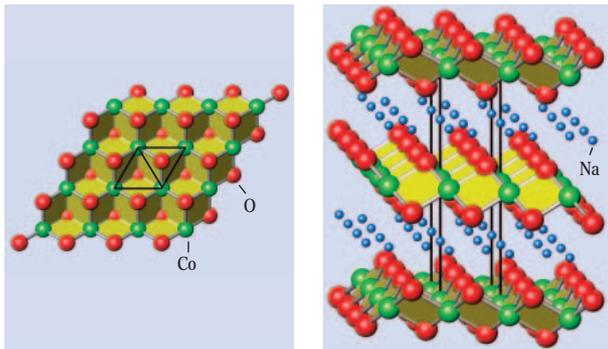


## Neue wichtige Metallat-Supraleiter entdeckt

Seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL) mit dotierten  $\text{CuO}_2$ -Ebenen im Jahr 1986 wurde weltweit intensiv, aber weitgehend vergeblich nach Supraleitung auch in anderen geschichteten Oxiden der 3d-Übergangsmetalle gesucht. Daher galten die Kupratsupraleiter bisher als ausge-



Die hexagonale Kristallstruktur von  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : Die linke Abbildung zeigt eine Aufsicht der hexagonalen  $\text{CoO}_2$ -Ebene. In der perspektivischen Darstellung (rechts) ist die Schichtstruktur gut zu erkennen. Die Na-Schichten sind nur unvollständig besetzt. Das interkalierte  $\text{H}_2\text{O}$  setzt sich zwischen die Na- und die  $\text{CoO}_2$ -Schicht und weitet so das Gitter entlang der hexagonalen Achse extrem auf. Die Größenverhältnisse der Ionen sind nicht wirklichkeitsgetreu. Der schwarz eingezeichnete Rhombus entspricht der hexagonalen Elementarzelle. Das Dreieck zeigt die Kopplung der Co-Plätze.

zeichnete Stoffklasse. Mit der Entdeckung von Supraleitung unterhalb von 5 K im interkalierten Kobaltat  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 0,35$ ;  $y \approx 1,3$ ) durch eine japanische Forschergruppe gibt es nun möglicherweise einen bemerkenswerten Durchbruch [1]. Darüber hinaus veröffentlichte kürzlich eine chinesische Gruppe für die verwandten Systeme  $\text{A}_x\text{CoO}_{2+\delta}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) sogar eine Sprungtemperatur  $T_c$  von 31 K [2]! Sollten sich diese überraschenden und spektakulären Messungen auch durch andere Gruppen bestätigen lassen – die Vielzahl so genannter „USOs“ (unconfirmed bzw. unidentified superconducting objects) gebietet gewisse Vorsicht –, dann stehen wir hier zweifelsohne am Beginn einer wichtigen Etappe in der modernen Supraleiter- und Festkörperphysik. Mit einer Lawine diesbezüglicher Publikationen ist in nächster Zeit zu rechnen.<sup>1)</sup>

Die Stoffklasse der Schichtkobaltate  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ) und verwandter Nickelate beschäftigt die Physiker schon seit längerer Zeit. Bei  $\text{NaCoO}_2$  handelt es sich um einen Bandhalbleiter, während

die gemischt valenten Verbindungen ( $x < 1$ ) metallisch sind [3]. Für  $x \approx 0,5$  wird eine hohe Thermokraft beobachtet. Da diese Verbindung zudem gut verfügbar, umweltverträglich und stabil ist, sind Anwendungen zu erwarten – u. a. auch in Batterien mit hoher Energiedichte. Für die klassische Elektronenstruktur- und Korrelationsphysik sind diese und verwandte Systeme seit geraumer Zeit von Interesse wegen des komplexen Wechselspiels von Korrelation, Magnetismus und orbitalen Freiheitsgraden.

Bereits 1994 hatten Tanaka et al.  $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$  als Ausgangskandidaten für neue Hochtemperatur-Supraleiter vorgeschlagen [4], doch erst nach der oxidativen Interkalation von Wasser in  $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$  gelang Takada und Mitarbeiter die bemerkenswerte Beobachtung von Supraleitung [1].  $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$  besteht aus hexagonalen  $\text{CoO}_2$ -Schichten, die durch Zwischenschichten aus Na-Ionen voneinander separiert und gleichzeitig dotiert werden. Bei der oxidativen Interkalation von Wasser werden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zwischen die  $\text{CoO}_2$ - und die Na-Schichten eingelagert, wobei sich außerdem der Na-Gehalt verringert. Dabei weitet sich das Kristallgitter in c-Richtung von ca. 1,1 nm auf 1,96 nm stark auf, während die hexagonalen  $\text{CoO}_2$ -Schichten nahezu unverändert bleiben.

Der in Folge dieser Gitterexpansion extrem zweidimensionale (2D) Charakter des Systems legt eine Verwandtschaft mit den Kupraten nahe, bei denen die 2D-Elektronenstruktur der  $\text{CuO}_2$ -Schichten gemeinhin als entscheidende Voraussetzung für die Supraleitung gesehen wird. Auch wenn der Supraleitungsmechanismus für die HTSL noch längst nicht geklärt ist, geht die Mehrzahl der Theorien von einer Kopplung über antiferromagnetische Spinfluktuationen auf dem Quadratgitter der Kupratebenen aus. Ein Quadratgitter erlaubt eine antiparallele Anordnung aller Spinpaare (Néel-Zustand) mit einem bei antiferromagnetischem Austausch dadurch verbundenen Energiegewinn. Ein solcher Energiegewinn ist auf einem Dreiecksgitter durch die Frustration benachbarter Spins nicht möglich. Das Dreiecksgitter der Co-Ionen (Abb.) verbietet daher einen einfachen Néel-Zustand in den  $\text{CoO}_2$ -Schichten, wie er in den undotierten Kupraten realisiert ist, selbst wenn sich der in Ref. [1]

vermutete antiferromagnetische Austausch zwischen benachbarten Co-Spins bestätigt. Außerdem könnten wegen der nichtplanaren O-Umgebung der Co-Ionen selbst für die niederenergetische Physik mehrere 3d-Orbitale relevant sein – im Gegensatz zur Kupratebene, wo nur ein Cu-3d-Orbital relevant ist – mit der Möglichkeit zusätzlicher orbitaler Ordnung wie in anderen Metallaten, z. B. Manganaten oder Nickelaten. Insbesondere im isostrukturellen  $\text{NaNiO}_2$  und anderen verwandten Systemen mit Struktureinheiten, die zu den  $\text{CoO}_2$ -Schichten in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  analog sind, werden ferromagnetische Ordnung bzw. starker Paramagnetismus in den hexagonalen Schichten beobachtet. Mögliche ferromagnetische Wechselwirkungen lassen die Bedeutung der Symmetrie des Dreiecksgitters als zweitrangig erscheinen, werfen aber unmittelbar die Frage nach der Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung auf, da Ferromagnetismus mit gewöhnlicher s-Wellen-Spin-Singulett-Supraleitung unverträglich ist. Ein Ausweg wäre p-Wellen-(Spin-Triplett)-Supraleitung, wie sie im 2D-Ruthenat  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ( $T_c \approx 1,5\text{K}$ ) und in einigen ferromagnetischen Supraleitern beobachtet wird.<sup>2)</sup>

Für die Elektronenstruktur der Referenzsubstanz  $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$  werden Schwere-Fermionen-Szenarien und ferromagnetische Instabilitäten diskutiert [5]. In all diesen Fällen ergibt sich daher neben einer Bereicherung des facettenreichen Wechselspiels von Magnetismus und Supraleitung eher die Frage: Warum ist hier  $T_c$  eigentlich so hoch verglichen mit 1–2 K für bekannte p-Wellen-Supraleiter? Der extreme 2D-Charakter der elektronischen Struktur lässt auch Raum für andere denkbare exotische Szenarien, wie sie für die ebenfalls quasi-2D-interkalierten Hf- und Zr-Halogennitride [6] mit unverstanden hohen  $T_c$ -Werten von ca. 25 K (90 K an Oberflächen von  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  [7]) diskutiert werden.

Aus elektronischer Sicht erscheinen schließlich auch gewisse Ähnlichkeiten mit dem Ni-B-Netzwerk in den Übergangsmetall-Borborbid (nitrid)-Supraleitern und  $\text{MgCNi}_3$  bemerkenswert. Zwar ist die selbst im Vergleich zu „klassischen“ Supraleitern niedrige Sprungtemperatur von 5 K für  $\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2 \cdot 1,3 \text{H}_2\text{O}$  auf den ersten Blick unspektakulär, das neue System eröffnet je-

1) Redaktionsschluss für den vorliegenden Artikel: 29.3.05

2) Da die Wellenfunktion eines Cooper-Paares das Produkt eines Spin- und eines Ortsanteiles ist, muss einer der beiden Faktoren beim Vertauschen der beiden identischen Fermionen ungerade sein. In den meisten Supraleitern ist der Spinanteil ungerade (Singulett mit antiparallelen Spins) und der Ortsanteil gerade, d. h. im einfachsten Fall Bahndrehimpuls  $l=0$  (s-Welle). Das starke Magnetfeld in einem ferromagnetischen System versucht die Spins auszurichten und zerstört die Singulett-Cooper-Paare. Ein Triplettzustand mit parallelen Spins kann auch bei höheren Magnetfeldern dennoch Supraleitung ermöglichen, wenn der Ortsanteil gerade ist, d. h. im einfachsten Falle  $l=1$  (p-Welle).

doch die Möglichkeit, einem Verständnis der immer noch letztlich ungeklärten Supraleitungsmechanismen in den Kupraten und den anderen oben genannten exotischen Supraleitern näher zu kommen.

Während die Bedeutung von Elektronenkorrelation und antiferromagnetischen Spinfluktuationen für die Löcher-Supraleitung in Kupraten nahezu allgemein anerkannt ist, herrscht für die neue Verbindung noch Unklarheit über den Charakter der supraleitenden Ladungsträger, den Wechselwirkungsmechanismus und die Rolle des Kristallwassers – verbunden mit der Frage nach möglicherweise in Zukunft noch höheren erreichbaren Sprungtemperaturen.

HELGE ROSNER, STEFAN-LUDWIG DRECHSLER, GÜNTER FUCHS UND KARL-HARTMUT MÜLLER

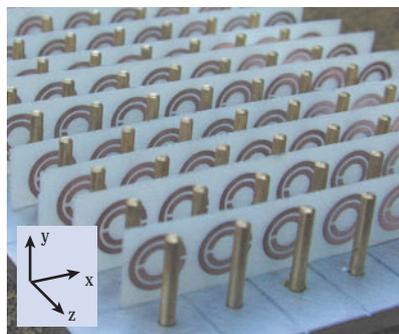
- [1] T. Takada et al., Nature **422**, 53 (2003)
- [2] H.-H. Wen et al. Chin. Phys. Lett. **20**, 725 (2003)
- [3] C. Delmas et al., Solid State Ionics **3/4**, 165 (1981)
- [4] T. Tanaka et al., Jpn. J. Appl Phys. **33**, L581 (1994)
- [5] D. J. Singh, Phys. Rev B **61**, 13397 (2000)
- [6] S. Yamanaka et al., Nature **392**, 580 (1998)
- [7] Y. Levi et al., Europhys. Lett. **51**, 564 (2000)

## Materialien für Linkshänder

So genannte „Left-Handed“ Metamaterialien (LHM), die im Gegensatz zu natürlich vorkommenden Werkstoffen gleichzeitig eine negative Permeabilität  $\mu$  und Permittivität  $\epsilon$  aufweisen, haben große Aufmerksamkeit in Physik und Ingenieurwissenschaften ausgelöst. Bereits 1968 hat Veselago in einer theoretischen Arbeit die Möglichkeit solcher negativen Materialparameter postuliert und einige überraschende Konsequenzen abgeleitet [1]: So bilden bei Wellenausbreitungsphänomenen die elektrischen und magnetischen Feldvektoren und  $\vec{E}$  mit dem Wellenvektor  $\vec{H}$  ein „Linke-Hand-System“ (daher auch „LHM“), und der Brechungsindex  $n$  (mit  $\vec{k}$  zunächst vorzeichenneutral zu definieren) im Snellschen Brechungsgesetz wechselt sein Vorzeichen. Dagegen lässt sich die zunächst unphysikalisch erscheinende negative Energiedichte auf

die fehlende Berücksichtigung der Dispersion in der vereinfachten Gleichung  $(\epsilon/2)|\vec{E}|^2 + (\mu/2)|\vec{H}|^2$  zurückführen.

Eine praktische Realisierung eines LHM wurde erst durch so genannte Metamaterialien ermöglicht. Darunter versteht man synthetische Medien, deren elektromagnetische Eigenschaften sich durch eine spezielle Feinstrukturierung gezielt einstellen lassen. Den Durchbruch erzielte der britische Physiker Pendry, der 1999 mit dem „Split Ring Resonator“ (SRR) eine Mikrostruktur mit negativer Permeabilität vorschlug [2]. Seine Idee griffen Shelby, Smith und Schultz (Universität San Diego) auf, die kurz darauf



**Abb. 1:** Auf die Arbeiten [2] und [3] zurückgehendes Metamaterial aus einer periodischen Anordnung von Split-Ring-Resonatoren (zur Synthese einer negativen Permeabilität  $\mu_z$ ), kombiniert mit metallischen Drähten (zur Synthese einer negativen Permittivität  $\epsilon_y$ ) bei Wellenausbreitung in  $x$ -Richtung. Der äußere Durchmesser der Ringresonatoren beträgt 6,6 mm, die Zellengröße des Arrays 8 mm. Der LHM-Effekt tritt bei einer Frequenz von ca. 3,6 GHz auf, dies entspricht einer Freiraumwellenlänge von 83 mm. (Foto: D. Smith, UCSD)

erstmalig ein LHM realisierten [3]. Seitdem beschäftigen sich eine Vielzahl von Arbeitsgruppen weltweit mit der Synthese und Analyse von LHM, nicht zuletzt ausgelöst durch ein millionenschweres Förderprogramm der US-amerikanischen DARPA-Behörde.<sup>1)</sup>

Zugleich wurden aber auch Zweifel laut, ob es sich bei linksgerichteten Wellen nicht lediglich um eine Fehlinterpretation von Messergebnissen handelt [4]. Neuere Arbeiten belegen aber experimentell und durch unterstützende Feldsimulationen, dass die von Veselago vorhergesagten Effekte nicht nur real sind, sondern auch in keiner Weise im Widerspruch zu physikalischen Gesetzmäßigkeiten stehen [5–7].

Metamaterialien sind periodische Materialien, deren „Einheitszelle“

wesentlich kleiner ist als die verwendeten Wellenlängen. Als Beispiel zeigt Abb. 1 ein Metamaterial aus einem in konventioneller planarer Technik aufgebauten Array von SRR, gekoppelt mit dünnen metallischen Drähten. Da die elektromagnetischen Wellen die Details der Feinstruktur „nicht sehen“ können ist eine makroskopische Betrachtung mit gemittelten Feldgrößen zulässig.

Bereits bei Einführung des SRR hat Pendry ein geeignetes Mittelungsverfahren zur Bestimmung der makroskopischen Materialparameter vorgeschlagen, das von der integralen Formulierung der Maxwell'schen Gleichungen ausgeht. Die elektrischen und magnetischen Feldstärken werden dabei entlang von Strecken gemittelt – etwa einer äußeren Kante eines Array-Elements –, die elektrischen und magnetischen Flussgrößen entlang von Flächen – auch hier zweckmäßigerweise entlang der Berandung eines Elements [2]. Durch den komponentenweise zu bildenden Quotienten zwischen diesen gemittelten Größen erhält man dann anisotrope Materialtensoren, die jeweils in einer Vorzugsrichtung (hier für die Feldgrößen  $E_y$  und  $H_z$ ) das gewünschte LHM-Verhalten zeigen. Die gemittelten Materialeigenschaften beschreiben dann ein äquivalentes homogenes Ersatzmaterial mit identischen makroskopischen Eigenschaften wie dem Reflexionsfaktor ebener Wellen oder dem erwähnten Brechungsgesetz.

Im Gegensatz zur in der Elektrodynamik üblichen Mittelung molekularer Polarisierungseffekte lässt sich bei Metamaterialien auch das mikroskopische Modell – der Aufbau des LHM-Arrays aus SRR und Drähten – durch etablierte Techniken, z. B. kommerzielle Feldberechnungssoftware, leicht analysieren. Somit erlauben Simulationen eine komplementäre Analyse der LHM sowohl auf mikroskopischer als auch auf makroskopischer Ebene [5, 6].

Der Effekt negativer Materialparameter selbst lässt sich schließlich getrennt für die Permeabilität und die Permittivität auf bekannte physikalische Phänomene zurückführen. Dass eine periodische Anordnung von metallischen Drähten als Ersatzmodell für ein Plasma mit negativer Permittivität gesehen werden kann, ist bereits seit Längerem bekannt [8]. Die negative Per-

Dr. Helge Rosner, Max-Planck-Institut für Chemie und Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Str. 40, 01187 Dresden; Dr. Stefan-Ludwig Drechsler, Dr. Günter Fuchs und Dr. Karl-Hartmut Müller, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden

1) [www.darpa.mil/dso/thrust/matdev/metamat.htm](http://www.darpa.mil/dso/thrust/matdev/metamat.htm)