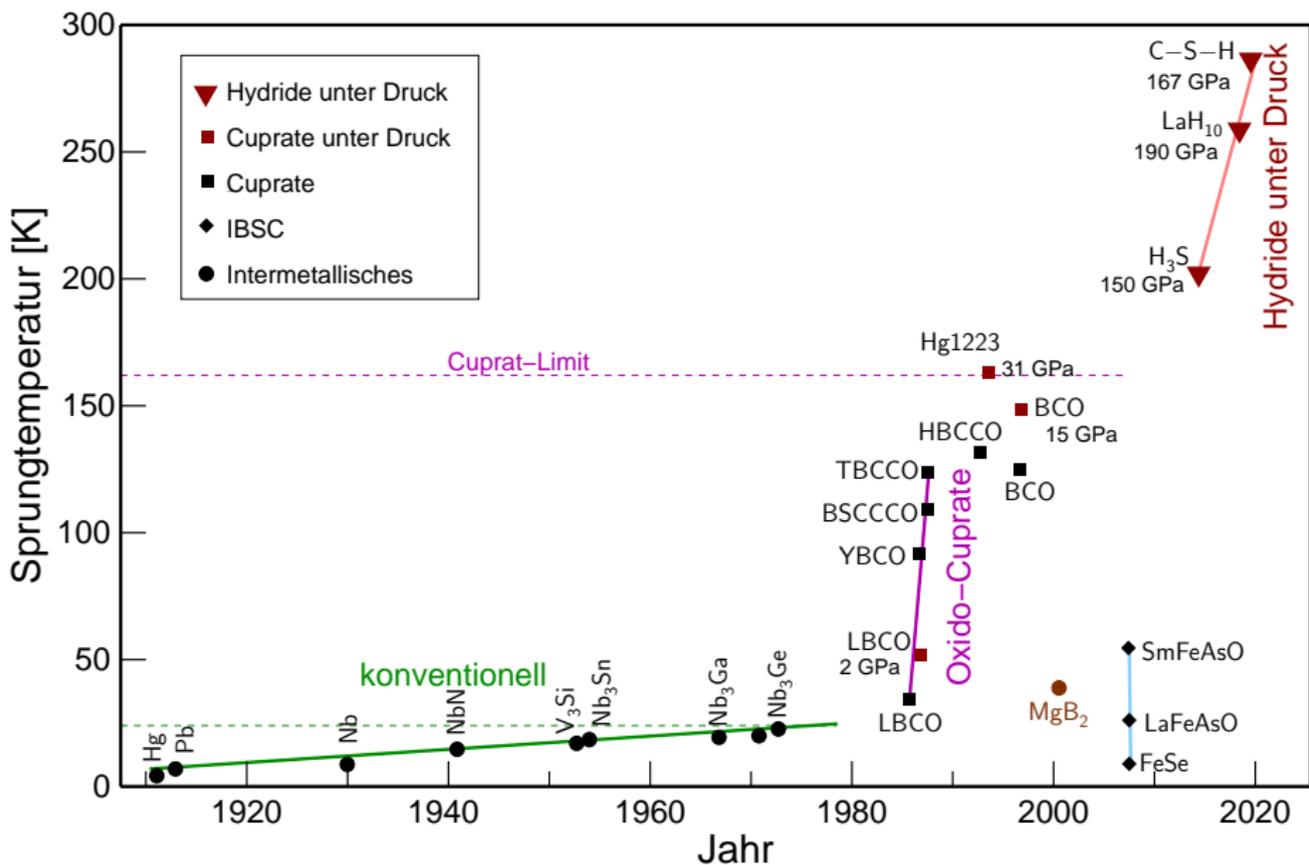
2008: Eisen-basierte Supraleiter (IBSC)

- FeSe
- $LnFeAsO$
- Fe-Arsenide $A_x^I A_{1-x}^{II} [Fe_2As_2]$

2015: Hydride unter sehr hohem Druck

- H_3S
- Ln -'Super'hydride
- CSH-Phasen

Historisches: Grafisch



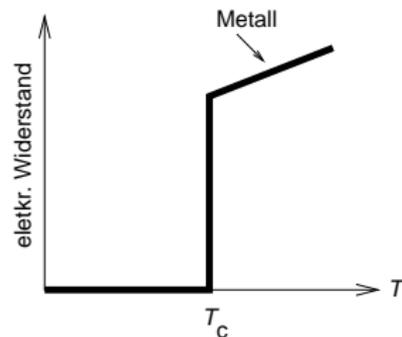
Supraleiter: Tabellarische Übersicht

Verbindung	T_c [K]	H_c [T]	Verbindung	T_c [K]
Hg	4.15	0.0411	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} (YBCO)	93
Nb	9.26	0.198	YBa ₂ Cu ₄ O _{8+x}	80
NbN	15.7	1.5	Bi _{2+x} (Sr _C a) ₃ Cu ₃ O _{7-x}	110
NbTi	9.6	12	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₁₀ (TBCCO)	125
Pb[Mo ₆ S ₈]	14.4	45	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈ (Hg1223)	130
K ₃ C ₆₀	18.0		La _{1.8} Ba _{0.2} CuO ₄ (LBCO)	40
Nb ₃ Sn	18.05	22		
Nb ₃ Ge	23.2	30	H ₃ S (150 GPa)	200
MgB ₂	39	200	LaH ₁₀ (190 GPa)	260

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

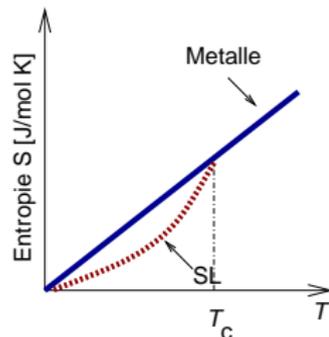
① elektrische Eigenschaften

- ▶ $< T_c$ Abnahme von ρ auf 0
- ▶ $> T_c$ metallische Leiter
- ▶ d.h. in Ringleiter endlos (etwa 100000 Jahre) fließender Strom induzierbar
- ▶ Anwendung: widerstandsloser Stromtransport



② thermodynamische Eigenschaften

- ▶ supraleitender Zustand = höherer Ordnungszustand
- ▶ SL \rightarrow normalleitend \mapsto Phasenübergang 2. Ordnung (keine Diskontinuitäten in ΔH oder ΔS)
- ▶ aber messbar über Sprung in der Wärmekapazität c_p
- ▶ Entropie S sinkt stärker als bei normalen Metallen
- ▶ damit auch geringere freie Energie



③ magnetische Eigenschaften

- ▶ Supraleiter \mapsto perfekte Diamagnete
- ▶ \mapsto MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt
 - **Levitation/'Schweben'** \mapsto SL werden aus Magnetfeld herausgedrängt
 - Grund: Induktion von Wirbelströmen, 10 - 100 nm tief im Material ('London-Eindringtiefe')
 - \vec{B} -Feld dringt nicht ins Innere ein:

$$B_{\text{innen}} = 0$$

- da

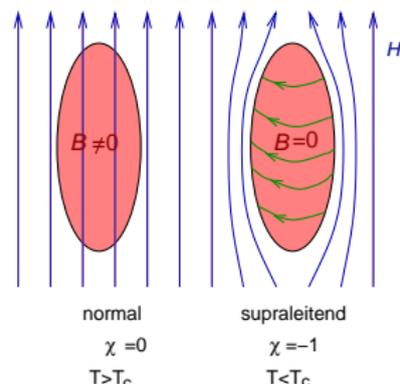
$$B_{\text{innen}} = B_{\text{ausßen}} + \mu_0 M$$

μ Permeabilität
 M induzierte Magnetisierung

- folgt

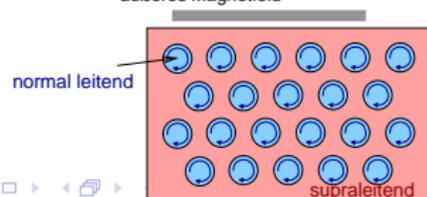
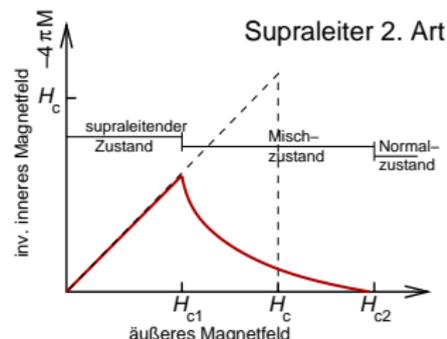
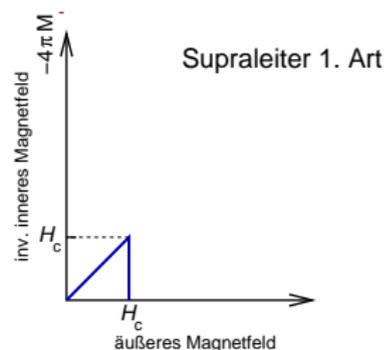
$$-B_{\text{ausßen}} = \mu_0 M$$

- d.h. im Supraleiter induzierte Magnetisierung \mapsto gleich groß, entgegengesetztes Vorzeichen zum angelegten magnetischen Feld
- ▶ !! gilt nur bis zur einer kritischen Feldstärke H_c
 $\mapsto H > H_c \mapsto$ Magnetfeld dringt in Material ein \Downarrow



Supraleiter 1. und 2. Klasse

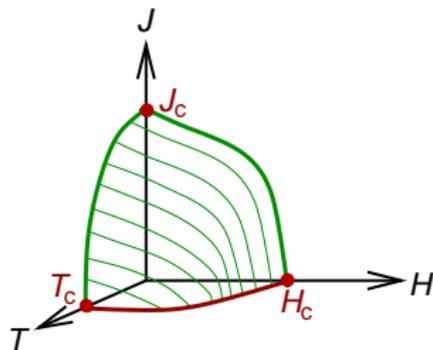
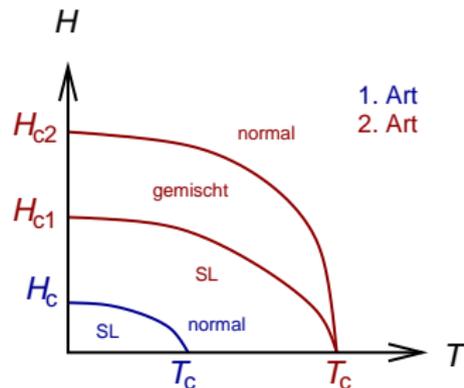
- ▶ nach Abhängigkeit äußeres ↔ inneres Feld ↦ zwei Klassen von Supraleitern
- ▶ **Supraleiter 1. Art; weich**
 - perfektes MEISSNER-Verhalten: $B \propto M$ bis H_c
 - $> H_c \mapsto$ Feld dringt ein
 - **für:** elementare Metalle wie W, Ti, Sn, Hg, Pb
 - H_c sehr klein (max. 0.08 T für Pb) für Anwendungen
- ▶ **Supraleiter 2. Art, hart**
 - Feld dringt nur partiell in Material ein
 - Übergangsbereich $H_{c1} - H_{c2} \mapsto$ Gitter aus 'Flußschläuchen' ('Vortex'-Zustand)
 - **für:** alle Legierungen, Oxid-Keramiken, etc.
 - Bereich für wichtige Anwendungen (z.B. Magnete), d.h. H_{c2} i.A. $> H_c$



- ▶ für T -Abhängigkeit von H_c (Supraleiter 1. Art) bzw. H_{c2} (SL 2. Art) empirisch:

$$H_c \sim H_c(T = 0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

- ▶ **weiterer Parameter** \mapsto kritische Stromdichte J_c
- ▶ ternäre Supraleiter 'Phasendiagramme' \Rightarrow
- ▶ z.B. für YBCO/123-SL/YBa₂Cu₃O_{7-x}:
 - $T_c = 93$ K
 - $H_c = 22$ T (bei $T = 2$ K)
 - $J_c = 10^5$ A/mm²



④ JOSEPHSON-Effekt

▶ JOSEPHSON-Effekt (Gleichstrom)

- zwei Supraleiter, getrennt durch Isolator (SIS-Kontakte)
- Stromfluss auch über diese Verbindung \mapsto Isolator wird zum Supraleiter
- oberhalb kritischer Stromstärke $i_c \mapsto$ Spannungsabfall

▶ Parallelschaltung zweier JOSEPHSON-Kontakte \Rightarrow

- $i_{c,max.}$ abhängig von magnetischem Flux in Schleife

$$i_{c,max.} = 2I_J \cos\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)$$

- mit

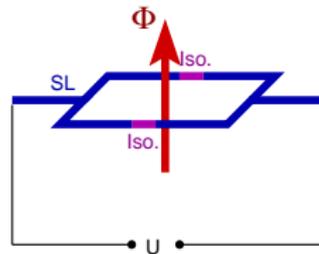
I_J : Konstante, abhängig Geometrie des Aufbaus

Φ : magnetischer Flux

Φ_0 : $\Phi_0 = \frac{h}{2c}$

▶ Anwendung

- SQUID-Magnetometer (Messung sehr kleiner Magnetfelder)
- schnelle Schaltelemente, sehr genaue Spannungsstabilisatoren



- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ **Theoretische Beschreibungen**
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

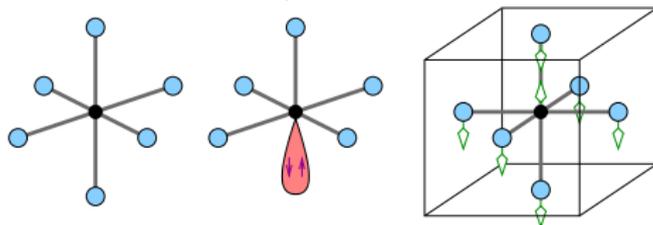
① BCS-Theorie

- ▶ **BARDEEN, COOPER, SCHRIEFFER (1957¹)**
- ▶ komplette Quantentheorie des supraleitenden Zustandes
- ▶ nur für einfache, isotrope (kubische) konventionelle Supraleiter gültig
- ▶ Ausdrücke für T_c ($T_c \propto \frac{1}{M}$) und Bandlücke $\Delta E(T=0)$ ($\frac{\Delta E(T=0)}{k_B T_C} = 1.76$)
- ▶ anschauliche Beschreibung:
 - erhöhte Entropie S zeigt \mapsto höherer Ordnungszustand
 - Kopplungsphänomene zwischen zwei $e^- \leftrightarrow$ atomares Gitter
 - \mapsto passierendes e^- ändert Gitterschwingung (Phonon)
 - $\mapsto e^-$ deformiert Gitter (Polaron)
 - $\mapsto e^-$ mit entgegengesetztem Spin stellt Grundzustand wieder her
 - \mapsto 2. e^- nutzt Deformation des Gitters (Phonon) aus
 - 2 e^- mit antiparallelem Spin gekoppelt \implies **COOPER-PAAR**
 - Quasiteilchen: Boson ($S=0$)
 - keine Streuung an Rümpfen wie bei einfachen e^-
 - Entfernung der beiden e^- (Korrelationslänge) ca. 100 nm
 - typische Konzentrationen: 1 COOPER-PAAR auf $10^6 e^-$
 - \mapsto widerstandsloser Transport des elektrischen Stroms
- ▶ **Erweiterungen von ELIASHBERG und MCMILLAN**
 - Basis weiterhin gekoppelte e^- – Phonon Wechselwirkungen
- ▶ Abschätzung für **High-Tc**: COOPER-Paare mit kurzen e^- - e^- -Abständen \Downarrow

¹ *Phys. Rev.* **108**, 1175-1204 (1957)

② chemisches/anschauliches Modell¹

- ▶ Korrelationslängen für Oxide etc. im Bereich der Länge chemischer Bindungen
- ▶ **Modell:** $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$
 - $T_c = 13 \text{ K}$
 - Struktur: Perowskit
 - $\text{Bi}^{4+} \longrightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$
 - bevorzugte Koordination: Bi^{3+} : ψ -Oktaeder; Bi^{5+} : ideales Oktaeder



- Normalschwingungen (Phonon) 'erzeugt' ψ -Oktaeder
 - maximale Auslenkung \mapsto günstig für $\text{Bi}^{3+} \mapsto e^-$ -Paar lokalisiert
 - da immer Paar $\mapsto e^-$ bekommen attraktive WW
 - aus chemischer Sicht: Valenzfluktuation von 2 e^- antiparallelen Spins, gekoppelt an Phonon (\mapsto Bipolaron)
- ▶ Oxidocuprate (analog, JT-Verzerrung/JT-Bipolaron, s.u.)
 - ▶ MgB_2 (s.u.)

¹A. Simon, *Angew. Chem.* **109**, 1873 (1997); J. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B – Condens. Matter* **64**, 189 (1986).

③ Zweibandmodell

- ▶ Signatur der Bandstruktur/Zustandsdichte
- ▶ Kreuzung von steilen und flachen Bändern bei E_F
- ▶ Kopplung/WW von
 - ① 2 lokalisierten e^- (kovalente Bindung, Bosonen) mit
 - ② freien, metallischen e^- (Metall, Fermionen)

① 'kovalente' Bänder bei E_F

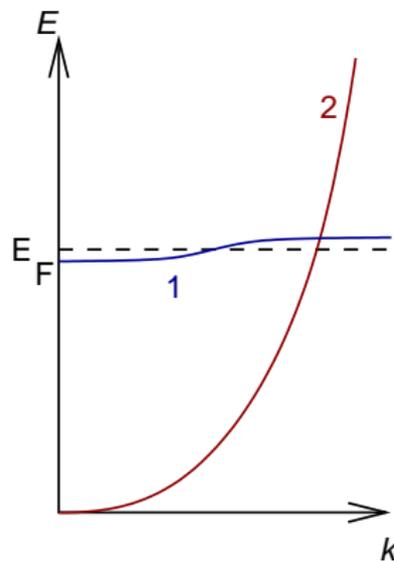
- lokalisiert, kleine Dispersion, niedrige FERMII-Geschwindigkeit
- chemische Bindungen oder 'Lone-Pair'-Elektronen
- bei E_F = besetzt oder teilbesetzt
- z.B.: δ -Bindung Nb-Nb in Nb_3Sn
- z.B.: Bi-O-Bindung in $Ba(Pb/Bi)O_3$
- z.B.: Cu-O-Bindung in 123-SL

② 'metallische' Bänder bei E_F

- große Dispersion (freies e^- -Gas: $E \sim k^2$)

- ▶ Phonon variiert Lage/Aufspaltung des kovalenten Bandes

- ▶ diese Form der Bandstruktur: notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für Supraleitfähigkeit



④ 'Fermi-Surface-Nesting'

- ▶ Signatur der Fermiflächen
- ▶ Berührung/Durchdringung zweier verschiedener Fermiflächen
- ▶ s.u. bei MgB_2

④ 'Fermi-Surface-Nesting'

- ▶ Signatur der Fermiflächen
- ▶ Berührung/Durchdringung zweier verschiedener Fermiflächen
- ▶ s.u. bei MgB_2
- ▶ Probleme bei der quantenchemischen Behandlung der Supraleitfähigkeit nichtklassischer Supraleiter
 - grundsätzliche Limits der Bandstrukturmethoden sowie der Standard-DFT
 - Berücksichtigung von Phononen (aufwändig) \mapsto SC-DFT
 - Systeme mit offenen d -Schalen (U -Parameter, Spin-Polarisation)
 - häufig Defektstrukturen mit unklarer Kristallographie
 - Eigenschaften von Keramiken = $f(\text{Korngrenzen})$
 - Einflüsse elektrischer und magnetischer Felder (s. kritische Parameter)
 - SL 2. Klasse \mapsto Fluss-Schläuche \mapsto keine reinen Bulk-Eigenschaften
 - ...

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ **Anwendungen**
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

- ▶ alle Anwendungen im Überblick
- ▶ widerstandsloser Stromtransport
- ▶ Levitation: reibungslose Lager, Schwebbahnen (MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt)
(Video zum MagLev-Zug/Japan)
- ▶ Hochfeldmagnete
 - NMR-Spektrometer (Jeol/zerlegt)
 - Tomographie (MRT, Medizin)
(seit 2017 bis 7 Tesla für Menschen zugelassen; Forschungsgeräte bis 21 T)
 - Dipol- und Quadrupolmagnete für Teilchenbeschleuniger
 - Fusionsreaktoren (Tokamak)
 - Generatoren (Windkraft) und Elektromotoren
 - Supraleitende magnetische Energiespeicher (SMES)
 - Magnettrennungen
- ▶ Detektion kleiner Magnetfelder (JOSEPHSON-Effekt)
 - SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Devices)
 - Supraleitende Radiofrequenz (SRF) Kavitäten (Teilchenbeschleuniger)
 - Schaltelemente für Computer (100 GHz)
- ▶ praktische Probleme
 - gute Materialien schwer zu Drähten verarbeitbar, da spröde
 - bis heute keine RT-Supraleiter

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

① Elemente

- ▶ Elemente mit v.e.c. = 2 bis 8; günstig: v.e.c. = 4.7 und 6.5 (MATTHIAS-Regel)
- ▶ Wertebereich für T_c : 0.012 K (W) bis 9.25 K (Nb)
- ▶ höheres T_c bei ungeraden Elektronenzahlen
- ▶ Ferro-Magnetismus/gute elektr. Leitfähigkeit mit Supraleitung inkompatibel
- ▶ möglichst kleine Atomvolumina \mapsto hohen Packungsdichten \mapsto einige Elemente nur in HP-Allotropen supraleitend

- ▶ Isotopeneffekt: wegen Beteiligung von Gitterschwingungen \mapsto leichtere Isotope günstiger: $T_c \sim \sqrt{\frac{1}{M}}$ (M : Atommasse)

- ▶ Beispiel Quecksilber
 - $^{199.5}\text{Hg}$: $T_c = 4.185$ K
 - $^{203.4}\text{Hg}$: $T_c = 4.146$ K

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	0.026											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg											1.140						
												105						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
			0.39	5.38							0.875	1.091						
			100	1420							53	51						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
			0.546	9.50	0.92	7.77	0.51	0.0003			0.58	3.4033	3.722					
			47	1980	95	1410	70	0.049			30	293	309					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
		6.00	0.12	4.483	0.012	1.4	0.655	0.14			4.153	2.39	7.183					
		1100		830	1.07	198	65	19			412	171	803					
Fr	Ra	Ac							Yb	Lu								
										0.1								
			Ce	Pr	Nd													
			1.368	1.4														
			1.62		U													

Ti	0.39	100	Sprungtemperatur [K]
			kritisches Magnetfeld [Gauss]
			keine Supraleiter
			Supraleiter unter Druck

$$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$$

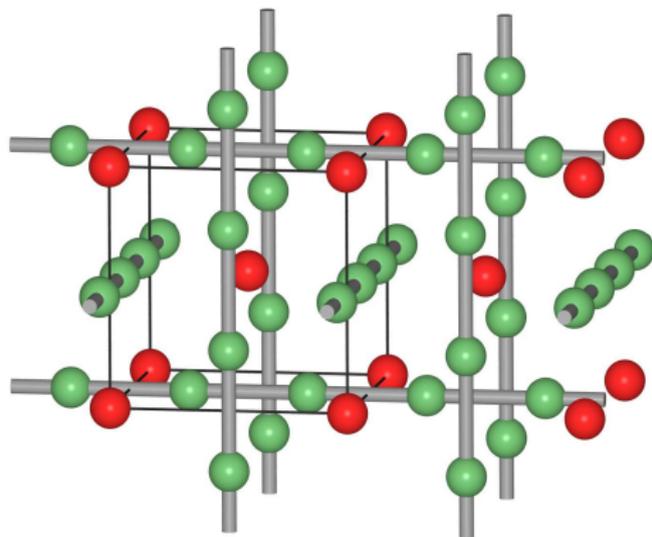
- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ **Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)**
 - Elemente
 - Legierungen**
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

② Legierungen

- ▶ Kristallchemie: hohe Packungsdichten \mapsto nicht ferromagnetische FRANK-KASPER-Phasen
- ▶ Cr₃Si/A15-Typ-Strukturen, praktisch wichtige Legierung: Nb₃Ge, Nb₃Sn
- ▶ theoretisch interessant: sog. 'Schwerfermionen'-Systeme
 - Elemente mit offenen *f*-Schalen und großen Abständen
 - alle sehr niedrige Sprungtemperaturen
 - CeCu₂Si₂, UBe₁₃, CeCoIn₅ und PuCoGa₅
 - sehr hohe DOS bei E_F (*f*-Niveaus)
 - effektive Elektronenmassen $m^* = 10^3 \times m_e$
- ▶ im Detail, die beiden praktisch wichtigsten Legierungen \Downarrow
 - Nb₃Sn
 - NbTi

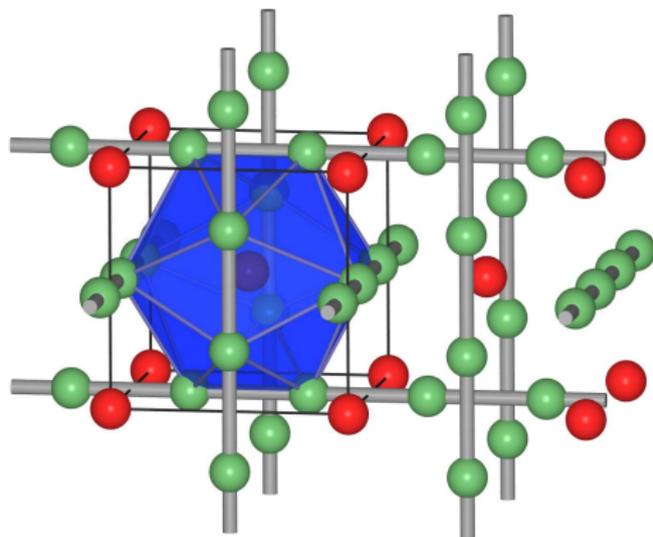
Nb₃Sn: Kristallstruktur (A15-Typ)

- ▶ Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- ▶ $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$ ($2\times$)
↳ Nb-Ketten mit starker d - d -Wechselwirkung (δ -Bindung)
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
 - $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
 - $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
 - ohne Polyeder
 - mit Ikosaeder
 - beide Polyeder
- ▶ Werte für T_c
 - Nb₃Sn: 18.3 K
 - Nb₃Ge: 23.3 K
 - Nb₃Ga:



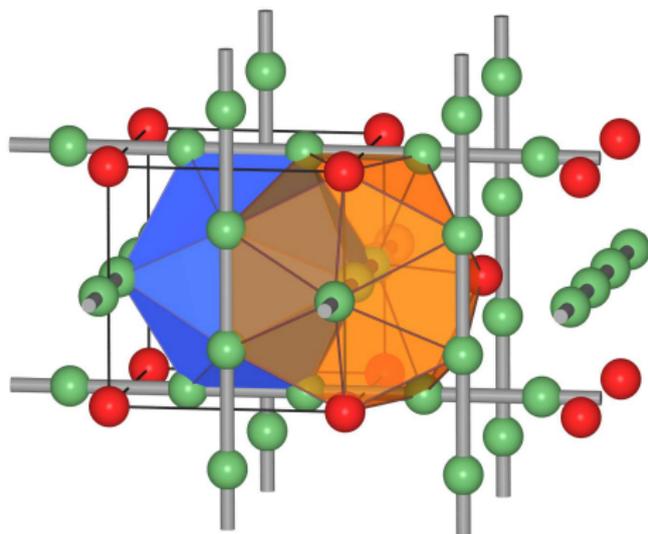
Nb₃Sn: Kristallstruktur (A15-Typ)

- ▶ Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- ▶ $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$ ($2\times$)
↳ Nb-Ketten mit starker d - d -Wechselwirkung (δ -Bindung)
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
 - $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
 - $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
 - ohne Polyeder
 - mit Ikosaeder
 - beide Polyeder
- ▶ Werte für T_c
 - Nb₃Sn: 18.3 K
 - Nb₃Ge: 23.3 K
 - Nb₃Ga:



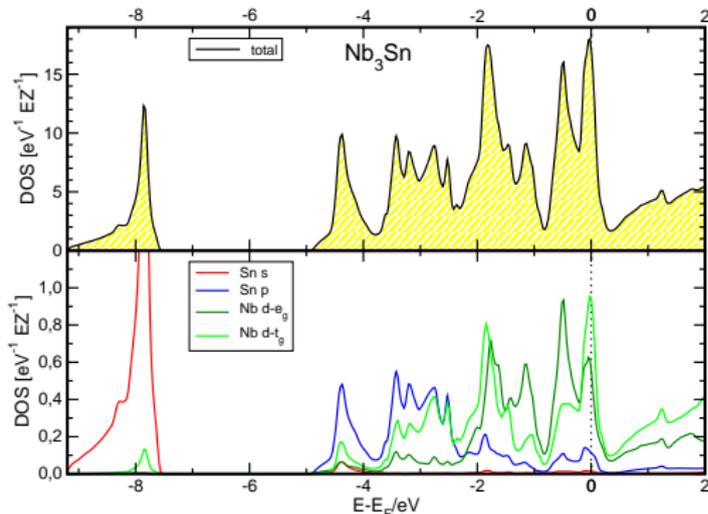
Nb₃Sn: Kristallstruktur (A15-Typ)

- ▶ Cr₃Si-Typ, kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$
- ▶ $d_{\text{Nb-Nb}} = 264.3 \text{ pm}$ ($2\times$)
↳ Nb-Ketten mit starker d - d -Wechselwirkung (δ -Bindung)
- ▶ einander durchdringende FK-Polyeder
 - $\text{CN}_{\text{Sn}} = 12$ (Ikosaeder, FK-12)
 - $\text{CN}_{\text{Nb}} = 14$ (doppelt überkapptes hexagonales Antiprisma, FK-14)
- ▶ VRMLs der Strukturen:
 - ohne Polyeder
 - mit Ikosaeder
 - beide Polyeder
- ▶ Werte für T_c
 - Nb₃Sn: 18.3 K
 - Nb₃Ge: 23.3 K
 - Nb₃Ga:



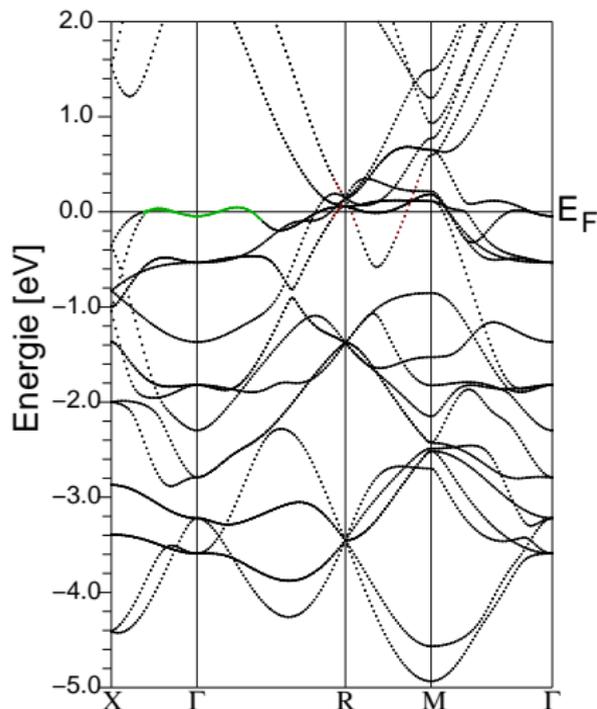
Nb₃Sn: Supraleitende Eigenschaften, DOS und Bandstruktur

- ▶ Supraleiter 2. Art, $T_c = 18.3$ K,
- ▶ $H_{c2} = 30$ T, $J_c = 1000$ A/mm² (15 T)
- ▶ berechnete Zustandsdichten ↓



- ▶ Bandstruktur nach '2-Band-Modell' ⇒

- bei E_F steile (metallische) und
- und flache (kovalente) Bänder

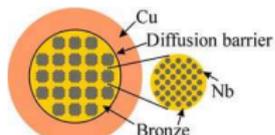


Bandstruktur von Nb₃Sn

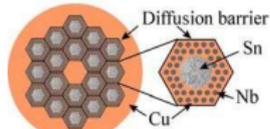
FP-LAPW-Rechnung, 1000 k -Punkte, PBE-GGA

Nb₃Sn: Herstellung und Verwendung

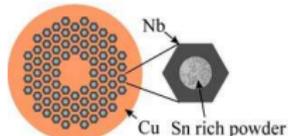
- ▶ Problem: sehr spröde
- ▶ Fertigung von Spulen (z.B. für NMR-Magnete)
 - 'bronze process' (Nb-Drähte in Bronze)
 - 'internal tin' Prozess (Cu mit Nb aussen, Sn innen)
 - 'powder-in-tube' (PIT) Prozeß (Nb-Rohre, mit Sn gefüllt)
 - Reaktion zu Nb₃Sn erst nach Formgebung (Diffusion bei ca. 700 °C)
- ▶ fs.magnet.fsu.edu ↓ bzw. www.supercon-wire.com



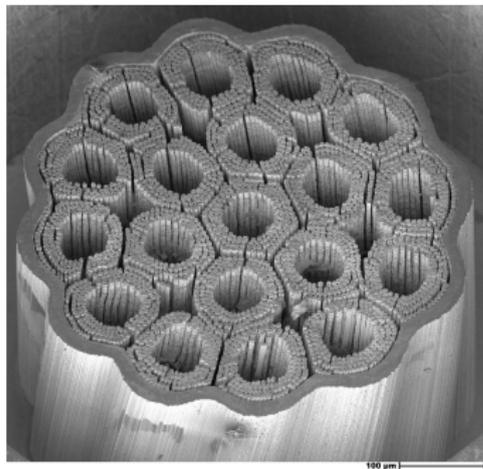
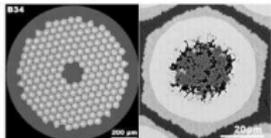
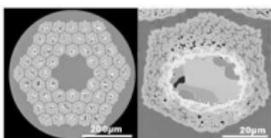
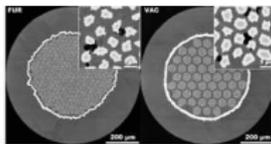
Bronze process



Internal Sn process



PIT process



SEM-Bild der Nb₃Sn-'Drähte' nach Wegätzen von Cu

Herstellungsverfahren für Nb₃Sn-Drähte/Spulen

- ▶ aktuell wichtigstes Material für Hochfeldmagnete
- ▶ weniger spröde als A15-Legierungen
- ▶ β -Form: W-Typ, b.c.c., mit statistischer Atomverteilung
- ▶ 46.5 Gew.-% Ti
- ▶ gegenüber reinem Nb ca. 2 % verkleinerte Gitterparameter ($a = 329.5$ pm)
- ▶ Hauptkomponente der Leitfähigkeit entlang [111]
- ▶ kritische Parameter
 - $T_c = 9.6$ K
 - $H_{c2} = 11.5$ T
 - $J_c = 3000$ A/mm²
- ▶ Herstellung von Drähten ähnlich wie bei Nb₃Sn
- ▶ Links zu einigen Herstellern
 - **Fa. Bruker**

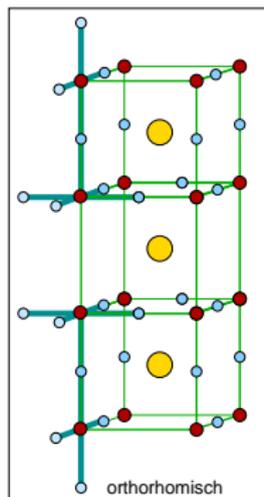
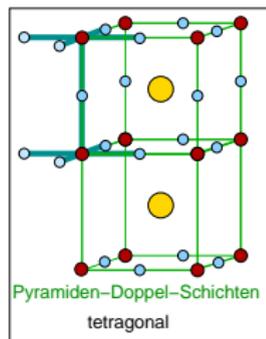
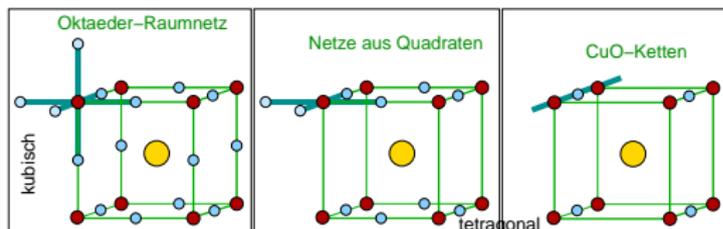
- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ **Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)**
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen**
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

③ Interstitielle feste Lösungen

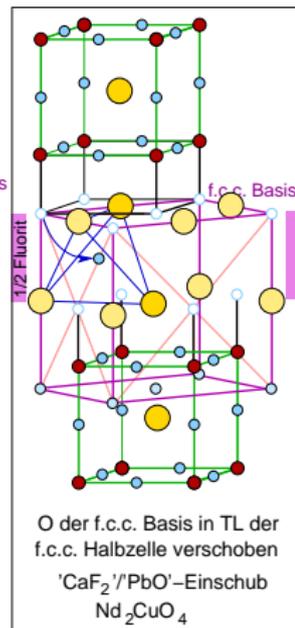
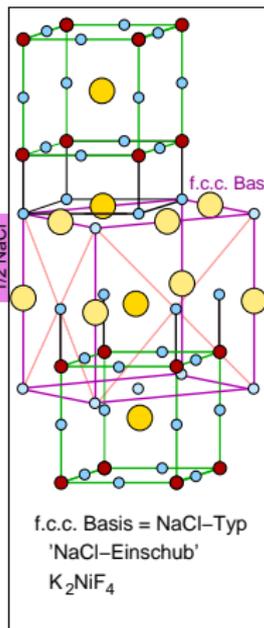
- ▶ höhere Packungsdichten \mapsto interstitiellen Verbindungen günstig ...
- ▶ ... Hydride
 - Th (f.c.c.): $T_c = 1.37$ K
 - Th_4H_{15} : $T_c = 8.5$ K
 - zu 'Super'hydriden s.u.
- ▶ ... Hydride
 - Pd (f.c.c.): kein Supraleiter
 - PdH: $T_c = 9$ K
- ▶ ... Carbide und Nitride
 - Nb (b.c.c.): $T_c = 9.2$ K (Nb–Nb: 380 pm)
 - NbN: $T_c = 13$ K (Nb–Nb: 310 pm)
 - NbC: $T_c = 10.1$ K
- ▶ chemische Bindung offensichtlich wenig relevant

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

Kristallchemie der Oxido-Cuprate (und IBSC)



reine O-Defekt-Varianten



Stapelvarianten mit 1/2 f.c.c.-Einschub

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

Die Stammverbindung T, La_2CuO_4 , Strukturprinzipien I

► Verbindungen und Eigenschaften

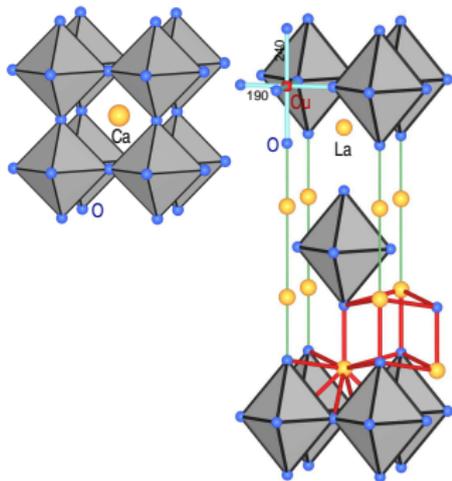
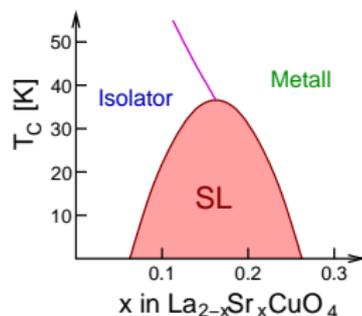
- $\text{La}_2[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4]$: kein Supraleiter
- $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}[\text{CuO}_4]$ (LSCO): $T_c = 30 \text{ K}^1$
- $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}[\text{CuO}_4]$ (LBCO): $T_c = 40 \text{ K}$
- Gemischtvalenz: $\text{Cu}^{+2.2} = \text{Cu}^{\text{II}}/d^9 + \text{Cu}^{+\text{III}}/d^8$
- p-Typ/'Loch'-Supraleiter

(s. Kap. 1.3., S. 30 Fremdfehlordnung)

- T_c abhängig vom Substitutionsgrad x
- bei höherem x zusätzlich O-Defekte \mapsto damit wieder abnehmender Cu^{III} -Gehalt

► Strukturprinzip I²

- K_2NiF_4 -Typ (K_2NiF_4 -Typ)
- tI , $I4/mmm$;
- Perowskit mit 'eingeschobenen' $1/2 \text{ NaCl}$ (CaO)-Schichten $\text{CaTiO}_3 + \text{CaO} \longrightarrow \text{Ca}_2\text{TiO}_4$
- $\text{CN}(\text{La}) = 9$ (1-fach überkappedtes quadratisches Antiprisma)



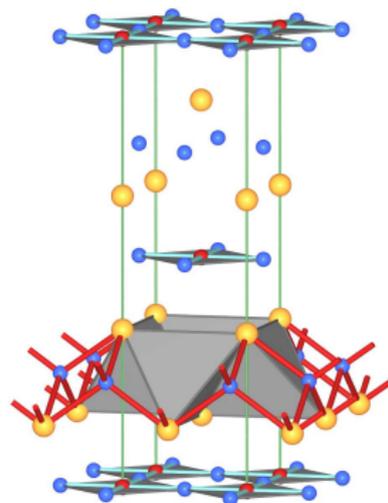
¹ J. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B – Condens. Matter* **64**, 189 (1986); ²H.-K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem* **101**, 1503-1524 (1989).

► Verbindung(en) und Eigenschaften

- Nd_2CuO_4 : kein Supraleiter (auch nicht mit $Nd \rightarrow$ Erdalkalimetall-Substitution)
- Dotierung mit $Ce^{+4} \mapsto Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4 \mapsto$ SL mit $T_c = 24$ K
- Gemischtvalenz: $Cu^{+1.8} = Cu^{II}/d^9 + Cu^{I}/d^{10}$
- n-Typ/Elektronen-Supraleiter

► Strukturprinzip II

- Struktur von $Nd_2CuO_4 \Rightarrow$
- gleiche Raumgruppe ($I4/mmm$) und Kationenpositionen, ein O-Position abweichend
- \mapsto isolierte Oxid-Ionen (!) ($Nd_2[CuO_2](O)_2$)
- $[CuO_{4/2}]$ -Quadrat-Netze, dazwischen 'eingeschobene' $PbO = \frac{1}{2} CaF_2$ -Schichten
- $Nd_2CuO_4 \longrightarrow [CuO_{4/2}] + Nd_2O_2$
- $CN(Nd) = 8$, Würfel



- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter**
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

YBCO/123: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

▶ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} = 123\text{-SL} = \text{YBCO}$

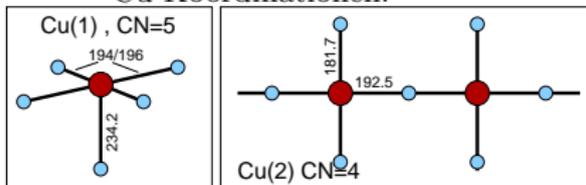
- $T_c = 90 \text{ K}^1$
- $T_c = f(x)$ ($x > 0.5$: kein SL)

▶ Synthese

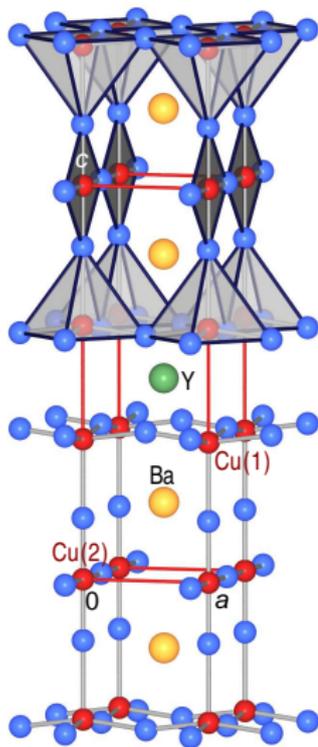
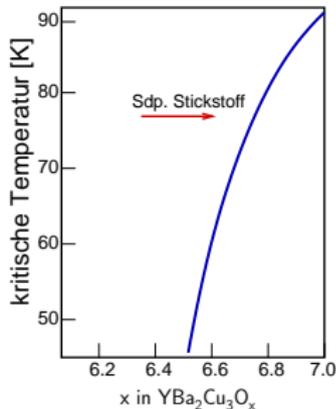
- Festkörperreaktion (Edukte: BaCO_3 , Y_2O_3 , CuO); ca. $1100 \text{ }^\circ\text{C}$
- O_2 -Partialdrücke wichtig

▶ Kristallstruktur VRML

- orthorhombisch $Pmmm$
- Cu-Koordinationen:



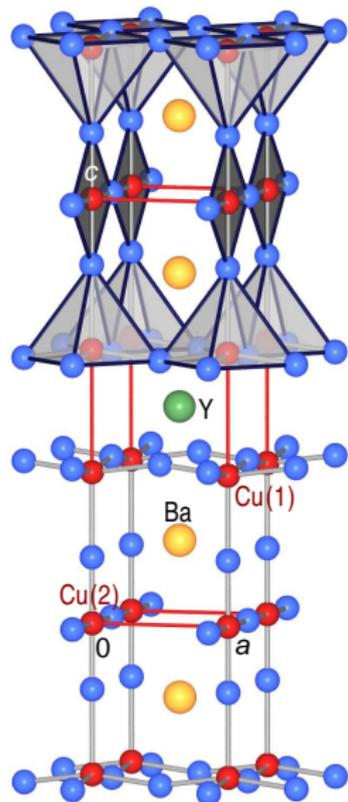
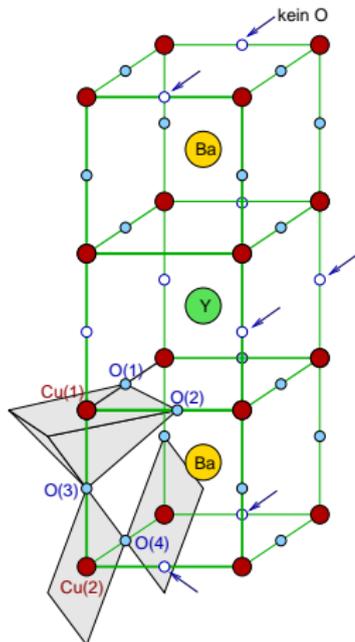
- $\text{CN}(\text{Ba}) = 12$ (Kuboktaeder)
- $\text{CN}(\text{Y}) = 8$ (Würfel)



¹M. K. Wu, J. R. Ashburn, C.J. Torng, R. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huan, Y. Q. Wang C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987)

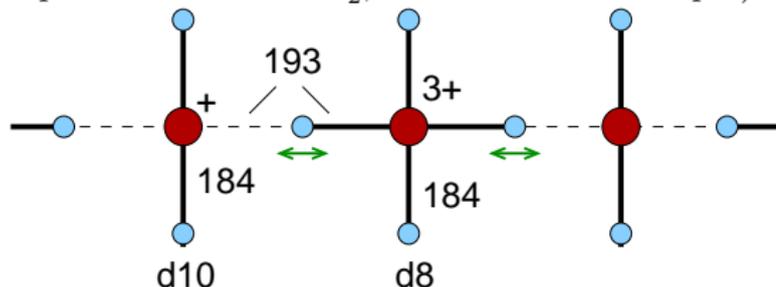
YBa₂Cu₃O_{7-x}: Struktur(ableitung)

- ▶ ableitbar von CaTiO₃:
- ▶ kubisch, $Pm\bar{3}m$
- ① Zelle verdreifachen
 - ▶ Ca₃Ti₃O₉
 - ▶ tetragonal $P4/mmm$
- ② 8 × O auf Kanten entfernen:
 - ▶
 - ▶
 - ▶
 - ▶
 - ▶
 - ▶
 - ▶
 - ▶ orthorhombisch, $Pmmm$
- ③ zusätzlich Unterbesetzung der O(4)-Position (x)



YBa₂Cu₃O_{7-x}: 'chemische' Aspekte der SL¹

- ▶ quadratische Pyramiden ohne Bedeutung, da Austausch von Y gegen magnetische 4f-Ionen die Supraleitung nicht unterdrückt
- ▶ Cu³⁺ nach Gitterenergie-Betrachtungen (MAPLE) in den Ketten
- ▶ quadratische Bänder für SL verantwortlich:
- ▶ Cu⁺ (linear wie in Cu₂O; Cu–O 184 pm)
- ▶ Cu³⁺ (quadratisch planar wie in KCuO₂, Cu–O ebenfalls 184 pm)



- ▶ ⇨ Gitterschwingung mit Verschiebung von je 2 e⁻ (COOPER-Paar) gekoppelt
- ▶ aber: Cu⁺ und Cu³⁺ nicht isoliert nachweisbar

¹A. Simon, *Angew. Chem.* **109**, 1873 (1997).

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ **Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)**
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten**
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

- ▶ viele weitere komplizierte Stapel-Varianten
(System-spezifische, leider uneinheitliche Kennzeichnung)
- ▶ 'Trennung' der Oxido-Cuprat-Schichten durch ionische isolierende **Zwischenschichten**
 - passend zur f.c.c. Randschicht \mapsto Kochsalz-artige $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder-Schichten
 - passende=große Kationen: Tl^{III} , Bi^{III} , Hg^{II}
 - Ladung $+{\text{II}}/+{\text{III}}$ erlaubt Variation der Cu-Oxidationsstufen
- ▶ Variation der '**Dicke**'/**Zahl der CuO_2 -Schichten** in der Oxido-Cuprat-Blöcken
 - variabel durch Größe und Verhältnis der Erdalkalimetalle-Gegenionen
 - bevorzugte Koordinationszahlen: Ca 6-8; Ba: 9-12
 - \mapsto mehr Ba \mapsto 'dickere' CuO_2 /Perowskit-Blöcke

Varianten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

► zwei Serien, nach Art der Zwischenschicht:

a) + **Oktaeder-Doppel-Schichten** $\text{Tl}_2^{\text{III}}\text{O}_2/\text{Bi}_2^{\text{III}}\text{O}_2 \Rightarrow$ ganz rechts (*oP*)

- allgemein: $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$
($n=1-4$, d.h. 2201,2212,2223,2234)
- z.B. **TBCC-2223**: $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ ($T_c = 128$ K)

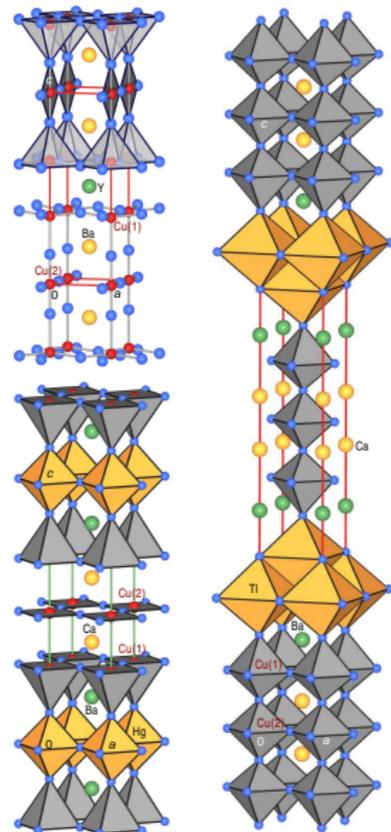
b) + **Oktaeder-Einfach-Schichten** $\text{Tl}^{\text{III}}\text{O}/\text{Hg}^{\text{II}}\text{O} \Rightarrow$ unten links (*oI*)

- allgemein: $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$
($n=1-5$, d.h. 1201,1212,1223,1234,1245)
- z.B. **Hg-1223**: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ ($T_c = 133$ K)
- $[\text{CuO}_5]$ -Pyramiden + Netze planarer $[\text{CuO}_4]$ -Einheiten
- O-Position der Pyramidenbasis unterbesetzt

► ideale CuO_2 /Perowskit-Paketdicken: 3 Schichten

► !! zusätzlich O-Defekte

- schwer gezielt einstellbar
- schwer analytisch zu bestimmen



Varianten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

+ Schichten	Cu/O-Schichten	Verbindung ²	Bezeichnung	T_c
–	1	$\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$	T	38
	1	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	T'	20
	3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$	123	93
Bi_2O_2	1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	2201	10
	2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2212	92
	3	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	2223	110
Tl_2O_2	1	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	2201	92
	2	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2212	119
	3	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	2223	128
	4	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	2234	119
TlO	1	$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	1201	10
	2	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	1212	103
	3	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	1223	110
HgO	1	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_5$	1201	94
	2	$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	1212	127
	3	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	1223	133
	4	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	1234	126
TlO/HgO	3	$\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	1223	138

¹ im Perowskit-Ausschnitt, ohne Defekte; ² ohne O-Defekte

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen**
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

CHEVREL-Phasen¹

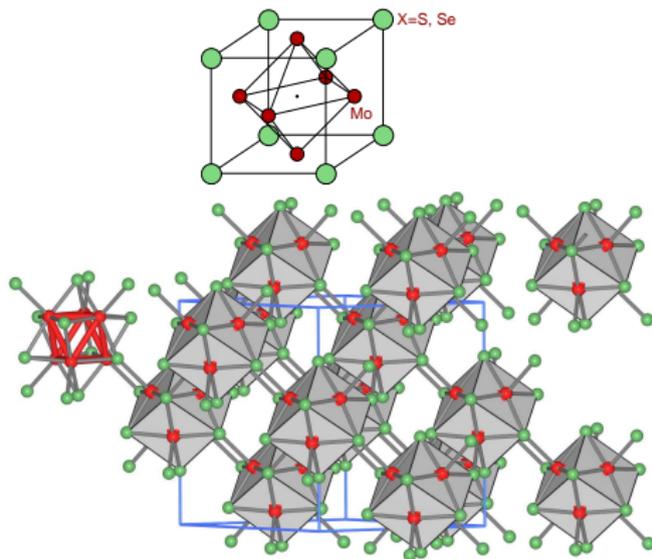
- ▶ SL 2. Art, $T_c = 14.4$ K
- ▶ $H_c \approx 45$ T \mapsto !! sehr hoch !!
- ▶ **Zusammensetzung:** $A_x[\text{Mo}_6\text{X}_8]$
(A: Gegenionen, z.B. Pb^{2+} ;
[Mo₆]-Oktaeder; X: S, Se, (Te))

- ▶ **Kristallstruktur:**

- [Mo₆X₈]-Würfel
- S-Mo-Wechselwirkungen zwischen Clustern
- Mo: 4+1-S-Umgebung
- Pb reversibel austauschbar, Variation der Ladung möglich

- ▶ **elektrische Eigenschaften**

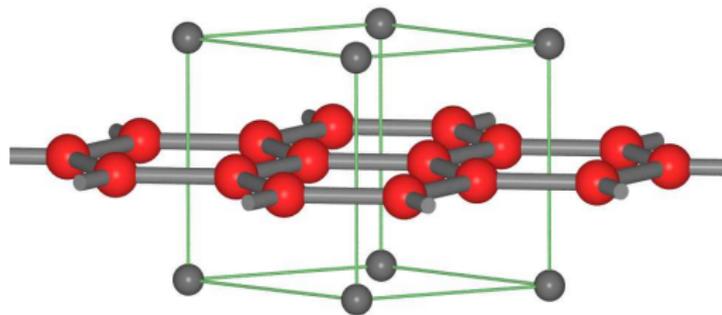
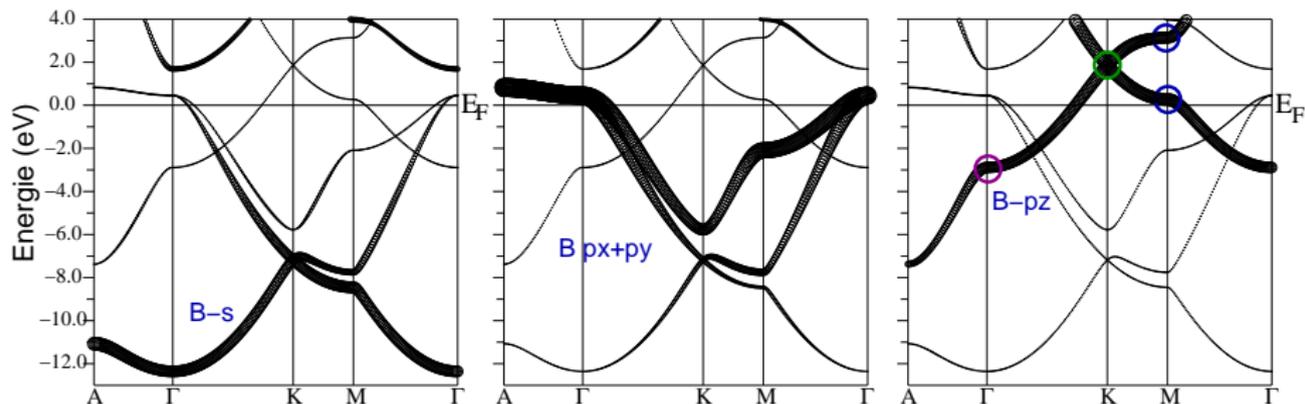
- abhängig von e^- -Zahl des Clusters
- 24 e^- -Cluster \mapsto kein SL
z.B. $[(\text{Mo}_4\text{Ru}_2)\text{Se}_8]$: 4×6 (Mo) + 2×8 (Ru) - $2 \times 8 = 24$
- elektronenpräzise Halbleiter, jeder Oktaederkante entspricht ein e^- -Paar
- 22 e^- -Cluster \mapsto SL
z.B. Stammverbindung $\text{Pb}^{4+}[\text{Mo}_6\text{S}_8]$: $6 \times 6 - 2 \times 8 + 4$ (Ldg.) = 22
- nicht elektronenpräzise \mapsto guter elektrischer Leiter (Löcher); $< T_c$ supraleitend



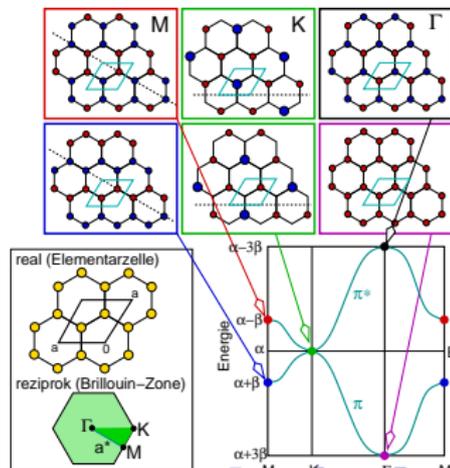
- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride

- ▶ entdeckt 2001
- ▶ $T_c = 39$ K, $H_{c2} = 200$ T (!!)
- ▶ $J_c = 10^5$ A/m² (bei 20 T und 5 K)
- ▶ heute erste Anwendungen/Verarbeitung zu Kabeln
 - Herstellung, Video
 - Fa. Sam Dong/Korea
- ▶ sehr einfache Struktur, keine Übergangsmetalle enthalten
↳ theoretische Behandlung vergleichsweise einfach

MgB₂: Struktur und Bandstruktur

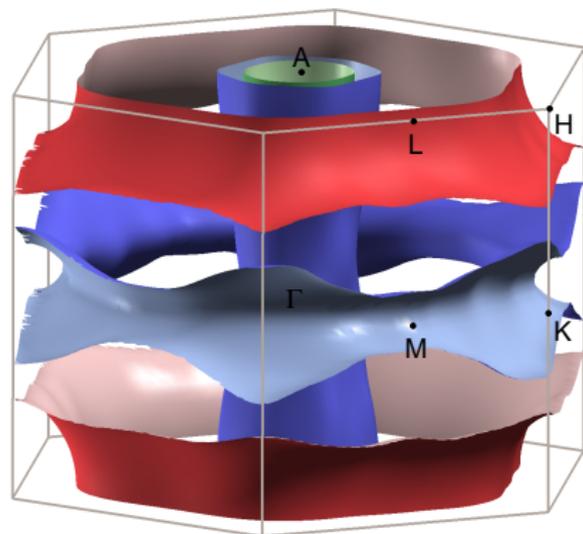
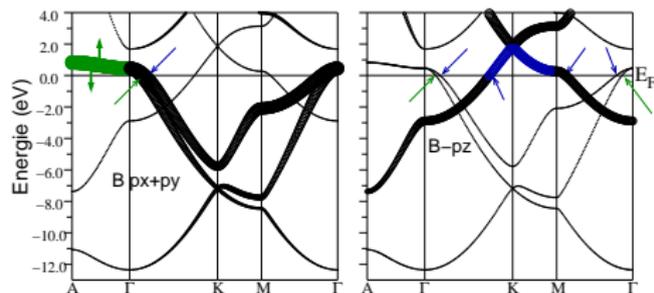


Kristallstruktur von MgB₂



MgB₂: 'FERMI-Surface-Nesting'

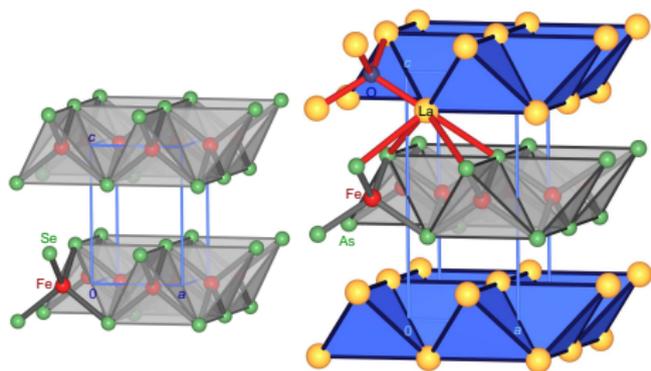
- ▶ 2-Band-Modell für die e⁻-Phonon-Kopplung
- ▶ e_{2g}-Phonon (B-B-Streckmode, $\omega = 0.075$ eV)
- ▶ Kopplung mit σ -Löchern (FERMI-Fläche konkav)
- ▶ Aufhebung der Entartung der p_x/p_y-Bänder bei Γ -A
- ▶ \mapsto Lücke: $\Delta E_{\Gamma-A} = 1-2$ eV
- ▶ π -bindend (nur bei $K - M > E_F$, lochartig, konkav)
- ▶ π -antibindend (nur bei $H-L < E_F$, elektronenartig, konvex)



- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)**
 - Superhydride

Fe-basierte Supraleiter (IBSC)¹

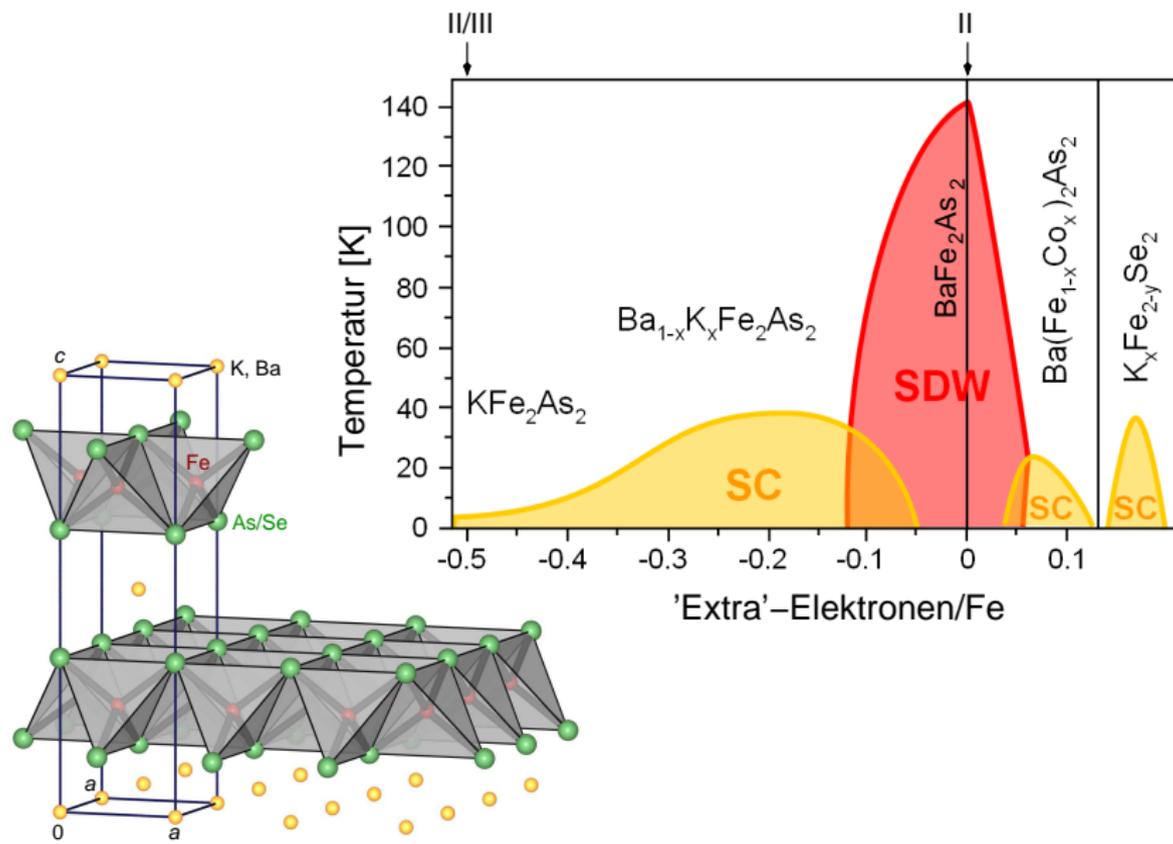
- ▶ 'FeSe'
 - $T_c = 8$ K (bis 38 K unter Druck)
 - PbO-Struktur \Rightarrow
- ▶ Fe-Chalkogenide/Pnicogenide
 $LnTPnO$ mit $T = Fe, Co, Mn, Ni$;
 $Pn = P, As, Sb$
 - LaFePO: $T_c = 7$ K (2006)
 - LaFeAsO_{1-x}F_x: $T_c = 26$ K (2008)
 - La_{1-x}Sr_xAsO: $T_c = 25$ K (2008)
 - SmFeAsO_{1-x}F_x: $T_c = 55$ K (2008)
- ▶ Struktur \Rightarrow
 - ZrCuSiAs-Typ (aufgefüllter PbFCl-Typ)
 - alternierende Schichten kantenverknüpfter Tetraeder [FeAs_{4/4}] und [LaO_{4/4}]
 - CN(La) = 8
- ▶ Supraleitung in Fe/As-Schichten



Substanz	T_c [K]
FeSe	8
LaFeAsO _{0.89} F _{0.11}	26
LaFeAsO _{0.9} F _{0.2}	28.5
CeFeAsO _{0.84} F _{0.16}	41
SmFeAsO _{0.9} F _{0.1}	43
NdFeAsO _{0.89} F _{0.11}	52
GdFeAsO _{0.85}	53.5
SmFeAsO _{~0.85}	55

¹ Hosono, 2008

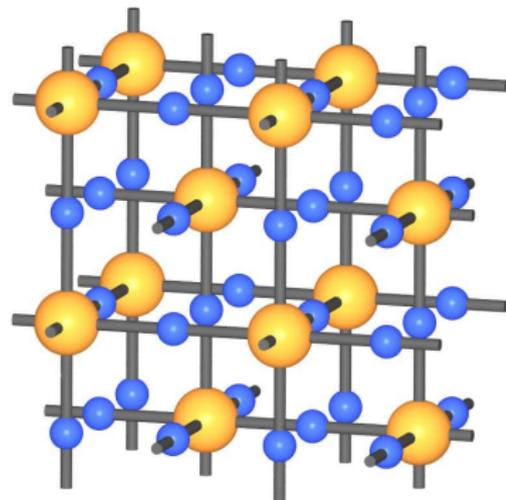
Fe-basierte Supraleiter (IBSC)



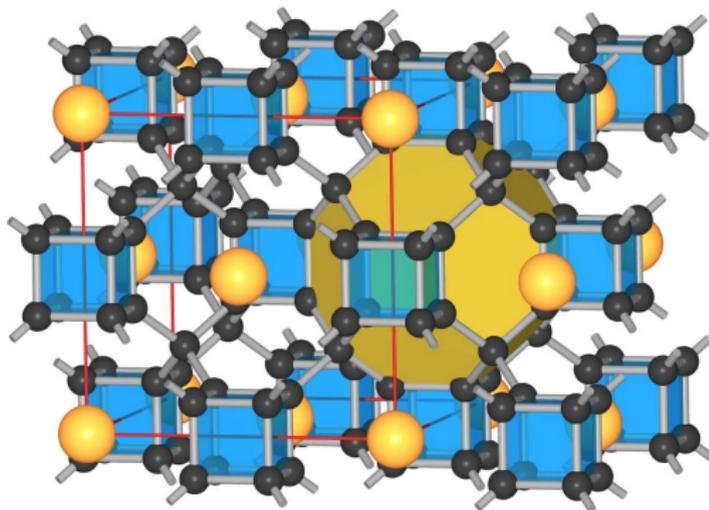
D. Johrendt, *J. Mater. Chem.*, **21**, 13726 (2011); A. L. Ivanovskii, *Physical C: Superconductivity* **409** (2011);

- ① Einleitung, Historisches
- ② Physikalische Eigenschaften (Messungen)
- ③ Theoretische Beschreibungen
- ④ Anwendungen
- ⑤ Konventionelle Supraleiter (Metalle und Legierungen)
 - Elemente
 - Legierungen
 - Interstitielle feste Lösungen
- ⑥ Oxido-Cuprate (High- T_c -Materialien)
 - Die Stammverbindungen La_2CuO_4 und Nd_2CuO_4
 - YBCO/123-Supraleiter
 - Weitere Varianten
- ⑦ Sonstige (neuere) Materialklassen
 - CHEVREL-Phasen
 - MgB_2
 - Fe-basierte Supraleiter (IBSC)
 - Superhydride**

- ▶ 2015: H₃S unter Druck, Diamantstempelzelle
- ▶ $T_c = 203$ K bei 155 GPa
- ▶ $T_c = 260$ K bei 190 GPa
- ▶ Messung der elektrischen Leitfähigkeit 'in-situ'
- ▶ Struktur
 - aufgefüllter W-Typ, $Im\bar{3}m$
 - interpenetrierende ReO₃-Netze
 - CN(S)=6, $d(\text{S-H}) = 152.9$ pm



- ▶ Voraussage: H unter extremem Druck (ca. 500 GPa) supraleitend, experimentell nicht realisierbar
- ▶ \mapsto H-reiche interstitielle Hydride
- ▶ LaH_x mit $x = 6-10$
- ▶ LaH_{10} : $T_c = 260$ K bei $p = 190$ GPa
- ▶ Struktur
 - kubisch, $Fm\bar{3}m$
 - H-aufgefüllter Cu-Typ
 - neuer Clathrat-Typ: LaH_{32} -Polyeder (abgeschrägter Würfel), H_8 -Würfel



- ▶ $(\text{H}_2\text{S})_x(\text{CH}_4)_{1-x}\text{H}_n$ (n z.B. 7)
- ▶ z.B. $T_c = 288$ K bei $p = 267$ GPa
- ▶ S/C-Atome bilden orthorhombische Cu_2Al -Struktur (wenige Reflexe, Einkristalldaten ca. 0.04 mm)
- ▶ S/C-Atomverteilung noch unbekannt
- ▶ H-Positionen unbekannt
- ▶ genaue Zusammensetzungen ebenfalls unbekannt

1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen** ✓
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern** ✓
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. **Übersicht** ✓
 - 3.2. **Polarisationseffekte (statischer Response)**
 - 3.2.1. **Dielektrika** ✓
 - 3.2.2. **Magnetmaterialien (AGP/AC-III)**
 - 3.3. **Transporteffekte (dynamischer Response)**
 - 3.3.1. **Metalle (QM-Kurs)**
 - 3.3.2. **Halbleiter (QM-Kurs)**
 - 3.3.3. **Supraleiter** ✓
 - 3.3.4. **Ionenleiter** ➡
 - 3.4. **Optische Eigenschaften**