

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Magnetismus und strukturelle Phasenumwandlungen  
von Verbindungen mit tetraedrischen Metallclustern**

Daniel Bichler

aus

Neumarkt-St. Veit

2010



Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. D. Johrendt betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 12. März 2010

---

Daniel Bichler

Dissertation eingereicht am 12. März 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. D. Johrendt

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Ebert

mündliche Prüfung am: 4. Mai 2010





## **Danke!**

Herrn Prof. Dr. D. Johrendt danke ich für das hochinteressante Thema, die Aufnahme in den Arbeitskreis und damit die hervorragenden Forschungsbedingungen, die vielen konstruktiven Gespräche und Hilfestellungen in jeglicher Hinsicht, für die er immer auch ohne Voranmeldung zur Verfügung stand und die Möglichkeit eigene Ideen auszutesten.

Herrn Prof. Dr. H. Ebert danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. W. Schnick, Frau Prof. Dr. B. V. Lotsch, Herrn Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum und Herrn Dr. O. M. Oeckler danke ich für die Bereitschaft, sich als weitere Prüfer zur Verfügung zu stellen.

Herrn Dr. H.-A. Krug von Nidda von der Universität Augsburg danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit, die sich aus mehreren AMS-Projekten ergab, sowie die zahlreichen Messungen und anregenden Diskussionen.

Den Herrn Dr. Y. Su und Dr. A. Senyshyn danke ich für die Unterstützung bei den Neutronenbeugungsuntersuchungen.

Herrn C. Minke danke ich für Hunderte schnell durchgeführte EDX-Analysen.

Herrn Dr. O. M. Oeckler danke ich für die Hilfe bei kristallographischen Fragestellungen und bei der Betreuung des IPDS-Diffraktometers.

Herrn T. Miller danke ich für die Betreuung des IPDS-Einkristalldiffraktometers und die Hilfe bei technischen Problemen mit diesem und die Betreuung der Pulverdiffraktometer.

Herrn W. Wünschheim danke ich für seine Hilfe bei diversen Problemen mit Hard- und Software, seine Hilfe bei elektronischen Fehlern an SQUID und Leitfähigkeitsmessapparatur und seine Hilfe mit dem SEIFERT-Diffraktometer.

Herrn A. Sattler danke ich für die Anfertigung von DTA/TG-Messungen.

Mein Dank gilt weiterhin allen, die mir bei der Abfassung dieser Arbeit mit Korrekturstift und Anregungen zur Seite standen: Frau M. Rotter, Herr A. Sattler, Herr R. Frankovsky, Frau V. Zinth und vor allem Herrn M. Tegel.

Folgenden Studenten möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen von Fortgeschrittenenpraktika, AMS-Projekten und Bachelorarbeiten danken: Frau V. Zinth, Frau S. Herdlicka, Herrn T. Rosenthal, Herrn J. Feckl, Herrn E. Wiesenmayer, Frau Y. Xie, Herrn M. Oster, Frau I. Kriegel, Herrn G. Sohr, Frau H. Slavik und Herrn S. Österling.

Frau Dr. R. Pocha möchte ich dafür danken, dass sie mich mit viel Geduld in die Grundtechniken der Festkörperchemie, die Leitfähigkeitsmessapparatur, das Einkristalldiffraktometer und das SQUID-Magnetometer eingewiesen hat.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen (Ex-)Kollegen Frau C. Löhnert, Frau Dr. S. Jakob, Frau Dr. P. Jakubcova, Frau Dr. R. Pocha, Herrn C. Rybak, Frau Dr. H. Müller, Frau V. Zinth, Frau M. Rotter, Herrn R. Frankovsky und Herrn M. Tegel. Euch allen möchte ich für die Unterstützung, die gute Stimmung und Laune im Arbeitskreis, die vielen Diskussionen und Hilfestellungen danken. Herrn M. Tegel möchte ich dabei vor allem für seine andauernde Bereitschaft, interessante Unterhaltungen und Diskussionen zu führen und schwierige Gedankengänge nachzuvollziehen danken. Frau C. Löhnert möchte ich speziell für ihre immerwährende Hilfsbereitschaft und die vielen guten Ideen vor allem in praktischen Belangen danken.

Meinen Studienfreunden gilt ein spezieller Dank für Tee-, Bier- und Kalauerversorgung und Ablenkung zum richtigen Zeitpunkt. Hier möchte ich speziell Herrn P. Lorenz, Herrn A. Sattler und Frau Dr. R. Römer danken.

Ich möchte mich weiterhin bei allen Angehörigen der Arbeitskreise Johrendt, Schnick, Lotsch, Müller-Buschbaum, Oeckler, Schmedt auf der Günne und Hupperts für das gute Arbeitsklima, viele interessante Gespräche und viele kleine Hilfestellungen bedanken:

Frau J. Avadhut, Herr Dr. U. Baisch, Frau C. Braun, Herr Dr. S. Correll, Herr R. Frankovsky, Frau A. Haberer, Frau S. Herdlicka, Herr Dr. G. Heymann, Frau Dr. S. Hering, Frau E. Hermanns, Herr Dr. H. Höpfe, Herr C. Höller („da simma dabei!“), Frau Dr. P. Jakubcova, Herr S. Juggeburth, Herr Dr. F. „Friedi“ Karau, Frau Dr. J. Kechele, Frau Dr. J. Knyrim, Frau Dr. A. Lieb, Frau C. Löhnert, Frau S. Lupart, Frau S. Neumair, Herr S. (Pageuner 1) Pagano, Herr F. Pucher, Herr Dr. S. Rannabauer, Herr C. „Rybi“ Rybak, Herr Dr. J. Schmedt auf der Günne, Frau Dr. S. Beyer (ehem. Schmidt), Herr C. Schmolke, Herr M. Schneider, Herr S. Schneider, Herr S. Sedlmair, Herr M. Seibald, Herr Dr. F. Stadler, Frau S. Makowski, Frau Dr. H. Müller, Frau Dr. R. Römer, Herr T. Rosenthal, Frau M. Rotter, Herr Dr. M. Tauchert, Herr Dr. S. Venkatachalam, Herr Dr. J. Weber, Frau E. Wirnhier, Herr Dr. M (Pageuner 2) Zeuner, Frau V. Zinth, Herr A. Zurawski.

Mein allergrößter Dank gilt aber meiner Familie. Ohne die Unterstützung meiner Eltern, Brüder und Schwägerinnen bzw. Schwägerinnen in Spe, ihren Glauben an mich und die vielen fruchtbaren, aber auch kritischen Diskussionen (gell, Thomas), wäre das alles nicht möglich gewesen!





---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Die GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub> -Struktur.....	4
1.2 Eigenschaften von Verbindungen im GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub> -Strukturtyp.....	7
1.3 Strukturelle Verzerrungen.....	12
1.4 Kristallographie.....	15
1.5 Überblick über bekannte Mischkristallreihen.....	19
<b>2 Methoden</b> .....	<b>23</b>
2.1 Dichtefunktionalmethoden.....	23
2.2 Analytische Methoden.....	24
2.2.1 Röntgenographische Methoden.....	24
2.2.1.1 Röntgenpulveruntersuchungen.....	24
2.2.1.2 Rietveld-Verfeinerungen.....	25
2.2.1.3 Röntgeneinkristalluntersuchungen.....	26
2.2.2 Neutronenpulverbeugung.....	27
2.2.3 Elektronenmikroskopie.....	28
2.2.4 Magnetische Messungen.....	28
2.2.5 Leitfähigkeitsmessungen.....	37
2.2.6 Messung der spezifischen Wärmekapazität.....	42
2.3 Praktische Arbeitsmethoden.....	43
<b>3 AlV<sub>4</sub>S<sub>8</sub></b> .....	<b>45</b>
3.1 Synthese.....	46
3.2 Röntgenographische Untersuchungen.....	46
3.3 Magnetische Messungen.....	49
3.4 Verhalten bei tiefen Temperaturen.....	52

---

<b>4 GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub></b> .....	<b>57</b>
4.1 Synthese.....	57
4.2 Leitfähigkeit.....	58
4.3 Magnetismus.....	59
4.4 Tieftemperaturpulverdiffraktometrie.....	61
4.5 Diskussion.....	63
<b>5 GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub></b> .....	<b>65</b>
5.1 Magnetische Messungen.....	66
5.2 Messung der spezifischen Wärmekapazität.....	68
5.3 Tieftemperaturpulverbeugung.....	69
<b>6 GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub></b> .....	<b>75</b>
6.1 Magnetische Messungen.....	75
6.2 Tieftemperaturbeugung.....	78
6.3 Diskussion.....	82
<b>7 Ga<sub>x</sub>V<sub>4-y</sub>Cr<sub>y</sub>S<sub>8</sub></b> .....	<b>85</b>
7.1 Einleitung.....	85
7.2 Synthese.....	86
7.3 Röntgenstrukturanalyse.....	86
7.4 Magnetismus.....	91
7.5 Elektrische Leitfähigkeit.....	97
7.6 Zusammenfassung.....	98

---

<b>8 GaV<sub>4-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>.....</b>	<b>101</b>
8.1 Synthese.....	101
8.2 Röntgendiffraktometrie.....	103
8.3 Neutronendiffraktometrie.....	106
8.4 Untersuchungen mit polarisierten Neutronen.....	111
8.5 Leitfähigkeit.....	113
8.6 Magnetische Messungen.....	115
8.7 Diskussion.....	120
<b>9 Ga<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>V<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.....</b>	<b>133</b>
9.1 Einleitung.....	133
9.2 Synthese und EDX-Analytik.....	134
9.3 Leitfähigkeit.....	136
9.4 Magnetismus.....	138
9.5 Kristallstruktur und Verzerrung bei tiefer Temperatur.....	144
9.6 Diskussion.....	147
<b>10 GaNb<sub>4-x</sub>Ta<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>.....</b>	<b>149</b>
10.1 Synthese.....	149
10.2 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung.....	150
10.3 Leitfähigkeit.....	151
10.4 Magnetische Messungen.....	153
10.5 Diskussion.....	157
<b>11 Zusammenfassung.....</b>	<b>161</b>
11.1 Neue Erkenntnisse über ternäre Verbindungen mit GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub> -Strukturtyp.....	161
11.2 Die Mischkristallreihen Ga <sub>x</sub> V <sub>4-y</sub> Cr <sub>y</sub> S <sub>8</sub> und GaV <sub>4-x</sub> Cr <sub>x</sub> Se <sub>8</sub> .....	163
11.3 Die Mischkristallreihen Ga <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> V <sub>4</sub> S <sub>8</sub> und GaNb <sub>4-x</sub> Ta <sub>x</sub> Se <sub>8</sub> .....	164
11.4 Ausblick.....	166

---

<b>12 Anhänge</b> .....	<b>167</b>
12.1 Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	167
12.1.1 $\text{Ga}_{0,875}\text{Ge}_{0,125}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	167
12.1.2 $\text{Ga}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	169
12.1.3 $\text{Ga}_{0,625}\text{Ge}_{0,375}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	171
12.1.4 $\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	173
12.1.5 $\text{Ga}_{0,375}\text{Ge}_{0,625}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	175
12.1.6 $\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	177
12.1.7 $\text{Ga}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{V}_4\text{S}_8$ .....	179
12.2 DFT-Rechnungen an $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ und $\text{GaCr}_4\text{Se}_8$ .....	181
12.3 Neutronenbeugungsdaten von $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ .....	182
12.3.1 Kombinierte Rietveld-Verfeinerungen.....	182
12.3.2 Diffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen.....	185
12.4 Strukturen der Modelle für $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ .....	187
12.4.1 Modell 1: $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$ .....	187
12.4.2 Modell 2: $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$ .....	187
12.4.3 Modell 3a: $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$ .....	188
12.4.4 Modell 3b: $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$ .....	189
12.4.5 Modell 4: $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$ .....	190
12.4.6 Modell I: $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$ .....	191
12.4.7 Modell III: $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$ .....	191
12.5 Magnetische Messung von $\text{GaV}_4\text{S}_8$ .....	192
12.6 Magnetische Messung von $\text{GeSe}$ .....	192
12.7 Umrechnung wichtiger magnetischer Größen.....	193
12.8 Physikalische Einheiten.....	193
12.9 Abkürzungsverzeichnis.....	194
<b>13 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>195</b>
<b>14 Lebenslauf</b> .....	<b>203</b>
<b>15 Publikationen</b> .....	<b>205</b>

## 1 Einleitung

Metallatom-Cluster sind nach *Cotton* definiert als eine Gruppe von zwei oder mehr Metallatomen, zwischen denen direkte Bindungen vorliegen [1]. Sie sind schon seit Mitte des 20. Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Ursprünglich entdeckt wurden Verbindungen mit Metallatom-Clustern in Molybdän- und Tantal-dihalogeniden, doch erst als es 1949 *Brosset* mit der noch jungen Röntgen-Kristallographie gelang, deren Strukturen zu bestimmen, fielen die kurzen Metall-Metall-Abstände auf [2]. Daraufhin postulierte *Brosset* erstmalig eine starke Bindung zwischen den Metallatomen. Ein Jahr später gelangte *Pauling* bei seinen Untersuchungen von Niob- und Tantalhalogeniden in ethanolischer Lösung zu ähnlichen Ergebnissen. Auch er fand sehr kurze Metall-Metall-Abstände, die er mit einer kovalenten Wechselwirkung zwischen den Metallen erklärte [3]. In den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde eine Vielzahl weiterer Verbindungen mit vergleichbar kurzen Metall-Metall-Abständen entdeckt. Diese Entdeckungen verdrängten schnell den bis dahin weit verbreiteten Glauben, dass es zwischen Metallatomen keine direkte Bindung außer der metallischen geben könne [4][5][6]. Mit der Zahl der bekannten Clusterverbindungen wuchs auch das Verständnis, dass die Eigenschaften von Clusterverbindungen sich nicht mehr mit den Zuständen und Orbitalen individueller Atome verstehen lassen, sondern nur mit über den gesamten Cluster in Clusterorbitalen delokalisierten Zuständen [7]. Die Stabilität dieser Verbindungen, ebenso wie viele Eigenschaften, etwa das magnetische Verhalten, lassen sich mit solchen delokalisierten Clusterorbitalen sehr gut erklären [8][9]. So sind heute zum Beispiel umfassende Beschreibungen der Bindungsverhältnisse in Metall-Carbonylkomplexen mit Clustern oder die Wade'schen Regeln zum Verständnis der Struktur von Boranclustern Teil vieler Lehrbücher [10][11].

„*Der feste Zustand ist schon etwas Besonderes*“ [12], so schreibt *Arndt Simon* in einem Übersichtsartikel zu Metallclusterverbindungen und bezieht sich dabei auf die Einflüsse, wie z. B. Packungseffekte, die im Festkörper gegenüber dem einzelnen Molekül noch zum Tragen kommen können. Damit verhalten sich Festkörper oft anders, als man es erwarten würde. Im Gegensatz zu Clustern in der Koordinationschemie bieten sich für Clusterverbindungen im Festkörper zusätzliche Möglichkeiten: Im Festkörper können sich zwei Cluster so nahe kommen, dass sie untereinander Wechselwirkungen ausbilden. Daraus ergibt sich eine Reihe

von Einflüssen auf die Eigenschaften des Festkörpers, wie z. B. die Ausbildung von kooperativen magnetischen Phänomenen.

Dennoch ist als Grundlage zum Verständnis von Clusterverbindungen auch im Festkörper zunächst ein lokales Modell am zweckmäßigsten, da analog zur Koordinationschemie auch im Festkörper nicht einzelne Atome, sondern ganze Cluster mit darin lokalisierten Elektronen die Eigenschaften bestimmen [4][8][12]. Sind z. B. die bindenden Clusterorbitale gerade alle voll besetzt, so finden sich keine ungepaarten Elektronen und die Verbindungen sind diamagnetisch.

Bei solchen voll besetzten Clustern ist auch das elektronische Verhalten zumeist relativ einfach zu verstehen: Liegen diese Cluster in einem Festkörper weit voneinander entfernt vor, so handelt es sich bei den Verbindungen um Isolatoren. Verringert sich der Abstand zwischen diesen Clustern jedoch, so beginnen die Orbitale benachbarter Cluster miteinander zu wechselwirken. Der Abstand zwischen den besetzten (bindenden) und den unbesetzten (antibindenden) Orbitalen verringert sich und es resultieren Halbleiter. Kommen sich die Cluster sogar so nahe, dass eine signifikante Orbitalüberlappung auftritt, so verbreitern die Clusterorbitale zu Energiebändern und man findet metallisches Verhalten.

Der interessantere Fall liegt jedoch vor, wenn die bindenden Clusterorbitale nicht vollständig besetzt sind, denn das schafft die Grundlage sowohl für Paramagnetismus und kooperative magnetische Effekte als auch für strukturelle Verzerrungen. Die Fermienergie befindet sich in solchen Verbindungen in den bindenden Clusterorbitalen, womit es sich nach der Bändertheorie immer um Metalle handeln sollte. Das ist auch der Fall, solange die Cluster einander so nahe kommen, dass die Orbitale benachbarter Cluster signifikant überlappen [12] [13]. Sind die einzelnen Cluster dafür jedoch zu weit voneinander entfernt, können die Elektronen nicht mehr über den gesamten Festkörper delokalisieren, sondern lokalisieren in Metall-Metall-Bindungen und es ergeben sich stattdessen Halbleiter, wie dunkelgrünes  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$  [14] oder schwarzbraunes  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  [9].

Diese Konkurrenz zwischen metallischem Zustand mit Delokalisation der Elektronen über den gesamten Festkörper und Lokalisierung in Metall-Metall-Bindungen [15] schafft hier eine Vielzahl an interessanten und vielfach noch unverstandenen Effekten, wie Metall-Isolator-Übergänge, Supraleitfähigkeit, strukturelle Verzerrungen und diverse magnetische Phänomene. Aber gerade diese Grenze zwischen über den Festkörper delokalisierten Elektronen und in

Clusterorbitalen lokalisierten Elektronen entzieht sich der Beschreibung mit gängigen Modellen. So kann das klassische Bändermodell den Einfluss von lokalisierten Clusterzuständen nicht erfassen. Ein lokales, molekulartiges Modell kann dagegen keine Beschreibung von über den gesamten Festkörper delokalisierten Zuständen liefern, die für elektronische Leitfähigkeit oder halbleitendes Verhalten nötig wären.

Besonders gut untersucht im Bereich der Clusterverbindungen wurden die nach ihrem Entdecker *R. Chevrel* benannten *Chevrel*-Phasen [16][17][18][19], ternäre Molybdänchalkogenide  $A_x[\text{Mo}_6\text{Q}_8]$  ( $A$  = Metall,  $Q$  = S, Se) mit charakteristischen  $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]$ -Clustern, da bei mehreren davon Supraleitfähigkeit gefunden wurde [20]. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen über Verbindungen mit ähnlichem Aufbau wie die *Chevrel*-Phasen. Sie bestehen aus  $M_6$ -Oktaedern, deren Flächen von  $X$ -Atomen zu  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Clustern ( $X$  = Halogenide, Chalkogenide) überkappt werden, oder auch  $M_6$ -Oktaedern, deren Kanten von  $X$ -Atomen überkappt werden zu  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Clustern, wie z. B.  $\text{Mo}_6\text{X}_{12}$  ( $X$  = Cl, Br, I). Sie alle sind sowohl strukturell als auch in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften ausgesprochen vielseitig und wurden daher auch im Hinblick auf ihre Bindungssituation bereits sehr genau untersucht [12].

Im Zuge der Untersuchungen der *Chevrel*-Phasen stieß man auf  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ , das tetraedrische  $\text{Mo}_4$ -Cluster als Teil einer heterocubanartigen  $[\text{Mo}_4\text{S}_4]$ -Einheit beinhaltet [21]. Diese Einheiten kommen auch in den eng damit verwandten Verbindungen  $\text{MoSX}$  ( $X$  = Cl, Br, I) vor [22][23] und sind auch aus der Koordinationschemie bekannt [24][25]. In diesen Verbindungen bestimmt die Elektronenzahl in dem  $\text{Mo}_4$ -Cluster maßgeblich die Eigenschaften [26]. Bald nach der Entdeckung von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  wurden auch die Verbindungen  $\text{GaV}_4\text{Q}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Q}_8$  ( $Q$  = S, Se) und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  beschrieben, die ebenfalls in der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur kristallisieren und über analoge  $[\text{M}_4\text{Q}_4]$ -Cluster ( $M$  = Nb, Ta;  $Q$  = S, Se) verfügen [27][28] [29]. Diese Cluster weisen eine andere Clusterelektronenzahl auf als die  $[\text{Mo}_4\text{S}_4]$ -Cluster in  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ , was die systematische Untersuchung des Einflusses der Clusterelektronenzahlen auf die Eigenschaften erlaubt, da sich in einigen Fällen lückenlose Mischkristallreihen zwischen zwei dieser Verbindungen herstellen lassen.

Zudem wurden gerade in den letzten Jahren Eigenschaften an diesen Verbindungen entdeckt, die nähere Untersuchungen wünschenswert machen. So werden z. B.  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  unter Druck supraleitend [30] und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  lässt sich unter Einfluss von hohen elektrischen

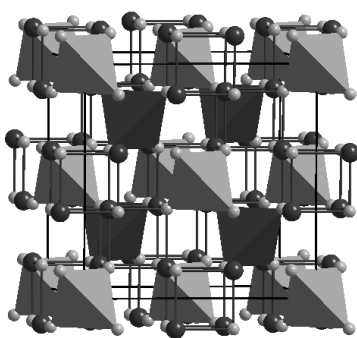
Pulsen von seinem normalen halbleitenden Zustand in einen metallischen Zustand überführen [31][32]. Dabei tritt eine starke elektromechanische Kopplung auf [33], was man für ein hochdichtes Speichermedium ausnutzen könnte [34].

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss der Clusterelektronenzahl auf die Eigenschaften von Verbindungen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp zu untersuchen. Im Mittelpunkt stand dabei das Verständnis der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen. Außerdem sollte untersucht werden, bei welchen von diesen Verbindungen strukturelle Verzerrungen bei tiefen Temperaturen auftreten und ob es möglich ist, sie zu beeinflussen oder möglicherweise sogar gezielt zu steuern.

Die Variation der Clusterelektronenzahl sollte durch die Synthese und Untersuchung von Mischkristallreihen erreicht werden. Da aber oft auch die Eigenschaften der ternären Randverbindungen nicht oder nur schlecht untersucht waren, war auch deren exakte Charakterisierung ein wesentliches Ziel dieser Arbeit.

### 1.1 Die $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur

Die Struktur von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  wurde zuerst von *Barz* 1973 als Defektspinelltyp charakterisiert [21]. In seiner Pionierarbeit zu den Verbindungen des  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Typs stellte er die beiden „ferromagnetischen, halbleitenden Verbindungen  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$  mit Spinellstruktur“ vor.



**Abbildung 1.1:** Elementarzelle der Spinellstruktur.  $AQ_4$ -Tetraeder in hell- und dunkelgrau,  $B_4Q_4$ -Würfeln sind offen gezeichnet.

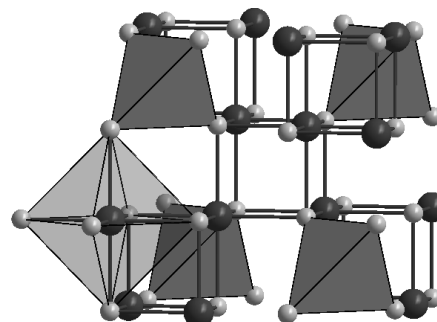
Spinelle haben gewöhnlich die allgemeine Summenformel  $AB_2Q_4$ . Die  $Q$ -Atome bilden dabei eine kubisch dichte Kugelpackung. Die  $A$ -Atome nehmen  $\frac{1}{8}$  aller Tetraederlücken ein, während die  $B$ -Atome  $\frac{1}{2}$  aller Oktaederlücken besetzen. Diese Besetzung erfolgt dabei so, dass immer 4  $B$ -Atome und 4  $Q$ -Atome zusammen einen Würfel bilden, dessen Ecken sie alternierend besetzen. Diese

$B_4Q_4$ -Würfeln sind über die  $B$ -Atome mit weiteren  $B_4Q_4$ -Würfeln eckenverknüpft. Die  $Q$ -Atome dieser Würfel sind gleichzeitig Teil der  $AQ_4$ -Tetraeder. Aus diesen allseits eckenverknüpften



Baueinheiten, den  $AQ_{4/2}$ -Tetraedern und  $B_{4/2}Q_{4/2}$  setzt sich dann die Struktur zusammen (vgl. Abbildung 1.1).

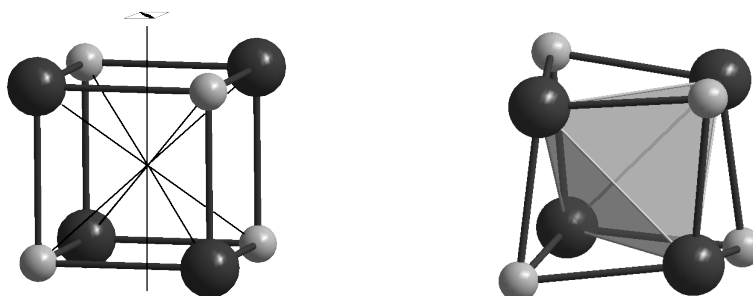
Bei  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  und dem Selenid  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$  ist die tetraedrisch umgebene Lage  $A$  gegenüber dem Spinelltyp nur halb besetzt. Im Jahr 1975 stellten *Vandenberg und Brasen* [35] fest, dass dabei Ordnung vorliegt und es sich nicht um statistische Unterbesetzung handelt. Im Gegensatz zum idealen Spinell, der in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  beschrieben wird, sind bei  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  auch Reflexe vorhanden, welche die  $d$ -Gleitspiegelebene durchbrechen ( $0kl$ ,  $k+l = 4n$ ). Damit wird der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Typ in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beschrieben. Tabelle 1.1 zeigt die Entwicklung der im Spinell besetzten Lagen beim Übergang von  $Fd\bar{3}m$  nach  $F\bar{4}3m$ .



**Abbildung 1.2:** Ausschnitt aus der Spinellstruktur. Die oktaedrische Umgebung der  $B$ -Atome ist hellgrau angedeutet.

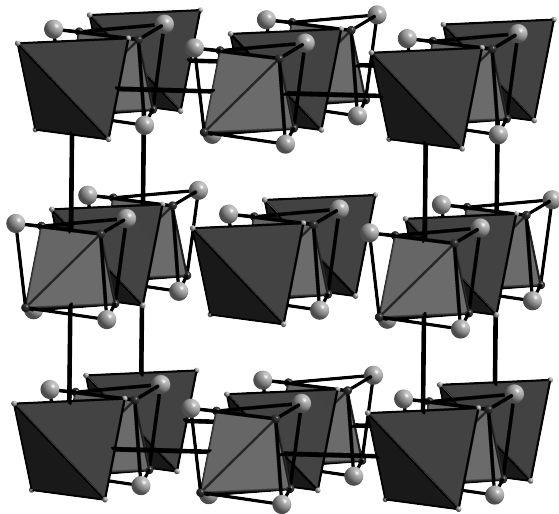
**Tabelle 1.1:** Aufspaltung der Lagen und Veränderung der Lageparameter beim Übergang von der Spinellstruktur in  $Fd\bar{3}m$  zum  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp.

	$Fd\bar{3}m$	Lagesymmetrie	Spinell in $F\bar{4}3m$	Lagesymmetrie	Lageparameter in $\text{GaMo}_4\text{S}_8$
$A$	$8a(0, 0, 0)$	$\bar{4}3m$	$4a(0, 0, 0)$ $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$\bar{4}3m$ $\bar{4}3m$	Ga $\square$
$M$	$16d(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8})$	$\bar{3}m$	$16d(x, x, x); x = \frac{5}{8} = 0,625$	$3m$	$x = 0,60(3)^1$ Mo
$Q$	$32e(x, x, x); x = \frac{3}{8}$	$3m$	$16d(x, x, x); x = \frac{3}{8} = 0,375$ $16d(x, x, x); x = \frac{7}{8} = 0,875$	$3m$ $3m$	$x = 0,36(0)^1$ S1 $x = 0,86(5)^1$ S2



**Abbildung 1.3:** Links: Ausschnitt aus der Spinellstruktur. Der  $M_4Q_4$ -Würfel mit den vier dreizähligen Achsen, entlang derer die  $M$ -Atome verrutschen und der  $4$ -Achse, die diese Atome ineinander überführt. Rechts: Der verzerrte Würfel für  $x = 0,60$  wie in  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ . Die  $M$ -Atome kommen einander sehr nahe und bilden ein tetraedrisches Cluster. Die  $Q$ -Atome überkappen die Tetraederflächen.

<sup>1</sup> Lageparameter von *Vandenberg und Brasen* [35].



**Abbildung 1.4:** Die Struktur von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ .  $\text{GaS}_4$ -Tetraeder sind dunkelgrau,  $\text{Mo}_4$ -Tetraeder hellgrau dargestellt. Die  $\text{Mo}_4$ -Tetraeder werden über jeder Fläche von einem S-Atom überkappt, womit sich eine  $\text{Mo}_4\text{S}_4$ -Einheit ergibt.

Wie man anhand dieser Tabelle sieht, spaltet die tetraedrische  $8a$ -Lage der  $A$ -Atome im Spinell in zwei vierzählige Lagen in  $F\bar{4}3m$  auf. Von diesen beiden ist im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Typ nur noch die  $4a$ -Lage besetzt. In Abbildung 1.1 sind die Tetraeder um Atome dieser Lage hellgrau, die anderen ( $4c$ ) dunkelgrau dargestellt.

Zusätzlich ist es in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  auch möglich, die Metallatome entlang der Raumdiagonalen zu bewegen. Abbildung 1.3 greift einen der  $M_4Q_4$ -Würfel heraus und illustriert diese Bewegungsmöglichkeit.

Verändert man die Position von exakt  $x = \frac{5}{8}$

zu kleineren  $x$ -Werten, so bewegen sich wegen der  $\bar{4}$ -Achse je vier  $M$ -Atome aufeinander zu. Gleichzeitig erhöht sich der Abstand zu den anderen drei  $M$ -Atomen, die bisher in der Umgebung waren. Damit bilden sich separate  $M_4Q_4$ -Einheiten.

Abbildung 1.4 zeigt die Struktur von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ . Die Struktur setzt sich zusammen aus  $\text{GaS}_4$ -Tetraedern und verzerrten, heterocubanähnlichen  $\text{Mo}_4\text{S}_4$ -Einheiten, in denen die Mo-Atome sehr kurze Abstände aufweisen.

Diese Einheiten liegen hier allerdings separiert vor. Im Spinell sind sämtliche Abstände von  $M$ -Atomen zu den sechs umgebenden  $Q$ -Atomen bzw. in der zweiten Koordinationssphäre zu den sechs  $M$ -Atomen exakt gleich groß. In der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur hingegen sind drei der Abstände je deutlich kürzer und die anderen drei deutlich verlängert. So finden sich in  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  für die kurzen drei Mo–Mo-Abstände 284 pm, für die langen hingegen 405 pm. Der kurze Abstand liegt damit sogar schon in der Größenordnung, die in elementarem Molybdän vorliegt ( $\sim 272$  pm).

Eine gute Beschreibung für die  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur ist es daher, sie sich aus  $AQ_4$ -Tetraedern und heterocubananalogen  $M_4Q_4$ -Einheiten aufgebaut vorzustellen. In den  $M_4Q_4$ -Einheiten kommen sich die  $M$ -Atome sehr nahe und bilden einen tetraedrischen, auf allen Flächen von  $Q$ -Atomen überkappten  $M_4$ -Cluster. Diese beiden Baueinheiten sind dreidimensional

alternierend angeordnet (analog zu den Atomen in NaCl, wobei  $[M_4Q_4]^{n+}$ -Einheiten die Stelle des  $\text{Na}^+$  und  $[AQ_4]^{n-}$ -Tetraeder die Stelle des  $\text{Cl}^-$  einnehmen) und bilden so die  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur.

## 1.2 Eigenschaften von Verbindungen im $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp

Einige Verbindungen, die im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp kristallisieren und vor dieser Arbeit bekannt waren, sind zusammen mit wichtigen Eigenschaften in Tabelle 1.2 aufgelistet.

Diese Tabelle enthält nur Verbindungen mit tetraedrischen Metallclustern, die im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp kristallisieren und ähnliche Eigenschaften aufweisen. Es existiert eine Vielzahl an Verbindungen mit tetraedrischen Übergangsmetallclustern, z. B. in der Koordinationschemie [24][25]. Sie unterscheiden sich allerdings meist in ihren Eigenschaften oder ihrem Aufbau stark von den in dieser Arbeit untersuchten Mott-Isolatoren, weswegen sie hier keine nähere Erwähnung finden.

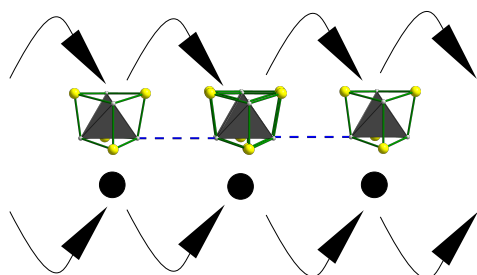
**Tabelle 1.2:** Übersicht über bekannte Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp mit bekannten Eigenschaften und strukturellen Verzerrungen.

Verbindung	strukturelle Verzerrung	Elektronenzahl $z_c$ pro $M_4$ -Cluster	ungepaarte Elektronen pro $M_4$ -Cluster	magnetische Ordnung	Literatur
$\text{GaV}_4\text{S}_8$	$R3m$	7	1	ferromagnetisch	[36][37][38]
$\text{GaV}_4\text{Se}_8$	unbekannt	7	1	ferromagnetisch	[28]
$\text{GeV}_4\text{S}_8$	$Imm2$	8	2	antiferromagnetisch	[39]
$\text{GeV}_4\text{Se}_8$	unbekannt	8	2	unbekannt	[39]
$\text{GaNb}_4\text{S}_8$	$P\bar{4}2_1m$	7	1	antiferromagnetisch	[29]
$\text{GaNb}_4\text{Se}_8$	$P\bar{4}2_1m$	7	1	antiferromagnetisch	[29]
$\text{GaTa}_4\text{Se}_8$	$P\bar{4}2_1m$	7	1	antiferromagnetisch	[29]
$\text{AlMo}_4\text{S}_8$	$R3m$	11	1	ferromagnetisch	[40]
$\text{GaMo}_4\text{S}_8$	$R3m$	11	1	ferromagnetisch	[41]
$\text{GaMo}_4\text{Se}_8$	$R3m$	11	1	ferromagnetisch	[40]
$\text{Ga}_{0.87}\text{Ti}_4\text{S}_8$	unbekannt	2,7	-	-	[42]

Sämtliche bisher bekannten und gut charakterisierten Verbindungen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp (vgl. Tabelle 1.2) weisen eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf, die hier anhand einiger Beispiele kurz vorgestellt werden. Sie alle bilden schwarze, metallisch glänzende, oft oktaedrische oder tetraedrische Kristalle und sind gegen Luft und Feuchtigkeit stabil.

Zum Verständnis der Eigenschaften ist es zunächst wichtig, dass alle diese Verbindungen aus zwei Baueinheiten aufgebaut sind:  $[AQ_4]^{n-}$ -Tetraedern und heterocubananaloge  $[M_4Q_4]^{n+}$ -

Einheiten. Innerhalb der  $[M_4Q_4]^{n+}$ -Einheiten kommen sich dabei die  $M$ -Atome so nahe, dass starke  $M$ - $M$ -bindende Wechselwirkungen vorliegen. Diese Einheiten lassen sich also, wie im vorangegangenen Kapitel bereits strukturell gezeigt, als tetraedrische  $M_4$ -Cluster verstehen, die über allen Flächen von  $Q$ -Atomen überkappt werden. Diese  $M_4$ -Cluster sind ausschlaggebend für die meisten physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen, wie bereits in diversen Veröffentlichungen festgestellt wurde [36][39]. Wenn im Verlauf dieser Arbeit von  $M_4$ -Clustern die Rede ist, bezieht sich das immer auf diese Einheiten.



**Abbildung 1.5:** „hopping“ von Elektronen zwischen lokalisierten Zuständen im  $M_4$ -Cluster (oben) im Vergleich zu „hopping“ von Elektronen zwischen atomaren Zuständen (unten).

Außer  $\text{Ga}_{0,87}\text{Ti}_4\text{S}_8$  sind alle diese Verbindungen Halbleiter in dem Sinne, dass ihre Leitfähigkeit zu tieferen Temperaturen hin stark abnimmt. Nach dem klassischen Bändermodell ausgewertet, hätten sie bei Raumtemperatur alle sehr kleine Bandlücken von unter 0,4 eV (vgl. Tabelle 1.2). Dabei fällt jedoch bei allen Verbindungen auf, dass die thermischen Verläufe der Leitfähigkeiten dem Bändermodell nicht gut gehorchen (vgl. Kapitel 2.2.5, Gleichungen 2.24 und 2.25). Sie lassen sich allesamt deutlich besser mit dem Mott'schen „variable range hopping“ (VRH)-Modell beschreiben. Danach findet der Ladungstransport in diesen Verbindungen durch „hopping“ der Elektronen von lokalisierten Zuständen in andere lokalisierte Zustände statt (vgl. Abbildung 1.5). Diese lokalisierten Zustände sind hier Clusterzustände, von denen die Elektronen in andere Cluster springen und nicht in einem Leitungsband delokalisieren. Auf atomarer Ebene kennt man dieses Verhalten von zahlreichen Übergangsmetalloxiden, wie z. B. NiO [43][44][45].

Zusätzlich wurde an einigen Verbindungen dieser Substanzklasse schweres Fermionen-Verhalten festgestellt [46][47]. Dieses tritt normalerweise in Verbindungen mit  $f$ -Elektronen auf, in denen die Elektronen überwiegend in den  $f$ -Orbitalen lokalisiert sind [48]. Das legt ebenfalls die Vermutung nahe, dass in diesen Verbindungen die Elektronen nicht als delokalisiertes, freies Elektronengas vorliegen, sondern stattdessen lokalisiert in Clusterzuständen.

Zusätzlich wurde an einigen Verbindungen dieser Substanzklasse schweres Fermionen-Verhalten festgestellt [46][47]. Dieses tritt normalerweise in Verbindungen mit  $f$ -Elektronen auf, in denen die Elektronen überwiegend in den  $f$ -Orbitalen lokalisiert sind [48]. Das legt ebenfalls die Vermutung nahe, dass in diesen Verbindungen die Elektronen nicht als delokalisiertes, freies Elektronengas vorliegen, sondern stattdessen lokalisiert in Clusterzuständen.

Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen und auch ihre strukturellen Verzerrungen lassen sich gut damit erklären, dass die tetraedrischen  $M_4$ -Cluster im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -

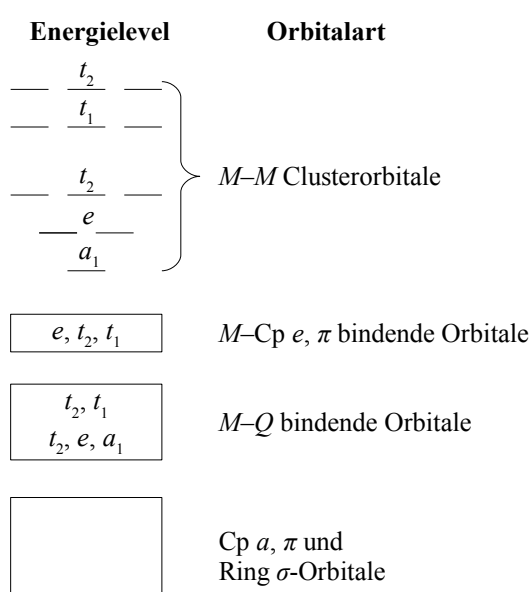
Typ die Eigenschaften bestimmen. Um die Anzahl an Elektronen zu erhalten, die diesen Clustern zur Verfügung stehen, weist man sämtlichen Atomen ihre formalen Oxidationsstufen zu und errechnet daraus die mittlere Oxidationsstufe der Atome im Cluster. Nach der allgemeinen Formel  $A^{n+}M^{m+}_4Q^{2-}_8$  ergibt sich dann für  $m$ :

$$m = \frac{8 \cdot 2 - n}{4} = 4 - \frac{n}{4} \quad \text{Gleichung 1.1}$$

Die Anzahl  $z_C$  der Elektronen pro  $M^{m+}_4$ -Cluster ergibt sich damit dann bei  $z_V$  Valenzelektronen für  $M$  zu:

$$z_C = 4 \cdot (z_V - m) = 4 \cdot \left( z_V - 4 + \frac{n}{4} \right) = 4z_V + n - 16 \quad \text{Gleichung 1.2}$$

Für  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  errechnet sich so z. B. nach der Aufteilung  $\text{Ga}^{3+}\text{V}^{m+}_4\text{S}^{2-}_8$  mit  $z_V = 5$  und  $n = 3$  die formale Oxidationsstufe des Vanadiums zu  $m = +3,25$  und damit die Anzahl der Elektronen pro  $\text{V}_4$ -Cluster zu  $z_C = 7$ .

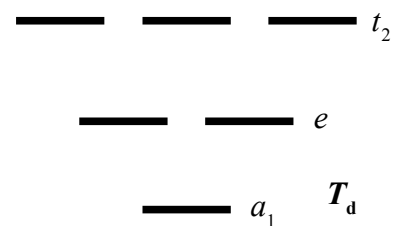


**Abbildung 1.6:** Energieniveauschema eines  $M_4Q_4$ -Clusters nach *Davies et al.* [49].

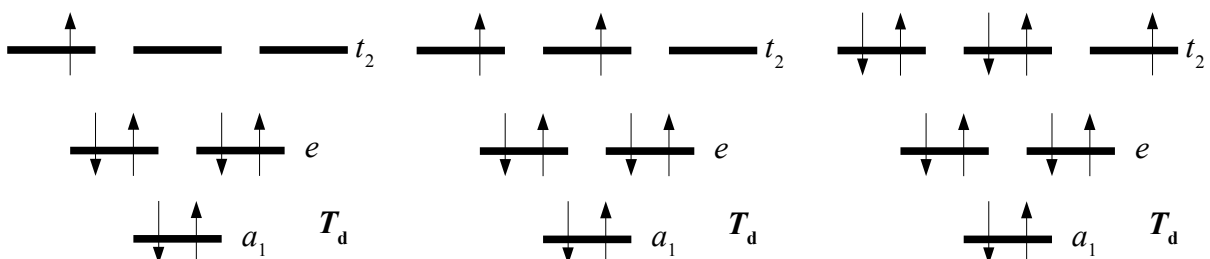
Diese Elektronen verteilen sich dann auf sechs  $M-M$  bindende Energieniveaus im  $M_4$ -Cluster. Die Ableitung dieser Energieniveaus wurde als erstes von *Davies et al.* diskutiert [49]. Sie untersuchten die Eigenschaften von mit Cyclopentadienyl überkappten  $M_4Q_4$ -Einheiten, die im Hinblick auf Bindungslängen ziemlich genau den in der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur vorliegenden Einheiten entsprechen. Abbildung 1.6 zeigt das von ihnen abgeleitete Schema. Dieses Schema wurde in ähnlicher Weise mittels dichte-funktionaltheoretischen (DFT) Rechnungen auch für die Cluster im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp bestätigt

und untersucht [39][50][51]. Im Folgenden wird nur noch eine vereinfachte Version dieses Schemas verwendet, in dem nur die sechs bindenden  $M-M$  Clusterorbitale ( $a, e, t_2$ ) enthalten sind. Dabei handelt es sich um die unteren drei Niveaus der mit „ $M-M$  Clusterorbitale“ bezeichneten Orbitale (Abbildung 1.7).

Die Kenntnis dieses Energieniveauschemas ist für das Verständnis dieser Arbeit wesentlich, denn viele grundlegende Eigenschaften von Verbindungen des  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Typs lassen sich mit diesem einfachen Schema erklären. Das gilt zum Beispiel für die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen im paramagnetischen Temperaturbereich. Sämtliche dieser Verbindungen sind paramagnetisch mit sehr kleinen magnetischen Momenten gegenüber den Werten, die man für freie  $M^{m+}$ -Ionen erwarten würde. Magnetische Messungen zeigen pro  $M_4$ -Cluster ein bis zwei (vgl. Tabelle 1.2) ungepaarte Elektronen. Füllt man in das Energieniveauschema des Clusters die jeweils berechnete Zahl an Elektronen pro Cluster  $z_C$ , so sieht man, dass die ersten sechs Elektronen in den tief liegenden  $a_1$ - und  $e$ -Orbitalen paaren und in den Fällen von sieben bis elf Elektronen pro Cluster nur die  $t_2$ -Orbitale von ungepaarten Elektronen besetzt sind. Für die Verbindungen mit  $A = \text{Ga}$  und  $M = \text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$  handelt es sich dabei je um ein ungepaartes Elektron, bei den Verbindungen mit  $A = \text{Ge}$  und  $M = \text{V}$  um je zwei ungepaarte Elektronen und bei den Verbindungen mit  $A = \text{Ga}$  und  $M = \text{Mo}$  um je wieder ein ungepaartes Elektron, weil hier die  $t_2$ -Niveaus mit 11 Elektronen schon fast voll besetzt sind und nur eines keine Spinpaarung eingeht (vgl. Abbildung 1.8).

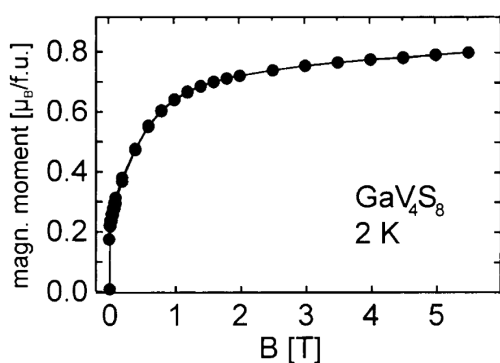


**Abbildung 1.7:** Auf die sechs bindenden Orbitale reduziertes Energieniveauschema eines  $M_4$ -Clusters.



**Abbildung 1.8:** Auf die bindenden Orbitale reduzierte Energieniveauschemata eines  $M_4$ -Clusters. Von links nach rechts mit  $z_C = 7, 8$  und unter Spinpaarung 11, wie z. B. in den Verbindungen  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ .

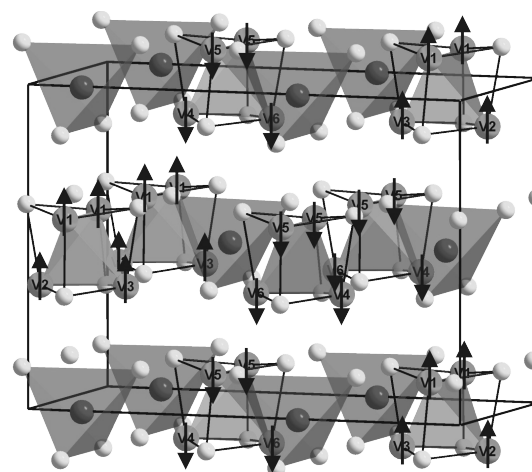
Dieses Energieniveauschema des tetraedrischen  $M_4$ -Clusters erlaubt es, die grundlegenden magnetischen Eigenschaften, darunter vor allem das niedrige magnetische Moment, zu verstehen. Zudem erklären sich auch die bisher bekannten strukturellen Verzerrungen gut auf Basis dieses Schemas, was in Kapitel 1.3 näher diskutiert wird.



**Abbildung 1.9:** Magnetisierungsmessung von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> nach Pocha *et al.* [36].

Weiterhin zeigen sämtliche in Tabelle 1.2 aufgeführten Verbindungen interessante magnetische Ordnungsphänomene. GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, AlMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ordnen alle unterhalb der strukturellen Verzerrung ferromagnetisch. Abbildung 1.9 zeigt dazu exemplarisch eine Magnetisierungsmessung von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei 2 K von Pocha *et al.* [36]. Es wird allerdings in keiner dieser Verbindungen das theoretisch erreichbare Sättigungsmoment von  $1 \mu_B$  erreicht, sondern maximal ca.  $0,8 \mu_B$ , was vermutlich an dem großen Einfluss von Bahnmomenten unterhalb der strukturellen Umwandlungstemperatur liegt.

GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ordnet bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch, ganz im Gegensatz zu GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. Die magnetische Struktur wurde von Müller gelöst [52]. Die ungepaarten Elektronen lokalisieren im verzerrten V<sub>4</sub>-Cluster auf zwei Atomen, deren Abstand sich dadurch etwas vergrößert. Die V<sub>4</sub>-Cluster ordnen sich in der Struktur dann zu untereinander ferromagnetisch gekoppelten Strängen, die antiferromagnetisch mit den benachbarten Strängen wechselwirken (Abbildung 1.10).



**Abbildung 1.10:** Antiferromagnetische Struktur von GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> nach Müller [52].

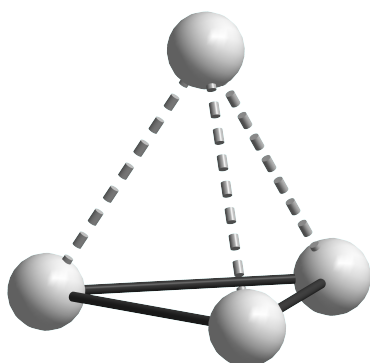
GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> ordnen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch. Bei ihnen allen tritt in der magnetischen Suszeptibilität eine Anomalie bei 30 - 50 K auf, deren Ursprung lange nicht geklärt werden konnte. Erst Jakob konnte in ihrer Dissertation eine strukturelle Verzerrung unterhalb der Temperaturen der Anomalien nachweisen [53]. Damit war es möglich, auch ein Modell für die antiferromagnetische Ordnung in diesen drei Verbindungen zu entwickeln.

Neben dieser einzigartigen Anomalie nehmen GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> noch aus weiteren Gründen eine Sonderstellung bei Verbindungen des GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Strukturtyps ein. Ihre elektrische Leitfähigkeit liegt nahe an der von Metallen. So nimmt der elektrische Widerstand

zwar zu höheren Temperaturen hin ab, die daraus abgeschätzten formalen Bandlücken sind jedoch sehr klein. Besonders hervorzuheben ist hier  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , dessen Widerstand sich zwischen 300 K und 10 K nur um den Faktor 25 ändert [54]. Zudem sind die magnetischen Eigenschaften bemerkenswert. Wie oben beschrieben, ordnen diese Verbindungen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch. Dem geht aber im paramagnetischen Bereich ein sehr großes, negatives Weiss'sches  $\Theta \approx -300$  K voraus [30]. Die wohl bemerkenswerteste Eigenschaft dieser drei Verbindungen ist allerdings, dass sie unter Druck supraleitend werden [30]. Dieses Verhalten konnte in der gesamten Strukturfamilie nur bei diesen drei Verbindungen beobachtet werden. Gemeinhin wird davon ausgegangen, dass es sich bei der Phasenumwandlung und der magnetischen Anomalie um direkte Voraussetzungen für die Supraleitung handelt.

$\text{Ga}_{0,87}\text{Ti}_4\text{S}_8$  [42], das ebenfalls in diesem Strukturtyp kristallisiert und tetraedrische  $\text{Ti}_4$ -Cluster beinhaltet, unterscheidet sich dabei allerdings in einigen Eigenschaften grundlegend von den anderen in Tabelle 1.2 aufgelisteten Verbindungen. Es handelt sich beispielsweise im Gegensatz zu den anderen aufgelisteten Verbindungen um ein Pauli-paramagnetisches Metall.  $\text{Ga}_{0,87}\text{Ti}_4\text{S}_8$  und dessen Eigenschaften werden von *Vaju et al.* [42] ausführlich diskutiert und sind nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

### 1.3 Strukturelle Verzerrungen.



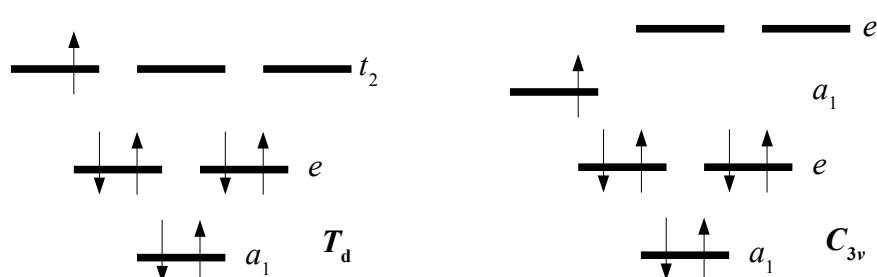
**Abbildung 1.11:** Rhomboedrisch verzerrter  $M_4$ -Cluster.

Sämtliche bekannten Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp, die in Tabelle 1.2 vorgestellt wurden, verzerren bei tiefen Temperaturen strukturell. Die Verbindung  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  verzerrt unter 38 K rhomboedrisch in die Raumgruppe  $R3m$  [36][55]. Dabei verändern sich nach *Pocha et al.* [36] die Vanadiumabstände in der  $[\text{V}_4\text{S}_4]$ -Einheit von 289,6(2) pm bei Raumtemperatur auf 283(1) pm in der basalen Ebene und 290(1) pm von den drei V-Atomen in dieser Ebene zu dem V-Atom an der Spitze. Die V–S-Abstände sind damit zwar nicht mehr alle

gleich lang (im kubischen 229,5(2) pm), sondern liegen zwischen 224 und 228 pm, reagieren aber kaum auf die strukturelle Verzerrung. Auch der  $\text{GaS}_4$ -Tetraeder ändert sich wenig. Die Ga-S-Abstände liegen hier zwischen 230 und 232 pm. Insgesamt wird vor allem der anfangs



tetraedrische  $V_4$ -Cluster entlang einer dreizähligen Achse gestreckt (Abbildung 1.11). Die Triebkraft dieser Verzerrung ist das Aufheben der Entartung der nur mit einem Elektron besetzten  $t_2$ -Zustände im tetraedrischen  $V_4$ -Cluster. Die rhomboedrische Verzerrung sorgt dafür, dass diese Zustände in ein doppelt entartetes  $e$ -Niveau und ein  $a_1$ -Niveau aufspalten (vgl. Abbildung 1.12). Die daraus gewonnene energetische Stabilisierung gilt als Triebkraft für die beobachtete Verzerrung, die dadurch als eine Art Peierls-Verzerrung gedeutet werden kann. Dies wurde von *Pocha et al.* theoretisch bereits 2000 vorhergesagt [36] und 2005 von *Nakamura et al.* mit Hilfe von NMR-Experimenten bestätigt [56].



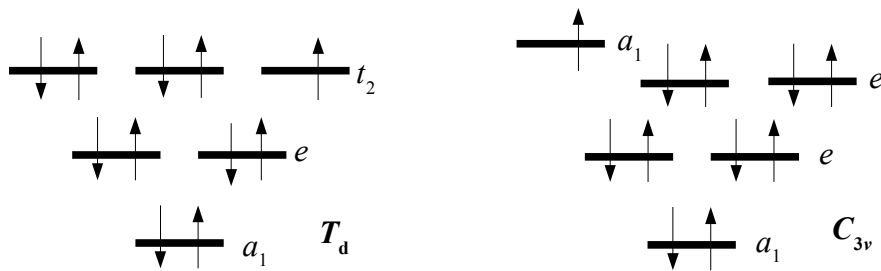
**Abbildung 1.12:** Clusterenergieniveauschema für einen exakt tetraedrischen  $V_4$ -Cluster (links, Punktgruppe  $T_d$ ) und einen rhomboedrisch verzerrten (rechts, Punktgruppe  $C_{3v}$ ).

$AlMo_4S_8$ ,  $GaMo_4S_8$  und  $GaMo_4Se_8$  verzerren ebenfalls bei tiefen Temperaturen rhomboedrisch [40][41]. Dabei verlängern sich allerdings im Gegensatz zu  $GaV_4S_8$  die Abstände in der trigonalen, basalen Ebene des Tetraeders, während der Abstand zu dem Mo-Atom an der Spitze fast konstant bleibt (siehe Tabelle 1.3). Hier wird sehr deutlich, dass die Verzerrung des  $M_4$ -Tetraeders in den Mo-haltigen Verbindungen in die entgegengesetzte Richtung wie bei  $GaV_4S_8$  verläuft. Bei den Mo-haltigen Verbindungen wird der Tetraeder folglich entlang der dreizähligen Achse gestaucht, bei  $GaV_4S_8$  hingegen gestreckt.

**Tabelle 1.3:**  $M$ - $M$ -Abstände in rhomboedrisch verzerrten Tieftemperaturstrukturen (in pm).

	<b>GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub></b> [36][55]	<b>AlMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub></b> [40]	<b>GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub></b> [41]	<b>GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub></b> [40]
$M$ - $M$ (kubisch)	289,6(2)	282,9(2)	281,4(3)	288,1(2)
$M_{\text{basal}}$ - $M_{\text{basal}}$	283(1)	286(1)	289(1)	293(1)
$M_{\text{basal}}$ - $M_{\text{axial}}$	290(1)	283(4)	281(2)	286(2)

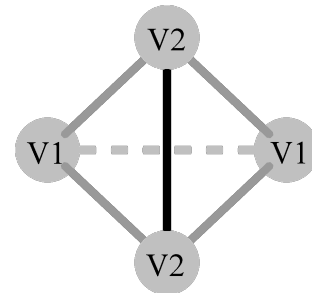
Auch hierfür spielt die Aufspaltung des  $t_2$ -Niveaus des tetraedrischen Clusters eine entscheidende Rolle. Wie *Pocha et al.* [36] erklären, fällt die Stabilisierung für Cluster mit  $z_C = 11$ , also 5 Elektronen im  $t_2$ -Niveau, am größten aus, wenn durch die Verzerrung das entstehende, vierfach besetzte  $e$ -Niveau abgesenkt, das nur einfach besetzte  $a_1$ -Niveau aber



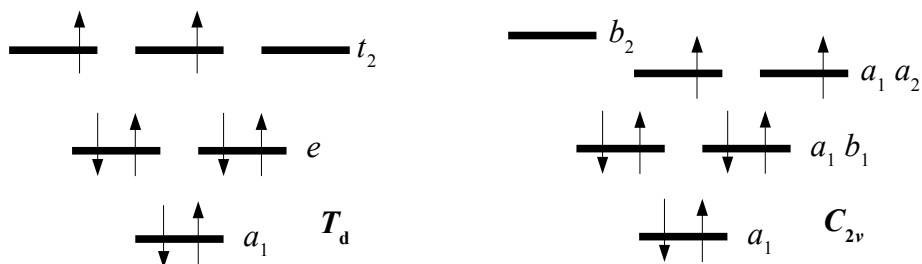
**Abbildung 1.13:** Clusterenergieniveauschema für einen exakt tetraedrischen  $\text{Mo}_4$ -Cluster (links, Punktgruppe  $T_d$ ) und einen rhomboedrisch verzerrten (rechts, Punktgruppe  $C_{3v}$ ).

angehoben wird. Dies ist genau dann der Fall, wenn der tetraedrische Cluster entlang einer dreizähligen Achse gestaucht wird (Abbildung 1.13). Auch bei diesem System mit 11 Elektronen kann also die strukturelle Verzerrung als eine Peierls-Verzerrung aufgefasst werden.

$\text{GeV}_4\text{S}_8$  verzerrt unter 10 K in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$  [50][52]. Dabei rücken zwei Atome des  $V_4$ -Clusters etwas aufeinander zu, während die anderen beiden etwas auseinandergehen. In Abbildung 1.14 ist der  $V_4$ -Cluster von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  bei tiefen Temperaturen schematisch dargestellt. Dies konnte von Müller *et al.* ebenfalls im Sinne einer Peierls-Verzerrung gedeutet werden, wobei der  $V_4$ -Cluster dadurch stabilisiert wird, dass das  $t_2$ -Niveau aufspaltet und zwei Zustände deutlich abgesenkt werden (Abbildung 1.15) [52].



**Abbildung 1.14:** Verzerrter  $V_4$ -Cluster in  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  bei tiefen Temperaturen. Die verkürzte Bindung ist schwarz, die stark verlängerte gestrichelt eingezeichnet.

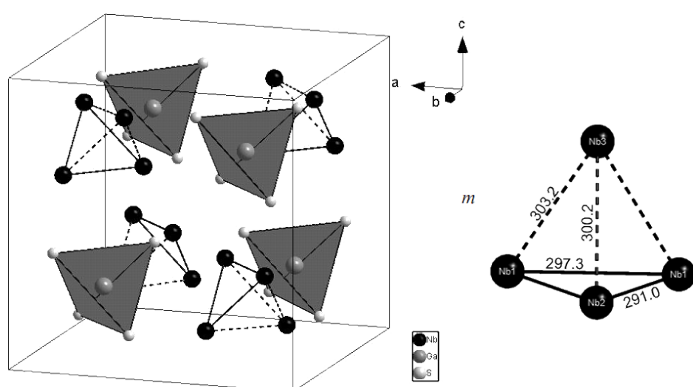


**Abbildung 1.15:** Clusterenergieniveauschema für einen exakt tetraedrischen  $V_4$ -Cluster in  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  (links, Punktgruppe  $T_d$ ) und einen orthorhombisch verzerrten (rechts, Punktgruppe  $C_{2v}$ ).

Bei  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  geht mit der Phasenumwandlung eine deutliche Unstetigkeit in der magnetischen Suszeptibilität einher. Für  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  wurde schon seit der Entdeckung durch Johrendt aufgrund

einer ähnlichen Unstetigkeit in der magnetischen Suszeptibilität eine analoge Phasenumwandlung vermutet [39]. Im Falle von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  stellten allerdings *Chudo et al.* fest, dass es oberhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur von  $T_N = 18$  K noch eine weitere Unstetigkeit bei  $T_S = 33$  K in der temperaturabhängigen Suszeptibilität gibt. Im dazwischen liegenden Bereich postulierten sie eine Umwandlung in die rhomboedrische Raumgruppe  $R3m$  analog  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  [57]. Genauere Untersuchungen zu diesem Thema sind Teil dieser Arbeit und finden sich in Kapitel 5.

Diese Verzerrungen in das orthorhombische oder rhomboedrische Kristallsystem sind für die weitere Arbeit von großer Wichtigkeit, weswegen sie im nachfolgenden Kapitel 1.4 noch gruppentheoretisch mit der Aufspaltung der Lagen vorgestellt werden.



**Abbildung 1.16:** Tiefemperaturstruktur von verzerrtem  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  nach *Jakob* [53].

Erst in jüngster Zeit wurde auch bei den Verbindungen  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  eine Verzerrung der Struktur bei tiefen Temperaturen festgestellt. Diese ist allerdings ausgesprochen gering. *Jakob* konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen von *Müller* ein sinnvolles Strukturmodell erstellen, das auch die physikalischen Eigenschaften weitgehend erklärt [51][53]. Die Struktur verzerrt in die tetragonale Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$ . Der  $M_4$ -Cluster selbst verzerrt ähnlich wie in den rhomboedrischen Strukturen dadurch, dass sich ein Atom von der Basalfläche des Tetraeders entfernt (Abbildung 1.16). Daraus kann man auch hier als Triebkraft für die Verzerrung auf eine Peierls-Verzerrung ähnlich wie bei  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  schließen. Allerdings ist die Verzerrung ins tetragonale Kristallsystem für die antiferromagnetische Spinanordnung notwendig.

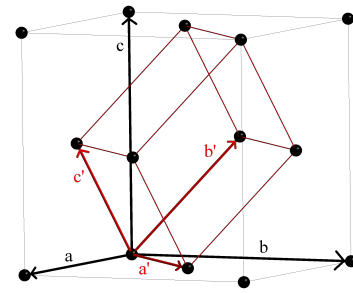
## 1.4 Kristallographie

Die beiden Strukturverzerrungen, die im Rahmen dieser Arbeit eine große Rolle spielen, werden im Folgenden gruppentheoretisch erörtert. Es werden für jede der beiden Verzerrungen die benutzten Transformationsmatrizen angegeben und die in den verzerrten Strukturen besetzten Lagen abgeleitet.

Allgemein werden zur Umrechnung der Lageparameter von einer Raumgruppe in eine andere die Transformationsmatrix  $P$ , die die Gittervektoren ineinander überführt und ihre inverse Matrix  $P^{-1} = Q$  benötigt. Mittels  $Q$  werden die Lageparameter ineinander umgerechnet.

Bei der Umstellung der Zelle von  $F\bar{4}3m$  nach  $R3m$  laufen die neuen Gittervektoren von der Ecke der ursprünglichen kubischen Zelle jeweils bis in eine Flächenmitte (Abbildung 1.17). Damit ergibt sich für die Transformation der Gittervektoren die folgende Transformationsmatrix  $P$  und deren inverse Matrix  $Q$ :

$$P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} ; \quad Q = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix}$$



**Abbildung 1.17:** Kubische Elementarzelle (schwarz) der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur mit eingeschriebener Elementarzelle in rhomboedrischer Aufstellung (rot).

Gleichungen 1.3 und 1.4

Zur Transformation der Koordinaten von einer Aufstellung in eine andere benötigt man folgende Formel:

$$Q \vec{x} = Q \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \vec{x}' \quad \text{Gleichung 1.5}$$

Nun muss man damit jede einzelne Koordinate der kubischen Phase umrechnen. Man erhält dabei für die allgemeine Lage:

$$\vec{x}' = Q \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + y - z \\ -x + y + z \\ x - y + z \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 1.6}$$

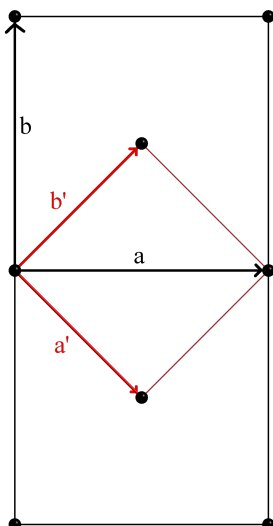
Daraus kann man dann die Transformation jeder speziellen Lage berechnen. Die resultierenden Ortskoordinaten ordnet man anschließend den Wyckoff-Positionen der neuen Raumgruppe zu.

Tabelle 1.4 zeigt die Aufspaltung der Koordinaten zwischen den Raumgruppen  $F\bar{4}3m$  und  $R3m$ . Bei dem Übergang handelt es sich um einen translationengleichen Übergang vom Index 4. Durch die Umstellung der Elementarzelle beinhaltet die rhomboedrische Zelle nur noch  $\frac{1}{4}$

der Atome der kubischen Zelle, was auch direkt die Multiplizität der Lagen auf je  $\frac{1}{4}$  verkleinert.

**Tabelle 1.4:** Umrechnung der Lageparameter von  $\overline{F43m}$  nach  $R3m$  (die Flächenzentrierung wird zur rhomboedrisch obversen Zentrierung). Die Wyckoff-Positionen und Punktsymmetrien der einzelnen Lagen sind mit angegeben.

Wyckoffposition in $F43m$	Punktsymmetrie	$\vec{x}$	$\vec{x}'$	Wyckoffposition in $R3m$	Punktsymmetrie
4a	$\overline{43m}$	(0, 0, 0)	$(0, 0, 0) = (x', x', x')$ , $x' = 0$	1a	3m
		$(x, x, x)$	$(x, x, x) = (x', x', x')$ , $x' = x$	1a	3m
16e	3m	$(\bar{x}, \bar{x}, x), (x, \bar{x}, \bar{x}),$ $(x, x, x)$	$(x, x, -3x) = (x', x', z')$ , $x' = x, z' = -3x$	3b	m



**Abbildung 1.18:** Kubische Basisvektoren (schwarz) und orthorhombische Basisvektoren (rot) beim Übergang von  $\overline{F43m}$  nach  $Imm2$ . Blickrichtung ist  $c$ , da dieser Basisvektor unverändert bleibt.

Analysiert man nun die neuen Punktsymmetrien beim Symmetrieabbau, so sieht man, dass auf der 4a-Lage die  $\overline{4}$ -Achse wegfällt. Die A-Atome, die diese Lage einnehmen, müssen also nicht mehr exakt tetraedrisch umgeben sein. Die Lage 16e spaltet in zwei Lagen auf. Bei der ersten (1a) bleibt die lokale Symmetrie erhalten, sie liegt weiterhin auf einer dreizähligen Achse. Die zweite Lage (3b) liegt hingegen nur auf einer Spiegelebene. Bei diesem Symmetrieabbau fallen von den ursprünglich vier dreizähligen Achsen drei weg. Das erlaubt es, in einem  $M_4$ -Cluster ein Atom entlang der dreizähligen Achse unabhängig von den anderen drei Atomen zu verschieben und so z. B. näher an die Basalfläche zu bringen (wie in  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  der Fall) oder weiter davon zu entfernen (wie in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ). Die Punktsymmetrie des Clusters selbst, die vorher ebenfalls  $\overline{43m}$  ( $T_d$ ) war, reduziert sich dadurch zu  $3m$  ( $C_{3v}$ ), was dann erlaubt, die dreifach entarteten  $t_2$ -Orbitale aufzuspalten (vgl.

Abbildungen 1.12 und 1.13).

Für die Phasenumwandlung von  $\overline{F43m}$  nach  $Imm2$  werden die Basisvektoren entsprechend Abbildung 1.18 umgestellt. Die Transformationsmatrizen  $P$  und  $Q$  haben hier die Form:

$$P = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; Q = P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Gleichungen 1.7 und 1.8}$$

Wendet man  $Q$  auf die allgemeine Position der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  an, so erhält man folgende allgemeine Koordinatentransformation:

$$\vec{x}' = Q\vec{x} = Q \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x - y \\ x + y \\ z \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 1.9}$$

Angewandt auf die besetzten speziellen Lagen ergeben sich die in Tabelle 1.5 angegebenen neuen Lagen. Um diesen Übergang in einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung nachzuvollziehen, muss man in zwei translationengleichen Übergängen zuerst in die tetragonale Raumgruppe  $I\bar{4}m2$  und weiter in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$  absteigen. Die Umstellung der Elementarzelle verringert das Volumen auf die Hälfte, womit sich auch die Multiplizität der Lagen auf die Hälfte reduziert.

**Tabelle 1.5:** Umrechnung der Lageparameter von  $F\bar{4}3m$  auf  $Imm2$ . Die Flächenzentrierung wird zur Innenzentrierung und durch Zentrierung bedingte äquivalente Lagen sind daher nicht angegeben.

Wyckoffposition in $F\bar{4}3m$	Punktsymmetrie	$\vec{x}$	$\vec{x}'$	Wyckoffposition in $Imm2$	Punktsymmetrie
$4a$	$\bar{4}3m$	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 0) = (0, 0, z')$ $z' = 0$	$2a$	$mm2$
		$(x, x, x), (\bar{x}, \bar{x}, x)$	$(0, 2x, x) = (0, y', z')$ $y' = 2x; z' = x$	$4d$	$m$
$16e$	$3m$	$(x, \bar{x}, \bar{x}), (\bar{x}, x, \bar{x})$	$(2x, 0, x) = (x', 0, z')$ $x' = 2x; z' = x$	$4c$	$m$

Die Punktsymmetrie der einzelnen besetzten Lagen wird erniedrigt. Vor allem die  $16e$ -Lage spaltet in zwei Lagen auf, die es erlauben, den  $M_4$ -Cluster mit zweimal zwei unterschiedlichen  $M$ -Atomen zu beschreiben. Dies ermöglicht es, dass im  $M_4$ -Cluster eine kürzere und eine längere  $M$ - $M$ -Bindung vorliegen kann. Die Punktsymmetrie des Clusters selbst verringert sich auf  $mm2$  ( $C_{2v}$ ), womit auch hier das  $t_2$ -Niveau des Clusters in zwei Niveaus aufspaltet (siehe Abbildung 1.15).

## 1.5 Überblick über bekannte Mischkristallreihen

Dass sich der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  Strukturtyp mit verschiedenen Elementen bildet, bietet die Möglichkeit, den Einfluss verschiedenster Substitutionen auf die Eigenschaften zu untersuchen. So kann man durch Substitution auf der Anionenlage ( $Q$  in  $AM_4Q_8$ ) z. B. die Abstände der  $M_4$ -Cluster beeinflussen und den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Clustern beobachten oder man kann durch Substitution direkt im Cluster ( $M$ ) die Clusterelektronenzahl  $z_C$  verändern, um die elektronischen Eigenschaften der Cluster selbst zu untersuchen.

Zunächst einmal kann im Anionenteilgitter substituiert werden. Dazu sagen Rechnungen von *Le Beuze et al.* voraus, dass sich mit den umgebenden Ionen die elektronische Struktur des  $M_4$ -Clusters ändern sollte [58]. Bei der Substitution von S durch Se beispielsweise sollten trotz gleich bleibender Valenz- und Clusterelektronenzahl  $z_C$  die  $M-M$ -Bindungslängen im Cluster deutlich ansteigen, da die Bänder des weniger elektronegativen Se energetisch höher liegen, als die von S. Damit kommt es zu einer verstärkten Einmischung von Chalkogenid-Zuständen in die  $M-M$ -Bänder und zu einer Verringerung in den  $M-Q$ -Bändern. Dies führt zur Stärkung der  $M-Q$ -Bindungen auf Kosten der  $M-M$ -Bindungen.

Bei der von *Häuselner et al.* untersuchten Reihe  $\text{GaV}_4\text{S}_x\text{Se}_{8-x}$  ( $x = 0-4$ ) ist genau dieser Effekt auch zu beobachten [59]. Diese Mischkristallreihe lässt sich lückenlos darstellen und kristallisiert im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp mit  $V_4$ -Clustern, bei denen sich, bedingt durch den größeren Ionenradius von Selenid gegenüber Sulfid, hauptsächlich die Abstände zwischen den einzelnen Clustern verändern ( $V-V$ -intercluster: 395-420,2 pm). Die Abstände im  $V_4$ -Cluster selbst verändern sich wie nach *Le Beuze* zu erwarten war (287,9-296,4 pm). Die Intracluster- $V-V$ -Bindungslängen nehmen zu, was auf eine leichte Schwächung der  $V-V$  Bindungen hindeutet. Ordnung von S und Se wird hierbei nicht beobachtet. Das ist vor allem deshalb interessant, da *Ben Yaich et al.* die Verbindung  $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$  untersuchten, die geordnet aus  $\text{GaTe}_4$ -Tetraedern und  $[\text{Mo}_4\text{Se}_4]$ -Einheiten aufgebaut ist [60]. Da sich hier die Te-Atome nicht direkt am  $\text{Mo}_4$ -Cluster befinden, beeinflusst der Te-Einbau die  $\text{Mo-Mo}$ -Abstände kaum ( $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$ : 289,2 pm;  $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ : 291,5 pm).

Die Mischkristallreihe  $\text{GaMo}_4\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0-8$ ) wurde von *Peña et al.* vor allem im Hinblick auf strukturelle und magnetische Phasenübergänge untersucht [61]. Die Phasenübergänge, die

$\text{GaMo}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$  bei tiefen Temperaturen durchlaufen, treten in Mischkristallen nicht auf.

Darüber hinaus gibt es auch eine Reihe strukturell ähnlich aufgebauter Verbindungen der Zusammensetzung  $M_4Q_4X_4$  ( $M = \text{Nb, Mo, Ta}$ ;  $Q = \text{S, Se}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ). Auch diese sind aus  $[M_4Q_4]$ -Einheiten aufgebaut, die von  $X$ -Ionen umgeben sind und zeigen viele Effekte und Eigenschaften, wie sie auch in Verbindungen des  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyps auftreten. Es würde allerdings den Rahmen dieser Arbeit sprengen, genauer auf diese einzugehen [22][29][53][62][63][64].

Bei Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp ( $AM_4Q_8$ ) sind nicht nur Substitutionen im Anionenteilgitter möglich, sondern auch die Substitution direkt im  $M_4$ -Cluster. Wie man Tabelle 1.2 entnehmen kann, existieren Verbindungen mit tetraedrischen  $M_4$ -Clustern sowohl mit Metallatomen der vierten ( $M = \text{Ti}$ ), fünften ( $M = \text{V, Nb, Ta}$ ), als auch der sechsten Nebengruppe ( $M = \text{Mo}$ ). Substitutionen zwischen diesen Elementen eröffnen somit direkt die Möglichkeit, die Clusterelektronenzahl  $z_C$  und damit z. B. die magnetischen Eigenschaften zu beeinflussen.

Zu Beginn dieser Arbeit gab es dazu nur sehr wenige Untersuchungen. *Jakob* und *Müller* untersuchten die Mischkristallreihen  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ,  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ,  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  und  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$  [51][53]. Die Reihen wurden synthetisiert, umfassend charakterisiert und mit theoretischen Rechnungen Modelle zum Verständnis der elektronischen Struktur dieser Verbindungen erstellt. Die Mischkristalle zeigen bis auf die kleinsten Substitutionsgrade keine strukturellen Phasenumwandlungen, wie sie bei den Endverbindungen beobachtet werden. Gleichzeitig unterbleibt in den Mischkristallen die magnetische Ordnung. Vermutlich existiert bei den Mischkristallen der Niob- und Tantalverbindungen auch keine Supraleitfähigkeit unter Druck mehr, wie bei den Randphasen [30]. Diese wird nämlich mit der Phasenumwandlung und der antiferromagnetischen Ordnung in Zusammenhang gebracht. Tatsächliche Untersuchungen der Mischkristalle unter Druck existieren allerdings nicht. Außerdem geben die magnetischen Eigenschaften Anlass zur Vermutung, dass in den Mischkristallen keine heteronuklearen Cluster vorliegen, in denen gleichzeitig Nb (Ta) und Mo vorkommen, sondern statt dessen reine  $\text{Nb}_4$  ( $\text{Ta}_4$ )-Cluster neben  $\text{Mo}_4$ -Clustern. Dennoch handelt es sich auch bei sämtlichen Mischkristallen noch immer um schwere Fermionensysteme, deren



elektrische Leitfähigkeit sich am besten mit dem VRH-Mechanismus nach Mott erklären lässt.

Neben dieser Mischkristallreihe beschäftigten sich zeitgleich mit uns *Powell et al.* mit der Mischkristallreihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  ( $x = 0-4$ ) [65]. Auch diese lässt sich lückenlos synthetisieren. Im Gegensatz zu den Mischkristallreihen zwischen Nb (Ta) und Mo liegen hier aber tatsächlich heteronukleare Cluster vor. Die magnetischen Momente steigen mit der theoretischen Clustererelektronenzahl  $z_C$  zuerst bis zur Zusammensetzung  $\text{GaV}_2\text{Mo}_2\text{S}_8$  an. Durch die Substitution von V durch Mo erhöht sich  $z_C$  von sieben auf neun Elektronen, wodurch die Zahl der ungepaarten Elektronen im  $t_2$ -Niveau auf drei ansteigt. Mit höherem Substitutionsgrad sinken die magnetischen Momente wieder ab, da weitere Clusterelektronen das  $t_2$ -Niveau nur unter Spinpaarung besetzen können. Allerdings legen *Powell et al.* dar, dass die magnetischen Momente hinter den theoretisch erwarteten zurückbleiben und vermuten Austauschwechselwirkungen im Cluster oder partielle Delokalisation der Elektronen als mögliche Ursachen dafür. Auch in dieser Mischkristallreihe treten, genau wie auch in den Nb (Ta)-Mo-Mischkristallreihen, keine Phasenumwandlungen bei tiefen Temperaturen mehr auf, obwohl die beiden Endphasen hier sogar in die gleiche Raumgruppe verzerren. Zudem tritt auch die ferromagnetische Ordnung, die in beiden Randphasen vorhanden ist, in den Mischkristallen nicht auf.

Es scheint also nach allen bisher bekannten Untersuchungen, dass Substitution an der *M*-Lage in jedem Fall zum Unterbleiben einer Tieftemperaturphasenumwandlung der magnetischen Ordnung führt.

*Szkoda et al.* setzten sich kürzlich mit der Mischkristallreihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  ( $x = 0-1$ ) auseinander, bei der auf der *A*-Position im  $AQ_4$ -Tetraeder substituiert wird [66]. Dabei verändert sich die Clustererelektronenzahl  $z_C$  ohne Substitution von Clusteratomen. Da sich die vorliegende Arbeit auch mit dieser Mischkristallreihe beschäftigt, wird sie erst in Kapitel 9 (ab Seite 143) näher diskutiert.



## 2 Methoden

### 2.1 Dichtefunktionalmethoden

Die Berechnung von elektronischen Strukturen der untersuchten Festkörper erfolgte mit den Programmpaketen WIEN2k [67] und „Stuttgart TB-LMTO-ASA“ [68].

Für erste Betrachtungen und Abschätzungen der elektronischen Struktur einer Substanz und für die Berechnung von Überlappungspopulationsanalysen („crystal orbital hamilton population“, COHP) wurde dabei das Pseudopotentialprogramm TB-LMTO-ASA mit wenigen  $k$ -Punkten in der Brillouin-Zone verwendet (typischerweise  $4 \times 4 \times 4$  für kubische Systeme). Aufgrund der geringen Rechenzeiten waren damit schnelle Aussagen möglich. Für exakte Rechnungen wurde immer WIEN2k verwendet. Die berechneten Bandstrukturen und Zustandsdichten unterscheiden sich zwar nur in kleinen Bereichen, die aber oft für die Eigenschaften ausschlaggebend sein können.

Für genauere Berechnungen der elektronischen Struktur, z. B. von Bandlücken, die bei den untersuchten Verbindungen meist sehr klein ausfallen, wurde das Vollpotentialprogramm („full potential“, FP) WIEN2k in der jeweils aktuellsten Version benutzt (Versionen 05 - 09.1). Um die Fehler aus der ungenügenden Kenntnis des Austauschkorrelationsfunktionals zu korrigieren, wurde meist die lokale Spindichtenäherung („Local Spin Density Approximation, LSDA) zusammen mit der in WIEN2k implementierten LSDA+ $U$ -Methode [69] mit typischen Werten für das Hubbard- $U$  von etwa 4 eV oder die *EECE*-Methode zur Ermittlung der exakten Austauschwechselwirkung korrelierter Elektronen („exact exchange of correlated electrons“, *EECE*) [70] verwendet. Letztere ist der LDA+ $U$ -Methode dahingehend überlegen, dass sie keine weiteren Parameter erfordert. Damit war es möglich, die untersuchten Verbindungen als Halbleiter zu beschreiben. Bei den jeweiligen Rechnungen ist angegeben, welche Methode verwendet wurde.

Für strukturelle Optimierungen und Untersuchungen von thermodynamischen Daten wurde anstatt der LSDA-Näherung die GGA („generalized gradient approximation“, GGA)-Näherung von *Perdew, Burke und Ernzerhof* (PBE) verwendet [71]. Auch bei diesen Rechnungen wurde gegebenenfalls ein Hubbard- $U$  (GGA+ $U$ ) oder die *EECE*-Methode (GGA+*EECE*) benutzt.

Basissätze für die Berechnung von elektronischen Strukturen in WIEN2k bestanden üblicherweise aus 100-500  $k$ -Punkten pro Elementarzelle und einem Abbruchkriterium für die ebenen Wellen von  $R_{\min}k_{\max} = 7,0 - 8,0$  (zur Definition von  $R_{\min}k_{\max}$  siehe *Cottenier* [72]). Für sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Systeme wurden die verwendeten Basissätze nach der Methode von *Cottenier* [72] optimiert. Die dazu durchgeführten Rechnungen, die nicht gezeigt und diskutiert werden, zeigen, dass eine Vergrößerung des Basissatzes über die oben angegebenen hinaus die Gesamtenergien weniger verändert, als das meistens verwendete Energiekonvergenzkriterium von  $10^{-4}$  Ry. Größere Basissätze bringen keine verbesserte Genauigkeit und wurden daher nicht verwendet.

Als Radien für die atomaren Sphären wurden gewöhnlich die von der in WIEN2k integrierten Routine `setrmt` vorgeschlagenen Werte benutzt. Bei strukturellen Optimierungsrechnungen wurde das Modell mit den geringsten Atomabständen benutzt, um die atomaren Sphären zu bestimmen. Diese wurden dann für die gesamte strukturelle Optimierungsrechnung beibehalten.

## 2.2 Analytische Methoden

### 2.2.1 Röntgenographische Methoden

#### 2.2.1.1 Röntgenpulveruntersuchungen

Zur röntgenographischen Charakterisierung von Pulverpräparaten wurden ein rechnergesteuertes Pulverdiffraktometer HUBER G670 (Firma Huber, Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 154,051$  pm, Ge(111)-Monochromator, SiO<sub>2</sub> als externer Standard) mit Guinier-Geometrie oder ein Pulverdiffraktometer STADI P (Firma STOE, Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 154,051$  pm, Ge(111)-Monochromator, Si als externer Standard) mit Transmissionsgeometrie benutzt. Die Probenpräparation hierfür erfolgte, indem eine Spatelspitze der zu untersuchenden Probe in einem Achatmörser fein zerrieben wurde und mit Silicon-Paste (Firma Bayer, Baysilone-Paste, mittelviskos) auf eine oder zwischen zwei Polyacetatfolien aufgebracht wurde, die dann im jeweiligen Probenhalter fixiert wurde. Für reine Phasenanalyse wurde darüber hinaus ein ISO-DEBYEFLEX 3000 (Firma SEIFERT, Cu  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 154$  pm, gebogener Graphit-Sekundärmonochromator, Si als externer Standard) mit Reflexionsgeometrie benutzt. Dazu wurden die ebenfalls fein zerriebenen Proben direkt auf die Kunststoffprobenhalter gestreut.

Tieftemperaturpulverdiffraktogramme wurden mit dem HUBER G670 Pulverdiffraktometer angefertigt. Die Temperatur konnte mit dem Kryokältesystem (CTI-CRYOGENICS, Modell 22 CP) und einem Temperaturregler (LAKESHORE, Modell 331) mit einer Siliciumdiode zwischen 8 und 300 K auf 0,1 K genau geregelt werden.

Die Auswertung und Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme erfolgte mit den Programmpaketen WINXPOW [73] und den darin enthaltenen Programmen TREOR, ITO, DICVOL und THEO, sowie dem Programm CMPR [74]. Die Identifizierung von Phasengemischen erfolgte durch Vergleich mit selbst erstellten Referenzdiffraktogrammen und durch Vergleich mit der JCPDS-ICCD-Datenbank [75] entweder direkt mit dem mitgelieferten Programm PCPDFWIN [76], durch das Programm LOGIC (Teil des CMPR-Pakets) [74] oder mit der Search-Match-Routine des Programmpakets WINXPOW [77].

### 2.2.1.2 Rietveld-Verfeinerungen

Rietveld-Verfeinerungen wurden mit zwei unterschiedlichen Programmen durchgeführt. Zum einen GSAS [78] mit seiner graphischen Oberfläche EXPGUI [79]. Als Profilfunktionen dienten von *Thompson, Cox und Hastings* [80] entwickelte Pseudo-Voigt-Funktionen. Die axiale Divergenz wurde nach *Finger et al.* [81] korrigiert. Diese Profilfunktionen sind für Debye-Scherrer-Beugungsgeometrie gut geeignet, während sie für die Guinier-Geometrie hingegen unzureichend sind. Die schlechte Profilanpassung wirkt sich auch auf die berechneten Intensitäten und damit auch auf die Güte der Verfeinerung aus. Gerade Auslenkungsparameter (oder auch exakte Gitterparameter) können daher mit dieser Methode bei Diffraktogrammen, die in Guinier-Geometrie aufgenommen wurden, nur schlecht verfeinert werden.

Neben GSAS wurde das Programm TOPAS [82] für Rietveld-Verfeinerungen verwendet, das sich vor allem für Daten aus Röntgenpulverbeugungsexperimenten in Guinier-Geometrie deutlich besser eignet. Für die Beschreibung der Profilmform wurde der Fundamentalparameteransatz aus einer Faltung von Emissionsprofilen mit Beiträgen der axialen instrumentellen Divergenz, sowie Beiträgen aus Mikrostruktureffekten der Kristallite genutzt. Zur Beschreibung von geringen Anisotropieeffekten in der Halbwertsbreite und Reflexform wurde der Ansatz von *Le Bail und Jouanneaux* [83] in einer Implementierung von *Tegel*<sup>2</sup> benutzt. Zur Korrektur von Vorzugsorientierungseffekten wurden „spherical

---

2 Marcus Tegel, Dipl. Chem., LMU München, AK Johrendt.

harmonics“ von maximal achter Ordnung verwendet. In vielen Fällen gab es bei Beugungsaufnahmen mit dem Tieftemperaturaufbau zwischen 10 und 25 °2 $\theta$  gerätebedingte Artefakte. Diese Bereiche wurden dann von den entsprechenden Verfeinerungen ausgenommen.

### **2.2.1.3 Röntgeneinkristalluntersuchungen**

Für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle wurden mit einem Stereomikroskop aus den Proben ausgewählt. Sie wurden mit Sekundenkleber auf Kieselglasfäden festgeklebt, die ihrerseits auf Messingpins befestigt waren. Kristalle, bei denen Zersetzung an Luft zu befürchten war, wurden mit etwas Siliconfett in Kapillarröhrchen (Firma HILGENBERG,  $\text{Ø} = 0,1$  oder  $0,2$  mm, Wandstärke  $0,01$  mm) befestigt. Diese Kapillarröhrchen wurden abgeschmolzen und mit Wachs auf dem Goniometerkopf befestigt.

Um die Qualität der ausgelesenen Kristalle und damit ihre Eignung für eine komplette Strukturaufklärung zu bestimmen, wurden sie zuerst unter Laue-Bedingungen mit weißer Molybdän-Röntgenstrahlung (SIEMENS Röntgengenerator, KRISTALLOFLEX 760, Spannung  $50$  kV, Röhrenstrom  $35$  mA) auf einer Röntgenkamera (BUERGER-Precession/Rotation Goniometer 205/206, HUBER Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting) bestrahlt. Als Detektor für diese Filmaufnahmen dienten löschbare Röntgenbildplatten [84], die mit einem Laserscanner ausgelesen wurden (Scanner BAS 2500 Bio Imaging Analyser, FUJI PHOTO FILM CORPORATION). Ausgewertet wurden die Filmaufnahmen mit den Programmen BASREADER [85] und TINA [86].

Für die Sammlung kompletter Einkristalldatensätze von so getesteten, geeigneten Kristallen standen zwei Geräte zur Verfügung. Die meisten Aufnahmen wurden mit einem STOE-IPDS-I (Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 71,073$  pm) angefertigt. Die Indizierung der Kristallflächen erfolgte mit einer CCD-Kamera und dem Programm FACEIT-Video [87]. Die Programme XPREP [88], XRED32 [89] und XSHAPE [90] wurden zur Datenreduktion, Betrachtung, Bearbeitung und Absorptionskorrektur verwendet. Für sehr kleine und schwach streuende Kristalle stand ein Nonius KappaCCD (Bruker AXS BV, Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 71,073$  pm) zur Verfügung. Die Datenreduktion hier wurde mit dem Programm SCALEPACK [91] durchgeführt, eine sphärische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS [92] vorgenommen.

Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS [93] gelöst. Strukturverfeinerungen wurden mit den Programmen SHELXL [93] und GSAS [78] durchgeführt. Graphische Darstellungen der Kristallstrukturen erfolgten mit den Programmen DIAMOND [94] und VESTA [95].

## 2.2.2 Neutronenpulverbeugung

Für Neutronenpulverbeugungsuntersuchungen wurden 4 - 5 g der entsprechenden Proben hergestellt. Da das nicht in einem Ansatz erfolgen konnte, wurden je fünf Ansätze mit 1 g Gesamtprobenmenge hergestellt und erst für die letzten Temperschritte vereinigt. Dazu wurden die einzelnen Ansätze zusammen im Mörser intensiv vermengt und anschließend in einer Ampulle gemeinsam erhitzt.

Durch Sieben der Proben mit Polyamid-Sieben wurde sichergestellt, dass sich die Korngrößen der Kristallite zwischen 11 - 105  $\mu\text{m}$  bewegten. Größere Stücke wurden solange erneut gemörsert, bis auch sie unter 105  $\mu\text{m}$  Korngröße aufwiesen, kleinere Kristallite wurden verworfen. Damit sollte sichergestellt werden, dass in den gemessenen Diffraktogrammen möglichst wenig Kristallitgrößen- und Vorzugsorientierungseffekte auftraten.

Erste Neutronenpulverbeugungsmessungen wurden am SPODI-Diffraktometer (Forschungsreaktor München 2 (FRM2), Ge(551)-Monochromator,  $\lambda = 154,9 \text{ pm}$ , Detektorbank aus 80  $^3\text{He}$ -Zählrohren, Messbereich:  $0^\circ < 2\theta < 150^\circ$ )<sup>3</sup> zusammen mit Dr. Anatolij Senyshyn<sup>4</sup> durchgeführt. Die Verfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket GSAS [78] und dessen graphischer Oberfläche EXPGUI [79]. Damit wurden auch kombinierte Verfeinerungen von Einkristallröntgendaten und Neutronenpulverdaten vorgenommen. Die graphische Darstellung der Diffraktogramme erfolgte mit den Programmen ORIGIN [96] und XMGRACE [97].

Neutronenbeugungsuntersuchungen mit Polarisationsanalyse erfolgten am „Diffuse Neutron Scattering spectrometer“ (DNS) [98] (Forschungsreaktor München 2 (FRM2), polarisierte Neutronenbeugung, Pyrolytischer Graphitmonochromator (PG)-(002),  $\lambda = 474 \text{ pm}$ ,

3 Gerätespezifikationen unter <http://www.frm2.tum.de/wissenschaft/diffraktometer/spodi/index.html>; Stand: 21.1.2010.

4 Dr. Anatolij Senyshyn, TU München, Lichtenbergstraße 1, D-85747 Garching b. München, Tel. +49 (0)89-289-14316, email: [Anatolij.Senyshyn@frm2.tum.de](mailto:Anatolij.Senyshyn@frm2.tum.de), Homepage: [www.sentol.de](http://www.sentol.de).

24  $^3\text{He}$ -Zählrohre mit Polarisationsanalytoren,  $0^\circ < 2\theta < 120^\circ$ )<sup>5</sup> zusammen mit Dr. Yixi Su<sup>6</sup>. Die Auswertung der Daten erfolgte mit den Programmen CMPR [74], ORIGIN [96] und XMGRACE [97]. Die Polarisationsanalyse machte es hier möglich, die Beugungsanteile von Kernstreuung und magnetischer Streuung zu separieren.

### 2.2.3 Elektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung von Einkristallen bzw. Pulverproben konnten Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-6500F mit Feldemissionsquelle, Firma JEOL, USA; Auflösung max. 1,5 nm) durchgeführt werden. Ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX, Modell 7418, Oxford Instruments) stand für die Analyse der Zusammensetzung zur Verfügung.

Für die Analyse wurde die Probe unter einem Lichtmikroskop auf Kohlenstoffplättchen (Firma PANO, Wetzlar) auf einen Probenträger aus Messing aufgeklebt. Um die elektrische Leitfähigkeit der Probe sicherzustellen, wurde sie dann mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedampft (0,5-1,5 nm, Sputter-Gerät BAL-TEC MED 020, Firma BAL-TEC AG, Balzers, Niederlande). Dies beugte elektrischer Aufladung der Probe und der damit verbundenen Verfälschung der Messergebnisse vor. Die Datensammlung für EDX-Analysen erfolgte mit dem Programmpaket INCA [99]. Um die Zusammensetzung einer Pulverprobe zu ermitteln, wurde der Mittelwert von mindestens fünf gemessenen Punkten gebildet. Die Kalibriersubstanzen für verschiedene Elemente sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

**Tabelle 2.1:** Standards für die im EDX untersuchten Elemente.

Al	Al	V	V	Ga	GaP	Se	Se	Mo	Mo
S	FeS <sub>2</sub>	Cr	Cr	Ge	Ge	Nb	Nb	Ta	Ta

### 2.2.4 Magnetische Messungen

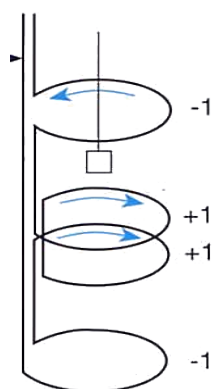
Messungen der magnetischen Eigenschaften wurden mit einem SQUID-Magnetometer MPMS XL5 (Magnetic Property Measurement System) der Firma Quantum Design bei angelegten Feldern  $B_0 = \mu_0 H$  zwischen -5 und +5 T durchgeführt. Zur Detektion verwendet das Gerät einen SQUID-Sensor (Superconducting Quantum Interference Device). Die Probe wird zur Messung nicht direkt an dem SQUID-Sensor vorbeigeführt, sondern durch einen

---

<sup>5</sup> Gerätespezifikationen unter [http://www.jens.info/jens\\_dns](http://www.jens.info/jens_dns); Stand: 21.1.2010.

<sup>6</sup> Dr. Yixi Su, Forschungszentrum Jülich, Außenstelle am FRM II, c/o TU München, Lichtenbergstraße 1, 85747 Garching b. München, Tel. +49 (0) 89-289-10714, email: [Y.Su@fz-juelich.de](mailto:Y.Su@fz-juelich.de).





**Abbildung 2.1:** SQUID-Gradiometerspulen zweiter Ordnung.

supraleitenden Spulensatz, der als Gradiometer zweiter Ordnung geschaltet ist (Abbildung 2.1). Diese Anordnung reduziert das Rauschen durch das externe Magnetfeld und Fluktuationen darin. Die Detektionsspulen sind über einen supraleitenden Stromkreis mit dem SQUID-Sensor verbunden, der in einem speziell abgeschirmten Bereich des MPMS untergebracht ist. Seine Funktion erfüllt dieser nur präzise, wenn er keiner Änderung des Magnetfeldes ausgesetzt ist. Bei dem SQUID-Detektor handelt es sich um einen Ring aus supraleitendem  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , der an zwei Stellen von sogenannten Josephson-Kontakten, dünnen Isolatorschichten,

unterbrochen ist. Durch diese tunneln im supraleitenden Zustand die Elektronen nahezu widerstandslos. Die hier abfallende Spannung ist proportional zum Stromfluss durch die Josephson-Kontakte und damit zum Stromfluss durch die Detektorspulen. Der Stromfluss in den Detektorspulen ist abhängig von der Änderung des magnetischen Dipolmoments darin. Das wiederum heißt, dass bei entsprechender Eichung die Änderung der Spannung, die sehr genau gemessen werden kann, direkt dem magnetischen Moment in der Spule entspricht.

Für weitere technische Einzelheiten zu der verwendeten Messmethode bzw. zum MPMS-System sind eine Reihe guter technischer Dokumentationen von Quantum Design verfügbar [100][101].

Bei dem hier verwendeten MPMS XL5 erfolgte die Eichung mittels eines Stücks Pd bekannter Masse und magnetischen Momentes. Das Gerät wurde immer mit einer Serie von Messungen bei verschiedenen Feldern geeicht, wenn es nach längerer Standzeit erneut in Betrieb genommen wurde.

Das verwendete MPMS XL5 erlaubt Messungen im Temperaturbereich von 1,8 - 400 K. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Messungen in dieser Arbeit im Temperaturbereich von 1,8 - 300 K durchgeführt.

Zur Messung wurden die Proben fein gemörsert (um Entmagnetisierungseffekte so gering wie möglich zu halten) und in Gelatinekapseln von bekanntem Diamagnetismus eingewogen. Diese Kapseln wurden in Plastikröhren befestigt und diese in das MPMS XL5 eingebracht. Die erhaltenen magnetischen Momente wurden um den Diamagnetismus der Gelatinekapseln

und die diamagnetischen Beiträge der Rumpfelektronen korrigiert. Dazu wurden diamagnetische Inkremente nach *Lueken* [102] verwendet.

Magnetische Größen in dieser Arbeit sind im Gegensatz zu vielen älteren Veröffentlichungen alle in SI-Einheiten angegeben. Eine Umrechnungstabelle der wichtigsten Einheiten zwischen SI- und dem Gauss'schen CGS-System (Zentimeter, Gramm, Sekunde) findet sich im Anhang (Kapitel 12.7).

Der vom Gerät erhaltene Messwert ist das volumenabhängige magnetische Dipolmoment der Probe  $m$ . Daraus lässt sich bei bekanntem Volumen  $V$  die Magnetisierung  $M$  der Probe berechnen zu:

$$M = \frac{m}{V} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Da das Probenvolumen schwer exakt bestimmbar ist, arbeitet man besser mit der Massenmagnetisierung  $M_g$  und molaren Magnetisierung  $M_m$

$$M_g = \frac{M}{\rho} = \frac{m}{m} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

$$M_m = M \frac{M}{\rho} = m \frac{M}{m} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

mit der Dichte der Probe  $\rho$ , der Masse der Probe  $m$  und ihrer molaren Masse  $M$ . Aus der molaren Magnetisierung  $M_m$  lässt sich das atomare magnetische Dipolmoment der untersuchten Substanz berechnen, indem man durch die Avogadrokonstante  $N_A$  teilt:

$$\mu_a = \frac{M_m}{N_A} = M \frac{M}{\rho N_A} = M \frac{M}{m N_A} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

Angaben von atomaren magnetischen Dipolmomenten (meist einfach als magnetische Momente bezeichnet) in dieser Arbeit werden immer in Anzahl Bohr'scher Magnetonen  $\mu_B$  als effektives atomares magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  gemacht:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_a}{\mu_B} \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Aus der Magnetisierung lässt sich nun die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  berechnen. Die generelle Definition von  $\chi$  ist:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Die Massensuszeptibilität (auch Grammsuszeptibilität)  $\chi_g$  und die molare Suszeptibilität  $\chi_m$  einer Probe erhält man, indem man in Gleichung 2.6  $M$  durch  $M_g$  bzw.  $M_m$  ersetzt.

Die Temperaturabhängigkeit paramagnetischer Substanzen folgt oft dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz mit der substanzspezifischen Temperatur  $\Theta$  (kurz: Weiss'sches  $\Theta$ ) und einem temperaturunabhängigen, paramagnetischen Term  $\chi_0$  (Van-Vleck-Beitrag)<sup>7</sup>:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 \quad \text{Gleichung 2.7}$$

Die Curie-Konstante  $C$  ist dabei gegeben durch:

$$C = \mu_0 \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

Dieses Gesetz gilt streng nur für hohe Temperaturen und kleine Magnetfelder.  $\chi_0$  ist ein Term, der sich durch Ligandenfeldeinflüsse, Van-Vleck-Beiträge zum magnetischen Moment oder auch das Vorhandensein von delokalisierten, Pauli-paramagnetischen Elektronen ergeben kann. Das Vorhandensein von  $\Theta$  bedeutet üblicherweise magnetische Wechselwirkungen, die benachbarte magnetische Momente ausrichten. Positive Werte für  $\Theta$  bedeuten dabei ferromagnetische, negative Werte antiferromagnetische Wechselwirkungen.

Gleichung 2.8 zeigt die Verknüpfung der Curie-Konstante  $C$  und damit der molaren Suszeptibilität mit dem Quadrat des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$ . Daher ist es möglich, durch Regression der Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität mit dem Curie-Gesetz die Curie-Konstante  $C$  und daraus das magnetische Moment der Probe zu bestimmen.

Zur übersichtlichen Darstellung wird üblicherweise die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität aufgetragen. Gilt ein einfaches Curie-Weiss-Gesetz (der temperaturunabhängige Term in Gleichung 2.7  $\chi_0 = 0$ ) ergibt sich dabei eine einfache Gerade mit Steigung  $C^{-1}$ :

<sup>7</sup> Ein temperaturunabhängiger, paramagnetischer Beitrag in der Suszeptibilität kann verschiedene Ursachen haben. Der häufigste Grund dafür sind Beiträge von nicht besetzten, magnetischen Zuständen zum Grundzustand (Van-Vleck-Paramagnetismus), weswegen der temperaturunabhängige, paramagnetische Beitrag  $\chi_0$  in dieser Arbeit als Van-Vleck-Beitrag bezeichnet wird. Dennoch können dafür auch andere Phänomene verantwortlich sein, wie kleine Beiträge der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus) oder ferromagnetische Verunreinigungen in der Probe.

$$\chi_m^{-1} = C^{-1}(T - \Theta) \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Findet man bei dieser Auftragung keine Gerade, sondern eine rechtsgekrümmte Kurve, so ist ein Van-Vleck-Beitrag  $\chi_0$  zur vollständigen Beschreibung notwendig. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ist das fast immer der Fall.

Eine weitere wichtige Darstellung ist ein Graph von  $\chi_{\text{mol}}T$  gegen  $T$ . Für erweitertes Curie-Weiss-Verhalten nach Gleichung 2.7 ergibt sich dafür folgender mathematischer Verlauf:

$$\chi_{\text{mol}}T = \frac{C}{T - \Theta}T + \chi_0T \quad \text{Gleichung 2.10}$$

Handelt es sich im interessanten Temperaturbereich um reines Curie-Verhalten ( $\Theta = 0, \chi_0 = 0$ ), so reduziert sich Gleichung 2.10:

$$\chi_{\text{mol}}T = C \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Eine Konstante in einer Auftragung von  $\chi_{\text{mol}}T$  entspricht nach Gleichung 2.11 direkt der Curie-Konstante  $C$ . Nach Gleichung 2.8 lässt sich daraus einfach  $\mu_{\text{eff}}^2$  berechnen:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \chi_{\text{mol}}T \cdot \frac{3k_B}{\mu_0 N_A \mu_B^2} \quad \text{Gleichung 2.12}$$

Wenn nicht anders angegeben, werden in dieser Arbeit  $\chi_{\text{mol}}T$ - $T$ -Graphen nach Gleichung 2.12 skaliert aufgetragen, so dass man an der Ordinate direkt  $\mu_{\text{eff}}^2$  ablesen kann.

Für alle Fälle, in denen sich die magnetische Suszeptibilität nicht nach dem reinen Curie-Gesetz verhält, ist der Verlauf der  $\chi_{\text{mol}}T$ - $T$ -Graphen komplizierter. Betrachtet man den Grenzwert für hohe Temperaturen ( $T - \Theta \approx T$ ), so vereinfacht sich Gleichung 2.10 zu:

$$\chi_{\text{mol}}T = C + \chi_0T \quad \text{Gleichung 2.13}$$

Bei hinreichend hohen Temperaturen kann man demnach bei der Regression auf  $\Theta$  verzichten. Wenn man dabei in der Curie-Konstante (und damit  $\mu_{\text{eff}}^2$ ) keinen Fehler von mehr als 5 % in Kauf nehmen möchte, ergibt sich daraus die Bedingung:

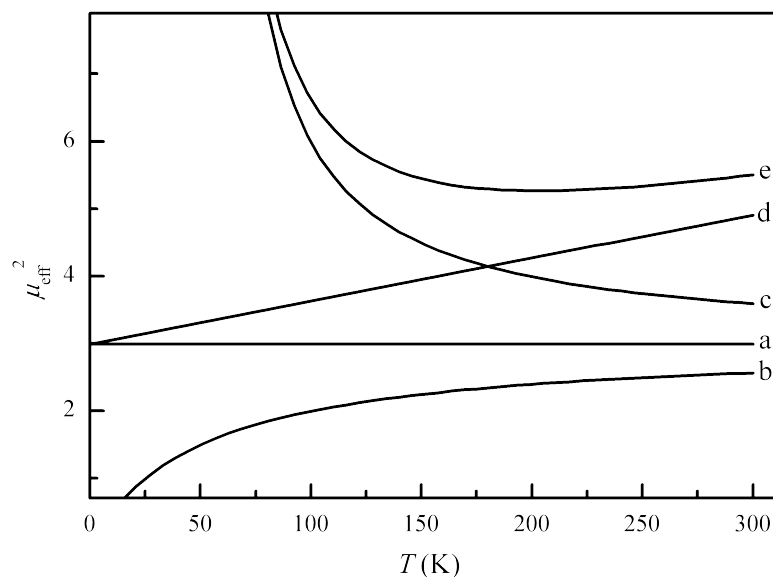
$$0,95 \leq \frac{T}{T - \Theta} \leq 1,05 \quad \text{Gleichung 2.14}$$

Für  $T \geq \Theta$  folgen daraus:

1. für  $\Theta < 0; T \geq -19\Theta$
  2. für  $\Theta > 0; T \geq 21\Theta$
- Gleichung 2.15

Das heißt, dass man für hohe Temperaturen ( $T > 20 |\Theta|$ ) keinen großen Fehler macht, wenn man näherungsweise ohne  $\Theta$  arbeitet. Dies kann vor allem bei Substanzen mit  $|\Theta| < 10$  K die Datenanpassung deutlich verbessern, da ein Parameter weniger berücksichtigt werden muss. Bei sehr kleinen Werten von  $|\Theta|$  sind die Auswirkungen durch  $|\Theta|$  im Hochtemperaturbereich so gering, dass sich darin hauptsächlich Messungenauigkeiten niederschlagen. Man erhält dann oft sehr große Standardabweichungen und Werte für  $\Theta$ , die zudem stark vom angepassten Temperaturbereich abhängen.

Ein großes Weiss'sches  $\Theta$  wirkt sich in Darstellungen von  $\chi_{\text{mol}}T$  gegen  $T$  dadurch aus, dass man anstatt der Geraden nach Gleichung 2.13 bei hohen Temperaturen hyperbolische Kurvenverläufe erhält (vgl. Abbildung 2.2 a, b und c). Die Polstelle der Hyperbel entspricht dabei  $\Theta$ . Hat die Auftragung von  $\chi_{\text{mol}}T$  gegen  $T$  bei hohen Temperaturen eine deutliche Krümmung, muss also in der Regression  $\Theta$  auf jeden Fall berücksichtigt werden. Ist es notwendig, sowohl  $\Theta$ , als auch  $\chi_0$  zu berücksichtigen (vgl. Abbildung 2.2 e), so muss man aus den Werten bei sehr hohen Temperaturen  $\chi_0$  ermitteln ohne  $\Theta$  zu berücksichtigen. Dann kann man mit diesem Wert für  $\chi_0$  bei niedrigeren Temperaturen  $\Theta$  ermitteln.

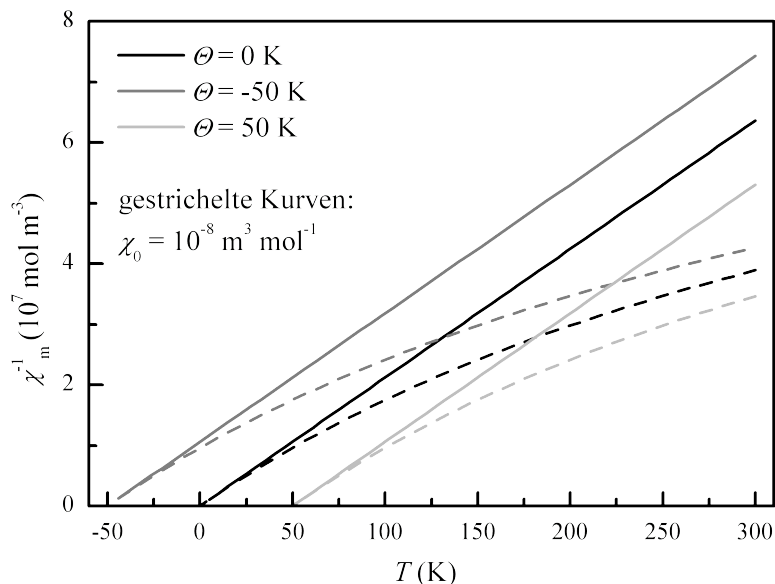


**Abbildung 2.2:** Theoretische Verläufe von  $\mu_{\text{eff}}^2$  für  $S = 1$  und  $L = 0$ . a) kein  $\Theta$ ,  $\chi_0$ . b)  $\Theta = -50$  K. c)  $\Theta = 50$  K. d)  $\chi_0 = 10^8 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ . e)  $\Theta = 50$  K und  $\chi_0 = 10^8 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ .

Man kann das Vorhandensein eines Weiss'schen  $\Theta$  auch an der Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur erkennen, wenn kein temperaturunabhängiger, paramag-

netischer Beitrag  $\chi_0$  mit berücksichtigt werden muss. Aus Gleichung 2.9 ergibt sich dann einfach eine Verschiebung der resultierenden Geraden um  $\Theta$  auf der Abszisse. Mit einem temperaturunabhängigen paramagnetischen Beitrag  $\chi_0$  sind die Kurven aber gekrümmt, was dafür sorgt, dass man  $\Theta$  nicht mehr gut bestimmen kann. In Abbildung 2.3 ist der Verlauf der inversen magnetischen Suszeptibilität für verschiedene Werte von  $\Theta$  und  $\chi_0$  abgebildet. Berücksichtigt man hier  $\chi_0$  nicht, so wird die Steigung der Kurven, die ja proportional  $C^{-1}$  ist, deutlich zu klein ausgewertet, womit das magnetische Moment zu groß bestimmt wird.  $\Theta$  dagegen wird in solchen Auswertungen meist mit zu negativen Werten bestimmt. Eine gleichzeitige exakte Bestimmung aller drei Parameter  $C$ ,  $\Theta$  und  $\chi_0$  ist an solchen Kurven nur schwer möglich.

In der vorliegenden Arbeit wird jeweils anhand der Auftragung  $\chi_{\text{mol}}T$  gegen  $T$  und der Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur entschieden, wie man die Curie-Konstante  $C$  und damit  $\mu_{\text{eff}}^2$  am verlässlichsten bestimmen kann. Bei linear verlaufenden Auftragungen von  $\chi_{\text{mol}}T$  gegen  $T$  wird z. B. nur mit  $C$  und  $\chi_0$  bei hohen Temperaturen angepasst, bei starker Krümmung der Kurve darüber hinaus mit Weiss'schem  $\Theta$ .



**Abbildung 2.3:** Simulation der Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität für  $S = 1$  und verschiedene Werte von  $\Theta$ . Bei den durchgezogenen Kurven ist  $\chi_0 = 0 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , bei den gestrichelten  $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Wie aus Gleichung 2.8 ersichtlich, kann man aus  $C$  das Quadrat des effektiven magnetischen Moments der Probe  $\mu_{\text{eff}}^2$  berechnen. Dieses ist mit den ungepaarten Elektronen der Verbindungen verknüpft über

$$\mu_{\text{eff}}^2 = g_J J(J+1) \quad \text{Gleichung 2.16}$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $g_J$  und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$ . Dabei ist  $g_J$  definiert als

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{Gleichung 2.17}$$

mit der Gesamtspinquantenzahl  $S$  und der Bahndrehimpulsquantenzahl  $L$ . Im Prinzip müsste für jede magnetische Auswertung diese Gleichung zugrunde gelegt werden. Oft ist aber nicht bekannt, welcher Anteil des magnetischen Moments aus Elektronenspin  $S$  und welcher aus dem Bahndrehimpuls  $L$  resultiert. Da gerade bei  $d$ -Metallen oft  $L \approx 0$  ist, wird das auch hier als erste Annahme gemacht und in den meisten Fällen von reinem Spinmagnetismus mit vernachlässigbaren Änderungen durch den Bahndrehimpuls ausgegangen. Damit reduziert sich Gleichung 2.16 mit Gleichung 2.17 zur „spin-only“ Gleichung

$$\mu_{\text{eff}}^2 = g_e S(S+1) = 2 \cdot S(S+1) \quad \text{Gleichung 2.18}$$

mit  $g_e$ , dem gyromagnetischen Verhältnis eines Elektrons, das fast genau 2 beträgt ( $g_e = 2,0023193$ ).

Wenn nicht anders angegeben, wird in der gesamten Arbeit Gleichung 2.18 zur Berechnung der Gesamtspinquantenzahl eines Systems und damit der Anzahl ungepaarter Elektronen herangezogen.

Von allen Proben wurden bei tiefen Temperaturen Messungen der Feldabhängigkeit der Magnetisierung durchgeführt, um auf langreichweitige magnetische Ordnung zu prüfen. Das maximale atomare Sättigungsmoment, das dabei in Feldrichtung erreicht werden kann, entspricht:

$$\frac{\mu_a^s}{\mu_B} = g_J J \quad \text{Gleichung 2.19}$$

Für das Vorliegen von reinem Spinmagnetismus vereinfacht sich Gleichung 2.19 zu:

$$\frac{\mu_a^s}{\mu_B} = g_e S \quad \text{Gleichung 2.20}$$

Bei Magnetisierungsmessungen werden in dieser Arbeit immer effektive Bohrsche Magnetonen pro Formeleinheit (gemäß Gleichungen 2.19 und 2.20) gegen das äußere Feld  $B_0 = \mu_0 H$  aufgetragen. Das erlaubt es, auf einen Blick abzuschätzen, ob magnetische Sättigung vorliegt oder nicht, bzw. ob es sich um den Hauptteil der Probe handelt, der magnetisch sättigt, oder nur um eine Verunreinigung.

Bei Proben, die magnetische Sättigung zeigen, wurden darüber hinaus „zero field cooled“ (ZFC) und „field cooled“ (FC)-Messungen durchgeführt, um auf Ferro- bzw. Ferrimagnetismus zu prüfen und die Curie-Temperatur  $T_C$  zu bestimmen. Dazu wird die Probe zuerst so weit erwärmt, dass sie sich mit Sicherheit im paramagnetischen Zustand befindet. Dann wird sie ohne äußeres Magnetfeld unter die vermutete Übergangstemperatur abgekühlt und mit einem kleinen äußeren Feld (meist  $B_0 = 3$  mT) die Temperaturabhängigkeit bei ansteigender Temperatur gemessen (ZFC-Kurve). Die FC-Kurve wird anschließend mit demselben kleinen äußeren Feld beim Abkühlen gemessen. Bei Ferromagnetismus bzw. Ferrimagnetismus tritt unterhalb  $T_C$  Feldabhängigkeit der Magnetisierung auf. Dies äußert sich gewöhnlich in einem rapiden Anstieg der FC-Kurve gegenüber der ZFC-Kurve und einem folgenden Knick („Kink“, wovon die Bezeichnung „Kinkpoint-Messung“ für diese Methode stammt). Unterhalb dieser Übergangstemperatur  $T_i$  differieren damit die ZFC und die FC-Kurven. Die Curie-Temperatur wird in dieser Arbeit als der Wendepunkt der FC-Kurve definiert. Eine genauere Bestimmung wäre anhand der Feldabhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_i$  mit Hilfe eines Potenzgesetzes möglich [103]. Die Feldabhängigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit allerdings vernachlässigt, da sie gegenüber den Messschritten von 1 K klein ist und damit die Genauigkeit der Bestimmung von  $T_C$  nicht signifikant beeinflusst.

Frequenzabhängige Suszeptibilitätsmessungen (AC-Suszeptibilitätsmessungen) zur Bestimmung von Spingläsern wurden in Zusammenarbeit mit Hans-Albrecht Krug von Nidda durchgeführt (siehe Fußnote 8, Seite 52) an der Universität Augsburg mit einem PPMS (Physical Properties Measurement System) der Firma Quantum Design in einem Temperaturbereich von 1,8 - 300 K und einem Frequenzbereich von 0,1 - 1000 Hz durchgeführt.



Sämtliche Auswertungen magnetischer Messungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm ORIGIN [96] durchgeführt.

### 2.2.5 Leitfähigkeitsmessungen

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden an gesinterten Pulverpresslingen durchgeführt. Dafür wurde die Substanz zu Pillen von ca. 1 mm Dicke und 6 mm Durchmesser verpresst und diese in Quarzglasampullen für ca. 12 h bei 600 °C getempert. Diese Pillen wurden dann mit dem Tieftemperaturklebstoff Stycast (EMERSON & CUMMING, Katalysator: Tetraethylenpentamin) auf Messingträger aufgeklebt, um guten thermischen Kontakt zur Unterlage sicherzustellen.

An der Pille wurden mit Silberleitlack vier Silberdrähte angebracht, wobei darauf geachtet wurde, die Kontakte möglichst je im gleichen Abstand auf den Pillen zu platzieren.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Vierpunktmethode durchgeführt [104]. Die verwendete Apparatur bestand aus einer hochpräzisen Gleichstromquelle (KEITHLEY, Source Meter Modell 2400), mit der ein konstanter Gleichstromfluss (0,1 µA – 1 mA) durch die Probe erzeugt wurde. Als Spannungsmessgerät diente ein Nanovoltmeter (KEITHLEY, Model 2182). Der an der Probe abfallende Widerstand wurde dann, um Kontaktwiderstände zu kompensieren, mit der „current reversal“-Technik ermittelt [105].

Bei dieser Messmethode wird der Spannungsabfall je zweimal gemessen – und zwar bei entgegengesetzter Strompolarität. Die gemessenen Spannungen setzen sich zusammen aus der Spannung, die an der Probe abfällt  $U_S$  und einem Beitrag aus thermischer Drift und Kontaktspannungen  $U_{EMF}$ . Die Gesamtspannungen  $U_+$  und  $U_-$  bei positiver und negativer Strompolarität ergeben sich dann zu:

$$U_+ = U_{EMF} + U_S \quad \text{und} \quad U_- = U_{EMF} - U_S \quad \text{Gleichungen 2.21 und 2.22}$$

Der Spannungsabfall an der Probe  $U_S$  und daraus der Probenwiderstand  $R_S$  ergibt sich bei bekannter, konstanter Stromstärke  $I_S$  aus dem arithmetischen Mittel zwischen den beiden Messungen mit umgekehrtem Stromfluss zu:

$$U_S = R_S I_S = \frac{U_+ - U_-}{2} = \frac{(U_{EMF} + I_S R_S) - (U_{EMF} - I_S R_S)}{2} \quad \text{Gleichung 2.23}$$

$U_S$  an der Probe abfallende Spannungen

$I_S$  Probenstrom

$R_S$  Probenwiderstand

$U_+$ ,  $U_-$  Spannung im gesamten Stromkreis bei positiver/ negativer Polarität

$U_{EMF}$  Spannungsabfall an den Leitungen, Kontaktstellen

Der verwendete Messaufbau (mit sämtlichen Geräten und Einstellungen) kann dabei Kontaktspannungen  $U_{EMF} > 50 \text{ nV}$  sinnvoll ausgleichen.

Der gemessene Probenwiderstand  $R_S$  hängt sowohl von der Dicke der untersuchten Pille, dem Abstand und der exakten Anordnung, in der die Kontakte angebracht sind, ab. Daher wird in der Arbeit nicht der tatsächlich gemessene Probenwiderstand angegeben, sondern der Widerstandsverlauf relativ zum Widerstand bei 300 K  $R_S/R_{300 \text{ K}}$ . Dieser Widerstandsverlauf ist substanzspezifisch.

Die Probentemperatur konnte mit einem Kryokältesystem (CTI-CRYOGENICS, Modell 22 CP) mit einem Temperaturregler (LAKESHORE, Modell 330-11) und einer Siliciumdiode auf 0,1 K genau zwischen 8 K und 320 K geregelt werden. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes wurde die Temperatur in Schritten von 1-10 K verändert und dann nach Temperaturkonstanz und einer zusätzlichen Wartezeit von 30-60 s (um den thermischen Angleich der gesamten Probe – v. a. bei dickeren Pillen zu gewährleisten) die Messwerte aufgezeichnet. Die Temperatursteuerung und Messwert-erfassung erfolgte rechnergesteuert mit dem Programm LEITMESS [106]. Dabei wurden bei jeder Probe mindestens zwei Messreihen durchgeführt – eine mit ansteigender und eine mit abnehmender Temperatur.

Aus den so ermittelten thermischen Widerstandsverläufen wurden im Fall von halbleitendem Verhalten (negativer Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab) formale Bandlücken  $E_G$  ermittelt. Für klassische, intrinsische Bandhalbleiter folgt der thermische Verlauf dabei dem Gesetz:

$$\sigma = \frac{1}{R} \propto \exp\left(\frac{-E_G}{2k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 2.24}$$

bzw. umgeformt:

$$-\ln \sigma = E_G \left(\frac{1}{2k_B T}\right) + \text{const.} \quad \text{Gleichung 2.25}$$

$\sigma$      Leitfähigkeit

$R$      Widerstand

$E_G$     Bandlücke

Die Auftragung des negativen natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit gegen  $\frac{1}{2k_B T}$  sollte nach Gleichung 2.25 eine Gerade mit Steigung  $E_G$  ergeben. Deshalb kann an solchen Auftragnungen durch Anlegen von Regressionsgeraden direkt die formale Bandlücke bestimmt werden. Der Temperaturbereich, in dem diese Bandlücke bestimmt wird, ist jeweils angegeben.

Die Leitfähigkeiten der meisten in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen ergeben in entsprechenden Auftragungen jedoch keine linearen, sondern gekrümmte Kurvenverläufe. Das spiegelt vor, dass die Bandlücke zu niedrigeren Temperaturen hin abnimmt, was im Regelfall bedeutet, dass mit der untersuchten Verbindung kein klassischer intrinsischer Bandhalbleiter vorliegt.

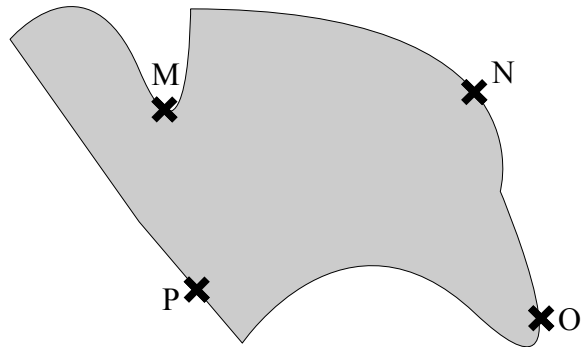
Mott [107] berechnet die Leitfähigkeit in Verbindungen, in denen der Ladungstransport auf dem Springen („hopping“) von Ladungsträgern zwischen lokalisierten Zuständen beruht aus der Sprungfrequenz zu:

$$\ln \sigma = A - B T^{-\frac{1}{4}} \quad \text{Gleichung 2.26}$$

Eine Auftragung von  $-\ln \sigma$  gegen  $T^{-\frac{1}{4}}$  ergibt also eine Gerade, wenn Leitfähigkeit nach dem Mott'schen Mechanismus vorliegt. Da die Ladungsträger dabei nicht immer feste Sprungweiten haben, sondern unterschiedlich weit „hüpfen“, bezeichnet man diesen Mechanismus auch als Mott'sches „variable range hopping“ (VRH).

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass der VRH-Mechanismus nach Mott für amorphe Festkörper entwickelt und erst später auf periodische Systeme angewendet wurde. Zudem sind auch manche Ergebnisse, die daraus gewonnen werden, widersprüchlich, so dass

er inzwischen durch bessere, detailliertere Modelle abgelöst wird [108]. Diese Arbeit beschränkt sich darauf, Verbindungen, deren Leitfähigkeit dem Mott'schen  $T^{-\frac{1}{4}}$ -Gesetz gehorcht, in die Klasse der Mott-Isolatoren einzuordnen, ohne dabei die Mott'sche Theorie zu diskutieren.



**Abbildung 2.4:** Messung der spezifischen Widerstände nach *van der Pauw* erfordert vier Kontakte (M, N, P und O) an der Außenseite des zu untersuchenden Werkstücks.

Von sämtlichen untersuchten Proben wurden außerdem spezifische Widerstände nach der Van-der-Pauw-Methode [109] [110] ermittelt. Diese Methode erlaubt es, an Pulverpresslingen konstanter Dicke, aber beliebiger Form, mit punktförmigen Kontakten an der Peripherie den spezifischen Widerstand zu bestimmen. Dazu muss man die beiden Widerstände  $R_{MN,OP}$  und  $R_{NO,PM}$  ermitteln. Diese Einzelwiderstände werden jeweils nach der weiter oben beschriebenen „current reversal“-Technik bestimmt und dann das arithmetische Mittel aus der Spannungsmessung zwischen MN und PO (vgl. Abbildung 2.4) gezogen:

$$R_{MN,OP} = \frac{1}{2} \left( \frac{U_{MN} - U_{NM}}{2 I_{OP}} + \frac{U_{OP} - U_{PO}}{2 I_{MN}} \right) \quad \text{Gleichung 2.27}$$

und

$$R_{NO,PM} = \frac{1}{2} \left( \frac{U_{NO} - U_{ON}}{2 I_{PM}} + \frac{U_{PM} - U_{MP}}{2 I_{NO}} \right) \quad \text{Gleichung 2.28}$$

Da diese acht notwendigen Spannungsmessungen bei konstanter Stromstärke  $I$  bestimmt werden, vereinfachen sich die Beziehungen zu:

$$R_{MN,OP} = \frac{U_{MN} - U_{NM} + U_{OP} - U_{PO}}{4 I} \quad \text{Gleichung 2.29}$$

und

$$R_{NO,PM} = \frac{U_{NO} - U_{ON} + U_{PM} - U_{MP}}{4 I} \quad \text{Gleichung 2.30}$$

Zwischen diesen beiden so ermittelten Widerständen und dem spezifischen Widerstand existiert nun die von *van der Pauw* abgeleitete Beziehung:

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho_{\text{spez}}} \cdot R_{\text{MN,OP}}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho_{\text{spez}}} \cdot R_{\text{NO,PM}}\right) = 1 \quad \text{Gleichung 2.31}$$

$\rho_{\text{spez}}$  spezifischer Widerstand der Proben

$d$  Probendicke (Dicke des Pulverpresslings)

Aus dieser Formel lässt sich der spezifische Widerstand der Probe berechnen. Für eine beliebige Probenform ist sie jedoch nur näherungsweise lösbar. Man erhält die Beziehung:

$$\rho_{\text{spez}} = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{\text{MN,OP}} + R_{\text{NO,PM}}}{2} \cdot f \quad \text{Gleichung 2.32}$$

$f$  ist dabei ein Faktor, der vom Verhältnis  $R_{\text{MN,OP}}/R_{\text{NO,PM}}$  abhängt:

$$\cosh\left(\frac{\left(\frac{R_{\text{MN,OP}}}{R_{\text{NO,PM}}}\right) - 1}{\left(\frac{R_{\text{MN,OP}}}{R_{\text{NO,PM}}}\right) + 1} \cdot \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} \exp\frac{\ln 2}{f} \quad \text{Gleichung 2.33}$$

Man kann  $f$  entweder aus den Arbeiten von *van der Pauw* entnehmen, der es graphisch für verschiedene Verhältnisse ausgewertet hat, oder man kann es mittels Intervallschachtelung näherungsweise berechnen. In dieser Arbeit wird die Intervallschachtelung mit dem Programm VANPAU [111] nach Eingabe der beiden Widerstände  $R_{\text{MN,OP}}$  und  $R_{\text{NO,PM}}$  durchgeführt.

Fehler bei dieser Methode treten hauptsächlich durch die Kontaktierung der Probe auf. So gelten *van der Pauw's* Beziehungen nur für punktförmige Kontakte, die sich exakt am Probenrand befinden. In der Praxis war das nie vollkommen realisierbar. Fehlerabschätzungen von *van der Pauw* selber [110] erlauben allerdings den Schluss, dass die Fehler nach der hier verwendeten Methode zwar den Wert selbst deutlich verändern können, die ermittelte Größenordnung des spezifischen Widerstands aber verlässlich ist.

Sämtliche spezifischen Widerstände in dieser Arbeit sind bei 300 K ermittelt. Abgebildete Verläufe des spezifischen Widerstandes sind relative Widerstandsverläufe, normiert auf 300 K, mit dem spezifischen Widerstand bei 300 K multipliziert.

Die graphische Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen erfolgte mit dem Programm ORIGIN [96].

## 2.2.6 Messung der spezifischen Wärmekapazität

Messungen der spezifischen Wärmekapazität wurden mit einem PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design Inc.) an der Universität Köln im Arbeitskreis Syassen und an der Universität Augsburg von Dr. Krug von Nidda<sup>8</sup> durchgeführt.

Die Wärmekapazität  $C_p$  eines klassischen Festkörpers bei konstantem Druck und äußerem Magnetfeld folgt bei tiefen Temperaturen ( $T \ll T_D$ ) dem Debyeschen  $T^3$ -Gesetz mit:

$$C_p = \frac{12 \pi^4 N_A k_B}{5 T_D^3} \cdot T^3 = \beta T^3 \quad \text{Gleichung 2.34}$$

Bei Metallen liefern die Leitungselektronen einen merklichen Beitrag zur Wärmekapazität. Dadurch erweitert sich das Debye-Gesetz um einen elektronischen Term zu:

$$C_p = \frac{\pi^2 N_A k_B^2}{2 E_F} \cdot T + \frac{12 \pi^4 N_A k_B}{5 T_D^3} \cdot T^3 = \gamma T + \beta T^3 \quad \text{Gleichung 2.35}$$

Der Term für den Beitrag der Elektronen ist linear in  $T$  und überwiegt bei genügend tiefen Temperaturen. Trägt man die experimentell ermittelten Werte von  $C_p$  in ein Diagramm  $C_p/T$  gegen  $T^2$  auf, sollten die Punkte bei sehr tiefen Temperaturen auf einer Geraden mit der Steigung  $\beta$  und dem Achsenabschnitt  $\gamma$  liegen. In dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung der Werte von  $\beta$  und  $\gamma$  auf diese Weise.

Für die Messung wurde ein Teil eines gesinterten Pulverpresslings mit Apiezon  $N$ -Fett auf die Plattform eines vorgeeichten Pucks geklebt. Die graphische Auswertung wurde mit dem Programm ORIGIN [96] durchgeführt.

---

<sup>8</sup> Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda, Experimentalphysik, Universität Augsburg.

## 2.3 Praktische Arbeitsmethoden

Tabelle 2.2 zeigt die verwendeten Edukte mit ihrer Herkunft, Beschaffenheit und Reinheit.

**Tabelle 2.2:** Verwendete Elemente mit Herkunft, Beschaffenheit und Reinheit.

Element	Firma	Beschaffenheit	Reinheit
Al	ChemPur	Draht	99,95%
S	SIGMA-ALDRICH	Flocken	99,99+%
V	smart elements	Späne	99,9%
	Alfa Aesar	Pulver	99,5%
Cr	Alfa Aesar	Pulver	99,8%
Ga	Alfa Aesar	Barren	99,999%
Ge	ALDRICH	Stücke	99,999%
Se	ChemPur	Granalien	99,9+%
Nb	Alfa Aesar	Pulver	99,99%
Mo	ChemPur	Pulver	99,9+%
Ta	Alfa Aesar	Pulver	99,98%

Die Synthesen der Präparate erfolgten üblicherweise durch Erhitzen der Elementgemenge in entsprechenden Molverhältnissen unter Argonatmosphäre. Das verwendete Ar-Gas (Air Liquide, Argon 5.0) wurde zur Trocknung und Reinigung durch BTS-Katalysator, Molsieb (4 Å) und Phosphorpentoxid geleitet. Die Gesamteinwaagen betragen gewöhnlich zwischen 500-600 mg. Als Reaktionsgefäße dienten Kieselglasampullen (HSQ 300, Firma Vogelsberger). Für die meisten Ansätze wurden Ampullen mit einer Wandstärke von 1,2 mm und einem Durchmesser von 11 mm verwendet. Für kleinere Ansätze standen dünnere Ampullen mit einem Durchmesser von nur 7 mm mit ebenfalls 1,2 mm Wandstärke zur Verfügung. Für Ansätze mit Metallen, welche die Ampullenwand angreifen, mussten hochgeglühte Korundtiegel in 14 mm durchmessenden Kieselglasampullen verwendet werden, um direkten Kontakt zwischen dem Kieselglas und dem Reaktionsgemenge zu vermeiden.

Die Reaktionen erfolgten in widerstandsbeheizten Röhrenöfen, deren Temperatur mit Pt/PtRh-Thermoelementen (Typ S) oder NiCr/Ni-Thermoelementen (Typ K) gemessen und die mit programmierbaren Temperaturreglern (Firma EUROTHERM, Modell 2408) gesteuert wurden.

Als Aufheizraten wurden für die erste Reaktion aus den Elementen Geschwindigkeiten von 30 oder 50 °C/h gewählt. Höhere Heizraten können bei der stark exothermen Reaktion der verwendeten Metalle mit den Chalkogeniden zur Explosion der Ampulle führen. Die initiale

Reaktion wurde bei Temperaturen zwischen 650 und 1050 °C für 12 - 15 h durchgeführt. Die Proben wurden dann mit der natürlichen Abkühlgeschwindigkeit der Öfen gekühlt (250 - 300 °C/h). In einigen Fällen wurde die Reaktion durch Abschrecken beendet. Dazu wurden die Ampullen aus dem heißen Ofen auf eine Metallunterlage gebracht, wodurch sie binnen weniger Minuten auf Raumtemperatur abkühlten. Schnelleres Abschrecken in Eiswasser ergab die gleichen Ergebnisse.

Im Folgenden wurden die Reaktionsprodukte sorgfältig im Achatmörser homogenisiert, erneut unter Argonatmosphäre in Kieselglasampullen eingeschmolzen und zwischen 650 und 1050 °C getempert. Dieser Schritt wurde bis zum Erhalt röntgenhomogener Präparate wiederholt. Um Substanzverluste im Mörser oder durch Verdampfen in der Ampulle auszugleichen, wurden gegebenenfalls noch geringe Mengen an Edukten zugegeben.

Da die meisten Zwischenprodukte und Produkte luftstabil waren, konnte die Charakterisierung und Bearbeitung im Regelfall an Luft erfolgen. Für nicht luftstabile Proben stand ein Handschuhkasten (Firma BRAUN) mit Argonatmosphäre zur Verfügung.

Auf genauere Synthesebedingungen und interessante Beobachtungen wird in den einzelnen Kapiteln zu den individuellen Substanzen eingegangen.

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten neuen Verbindungen fielen als schwarze, metallisch glänzende Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit unempfindlich waren. Die Strukturen wurden aus Einkristallen bestimmt, die direkt aus den Pulvern ausgelesen wurden, oder durch Rietveld-Verfeinerung direkt aus dem Pulver, wenn keine geeigneten Einkristalle gefunden werden konnten.



### 3 $\text{AlV}_4\text{S}_8$

Nach der Synthese von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  durch *Barz* 1973 [21] wurde bereits 1975 von *Perrin et al.*  $\text{AlMo}_4\text{S}_8$  vorgestellt [62].  $\text{AlMo}_4\text{S}_8$  durchläuft bei tiefen Temperaturen eine strukturelle Verzerrung ins rhomboedrische Kristallsystem analog zu  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  [40]. Es war auch bereits Gegenstand von NMR-Untersuchungen [112], die zeigen konnten, dass sich die enthaltenen  $\text{Mo}_4$ -Cluster tatsächlich wie magnetische Einheiten mit lokalen Momenten mit  $S = \frac{1}{2}$  verhalten. Ansonsten gleicht  $\text{AlMo}_4\text{S}_8$  in jeder untersuchten Hinsicht  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ . Auf den ersten Blick verwundert es daher etwas, dass bisher keine weiteren isotypen Verbindungen mit Al bekannt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deswegen Versuche unternommen, Ga in Verbindungen des  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  Strukturtyps durch Al zu ersetzen.

Untersuchungen von *Poddar und Rastogi* zeigten dazu bereits, dass Verbindungen vom Typ  $\text{Al}_x\text{VS}_2$  ( $0,25 < x < 0,50$ ) hexagonal als Abkömmlinge des NiAs- oder  $\text{CdI}_2$ -Typs kristallisieren [113]. Allerdings erwähnten sie auch eine nicht näher charakterisierte Phase mit  $x = 0,25$ , die eine Unstetigkeit in der elektrischen Leitfähigkeit bei 38 - 40 K aufweist. Da  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  in demselben Temperaturbereich eine Phasenumwandlung durchläuft, die ebenfalls zu einer Unstetigkeit in der elektrischen Leitfähigkeit führt, liegt die Vermutung nahe, dass *Poddar und Rastogi* als erste  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  dargestellt und untersucht, es aber nicht umfassend charakterisiert hatten.

Bei dem Versuch, Gallium in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  durch Aluminium zu ersetzen, wurde analog zur Synthese von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  nach *Pocha et al.* [36][55] vorgegangen, aber anstatt des Galliums Aluminium eingesetzt. Die erhaltene Probe enthielt zwei oktaedrische, schwarz-metallisch glänzende Kristalle  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  neben binären Aluminium- und Vanadiumsulfiden als Hauptphasen. Nachdem die Kristalle an Luft und Feuchtigkeit über Wochen stabil waren, es sich also zumindest um eine kinetisch inerte Phase handeln musste, wurde die Syntheseroute im Rahmen dieser Arbeit optimiert und  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  röntgenographisch sowie magnetisch charakterisiert. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit konnten allerdings nicht durchgeführt werden, da die Substanz mikrokristallin anfiel und Pulverpresslinge beim Sintern in binäre Aluminium- und Vanadiumsulfide zerfielen (siehe nächstes Kapitel).

### 3.1 Synthese

$\text{AlV}_4\text{S}_8$  wurde aus den Elementen synthetisiert. Für sämtliche hier beschriebenen Reaktionen wurden unter Argon abgeschmolzene Kieselglasampullen mit eingesetzten Korundtiegeln verwendet, da Al bei den verwendeten Reaktionstemperaturen mit dem Kieselglas reagiert. Zuerst wurde elementares Al mit elementarem V im Stoffmengenverhältnis 1:4 mit 50 °C/h auf 650 °C geheizt und für 30 h getempert. Das entstehende Produkt wurde im Mörser homogenisiert und erneut mit 50 °C/h auf 850 °C aufgeheizt und für 25 h getempert. Das Produkt dieser Reaktion war eine weiß-graue, metallisch glänzende, aber nicht vollkommen homogene Legierung aus Al und V, wie in EDX-Untersuchungen festgestellt wurde. Diese wurde dann mit Schwefel in stöchiometrischer Einwaage in einem ersten Reaktionsschritt mit 30 °C/h auf 750 °C erhitzt und für 12 h getempert. Das entstehende, aus schlecht kristallinen, binären Sulfiden bestehende Reaktionsgemenge wurde homogenisiert, mit 50 °C/h erneut auf 750 °C geheizt und für 40 h getempert. Am Ende dieser Reaktion erhielt man gegen Luft und Feuchtigkeit beständiges  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  als schwarzes, metallisch glänzendes Pulver. Pulverdiffraktogramme zeigten jedoch noch immer geringe Verunreinigungen von bis zu 5 %  $\text{V}_5\text{S}_8$  (siehe Abbildung 3.1).

Tempert man im letzten Schritt länger als 40 h, so findet man kein  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  mehr, sondern binäre Vanadium- und Aluminiumsulfide. Auch wenn man fertige Proben von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  ein weiteres Mal erhitzt, zersetzt es sich. Deswegen angefertigte DTA-TG-Messungen und hochtemperaturpulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigen, dass oberhalb von ca. 400 °C Zersetzung gemäß folgender Gleichung eintritt:



Daher führen sämtliche Versuche, die Verbindung ohne entsprechenden S-Partialdruck zu temporn, zu den Zersetzungsprodukten. Aus diesem Grund gelang es nicht, Pulverpresslinge für Leitfähigkeitsmessungen zu sintern.

### 3.2 Röntgenographische Untersuchungen

$\text{AlV}_4\text{S}_8$  wurde mittels Röntgenpulverbeugung (Abbildung 3.1) und Einkristallröntgenbeugung untersucht. Es kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp mit einem Gitterparameter von  $a = 965,631(7)$  pm (aus Rietveldverfeinerung eines Pulverdiffraktogramms bei Raumtemperatur). Kristallographische Daten wurden aus Einkristallröntgen-

beugungsuntersuchungen gewonnen. Details zur Verfeinerung finden sich in Tabelle 3.1. Tabelle 3.2 enthält die verfeinerten Lageparameter sowie die isotropen Auslenkungsparameter und Tabelle 3.3 die wichtigsten Atomabstände in  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ .

**Tabelle 3.1:** Kristallographische Daten von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ .

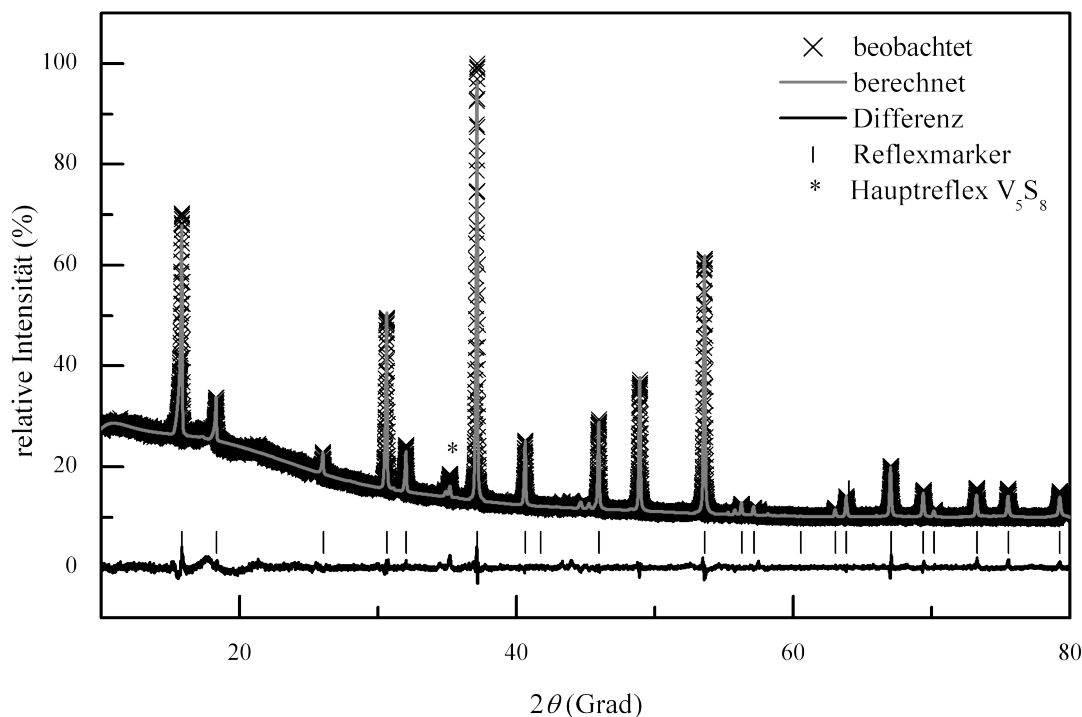
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (216)
$a$ (pm)	968,83 (11)
$V$ ( $\text{nm}^3$ )	0,90937 (18)
$Z$	4
röntgenographische Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,56
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	5,84
Kristallform, -farbe	quaderförmig, schwarz metallisch
Kristallgröße (mm)	$0,14 \times 0,10 \times 0,05$
<b>Datensammlung</b>	
Diffraktometer	STOE IPDS-1
Datensammlungsmodus	Oszillation
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\min}$	554
$T_{\max}$	0,67
Gemessene, unabhängige und beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1993, 172, 168
$R_{\text{int}}$	0,03
$\theta_{\max}$ ( $^\circ$ )	30,1
<b>Verfeinerung</b>	
Verfeinert nach	$F^2$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0,017; 0,053; 1,30
Anzahl Reflexe	172
Anzahl Parameter	12
Gewichtungsschema	berechnetes $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,035P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	<0,0001
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	0,32; -0,48
BASF	0,50(9)

**Tabelle 3.2:** Aus Einkristalldaten verfeinerte Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren in  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  und Lageparameter von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  zum Vergleich.

Atom	Wyckoff-Position	Lageparameter	Isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2$ )	Lageparameter $\text{GaV}_4\text{S}_8$ nach <i>Pocha</i> [36]
Al	$4a$	(0, 0, 0)	51(6)	(0, 0, 0)
V	$16e$	$(x, x, x)$ , $x = 0,6063(1)$	78(3)	$x = 0,6060(1)$
S1	$16e$	$(x, x, x)$ , $x = 0,3710(2)$	71(4)	$x = 0,3707(1)$
S2	$16e$	$(x, x, x)$ , $x = 0,8655(1)$	62(4)	$x = 0,8642(1)$

**Tabelle 3.3:** Aus Einkristalldaten verfeinerte wichtige Abstände in  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ .

Al–S2	225,66(15) pm	V–V (intercluster)	291,38(13) pm
V–S1	230,09(13) pm	V–V (intracluster)	393,69(13) pm
V–S2	254,06(8) pm		



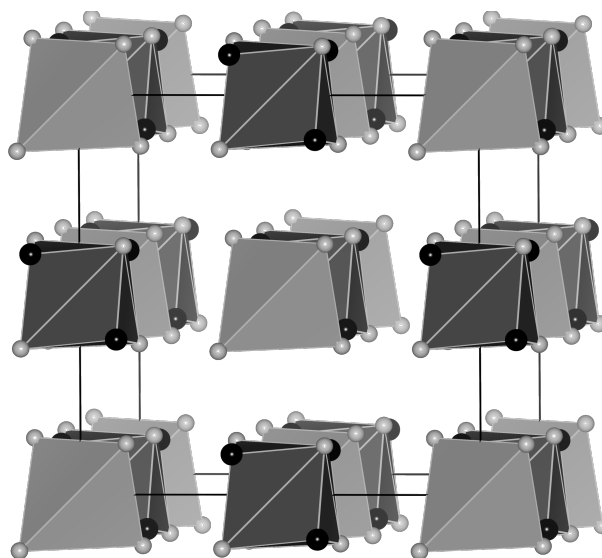
**Abbildung 3.1:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  bei Raumtemperatur. Kreuze zeigen die gemessenen Datenpunkte, die graue Kurve das verfeinerte Diffraktogramm, die untere schwarze Kurve die Differenz der beiden. Der einzige deutlich sichtbare Reflex der ca. 5 %  $\text{V}_5\text{S}_8$ -Verunreinigung ist mit einem Stern markiert.

Die S-Atome bilden eine kubisch dichte Packung. In der Hälfte der Oktaederlücken befinden sich V-Atome, die leicht aus dem Zentrum herausgerückt und zu einer der Dreiecksflächen des Oktaeders hin verschoben sind. Dadurch sind sich die V-Atome in vier benachbarten Oktaederlücken mit einem relativ kurzen Abstand von nur 291,38 pm recht nahe und bilden einen tetraedrischen  $\text{V}_4$ -Cluster. Die Flächen dieses Clusters werden von S-Atomen überkappt. Es ergibt sich insgesamt ein verzerrter  $[\text{V}_4\text{S}_4]^{5+}$ -Würfel, dessen Ecken alternierend mit V und S besetzt sind. Aluminium besetzt 1/8 der Tetraederlücken der kubisch dichten Packung. Die so entstehende zweite Baueinheit sind  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ -Tetraeder. Die  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ -Tetraeder und die  $[\text{V}_4\text{S}_4]^{5+}$ -Würfel sind dreidimensional alternierend angeordnet wie die Na- und Cl-Atome in NaCl. Daraus ergibt sich die in Abbildung 3.2 dargestellte Gesamtstruktur.

Wie in allen anderen Vertretern des  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyps sind die Abstände der Vanadiumatome im Cluster sehr viel kürzer als zwischen den Clustern (V–V intercluster: 393,69(13) pm).

Strukturell gesehen unterscheidet sich  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  kaum von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ . Der Gitterparameter ist mit 965,6 pm annähernd gleich groß wie der von *Pocha* für  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  bestimmte (966,1(1) pm) [36]. Die weitere strukturelle Verwandtschaft kann man gut an den Lageparametern erkennen, die in  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  denen in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  sehr ähnlich sind

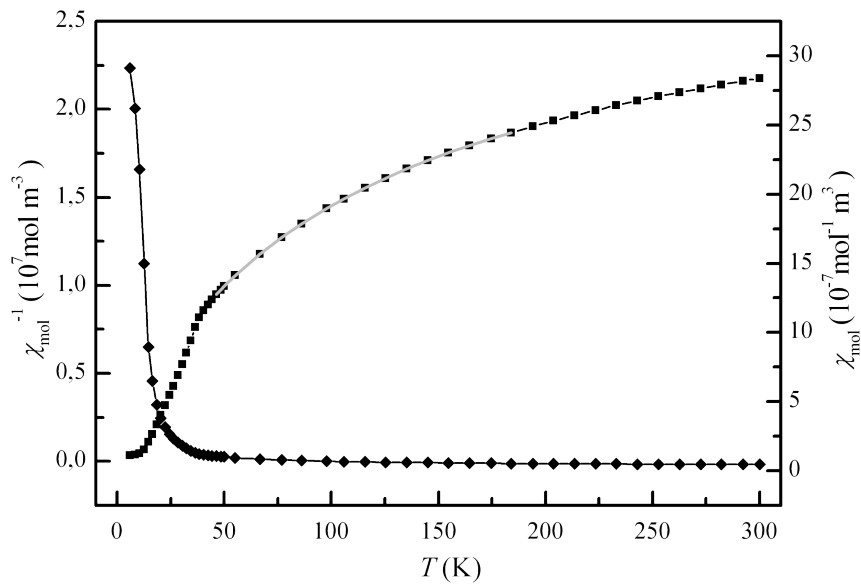
(siehe Tabelle 3.2). Damit werden auch die Atomabstände kaum beeinflusst, obwohl der Ionenradius für  $\text{Al}^{3+}$  in Koordinationszahl 4 mit 39 pm deutlich kleiner ist, als der von  $\text{Ga}^{3+}$  mit 47 pm. Die Abstände werden anscheinend von der Anionenpackung diktiert.



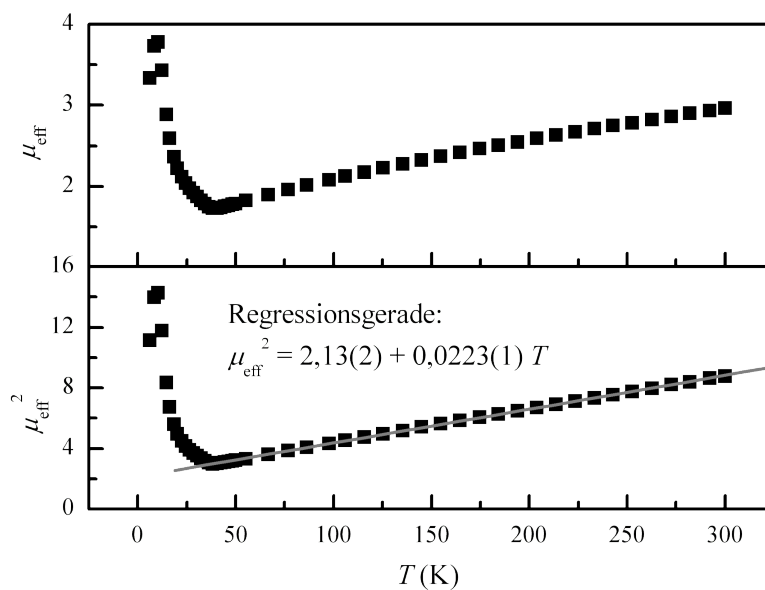
**Abbildung 3.2:** Kristallstruktur von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ . Hellgraue Kugeln sind S, schwarze Kugeln V. Al befindet sich im Zentrum der hellgrauen Tetraeder. Dunkelgrau sind die heterocubananartigen  $[\text{V}_4\text{S}_4]^{5+}$ -Einheiten dargestellt.

### 3.3 Magnetische Messungen

$\text{AlV}_4\text{S}_8$  verhält sich oberhalb von ca. 40 K paramagnetisch (siehe Suszeptibilitätsmessung, Abbildung 3.3). Die Suszeptibilität lässt sich in diesem Temperaturbereich gut mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 2.7) beschreiben. Unter 40 K ändert sich das magnetische Verhalten sprunghaft: die Steigung nimmt stark zu, womit auch das magnetische Moment größer wird. Besser zu erkennen ist das an der in Abbildung 3.4 gezeigten Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}^2$  gegen  $T$ . Über 40 K verläuft dieser Graph linear steigend. In einer Auswertung mit dem Curie-Gesetz kann dem Rechnung getragen werden, indem man einen temperaturunabhängigen, paramagnetischen Anteil  $\chi_0$  in die Auswertung mit einbezieht, der hier definitiv notwendig ist. Für klassisches Curie-Verhalten ohne diesen Anteil müsste  $\mu_{\text{eff}}^2$  konstant sein, was in  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  aber nicht der Fall ist. Dieser relativ große temperaturunabhängige paramagnetische Beitrag führt auch zu der Krümmung der inversen magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 3.3. Zur Beschreibung der Daten in diesem Fall wird daher ein erweitertes Curie-Gesetz ohne  $\theta$  benutzt (Gleichung 2.13). Auf  $\theta$  kann hier für



**Abbildung 3.3:** Inverse magnetische Suszeptibilität (Quadrate) und Suszeptibilität (Rauten) von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ . Die hellgraue Linie zeigt die Regression mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz.



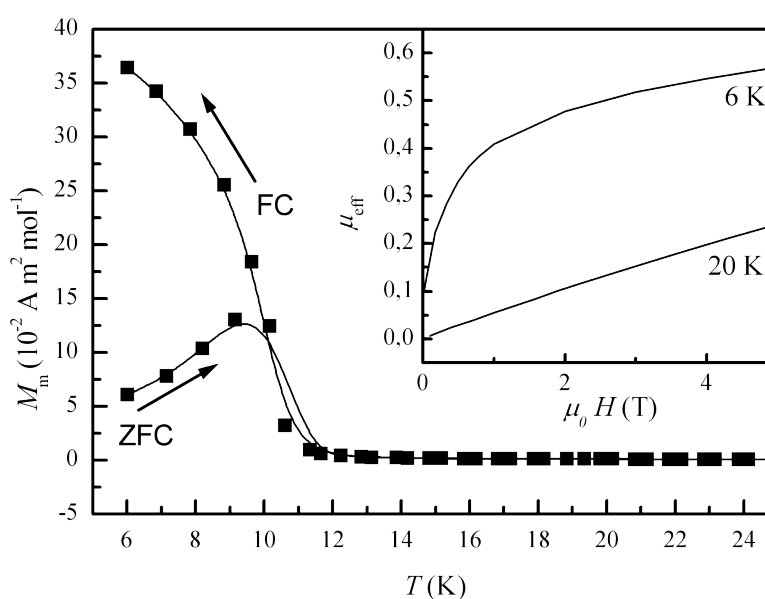
**Abbildung 3.4:**  $\mu_{\text{eff}}^2$  gegen  $T$  mit Regressionsgerade des linearen Verlaufs oberhalb 40 K.

die Beschreibung im gesamten paramagnetischen Temperaturbereich verzichtet werden, da der Verlauf von  $\mu_{\text{eff}}^2$  eine viel zu geringe Krümmung aufweist.

Die verlässlichste Art, diese Kurven auszuwerten ist es, nur den y-Achsenabschnitt einer linearen Regression der Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}^2$  gegen  $T$  zu verwenden, der nach Gleichung 2.13 der Curie-Konstante entspricht, aus der man nach Gleichung 2.8 das magnetische Moment

berechnen kann. Man erhält ein magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1,5(2) \mu_{\text{B}}$ , was 0,8 bzw. im Rahmen des Fehlers annähernd einem ungepaarten Elektron entspricht. Auch hier verhält sich  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  analog zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ , das im paramagnetischen Bereich Momente zwischen 1,5 und  $1,9 \mu_{\text{B}}$  aufweist [36].<sup>9</sup>

Unterhalb von 36 - 38 K weicht die Kurve vom linearen Verlauf ab. Das magnetische Moment nimmt stark zu und die  $\mu_{\text{eff}}^2$ -Kurve weist eine deutliche Linkskrümmung auf. Das spricht für ferromagnetische Korrelationen in diesem Temperaturbereich, die das Moment nach oben treiben. Auch in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  wird ähnliches Verhalten bei  $\sim 40$  K beobachtet.



**Abbildung 3.5:** ZFC-FC-Messung bei 1 mT und Magnetisierungsmessungen bei 6 K und 20 K von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ .

Unterhalb von 10 K liegt ferromagnetische Ordnung vor (vgl. Inset in Abbildung 3.5). Mittels einer ZFC-FC-Messung (Abbildung 3.5) wurde die Curie-Temperatur  $T_{\text{C}} = 10$  K bestimmt. Bei 6 K weist die Magnetisierungsmessung eine deutliche Tendenz zur Sättigung auf. Bis zu einem angelegten Feld von  $B_0 = 5$  T ist die endgültige Sättigung mit ca.  $0,6 \mu_{\text{B}}$  allerdings noch nicht erreicht, was vermutlich an der Nähe zu  $T_{\text{C}}$  liegt.

Eine Magnetisierungsmessung bei 20 K verläuft, wie auch bei Raumtemperatur (hier nicht abgebildet), absolut linear. Der Bereich unterhalb der Unstetigkeit bei 40 K ist somit

<sup>9</sup> Auch für  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  eignet sich eine Auswertung ohne  $\Theta$  besser als eine Anpassung mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz. Eine Messung und entsprechende Auswertung findet sich im Anhang (Kapitel 12.5, Abbildung 12.23, Seite 202).

zumindest noch magnetisch linear, vermutlich sogar paramagnetisch, wie auch der Bereich darüber. Es liegen hier jedoch bereits ferromagnetische Korrelationen vor, die ein Anwachsen des magnetischen Moments bedingen (vgl. Abbildung 3.4). Erst unterhalb von  $T_C$  setzt dann ferromagnetische Ordnung ein.

Eine gute Erklärung für den Magnetismus liefert hier der Aufbau aus  $V_4$ -Clustern. Diese Cluster beinhalten hier nach Gleichung 1.2  $z_C = 7$  Elektronen. Füllt man diese in das in Kapitel 1.2 vorgestellte Clusterenergielevelschema ein, so erhält man ein ungepaartes Elektron pro  $V_4$ -Cluster und damit pro Formeleinheit (vgl. Abbildung 3.6). Das ist so von  $GaV_4S_8$  bekannt und stimmt gut mit den an  $AlV_4S_8$  gemachten Beobachtungen überein.

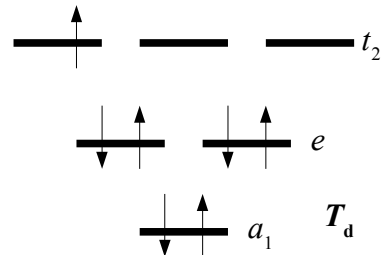
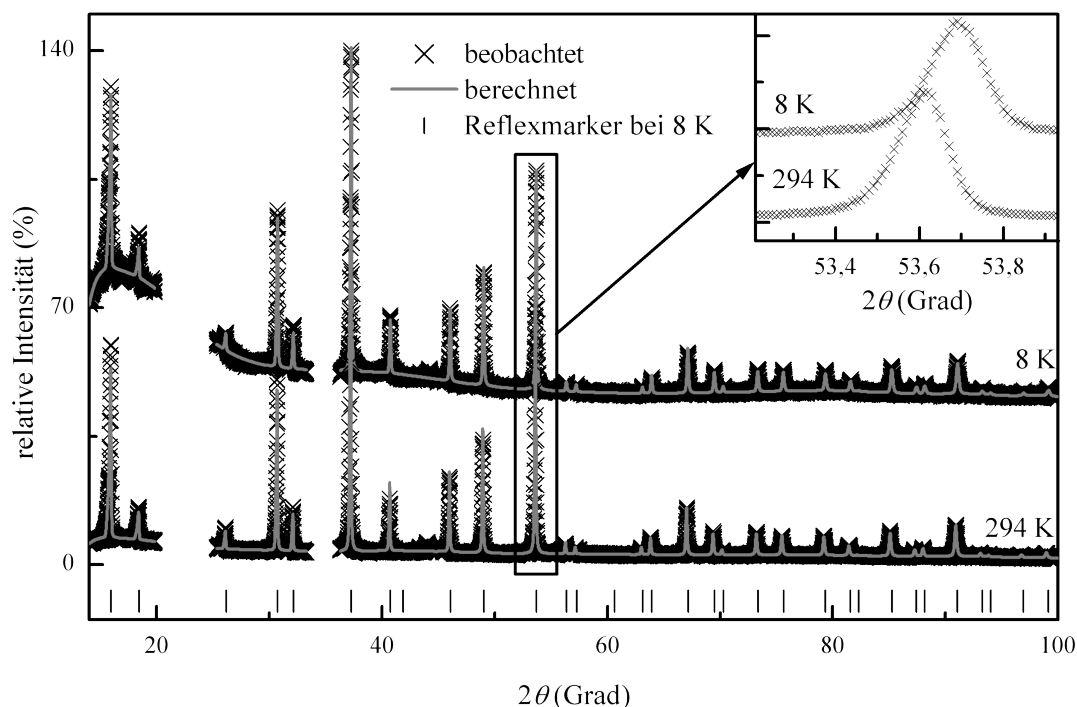


Abbildung 3.6: Clusterenergielevelschema für einen  $V_4$ -Cluster mit  $z_C = 7$  Elektronen.

### 3.4 Verhalten bei tiefen Temperaturen

Das magnetische Verhalten von  $AlV_4S_8$  erinnert stark an das magnetische Verhalten von  $GaV_4S_8$ . Auch dort tritt bei etwa 40 K eine Unstetigkeit in den Messungen und bei ca. 10 K dann ferromagnetische Ordnung auf. Das deutet darauf hin, dass sich  $AlV_4S_8$  und  $GaV_4S_8$  als isotype Verbindungen auch in ihren Eigenschaften analog verhalten. Die Unstetigkeit bei ca. 40 K rührt bei  $GaV_4S_8$  von einer Phasenumwandlung von der kubischen Raumgruppe  $\bar{F}43m$  in die rhomboedrische Raumgruppe  $R3m$  her. Dabei verzerrt der  $V_4$ -Cluster (vgl. Kapitel 1.3) entlang einer dreizähligen Achse. Es ergibt sich also die Vermutung, dass in  $AlV_4S_8$  eine ähnliche Verzerrung für die Unstetigkeit im magnetischen Verhalten verantwortlich sein könnte. Aus diesem Grund wurden Röntgenpulverbeugungsdiffraktogramme bei tiefen Temperaturen angefertigt. Allerdings ist in  $AlV_4S_8$  selbst bei 8 K keine Abweichung von der kubischen Symmetrie erkennbar. Abbildung 3.7 zeigt Diffraktogramme von  $AlV_4S_8$  bei 294 K und 8 K. Beide lassen sich kubisch indizieren. Einer der Reflexe, der eine Aufspaltung bei Symmetrierniedrigung am deutlichsten zeigen müsste, ist der kubische (440)-Reflex. Er ist in Abbildung 3.7 separat vergrößert dargestellt. Zwischen den beiden Diffraktogrammen ändert sich jedoch nur der Beugungswinkel, da mit abnehmender Temperatur auch der kubische Gitterparameter abnimmt. Allerdings ist die Halbwertsbreite einiger Reflexe bei tiefen Temperaturen gegenüber Raumtemperatur signifikant vergrößert. So steigt z. B. die Halbwertsbreite des (440)-Reflexes von  $0,11^\circ 2\theta$  auf  $0,15^\circ 2\theta$ . Diese Reflexverbreiterung

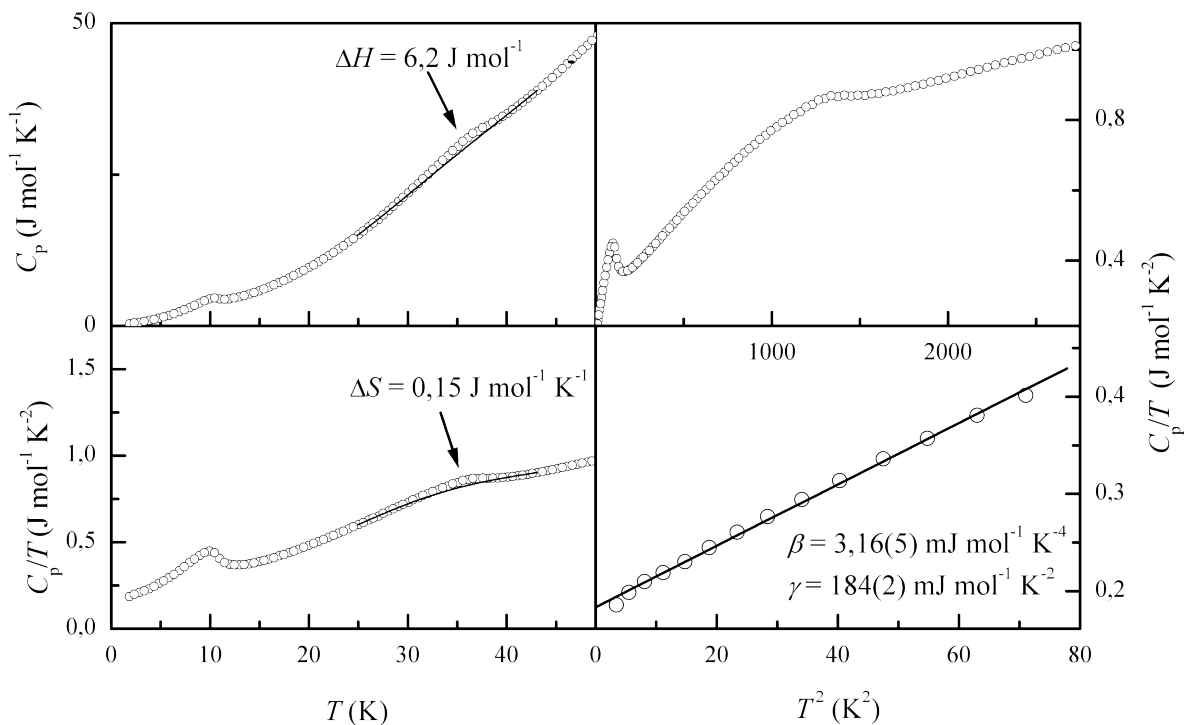




**Abbildung 3.7:** Pulverdiffraktogramme bei 294 K (unten) und 8 K (oben) von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ . Das Inset zeigt den (440)-Reflex vergrößert dargestellt.

könnte dadurch erklärt werden, dass es in der Substanz eine Phasenumwandlung gibt, die jedoch nur mit sehr geringer Aufspaltung der Gitterparameter einhergeht. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Hans-Albrecht Krug von Nidda an der Universität Augsburg eine Messung der spezifischen Wärmekapazität von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  angefertigt. Diese zeigt im Bereich um 37 - 38 K einen schwachen, aber signifikanten Anstieg (vgl. Abbildung 3.8).

Ein weiterer Anstieg von  $C_p$  wird bei ca. 9 - 10 K beobachtet. Man sieht vor allem den ersten Anstieg am besten in der Auftragung von  $C_p/T$  gegen  $T^2$ . Die beiden auffälligen Stellen finden sich bei denselben Temperaturen, bei denen auch in den magnetischen Messungen Unstetigkeiten auftreten. Durch Integration des Bereichs zwischen 30 und 45 K kann die Umwandlungsenthalpie zu  $\Delta H_t = 6,2 \text{ J mol}^{-1}$  und die Umwandlungsentropie zu  $\Delta S_t = 0,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  abgeschätzt werden. Damit ergibt sich die Umwandlungstemperatur abgeschätzt zu  $T_T = \Delta H_t / \Delta S_t \sim 41 \text{ K}$ .

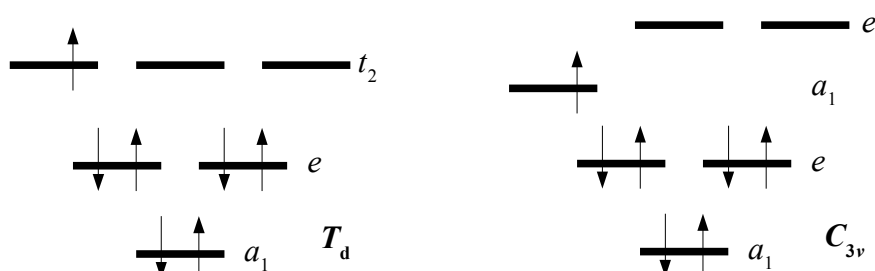


**Abbildung 3.8:** Messung der spezifischen Wärmekapazität von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ .

Im Temperaturbereich unterhalb von 10 K ergibt eine Auftragung von  $C/T$  gegen  $T^2$  eine Gerade, deren Steigung  $\beta$  den Gitterbeitrag zur Wärmekapazität und deren Achsenabschnitt  $\gamma$  den elektronischen Beitrag zur Wärmekapazität liefert. Eine entsprechende lineare Regression (Abbildung 3.8 links unten) liefert  $\gamma = 184(2) \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  und  $\beta = 3,16(5) \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ , was mit der Literatur gut übereinstimmt ( $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ :  $\beta = 1,53 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ ,  $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ :  $\beta = 3,75 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$  [46],  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$ :  $\beta = 3 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$  [53]). Im Bereich zwischen  $T_C$  und  $T_T$  verläuft eine Auftragung von  $C_p/T$  gegen  $T^2$  analog zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  ebenfalls linear. Regression liefert für  $\text{AlV}_4\text{S}_8$   $\gamma' = 279(4) \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  und  $\beta' = 0,5(1) \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ , woraus man die Debye-Temperatur  $T_D = 370 \text{ K}$  berechnen kann, was gut mit  $T_D = 446 \text{ K}$  für  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  [115] und  $390 \text{ K}$  für  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  [46] übereinstimmt.<sup>10</sup> Auch der elektronische Beitrag ist fast gleich dem von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  ( $\gamma = 190 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ) und nur knapp doppelt so groß wie in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  ( $\gamma = 75 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ). Die hier präsentierten Werte sind alle in vergleichbarer Größenordnung mit Werten für  $\text{GaM}_4\text{Se}_8$  ( $M = \text{Nb, Ta, Mo}$ ) [53]. Verglichen mit gemessenen Werten für normale Metalle mit delokalisierten Elektronen ( $\gamma \approx 1 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ) ist  $\gamma$  hier jedoch um zwei bis drei Größenordnungen höher. Damit ist die effektive thermische Masse der Elektronen in

<sup>10</sup> Da auch die magnetische Ordnung Einfluss auf die spezifische Wärmekapazität hat [114], wird  $T_D$  nur für  $T > T_C$  berechnet.

$\text{AlV}_4\text{S}_8$  deutlich höher als dies für delokalisierte Elektronen zu erwarten wäre und kommt sogar schon in den Bereich von schweren Fermionen-Systemen („heavy fermion systems“  $\gamma \approx 400 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  [116]). In diesen ist die effektive thermische Masse der Elektronen um ca. drei Größenordnungen höher als für freies Elektronengas, was man durch lokalisierte Zustände nahe an der Fermienergie erklären kann, deren Elektronen nur schwer losgelöst werden können, und so weniger zur Leitfähigkeit oder spezifischen Wärmekapazität beitragen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit anderen Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp [47].



**Abbildung 3.9:** Clusterenergieniveauschema für einen exakt tetraedrischen  $V_4$ -Cluster (links, Punktgruppe  $T_d$ ) und einen rhomboedrisch verzerrten (rechts, Punktgruppe  $C_{3v}$ ).

Das wichtigste Ergebnis dieser Messungen aber ist, dass eine Phasenumwandlung bei ca. 40 K bestätigt wird. Die Röntgenbeugung liefert anhand der Reflexverbreiterung nur Hinweise, doch der Effekt in der spezifischen Wärmekapazität beweist, dass eine Phasenumwandlung vorliegt.

DFT-Rechnungen mit einem rhomboedrisch verzerrten  $V_4$ -Cluster analog zur Tieftemperaturphase von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  (Raumgruppe  $R3m$ ) zeigen eine energetische Stabilisierung gegenüber der kubischen Phase für gestreckte  $V_4$ -Cluster analog zur Tieftemperaturstruktur von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ . Dabei ergibt sich in Übereinstimmung mit dem Experiment ein ungepaartes Elektron pro  $V_4$ -Cluster und mit der LSDA+*EECE*-Methode eine kleine Bandlücke von ca. 0,05 eV.<sup>11</sup> Die elektronische Struktur eines solchermassen verzerrten  $V_4$ -Clusters ist vereinfacht in Abbildung 3.9 dargestellt. Analog zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  spaltet das  $t_2$ -Niveau des  $V_4$ -Clusters in ein abgesenktes  $a_1$ -Niveau und ein destabilisiertes  $e$ -Niveau auf, wovon nur das  $a_1$ -Niveau besetzt wird.

<sup>11</sup> Im Gegensatz zu *Sieberer* [117] gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht, nur mittels einer Verzerrung die elektronische Struktur der untersuchten Festkörper korrekt als Halbleiter zu beschreiben. Berechnungen nur mit der LSDA- oder der GGA (PBE)-Näherung ohne weitere Korrektur ergeben hier stets fälschlicherweise metallische Leiter. Erst Verwendung von Methoden, die die Korrelation der Elektronen berücksichtigen (LSDA+*U* oder LSDA+*EECE*) beschreiben die untersuchten Festkörper korrekt als Halbleiter mit kleinen Bandlücken.

Den Berechnungen nach sollte die beschriebene Verzerrung von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  so stark sein, dass in den Tieftemperaturpulverdiffraktogrammen deutliche Reflexaufspaltungen sichtbar wären. Da im Beugungsexperiment jedoch wie beschrieben nur eine Reflexverbreiterung beobachtet wurde, ist die tatsächliche Verzerrung vermutlich deutlich geringer, als die theoretisch berechnete, weswegen auch darauf verzichtet wurde, die berechnete Struktur in diese Arbeit aufzunehmen.

## 4 GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

1992 wurde GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> von Häuseler bereits in der richtigen Struktur und Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beschrieben, aber als Defektspinell [118]. Im Jahr darauf berichteten Sahoo und Rastogi [38] über die Transporteigenschaften dieser Verbindung und vermuteten als erste, dass es sich bei dem vorhandenen elektronischen Leitungsmechanismus um VRH nach Mott handeln könnte. Dies wurde von Pocha [55] bestätigt. Darüber hinaus folgerte Pocha aus Analogien im magnetischen Verhalten von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, dass auch GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> eine Tieftemperaturphasenumwandlung analog zu GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> eingeht.

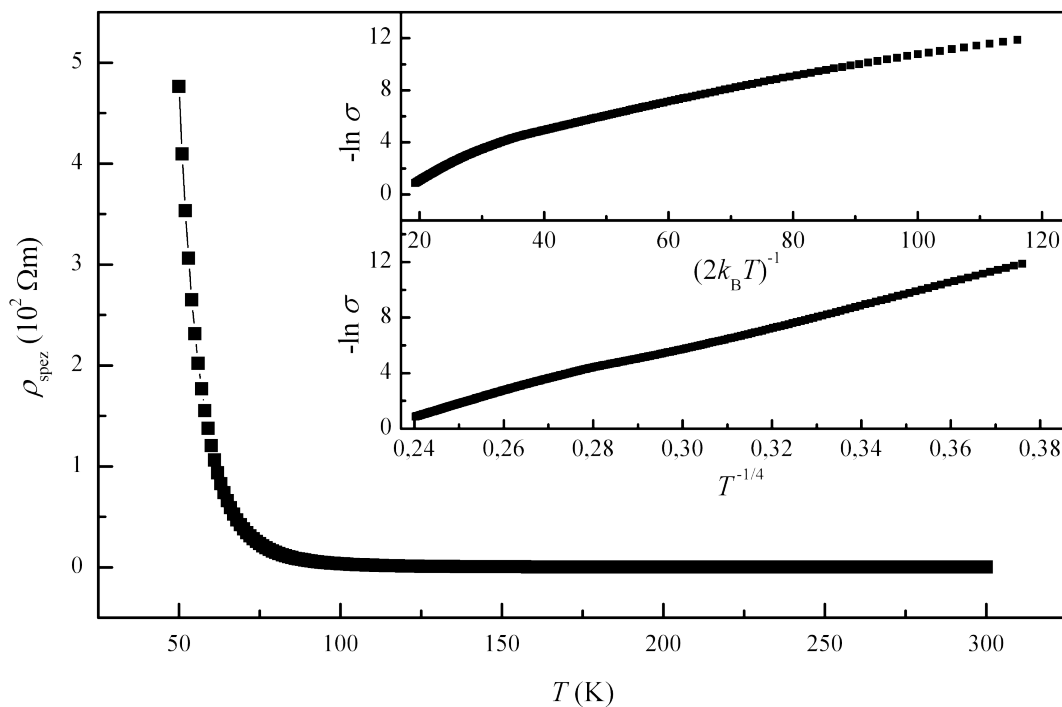
Eine tatsächliche strukturelle Untersuchung bei tiefen Temperaturen fand bisher allerdings noch nicht statt. Zudem unterscheiden sich die Gitterparameter für GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> in der Literatur oft stark. Hinzu kommt, dass die Synthese von GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> nach sämtlichen bisher veröffentlichten Methoden nicht verlässlich funktioniert, sondern oft nur Produktgemenge binärer Verbindungen (v. a. V<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> und Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) mit wenig GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> liefert. Daher wurde eine neue Präparationsmethode entwickelt, die sehr saubere Proben liefert und eine Reihe von physikalischen und kristallographischen Untersuchungen wurden erneut bzw. zum ersten Mal durchgeführt.

### 4.1 Synthese

Die Synthese von GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> erfolgte aus den Elementen. In einem ersten Schritt wurden Galliumspäne und Vanadiumpulver unter Luftausschluss im Stoffmengenverhältnis 1:4 auf 950 °C erhitzt und für 20 h getempert. Das noch sehr inhomogene Zwischenprodukt wurde fein vermörsert und für 55 h bei 950 °C getempert. Man erhielt quantitativ die metallisch glänzende und an Luft stabile Legierung GaV<sub>4</sub> (GaV<sub>3</sub>-Struktur). Diese wurde zerkleinert und im Stoffmengenverhältnis 1:8 mit Se vermischt. Das Gemenge wurde mit 30 °C/h auf 700 °C erhitzt und dort für 12 h gehalten. Bereits nach diesem Schritt war das Produkt weitestgehend kubisches GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> mit kleinen Verunreinigungen durch V<sub>1,005</sub>Se<sub>2</sub> und Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Nach einem weiteren Tempersschritt für 15 h bei 800 °C erhielt man quantitativ schwarz metallisch glänzendes, gegen Luft und Feuchtigkeit beständiges GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

## 4.2 Leitfähigkeit

Messungen der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  zeigen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten halbleitendes Verhalten im untersuchten Temperaturbereich von 50 - 300 K. Der Widerstand des Pulverpresslings ist mit  $>0,15 \text{ M}\Omega$  unterhalb 50 K zu groß für die verwendete Messanordnung. Abbildung 4.1 zeigt eine Auftragung des gemessenen spezifischen Widerstands gegen die Temperatur der Probe. Die am Pulverpressling tatsächlich gemessenen Widerstandswerte bewegen sich dabei im Bereich zwischen  $2 \text{ }\Omega$  bei 300 K und  $0,15 \text{ M}\Omega$  bei 50 K.

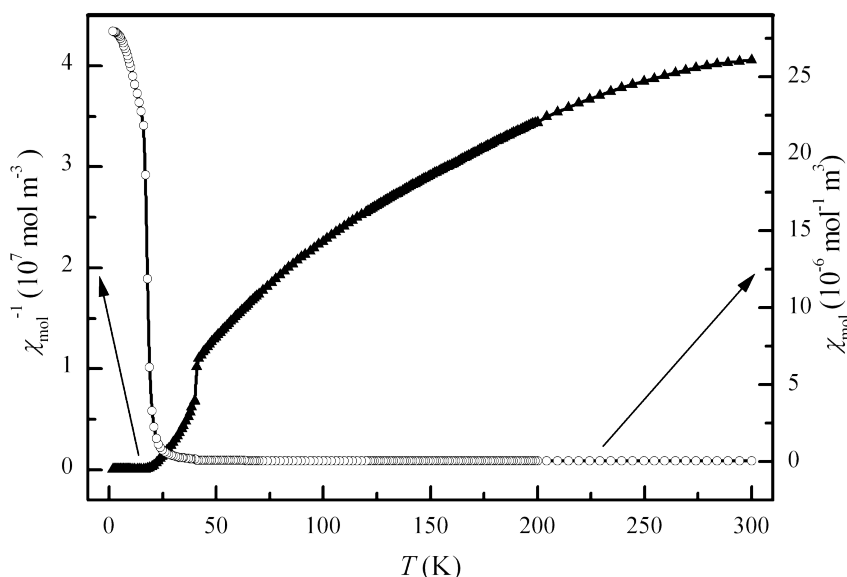


**Abbildung 4.1:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ . Die beiden eingesetzten Graphen zeigen den negativen Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  gegen  $(2k_B T)^{-1}$  und gegen  $T^{-1/4}$ .

Nimmt man an, dass es sich bei  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  um einen klassischen, intrinsischen Eigenhalbleiter handelt, kann man mittels Gleichung 2.25 die Größe der Bandlücke  $E_G$  zwischen 200 - 300 K zu  $\sim 0,3 \text{ eV}$  abschätzen. Die Steigung der Auftragung des negativen natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit gegen  $(2k_B T)^{-1}$  entspricht direkt der Größe der Bandlücke. Diese Steigung und damit die Bandlücke sind allerdings nicht konstant, sondern verändern sich mit der Temperatur. Passt man im Hochtemperaturbereich ( $>200 \text{ K}$ ) eine Gerade an, so erhält man eine vermeintliche Bandlücke von  $\sim 0,3 \text{ eV}$ . Im Tieftemperaturbereich ( $<100 \text{ K}$ ) hingegen

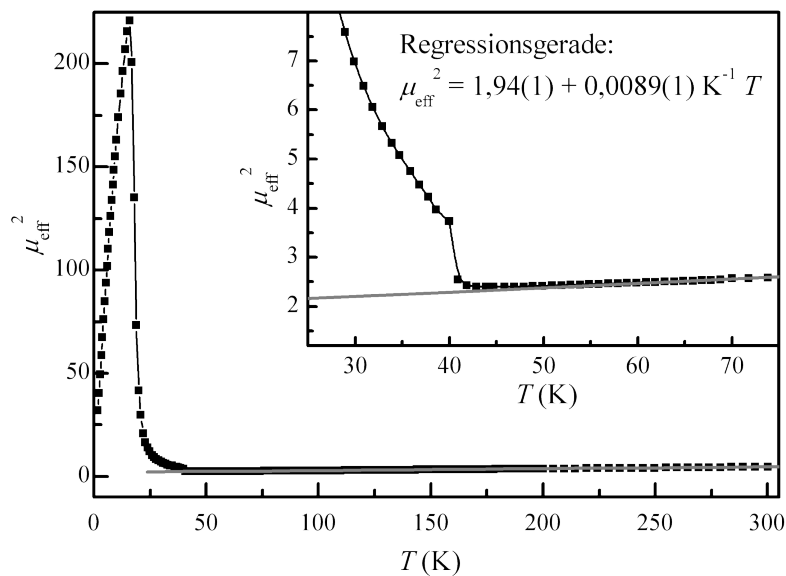
beträgt die so abgeschätzte Bandlücke nur  $\sim 0,1$  eV. Diese ausgesprochen kleine Bandlücke ist außerdem noch unphysikalisch stark von der Temperatur abhängig. Ein Verhalten, bei dem die Bandlücke sich zu höheren Temperaturen vergrößert, ist jedoch nicht im Einklang mit der weit besseren Leitfähigkeit (dem weit geringeren Widerstand) bei höheren Temperaturen. Eine bessere Beschreibung der Leitfähigkeit erhält man, wenn man als Mechanismus VRH nach Mott (Gleichung 2.26) annimmt. Die Auftragung gegen  $T^{-1/4}$  entspricht hier annähernd einer Geraden (unteres Inset in Abbildung 4.1). Es handelt sich also bei  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  analog zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  um Leitfähigkeit nach einem VRH-Mechanismus.

### 4.3 Magnetismus



**Abbildung 4.2:** Magnetische Suszeptibilität (○) und inverse magnetische Suszeptibilität (▲) von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  ( $B_0 = 1$  T).

Magnetische Messungen von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  wurden im Temperaturbereich zwischen 1,8 - 300 K sowohl im Hause als auch in Zusammenarbeit mit Hans-Albrecht Krug von Nidda durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren, magnetischen Suszeptibilität. Wie bei  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  (vgl. Kapitel 3.3, Seite 59) ist hier eine Anpassung mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz nicht die beste Methode zur Beschreibung der Daten. Dafür ist hier analog zu  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  das Weiss'sche  $\Theta \approx 6$  K zu klein. Die Beschreibung ist auch hier stark von dem gewählten Temperaturbereich für die Anpassung abhängig. Stattdessen wird auch hier die Methode gewählt, eine Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}^2$  im linear verlaufenden Bereich anzupassen (Abbildung 4.3). Die daraus nach Gleichung 2.13 gewonnene Curie-Konstante



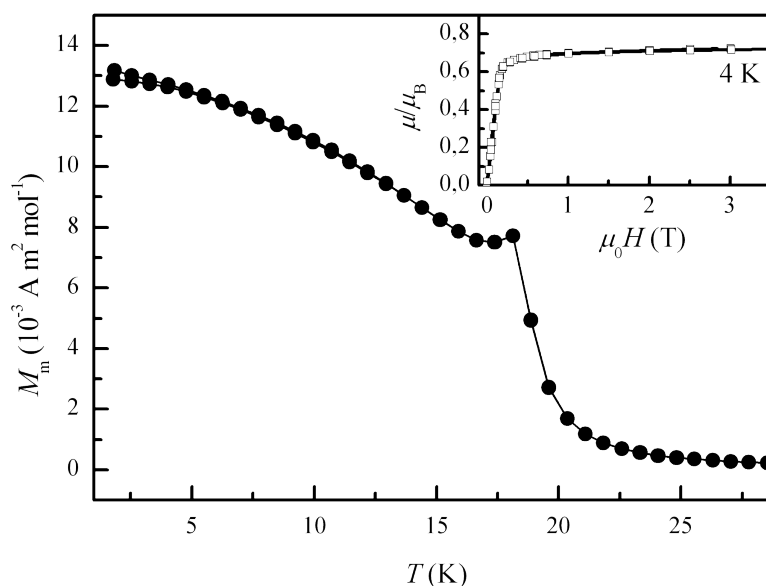
**Abbildung 4.3:** Effektive magnetische Momente von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  ( $B_0 = 1 \text{ T}$ ).

liefert ein effektives magnetisches Moment von  $1,4 \mu_B$  pro  $\text{V}_4$ -Cluster. Auch hier ist das quadratische magnetische Moment über den gemessenen Temperaturbereich nicht konstant, sondern ändert sich linear mit der Temperatur (von einer leichten Krümmung durch eine geringe Verunreinigung mit  $\text{V}_{1,005}\text{Se}_2$  abgesehen).

Im Bereich unter 50 K beobachtet man eine zusätzliche konkave Krümmung der Kurve, die auf ferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet. Bei 41 K tritt eine deutliche Unstetigkeit in der magnetischen Suszeptibilität auf, bei der das magnetische Moment sprunghaft ansteigt. Im Bereich darunter herrschen starke ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Einheiten, jedoch belegen Magnetisierungsmessungen in diesem Bereich weiterhin magnetisch lineares Verhalten. Erst unterhalb von  $T_c = 18 \text{ K}$  setzt langreichweitige Ordnung ein (vgl. Abbildung 4.4). Die Magnetisierungsmessung zeigt ein Sättigungsmoment von ca.  $0,8 \mu_B$ . Aus ESR-Messungen an dieser Probe von *Krug von Nidda* ist bekannt, dass das gyromagnetische Verhältnis dieser Probe  $g_j = 1,6$  beträgt, woraus sich für ein ungepaartes Elektron pro  $\text{V}_4$ -Cluster ein damit übereinstimmendes erwartetes Sättigungsmoment von  $0,8 \mu_B$  ergibt.

Die ZFC-FC-Messung (Abbildung 4.4) zeigt allerdings unterhalb der magnetischen Umwandlungstemperatur  $T_c = 18 \text{ K}$  kein für Ferromagneten typisches, irreversibles magnetisches Verhalten. Bei größeren Magnetfeldstärken tritt dann allerdings schnell Sättigung auf. Ähnliches Verhalten, das sie einem metamagnetischen Übergang zuordnen





**Abbildung 4.4:** ZFC-FC-Messung ( $B_0 = 3 \text{ mT}$ ) von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  und Magnetisierungsmessung bei 4 K.

konnten, beobachteten *Rastogi et al.* bei  $\text{GaMo}_4\text{Q}_8$  ( $Q = \text{S}, \text{Se}$ ) [47]. Bei den geringen Magnetfeldstärken der ZFC-FC-Messung (3 mT) liegt ein antiferromagnetisch geordneter Zustand vor, bei höheren Feldern erfolgt dann ein Übergang zu ferromagnetischer Ordnung.

#### 4.4 Tieftemperaturpulverdiffraktometrie

Um die Veränderung des magnetischen Verhaltens von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  unter 41 K genauer zu studieren, wurden Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen angefertigt und mittels Rietveld-Verfeinerung angepasst. Bis 41 K bleibt die kubische  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur erhalten. Darunter spalten die Reflexe auf. Sämtliche Pulverdiffraktogramme unterhalb 41 K konnten in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R3m$  indiziert und verfeinert werden. Tabelle 4.1 enthält Einzelheiten zu den Verfeinerungen bei 300 K und 10 K, Tabelle 4.2 die verfeinerten Lage- und Auslenkungsparameter und Tabelle 4.3 die wichtigsten Bindungslängen. Die weiteren dazwischen liegenden Verfeinerungen liefern qualitativ dieselben Ergebnisse mit zu tieferen Temperaturen leicht abnehmenden Gitterparametern und sind hier nicht separat aufgeführt.

Bis 41 K liegt die Struktur kubisch vor, womit sämtliche Abstände im  $\text{V}_4$ -Cluster äquidistant sind. Darunter verzerrt der Cluster und wird entlang der dreizähligen Achse gestreckt. Dabei nimmt der Abstand des einzelnen Atoms an der Spitze des Clusters (V1) zu den V-Atomen in

## Kapitel 4.4

---

der trigonalen Basalebene (V2) auf 303,40 pm zu, während der Abstand in der Basalebene mit unter 292,78 pm sehr kurz bleibt. Dieses Verhalten gleicht dem Verhalten von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, das bei tiefen Temperaturen dieselbe Verzerrung mit Streckung des V<sub>4</sub>-Clusters zeigt. Bei GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ist dabei bereits gut untersucht, dass diese Verzerrung zu einer Aufspaltung des *t*<sub>2</sub>-Energieniveaus des kubischen Clusters in ein abgesenktes Niveau und zwei entartete, angehobene Energieniveaus führt, was insgesamt zu einer energetischen Stabilisierung des Clusters führt und somit als Jahn-Teller-Verzerrung verstanden werden kann. Für GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurde das bereits in den einleitenden Kapiteln genauer beschrieben (vgl. Kapitel 1.2 und 1.3). GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> zeigt eine analoge Verzerrung, die ebenfalls als Jahn-Teller-Verzerrung verstanden werden kann.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass das Einsetzen der magnetischen Ordnung bei *T*<sub>C</sub> = 18 K keine weitere strukturelle Änderung mehr auslöst. Es gibt keine weitere Symmetrierniedrigung, die zu Reflexaufspaltung führen würde und keine Veränderungen in den Atompositionen, die deutliche Veränderungen von Intensitäten zur Folge hätten.

**Tabelle 4.1:** Tieftemperaturkristallstruktur von GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	<i>F</i> $\bar{4}3m$	<i>R</i> 3 <i>m</i>
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	905,17	905,17
Gitterparameter (pm, °)	<i>a</i> = 1014,03(1)	<i>a</i> = 718,43(1) <i>α</i> = 59,56(1)
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	1,04270(1)	0,25958(1)
Röntgenographische Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	5,77	5,79
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	63,5	63,8
<i>Z</i>	4	1
Datenpunkte	11700	17201
Reflexe	69	121
<i>d</i> -Bereich	0,850-6,802	1,005-6,318
Ausgeklammerte Bereiche (° 2 <i>θ</i> )	-	18-24
Randbedingungen	1	1
Atomare Variablen	6	15
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	-	36
Hintergrundvariablen	36	36
Andere Variablen	8	12
<i>R</i> <sub><i>P</i></sub> ; <i>wR</i> <sub><i>P</i></sub>	0,005; 0,006	0,036; 0,048
<i>R</i> <sub><i>bragg</i></sub> ; <i>χ</i> <sup>2</sup>	0,003; 1,418	0,010; 4,109

**Tabelle 4.2:** Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga	4a (0, 0, 0)		$U = 19(8)$	Ga	1a (x, x, x)	$x = 0$	$U = 93(6)$
V	16e (x, x, x)	$x = 0,60428(9)$	$U = 8(4)$	V1	1a (x, x, x)	$x = 0,60873(23)$	$U = 155(13)$
				V2	3b (x, x, z)	$x = 0,60286(22)$ $z = 0,19260(28)$	$U = 39(5)$
Se1	16e (x, x, x)	$x = 0,36876(6)$	$U = 28(2)$	Se11	1a (x, x, x)	$x = 0,36887(18)$	$U = 53(10)$
				Se12	3b (x, x, z)	$x = 0,37266(20)$ $z = 0,89912(20)$	$U = 46(5)$
Se2	16e (x, x, x)	$x = 0,86224(8)$	$U = 28(2)$	Se21	1a (x, x, x)	$x = 0,86611(16)$	$U = 87(9)$
				Se22	3b (x, x, z)	$x = 0,86763(20)$ $z = 0,41173(21)$	$U = 72(5)$

**Tabelle 4.3:** Ausgewählte Bindungslängen in GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei 300 K und 10 K (in pm).

300 K		10 K	
Ga–Se2	241,95(13) × 4	Ga–Se21	236,39(29) × 1
		Ga–Se22	240,29(13) × 3
V–Se1	241,94(10) × 3	V1–Se12	241,85(26) × 3
		V2–Se11	240,93(33) × 1
		V2–Se12	244,83(23) × 2
V–Se2	265,96(12) × 3	V1–Se22	266,32(36) × 3
		V2–Se21	270,00(24) × 1
		V2–Se22	265,64(23) × 2
V–V	299,08(25) × 3	V1–V2	303,30(43) × 3
		V2–V2	292,78(25) × 2

## 4.5 Diskussion

GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> kann röntgenhomogen dargestellt werden, wenn man Gallium und Vanadium in stöchiometrischem Verhältnis zu der Legierung GaV<sub>4</sub> umsetzt und diese danach mit stöchiometrischer Menge Selen oxidiert. Auf anderen Wegen, mit einem leichten Überschuss von Gallium, erhält man Proben, die sich röntgenographisch nicht von dieser Probe unterscheiden. Dennoch verhalten sie sich teilweise unterschiedlich. Dies liegt vermutlich am Einbau von zusätzlichem Gallium in die Struktur. Dazu kommt es vor allem, wenn man durch Zugabe eines Gallium-Überschusses bei der Synthese der Bildung von V<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub> entgegenwirken muss. V<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub> bildet sich allerdings relativ leicht, weil Galliumselenide bei den Synthesetemperaturen schon einen erheblichen Dampfdruck aufweisen und oft sogar in

der Ampullenspitze kristallisieren. Um dem Galliumverlust entgegenzuwirken, wurde bei vielen früheren Synthesen daher zusätzliches Gallium zugegeben.

Solche Proben unterscheiden sich allerdings in einigen Eigenschaften. So zeigen zwar auch diese eine Phasenumwandlung vom kubischen Kristallsystem ins rhomboedrische Kristallsystem, diese tritt mitunter allerdings bei anderen Temperaturen auf. Auch die magnetischen Eigenschaften ändern sich. So ist z. B. das magnetische Moment etwas erhöht.<sup>12</sup>

In seinen physikalischen Eigenschaften ähnelt  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  stark  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ . Bei Raumtemperatur weist es bereits eine beachtliche Leitfähigkeit auf, verhält sich aber in seiner Temperaturabhängigkeit eindeutig halbleitend. Dabei lässt sich der Verlauf am besten mit einem VRH-Mechanismus nach dem Mott'schen  $T^{-1/4}$ -Gesetz beschreiben. Das magnetische Moment rührt von einem ungepaarten Elektron pro  $\text{V}_4$ -Cluster her. Im Gegensatz zu älteren Arbeiten [55] wurde hier auf eine Beschreibung mit  $\Theta$  jedoch verzichtet, da die  $\mu_{\text{eff}}^2$ -Auftragung keine deutliche Krümmung über 50 K zeigt. Das deutet darauf hin, dass bei hohen Temperaturen kaum magnetische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Clustern vorliegen. Unterhalb von 41 K verzerrt  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  entsprechend einer Jahn-Teller-Verzerrung rhomboedrisch. Gleichzeitig mit dieser Phasenumwandlung setzen starke ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Clustern ein, die dann bei  $T_C = 18$  K zu ferromagnetischer Ordnung führen.

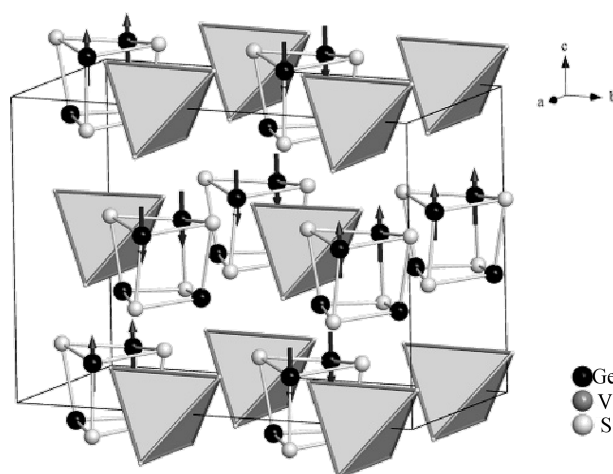
---

12 Auch Proben, die mit bis zu 20 % zusätzlichem Gallium synthetisiert wurden, wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Mittels Röntgenpulverbeugung kann dabei keine signifikante Menge zusätzliches Gallium in der entstandenen Verbindung festgestellt werden. Der Fehler lässt dabei allerdings durchaus bis zu 5 % zusätzliches Gallium in der Struktur zu. Die magnetischen Messungen gleichen bis auf ein geringfügig erhöhtes Moment und einer um bis zu 3 K zu höheren Temperaturen verschobenen Unstetigkeit denen von reinem  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ , weswegen auf eine Aufnahme der Graphen in die Arbeit verzichtet wurde.

## 5 GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

1998 wurden GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> von *Johrendt* synthetisiert und charakterisiert [39]. Die beiden Verbindungen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  im GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Strukturtyp. *Johrendt* berichtete die magnetischen Eigenschaften, die sich mit zwei ungepaarten Elektronen pro V<sub>4</sub>-Cluster erklären ließen, und ein Leitfähigkeitsverhalten nach dem VRH-Mechanismus. Außerdem konnte er mittels DFT-Rechnungen zeigen, dass GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und analog GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> am besten beschreibbar sind als [V<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-Einheiten mit tetraedrischen V<sub>4</sub>-Clustern und GaS<sub>4</sub><sup>5+</sup>-Tetraedern. Unterhalb

der Néel-Temperatur  $T_N = 13$  K ordnet GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> antiferromagnetisch. *Müller* klärte diese antiferromagnetische Ordnung anhand von Neutronenpulverbeugungsdaten auf [50][52]. Die chemische Struktur kann dabei in der orthorhombischen Raumgruppe  $Imm2$  erklärt werden. Die antiferromagnetische Ordnung benötigt in dieser Raumgruppe noch eine Verdopplung der Zelle und weiteren Symmetrieabbau in die Farbgruppe  $P_bmn2_1$ . Der magnetische



**Abbildung 5.1:** Magnetische Struktur von GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> in der magnetischen Raumgruppe  $P_bmn2_1$  (Bild aus [50]).

Propagationsvektor ist  $[0, \frac{1}{2}, 0]$ . Abbildung 5.1 zeigt diese magnetische Struktur. Die magnetischen Momente der Cluster koppeln ferromagnetisch entlang  $a$ . Entlang  $b$  hingegen liegt Spinumkehr vor. Dabei verlängern sich im V<sub>4</sub>-Cluster die Abstände der V-Atome entlang der  $a$ -Achse auf ca. 290 pm, die Abstände entlang der  $b$ -Achse verkürzen sich auf ca. 269,9 pm. Die Verlängerung rührt daher, dass auf den beiden Atomen der Hauptteil des magnetischen Momentes lokalisiert – und zwar innerhalb eines V<sub>4</sub>-Clusters jeweils ferromagnetisch orientiert.

2006 berichteten *Chudo et al.*, dass die strukturelle Verzerrung nicht erst bei 18 K mit der antiferromagnetischen Ordnung einsetzt, sondern bereits bei  $\sim 33$  K, was sie mit sehr genauen Suszeptibilitätsmessungen und Messungen der spezifischen Wärmekapazität zeigen konnten [57]. Anhand neuer Neutronenbeugungsuntersuchungen postulierten sie im Temperaturbereich

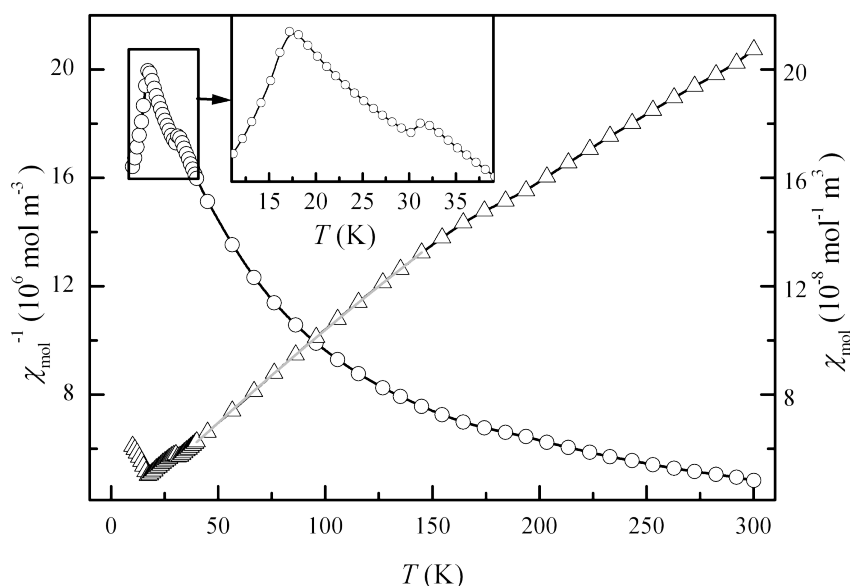
zwischen 18 - 33 K eine rhomboedrische Struktur in der Raumgruppe  $R3m$  analog zu den bekannten strukturellen Verzerrungen in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ .

Allerdings existiert zwischen  $R3m$  und  $Imm2$ , der chemischen Struktur der antiferromagnetisch geordneten Struktur keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Das heißt, es müsste bei der Umwandlung von der verzerrten, aber noch nicht magnetisch geordneten Struktur, in die antiferromagnetisch geordnete Struktur bei 18 K eine rekonstruktive Phasenumwandlung stattfinden, oder eine der beiden Strukturen wurde falsch beschrieben.

$\text{GeV}_4\text{S}_8$  wurde daher neu synthetisiert und genau untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefasst. Die Synthese wurde dabei nach der Vorschrift von *Johrendt* vorgenommen. Es musste mit einem Überschuss von ca. 10 % GeS gearbeitet werden, das während der folgenden Reaktionsschritte aus dem Reaktionsgemenge verdampft und sich in der Spitze der Ampulle niederschlägt. Im fertigen Reaktionsprodukt konnte kein GeS mehr nachgewiesen werden. Es enthielt aber geringe Mengen an  $\text{V}_2\text{O}_3$ , was sich zwar in magnetischen Messungen bemerkbar macht, jedoch keinen Einfluss auf die untersuchte Phasenumwandlung ausübt.

### 5.1 Magnetische Messungen

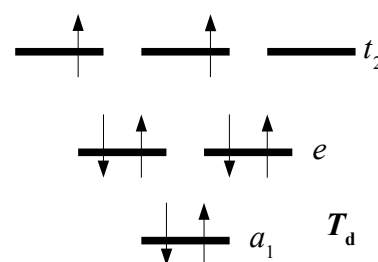
Von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  wurden neue magnetische Messungen angefertigt (Abbildung 5.2). Die inverse Suszeptibilität verhält sich unterhalb von 160 K linear. Darüber machen sich kleine Anteile an  $\text{V}_2\text{O}_3$ , die die Probe als Verunreinigung enthält, bemerkbar [119].  $\text{V}_2\text{O}_3$  durchläuft zwischen 150 - 160 K eine Phasenumwandlung, wobei die Suszeptibilität stark abnimmt und weitgehend temperaturunabhängig wird. Die Gesamtsuszeptibilität der gemessenen Probe unterhalb dieser Temperatur ist daher hauptsächlich von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  bestimmt und die Verunreinigung führt nur zu einer leicht falschen Einwaage und einem kleinen, aber temperaturunabhängigen Beitrag in der Gesamtsuszeptibilität, der bei einer Anpassung der Daten mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz in  $\chi_0$  aufgeht (vgl. Gleichung 2.7). Da oberhalb von 160 K die Suszeptibilität von  $\text{V}_2\text{O}_3$  temperaturabhängig ist und daher deutlich schwerer zu korrigieren, wurde hier nur der Bereich unterhalb der Phasenumwandlung von  $\text{V}_2\text{O}_3$  angepasst (hellgraue Linie in Abbildung 5.2). Diese Anpassung liefert ein effektives magnetisches Moment von  $2,76 \mu_B$  und ein Weiss'sches  $\Theta = -40$  K. Da die Elektronenzahl des  $\text{V}_4$ -Clusters  $z_C = 8$  beträgt, erwartet man zwei ungepaarte Elektronen pro  $\text{V}_4$ -Cluster gemäß des in Abbildung 5.3 dargestellten Clusterorbitalschemas. Das theoretische Spin-only-



**Abbildung 5.2:** Inverse magnetische Suszeptibilität ( $\Delta$ , linke Skala) und magnetische Suszeptibilität ( $\circ$ , rechte Skala) von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  ( $B_0 = 1$  T). Die hellgraue Linie markiert die Anpassung mittels des erweiterten Curie-Weiss-Gesetzes. Das Inset zeigt den Tieftemperaturbereich der Suszeptibilitätsmessung mit beiden Unstetigkeiten vergrößert.

Moment für zwei ungepaarte Elektronen von  $2,86 \mu_B$  stimmt mit dem beobachteten Moment gut überein. Das große, negative  $\Theta$  deutet auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Bei Temperaturen unterhalb von  $T_N = 18$  K fällt die Suszeptibilität stark ab. Das und linear verlaufende Messungen der Feldabhängigkeit des magnetischen Momentes (hier nicht gezeigt) belegen antiferromagnetische Ordnung unter  $T_N$ .

Es gibt aber neben der Unstetigkeit bei  $T_N = 18$  K in der Suszeptibilität noch eine weitere bei  $T_S \approx 31$  K, die auch schon von *Chudo* beobachtet wurde [57]. Diese geht mit einer bis dahin nicht erkannten Phasenumwandlung einher, deren genaue Natur in Kapitel 5.3 näher untersucht wird.

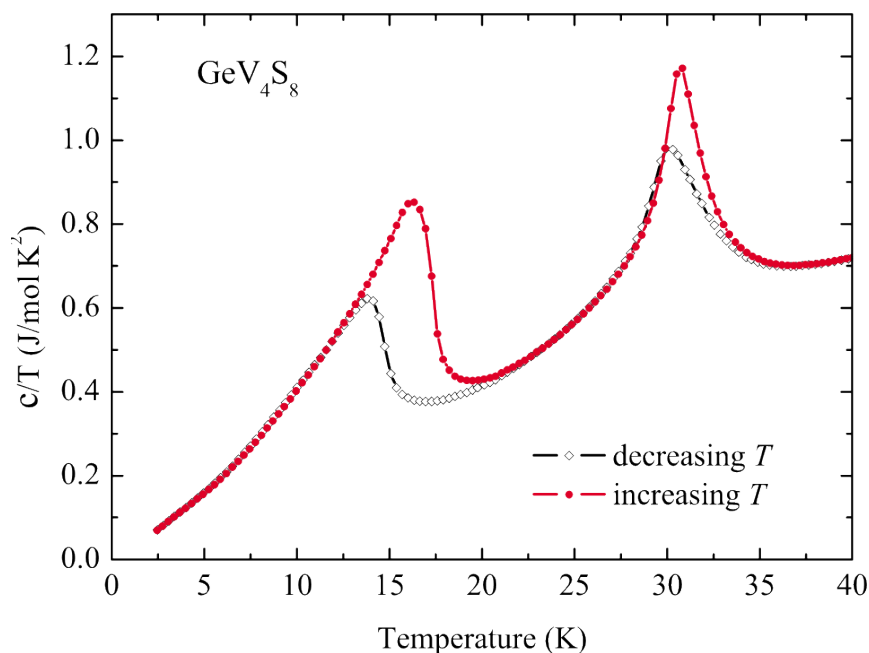


**Abbildung 5.3:** Clusterenergielevelschema für einen  $V_4$ -Cluster mit  $z_C = 8$ .

## 5.2 Messung der spezifischen Wärmekapazität

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *Mohsen M. Abd-Elmeguid*<sup>13</sup> wurden Messungen der spezifischen Wärmekapazität von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  angefertigt, um die Phasenumwandlungen besser zu verstehen.

Abbildung 5.4 zeigt Auftragungen von  $C_p/T$  als Funktion von  $T$ . Wie auch in der magnetischen Suszeptibilität gibt es hier zwei Peaks, die den beiden Phasenübergängen zugeordnet werden können. Sie zeigen beide eine leichte Hysterese von ca. 0,5 K (strukturelle Phasenumwandlung bei  $T_S = 31$  K) und 2,5 K (magnetische Phasenumwandlung bei  $T_N = 18$  K). Das Auftreten einer Hysterese spricht für eine Phasenumwandlung erster Ordnung, doch der Kurvenverlauf ist typisch für eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung. Allerdings erwächst die Hysterese hier wohl aus einer lokalen strukturellen Phasenumwandlung und kann damit als Resultat einer magnetoelastischen Kopplung gesehen werden.



**Abbildung 5.4:** Messung der spezifischen Wärmekapazität von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ .

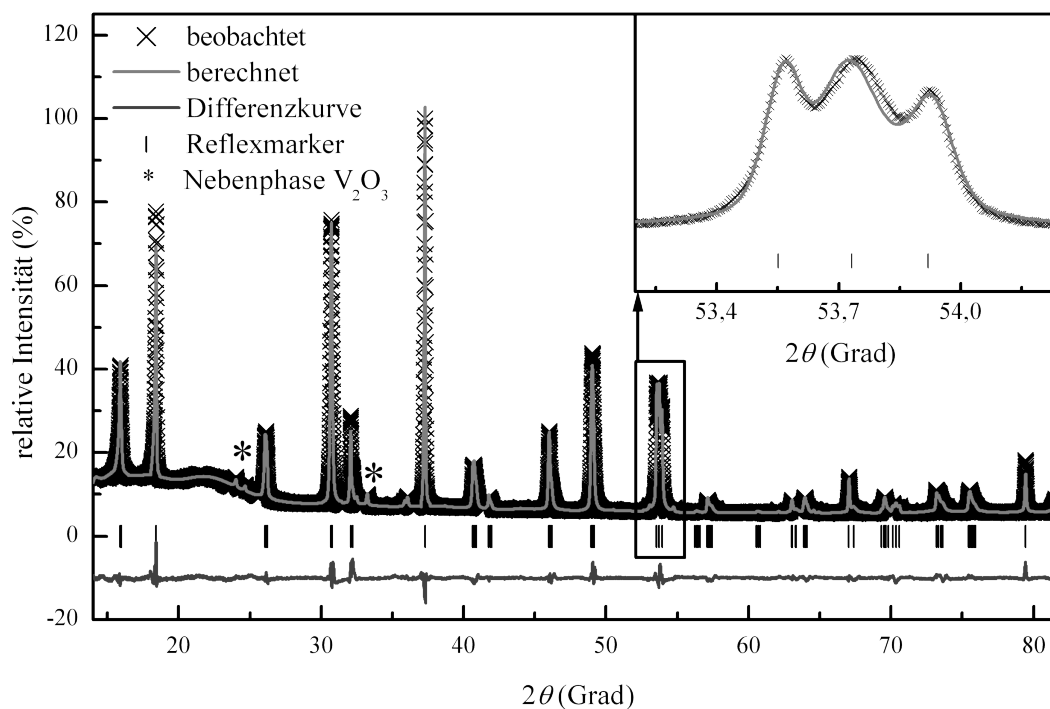
Eine detaillierte Analyse der Phasenumwandlungsentropie und Enthalpie ist nicht leicht möglich, da die beiden Phasenumwandlungen sehr nahe zusammen liegen und so eine Separation von elektronischem und phononischem Beitrag nur schwer möglich ist. Allerdings ist bis 20 K, also oberhalb der magnetischen Phasenumwandlung, die Änderung der Gesamtentropie mit  $7,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  deutlich kleiner als der theoretische Wert von

<sup>13</sup> II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zùlpicher Strasse 77, 50937 Köln, Deutschland.



$S_{\text{mag}} = N_A k_B \ln(2S+1) = 9,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für  $S = 1$ , was vermutlich an Korrelationseffekten liegt.

### 5.3 Tieftemperaturpulverbeugung

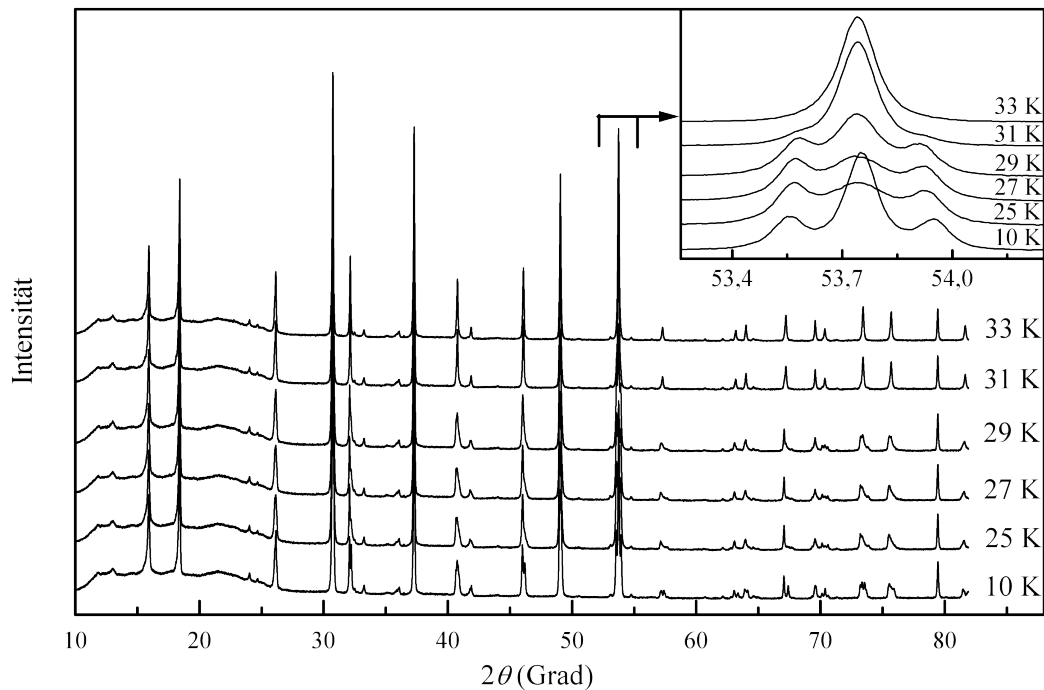


**Abbildung 5.5:** Rietveldverfeinerung von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  bei 25 K. Der (440)-Reflex im kubischen bei  $\sim 53,7^\circ 2\theta$  ist bereits in drei Reflexe aufgespalten, was rechts oben gezeigt wird. Sternchen (\*) markieren die Hauptreflexe der mitverfeinerten Nebenphase  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

Von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  wurden Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und die Diffraktogramme bei Raumtemperatur, bei 25 K und bei 10 K mit dem Programmpaket GSAS mittels Rietveld-Verfeinerung angepasst.

Bei Raumtemperatur ist die Verbindung kubisch und kristallisiert in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Die wichtigsten Daten der Verfeinerung finden sich in Tabelle 5.2. Die Struktur entspricht hier dem  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Typ mit dreidimensional alternierenden  $[\text{GeS}_4]^{4-}$ -Tetraedern und  $[\text{V}_4\text{S}_4]^{4+}$ -Einheiten. In den Kuben finden sich kurze V–V-Abstände von nur etwa 285 pm, so dass man von einem vierfach von S überkappten  $\text{V}_4$ -Cluster sprechen kann.

Wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist, setzt zwischen 31 und 29 K eine strukturelle Verzerrung ein. Diese ist jedoch nicht rhomboedrisch, wie von *Chudo et al.* angenommen wurde. Sie gingen von einer Verzerrung in die selbe Raumgruppe wie bei  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  oder  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  aus [57].



**Abbildung 5.6:** Diffraktogramme von GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> zwischen 33 und 10 K. Die Vergrößerung zeigt den kubischen (440)-Reflex und dessen Aufspaltung in drei Reflexe im orthorhombischen.

Müller fand jedoch für die chemische Struktur von GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> im antiferromagnetisch geordneten Bereich unterhalb 10 K eine gute Beschreibung in der Raumgruppe *Imm2* [52]. Da es aber zwischen der von Chudo *et al.* vorgeschlagenen Raumgruppe *R3m* bei 30 K und der Raumgruppe *Imm2* bei 10 K keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung gibt, muss eine der beiden diskutierten Raumgruppen falsch sein. In Abbildung 5.6 sieht man, dass bei der strukturellen Verzerrung mehrere Reflexe aufspalten. Vergrößert dargestellt ist der kubische (440)-Reflex bei ca.  $2\theta \approx 53,7^\circ$ . Er spaltet unterhalb von 31 K in drei Reflexe auf. Unter 10 K ändert sich nichts weiter an dieser Aufspaltung in drei Reflexe, nur noch an den Reflexverbreiterungen und geringfügig an den Intensitäten.

Damit aus dem ursprünglichen (440)-Reflex drei Reflexe werden können, muss sich die Symmetrie der Verbindung zumindest ins orthorhombische Kristallsystem erniedrigen. Eine hypothetische rhomboedrische Verzerrung hingegen würde nur in zwei Reflexen an dieser Stelle resultieren. Zur Verdeutlichung dessen zeigt Tabelle 5.1 sämtliche entarteten Netzebenen des kubischen (440)-Reflexes und deren mit den Transformationsmatrizen aus Kapitel 1.4 berechneten Entsprechungen in *R3m* und *Imm2*. In *R3m* ergeben sich so aus dem zwölfach entarteten Reflex in  $\bar{F}43m$  die zwei je sechsfach entarteten Reflexe (422) und

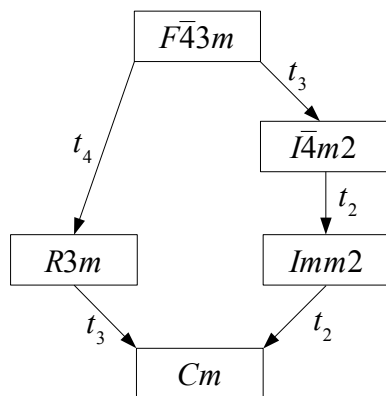
$(02\bar{2})$ , in  $Imm2$  ergeben sich der zweifach entartete  $(400)$ , der zweifach entartete  $(040)$  und der achtfach entartete  $(224)$ -Reflex.

**Tabelle 5.1:** Die zwölf entarteten Netzebenen des  $(440)$ -Reflexes und ihre Transformation in die Raumgruppen  $Imm2$  und  $R3m$ .

	$R3m$	$\longleftrightarrow$	$F\bar{4}3m$	$\longleftrightarrow$	$Imm2$	
$(4\ 2\ 2)$	$(4\ 2\ 2)$		$(4\ 4\ 0)$		$(0\ 4\ 0)$	$(4\ 0\ 0)$
	$(\bar{4}\ \bar{2}\ \bar{2})$		$(\bar{4}\ \bar{4}\ 0)$		$(0\ \bar{4}\ 0)$	
	$(2\ 2\ 4)$		$(4\ 0\ 4)$		$(2\ 2\ 4)$	
	$(2\ 4\ 2)$		$(0\ 4\ 4)$		$(\bar{2}\ 2\ 4)$	
	$(\bar{2}\ \bar{2}\ \bar{4})$		$(\bar{4}\ 0\ \bar{4})$		$(\bar{2}\ \bar{2}\ \bar{4})$	
$(0\ 2\ \bar{2})$	$(\bar{2}\ 4\ \bar{2})$	$\longleftarrow$	$(0\ \bar{4}\ \bar{4})$	$\longrightarrow$	$(2\ \bar{2}\ \bar{4})$	$(2\ 2\ 4)$
	$(\bar{2}\ 2\ 0)$	$\longleftarrow$	$(\bar{4}\ 0\ 4)$	$\longrightarrow$	$(\bar{2}\ \bar{2}\ 4)$	
	$(\bar{2}\ 0\ 2)$		$(0\ \bar{4}\ 4)$		$(2\ \bar{2}\ 4)$	
	$(2\ \bar{2}\ 0)$		$(4\ 0\ \bar{4})$		$(2\ 2\ \bar{4})$	
	$(2\ 0\ \bar{2})$		$(0\ 4\ \bar{4})$		$(\bar{2}\ 2\ \bar{4})$	$(0\ 4\ 0)$
	$(0\ 2\ \bar{2})$		$(\bar{4}\ 4\ 0)$		$(\bar{4}\ 0\ 0)$	
	$(0\ \bar{2}\ 2)$		$(4\ \bar{4}\ 0)$		$(4\ 0\ 0)$	
	$(0\ \bar{2}\ 2)$		$(4\ \bar{4}\ 0)$		$(4\ 0\ 0)$	

Eine weitere Möglichkeit, die aufgespaltenen Reflexe bei 10 K zu erklären, wäre allerdings das gleichzeitige Vorliegen einer kubischen und einer rhomboedrischen Phase. Ähnliches wurde von *Powell et al.* bei Proben der Zusammensetzung  $GaV_{4-x}Mo_xS_8$  ( $0 < x < 1$ ) beobachtet [65], bei denen nicht die gesamte kubische Phase bei tiefen Temperaturen verzerrt. Um dies zu überprüfen, wurde auch eine Rietveld-Verfeinerung mit zwei Phasen, einer in Raumgruppe  $R3m$  mit der Struktur von  $GaV_4S_8$  als Grundlage und einer kubischen in  $F\bar{4}3m$  mit der Raumtemperaturstruktur als Grundlage, durchgeführt. Diese Verfeinerung lieferte jedoch eine deutlich schlechtere Anpassung als die Verfeinerung mit nur einer einzigen orthorhombischen Phase. Es war allerdings wegen der starken Reflexüberlappung in diesem Fall nicht möglich, die Gitterparameter einer rhomboedrischen Phase frei zu verfeinern. Ermittelt man die Gitterparameter einer rhomboedrischen Phase aus der Aufspaltung eines Reflexes, so stimmen die theoretischen Reflexlagen für andere aufgespaltene Reflexe aber nur schlecht mit daraus berechneten überein.

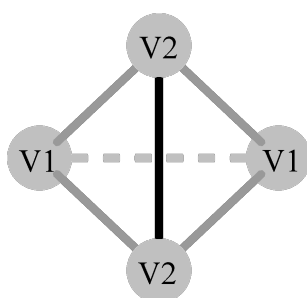
Ein weiteres Indiz, das hier für die orthorhombische und gegen die rhomboedrische Verzerrung spricht, ist gruppentheoretischer Natur. Die chemische Struktur der antiferromagnetisch geordneten Phase von  $GeV_4S_8$  wurde von *Müller et al.* orthorhombisch bestimmt



**Abbildung 5.7:** Symmetrieabbau vom kubischen ins rhomboedrische oder orthorhombische Kristallsystem. Es existiert keine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $R3m$  und  $Imm2$ .

und von *Chudo et al.* bestätigt. Damit wird diese als bekannt vorausgesetzt. Der Symmetrieabbau von der kubischen Raumtemperaturphase in  $F\bar{4}3m$  zu der orthorhombischen Raumgruppe  $Imm2$  jedoch erfordert den Verlust der dreizähligen Drehachsen und dazu einen Abbau der Symmetrie über das tetragonale weiter ins orthorhombische Kristallsystem. Der Symmetrieabbau von der kubischen Raumgruppe nach  $R3m$  jedoch erfordert den Verlust der vierzähligen Achsen, um eine dreizählige Achse weiter beizubehalten. Damit müssen auch die beiden senkrecht aufeinander stehenden Spiegelebenen im  $V_4$ -Cluster aufgegeben werden, die jedoch in

der Raumgruppe  $Imm2$  immer noch beide vorhanden sind. Diese beiden Wege schließen sich also gegenseitig aus. Ein Symmetrieabbau von  $F\bar{4}3m$  ist entweder über den rhomboedrischen Weg unter Erhalt der Dreizähligkeit des  $V_4$ -Clusters, oder über den tetragonalen und orthorhombischen Weg unter Erhalt der zweizähligen Achsen und der Spiegelebenen im  $V_4$ -Cluster möglich. Es gibt keinen direkten Übergang zwischen diesen beiden Wegen und sie treffen erst wieder im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $Cm$ ) aufeinander (vgl. Abbildung 5.7). Speziell herauszustellen ist hierbei, dass es keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $R3m$  und  $Imm2$  gibt!



**Abbildung 5.8:** Verzerrter  $V_4$ -Cluster in  $GeV_4S_8$  bei tiefen Temperaturen. Die verkürzte Bindung ist schwarz, die stark verlängerte gestrichelt eingezeichnet.

Fände daher tatsächlich erst ein Symmetrieabbau ins rhomboedrische Kristallsystem statt, so könnte die antiferromagnetisch geordnete Struktur nur dann orthorhombisch sein, wenn zwischen diesen beiden eine rekonstruktive Phasenumwandlung stattfände, was bei  $T_N = 18$  K extrem unwahrscheinlich ist.

$GeV_4S_8$  liegt daher über  $T_S = 31$  K kubisch in der  $GaMo_4S_8$ -Struktur vor. Unterhalb von  $T_S$  verzerrt es in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$ , was in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Dabei verkürzt sich der Abstand zwischen zweien der V-Atome im  $V_4$ -Cluster ( $V_2$ ) deutlich auf ca. 271,2 pm. Der Abstand der gegenüberliegenden V-Atome hingegen verlängert sich auf 287,4 pm. Die Bindungslänge zwischen  $V_1$  und  $V_2$  nimmt mit

279,4 pm ein Mittel zwischen diesen beiden ein. Mit Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung bei  $T_N = 18$  K gleicht sich allerdings dieser Abstand dem Abstand der verlängerten Bindung an. Er wächst ein wenig, und zwar auf 282,7 pm, wohingegen sich der V1–V1-Abstand auf 280,9 pm verkürzt. Der V2–V2-Abstand allerdings bleibt mit 271,6 pm sehr viel kleiner als diese beiden.

Die Abstände für die antiferromagnetisch geordnete Struktur unterscheiden sich damit etwas von denen, die *Müller* an Neutronenbeugungsdaten verfeinern konnte. Dazu ist aber zu bemerken, dass die Rietveld-Verfeinerung zwar sehr gute Gütefaktoren liefert, doch aufgrund des verwendeten Diffraktometers in Guinier-Geometrie mit einer Bildplatte die verwendeten Profilkfunktionen nicht analytisch korrekt sind. So ist in der Guinier-Geometrie z. B. der Abstand des Detektors von der Probe nicht winkelkonstant, wie es aber sämtliche im verwendeten Programm GSAS implementierten Funktionen voraussetzen. Die Beschreibung der auftretenden Reflexe ist zwar dennoch gut gelungen, doch sind größere Fehler in den absoluten Werten anzunehmen. Zudem haben die Röntgendaten viel schlechtere Hochwinkelauflösung als Neutronendaten, was auch zu abweichenden Lageparametern führen kann. Unter diesen beiden Gesichtspunkten sind die von uns aus Röntgendaten verfeinerten Werte mit Sicherheit in der selben Größenordnung, wie die von *Müller* verfeinerten [52].

Zwischen  $T_N$  und  $T_S$  zeigen die Reflexe starke anisotrope Reflexverbreiterung. Einige Reflexe sind davon sehr stark betroffen, andere hingegen kaum (vgl. Inset in Abbildung 5.6. Die beiden äußeren Reflexe sind kaum betroffen, wohingegen der zentrale Reflex über  $T_N$  stark verbreitert ist). Es fällt auf, dass diese Verbreiterung unter  $T_N$  deutlich geringer ausfällt. Dies könnte daher rühren, dass mit der Phasenumwandlung erst die Grundlage für die magnetische Ordnung geschaffen wird. Da aber noch keine Fernordnung einsetzt, fände die Verzerrung über den gesamten Kristall in Domänen statt, was zu der beobachteten, anisotropen Reflexverbreiterung führen könnte. Mit Einsetzen der langreichweitigen, antiferromagnetischen Ordnung würden diese Domänen dann allerdings ausgerichtet, wodurch die anisotrope Reflexverbreiterung unterhalb von  $T_N$  wieder verschwände.

## Kapitel 5.3

**Tabelle 5.2:** Kristallographische Daten von GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

	10 K	25 K
Raumgruppe	<i>Imm2</i>	<i>Imm2</i>
<i>a</i> (pm)	684,396(6)	684,28(1)
<i>b</i> (pm)	679,755(7)	679,94(1)
<i>c</i> (pm)	964,452(9)	964,76(1)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	0,448684(9)	0,44887(1)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	3,94	3,94
Anzahl Datenpunkte	13269	13583
Anzahl Reflexe	153	166
Anzahl verfeinerter Atomparameter	15	13
Anzahl verfeinerter Profilparameter	12	13
<i>d</i> -Bereich	1,204 < <i>d</i> < 5,581	1,176 < <i>d</i> < 5,581
R <sub>P</sub> , wR <sub>P</sub>	0,0287; 0,0428	0,0307; 0,0441
R( <i>F</i> <sup>2</sup> ), $\chi^2$	0,0985; 4,340	0,08252; 4,568
GoF	2,08	2,16

**Tabelle 5.3:** Kristallographische Daten von GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei 10 K und bei 25 K.

Atom	Wyckoff-position	10 K			25 K		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ge	2 <i>a</i> (0, 0, <i>z</i> )	0	0	0,0039(4)	0	0	0,0037(4)
V1	4 <i>c</i> ( <i>x</i> , 0, <i>z</i> )	0,2052(4)	0	0,3949(4)	0,2100(4)	0	0,3936(4)
V2	4 <i>d</i> (0, <i>y</i> , <i>z</i> )	0	0,8002(4)	0,6068(4)	0	0,8006(5)	0,5983(3)
S1	4 <i>d</i> (0, <i>y</i> , <i>z</i> )	0	0,7521(6)	0,3712(5)	0	0,7592(7)	0,3691(4)
S2	4 <i>d</i> (0, <i>y</i> , <i>z</i> )	0	0,7384(6)	0,8663(5)	0	0,7293(6)	0,8857(4)
S3	4 <i>c</i> ( <i>x</i> , 0, <i>z</i> )	0,2525(5)	0	0,6286(5)	0,2577(6)	0	0,6322(5)
S4	4 <i>c</i> ( <i>x</i> , 0, <i>z</i> )	0,2714(5)	0	0,1334(5)	0,2869(5)	0	0,1283(4)

**Tabelle 5.4:** GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> – Atomabstände bei unterschiedlichen Temperaturen.

Atomabstände (pm)	10 K	25 K	298 K
Ge–S2	222,0(4)	216,4(4)	225,6(2)
Ge–S4	223,8(4)	230,2(4)	--
V1–V1	280,9(5)	287,4(5)	284,7(3)
V1–V2	282,7(3)	279,4(3)	--
V2–V2	271,6(5)	271,2(6)	--
V1–V1 (intercluster)		396,0(5)	398,0(3)
V2–V2 (intercluster)		408,8(6)	--
V1–V2 (intercluster)		402,9(3)	--
V1–S1	220,6(4)	219,1(4)	229,4(2)
V1–S2	260,2(4)	252,5(4)	255,3(2)
V1–S3	227,7(5)	232,5(6)	229,4(2)
V1–S4	256,2(6)	261,3(6)	255,3(2)
V2–S1	229,6(5)	222,9(5)	229,4(2)
V2–S2	253,7(6)	281,5(5)	255,3(2)
V2–S3	220,8(4)	224,8(4)	229,4(2)
V2–S4	258,4(4)	252,7(4)	255,3(2)

## 6 GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> wurde wie GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> das erste Mal 1998 von *Johrendt* beschrieben [39]. Es handelt sich dabei um eine zu GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> isotype Verbindung mit GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Strukturtyp und V<sub>4</sub>-Clustern. Allerdings wurden die Eigenschaften von GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> nicht so umfassend untersucht wie die von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. In den letzten Jahren wurde beobachtet, dass einige sulfidische Verbindungen mit GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Strukturtyp sich anders verhalten, als die selenidischen. Daher wurde auch GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> noch einmal genauer untersucht. Vor allem die magnetischen Eigenschaften und das Vorhandensein einer strukturellen Verzerrung bei tiefen Temperaturen analog zu GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> waren dabei von Interesse.

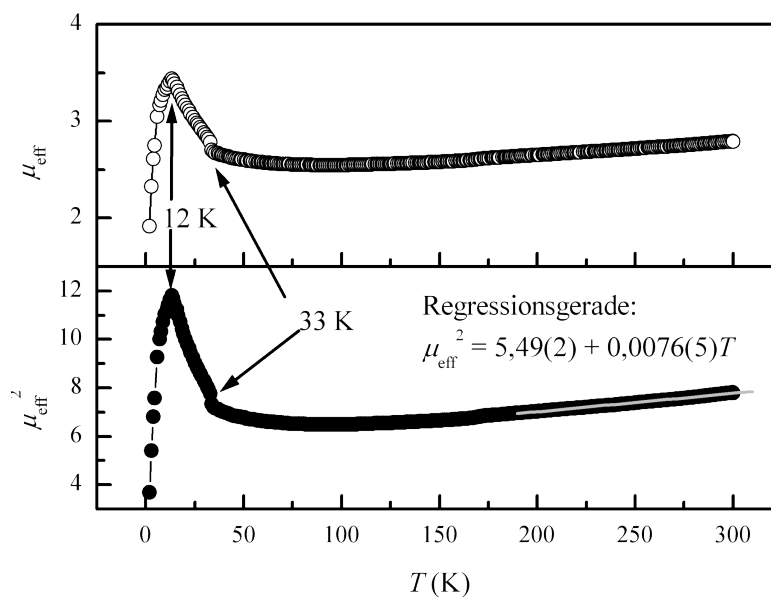
Die Synthese der hier untersuchten Proben erfolgte nach der Vorschrift von *Johrendt* und erforderte stets einen deutlichen Überschuss an GeSe, um zu der kubischen Phase zu gelangen. Nur mit stöchiometrischen Mengen an Germanium erhält man stets große Mengen an binären Vanadiumseleniden, v. a. VSe<sub>2</sub> als Nebenphasen. Mit Germaniumüberschuss erhält man als einzige Nebenphase GeSe, das nur schwach und annähernd temperaturunabhängig diamagnetisch ist.<sup>14</sup> Damit stört GeSe magnetische Messungen weit weniger als paramagnetische Vanadiumselenide und wurde als Nebenphase bei den Eigenschaftsuntersuchungen in Kauf genommen.

Man erhielt GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> in Form von schwarzen, gegen Luft und Feuchtigkeit beständigen Pulvern, die mit bis zu 15 % dunkelrotem GeSe verunreinigt waren. Die genauen Mengen wurden mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt, damit die magnetischen Momente auf die exakte Menge korrigiert werden konnten.

### 6.1 Magnetische Messungen

GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> verhält sich bei Raumtemperatur und wenig darunter analog zu GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. Zwischen 200 und 300 K kann durch lineare Regression des  $\mu_{\text{eff}}^2/T$ -Graphen (Abbildung 6.1) ein magnetisches Moment von 2,34  $\mu_{\text{B}}$  bestimmt werden. Da die untersuchte Probe allerdings ca. 15 % GeSe als Verunreinigung enthält, stammt dieses Moment nur zu ca. 85 % von GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. Das tatsächliche Moment pro Formeleinheit und damit pro Cluster beträgt also etwa 2,8  $\mu_{\text{B}}$ , was sehr gut mit dem theoretischen Spin-only-Wert von 2,83  $\mu_{\text{B}}$  für zwei ungepaarte

<sup>14</sup> Da keine guten Daten der Tieftemperatursuszeptibilität von GeSe in der Literatur bekannt sind, wurde selbst synthetisiertes GeSe als Referenzprobe gemessen. Beobachtet wurde im wesentlichen temperaturunabhängiger, schwacher Diamagnetismus (vgl. Anhang, Abbildung 12.24).



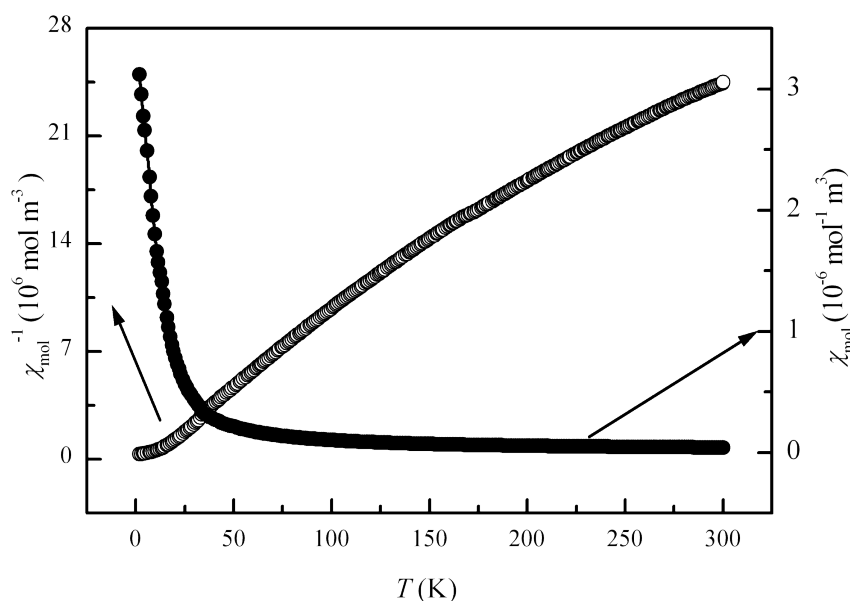
**Abbildung 6.1:** Magnetische Messung von  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  ( $B_0 = 1 \text{ T}$ ).

Elektronen pro  $\text{V}_4$ -Cluster übereinstimmt. Ein ähnliches Moment erhält man durch Regression der inversen Suszeptibilität (Abbildung 6.2). Aus dieser Regression erhält man weiterhin ein leicht positives Weiss'sches  $\Theta = 11 \text{ K}$ . In der Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}^2$  gegen  $T$  äußert sich das durch die leichte Linkskrümmung der Kurve, die man unterhalb von  $100 \text{ K}$  gut beobachten kann. In  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  liegt also im Gegensatz zu  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  im paramagnetischen Bereich keine antiferromagnetische, sondern vielmehr eine leicht ferromagnetische Wechselwirkung vor.

Bei  $33 \text{ K}$  erkennt man in der magnetischen Messung eine deutliche Unstetigkeit (vgl. Abbildung 6.1). Das magnetische Moment steigt darunter stark an, wie das auch von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  oder  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  bekannt ist. Die ferromagnetischen Wechselwirkungen scheinen unterhalb dieser Temperatur deutlich zuzunehmen. Analog zu diesen liegt auch hier eine Phasenumwandlung vor, die im folgenden Kapitel 6.2 genauer untersucht wird.

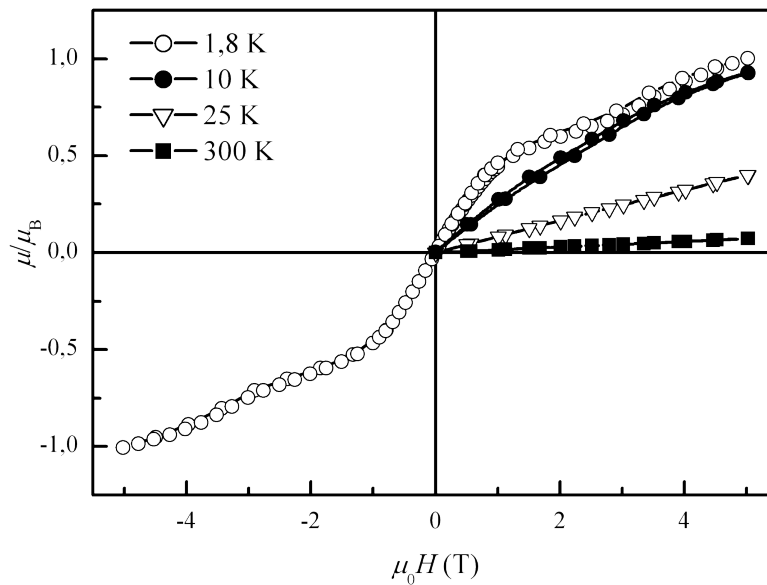
Weiterhin markiert ein deutlicher Knick in der magnetischen Messung den Curie-Punkt  $T_C = 12 \text{ K}$ , unterhalb dessen  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  ferromagnetisch ordnet. Die zugehörigen Magnetisierungsmessungen (Abbildung 6.3) zeigen deutlich die spontane Magnetisierung der Probe bei  $1,8 \text{ K}$  schon bei kleinen Feldstärken. Die theoretisch erwartete Sättigungsmagnetisierung von  $2 \mu_B$  für die zwei erwarteten und im paramagnetischen Bereich ermittelten ungepaarten Elektronen wird jedoch bei weitem nicht erreicht. Stattdessen steigt die Magnetisierung bei kleinen Feldern zuerst zwar rapide an, sättigt dann jedoch nicht ein, sondern knickt nur leicht ab.





**Abbildung 6.2:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (●) und inversen magnetischen Suszeptibilität (○) von  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  ( $B_0 = 1 \text{ T}$ ).

Die Probe ist zwar mit 15 % GeSe verunreinigt, doch dessen magnetisches Verhalten ist schwach diamagnetisch und kann damit keinen entsprechenden Anstieg verursachen. Dennoch ist die einzige Erklärung für diesen Anstieg ein größerer paramagnetischer Anteil in der Probe. Röntgenographisch sind allerdings nur GeSe und  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  nachweisbar (vgl. Kapitel 6.2).  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  könnte aber selber für das magnetische Verhalten verantwortlich sein und bei tiefen Temperaturen aufgeteilt in paramagnetische und ferromagnetisch ordnende Domänen vorliegen. Die ferromagnetischen Domänen wären dann für den rapiden Anstieg der Magnetisierung bei kleinen Magnetfeldern verantwortlich, wohingegen der fortgesetzte lineare Anstieg bei hohen Feldern den paramagnetischen Domänen geschuldet wäre. Dabei stellt sich die Frage, wie in der selben Verbindung ferromagnetische und paramagnetische Domänen existieren können. Eine Erklärung dafür wäre, dass nur Domänen, die strukturell verzerren, magnetisch ordnen, also die strukturelle Verzerrung eine notwendige Bedingung für die magnetische Ordnung darstellte. Hinweise darauf liefern Mischkristallreihen, die keine strukturellen Phasenumwandlungen bei tiefen Temperaturen zeigen und auch keine magnetische Ordnung (vgl. Kapitel 7, 8 und 10). Daraus ergibt sich allerdings die Frage, warum nur ein Teil der Probe strukturell verzerren sollte, was bei Verbindungen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp allerdings durchaus bekannt ist. So fanden *Powell et al.* bei  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  bei tiefen Temperaturen neben der strukturell verzernten Phase noch bis zu 40 % unverzerrte kubische Phase, liefern jedoch keine Erklärung für diese Beobachtung [65]. Bei  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  wäre

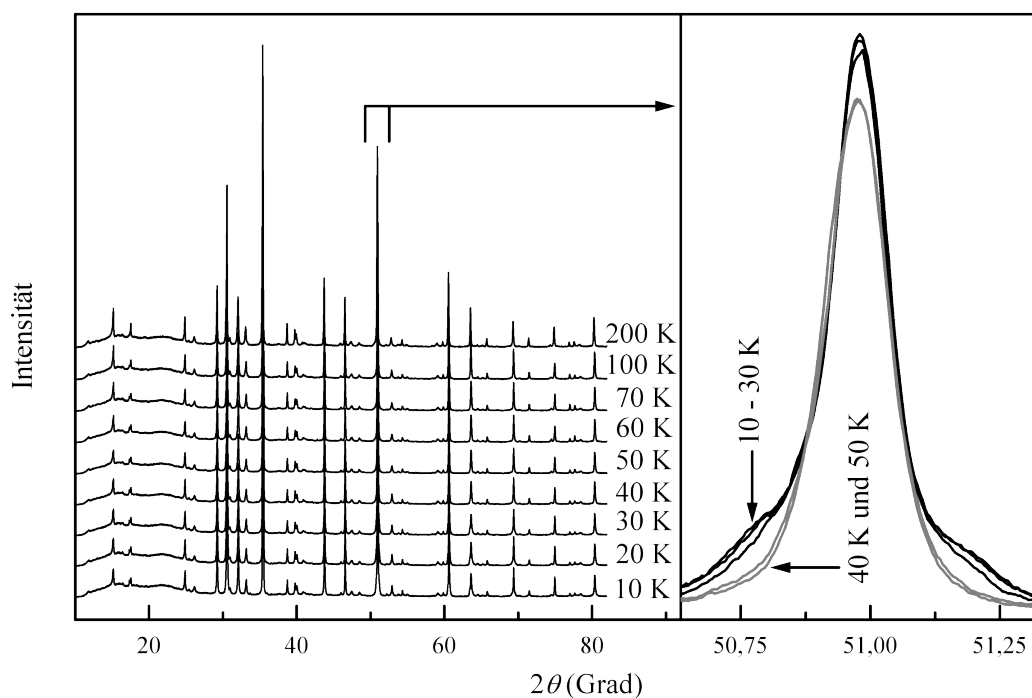


**Abbildung 6.3:** Magnetisierungsmessungen von GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei verschiedenen Temperaturen.

denkbar, dass ein Teil des bei der Synthese eingesetzten Ge-Überschusses in die Struktur eingebaut wird und tatsächlich Ge<sub>1+x</sub>V<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> vorliegt. Dabei könnte es durchaus sein, dass Domänen mit erhöhtem Ge-Gehalt dann keine strukturelle Phasenumwandlung und magnetische Ordnung mehr zeigen. Ähnliches Verhalten kennt man z. B. von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, das auch mit erhöhtem Ga-Gehalt existiert und sich in seinen Eigenschaften von der stöchiometrischen Verbindung signifikant unterscheidet [27][120][121].

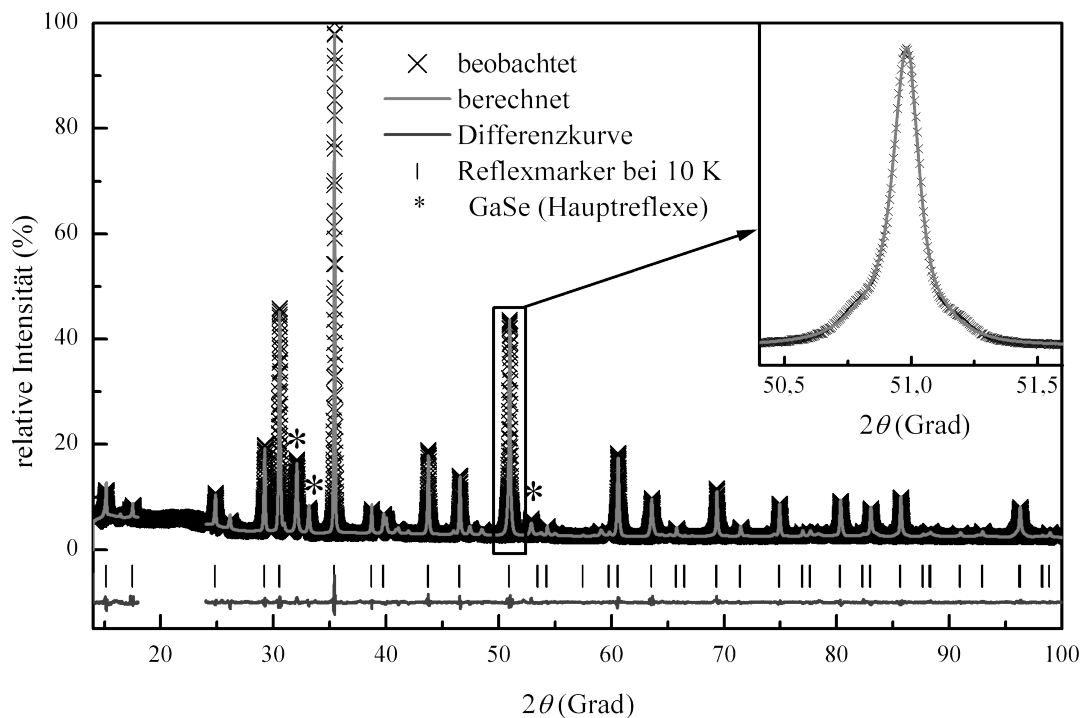
## 6.2 Tieftemperaturbeugung

Bei GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> kann analog zu GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei tiefen Temperaturen eine strukturelle Verzerrung beobachtet werden. Abbildung 6.4 zeigt auf der linken Seite Pulverdiffraktogramme von GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei verschiedenen Temperaturen. Es lassen sich allerdings nur sehr geringe Änderungen in den Diffraktogrammen feststellen. Der kubische (440)-Reflex zeigt eine der deutlichsten Änderungen (rechte Seite). Oberhalb von 40 K ist keine Aufspaltung sichtbar. Bei 30 K und darunter zeigen sich aber deutliche Schultern auf beiden Seiten. Diese kann man analog zu GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> mit einer Symmetriereduktion von kubisch  $F\bar{4}3m$  nach orthorhombisch *Imm2* erklären. Es wäre auch denkbar, dass eine kubische und eine rhomboedrisch verzerrte Phase vorliegen. Allerdings stimmt das nicht mit dem beobachteten Reflexaufspaltungsmuster überein.



**Abbildung 6.4:** Strukturelle Verzerrung von  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$ . Die Diffraktogramme zeigen ab dem Diffraktogramm bei 30 K und darunter bei einigen Reflexen Schultern. Der linke Teil zeigt die Diffraktogramme selbst. Sie verändern sich bis auf die Schultern kaum unterhalb 30 K. Die Schultern sind am Beispiel des kubischen (440)-Reflexes bei ca.  $51^\circ 2\theta$  im rechten Teil der Abbildung gezeigt.

Bei 10 K wurde die Struktur von  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt (Abbildung 6.5). Die Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3 beinhalten Details der Verfeinerung, berechnete Lageparameter und Abstände in  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  bei Raumtemperatur und 10 K. Als Startmodell diente die Tieftemperaturstruktur von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ . Auch hier benötigt man, ähnlich wie in  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ , für die Verfeinerung bei 10 K sehr große Anisotropieparameter. So spaltet z. B. der gezeigte kubische (440)-Reflex beim Übergang in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$  in drei Reflexe auf, von denen aber die beiden außen liegenden durch Kristallitstress stark verbreitert sind.



**Abbildung 6.5:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  bei 10 K. Schwarze Kreuze sind das gemessene Diffraktogramm, die graue Linie das berechnete, dunkelgrau die Differenz der beiden.

Dennoch lässt sich klar feststellen, dass  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  unterhalb 33 K strukturell in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$  verzerrt. Es ist gut möglich, dass auch noch unverzerrte kubische Phase daneben vorliegt, die aber in diesem orthorhombischen Modell aufgrund der vielen und zum Teil großen notwendigen Anisotropieparameter mit beschrieben wird.

Mit der Verzerrung verändern sich auch hier die Bindungslängen im  $\text{V}_4$ -Cluster. Analog zu  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  bewegen sich zwei V-Atome näher zueinander, während die anderen beiden ähnliche Abstände beibehalten. Die V–Se- und Ge–Se-Bindungslängen verändern sich bei der Verzerrung zwar allesamt, jedoch nirgends außerhalb bekannter Bindungslängen.

**Tabelle 6.1:** Tieftemperaturkristallstruktur von GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$Imm2$
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	908,04	908,04
Gitterparameter (pm)	$a = 1015,847(3)$	$a = 717,134(18)$ $b = 716,669(27)$ $c = 1013,298(23)$
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	1,04830(1)	0,52078(3)
Röntgenographische Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	5,75	5,79
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	63,6	64
$Z$	4	2
Datenpunkte	17201	17201
Reflexe	46	175
$d$ -Bereich	1,005-6,318	1,005-6,318
Ausgeklammerte Bereiche ( $^{\circ} 2\theta$ )	-	18-24
Randbedingungen	-	5
Atomare Variablen	7	15
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	24	36
Hintergrundvariablen	36	36
Andere Variablen	11	23
$R_p; wR_p$	0,028; 0,042	0,025; 0,035
$R_{bragg}; \chi^2$	0,026; 1,509	0,010; 1,328

**Tabelle 6.2:** Verfeinerte Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von GeV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei 300 K und 10 K.

		300 K		10 K	
Ge	$4a (0, 0, 0)$		$U = 250(8)$	Ge	$2b (0, 0, z)$ $z = -0,0099$ $U = 173(9)$
V	$16e (x, x, x)$ $x = 0,59865(7)$		$U = 127(5)$	V1	$4c (x, 0, z)$ $x = 0,19821(58)$ $z = 0,39675(100)$ $U = 54(5)$
				V2	$4d (0, y, z)$ $y = 0,77542(77)$ $z = 0,59901(104)$ $U = 54(5)$
Se1	$16e (x, x, x)$ $x = 0,36789(5)$		$U = 112(4)$	Se11	$4c (x, 0, z)$ $x = 0,26640(50)$ $z = 0,64081(68)$ $U = 63(3)$
				Se12	$4d (0, y, z)$ $y = 0,73751(59)$ $z = 0,36257(78)$ $U = 63(3)$
Se2	$16e (x, x, x)$ $x = 0,86486(4)$		$U = 113(4)$	Se21	$4c (x, 0, z)$ $x = 0,27326(54)$ $z = 0,13988(84)$ $U = 63(3)$
				Se22	$4d (0, y, z)$ $y = 0,73275(65)$ $z = 0,86536(76)$ $U = 63(3)$

**Tabelle 6.3:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ge–Se2	240,62(11)×4	Ge–Se21	247,87(62) × 2
		Ge–Se22	229,47(57) × 2
V–Se1	239,298(84)×3	V1–Se11	252,1(12) × 1
		V1–Se12	238,31(46) × 2
		V2–Se11	253,37(48) × 2
		V2–Se12	241,1(13) × 1
V–Se2	274,307(98)×3	V1–Se21	265,8(13) × 1
		V1–Se22	275,09(46) × 2
		V2–Se21	259,07(53) × 2
		V2–Se22	271,6(13) × 1
V–V	283,44(20)×3	V1–V1	284,28(84) × 1
		V1–V2	296,8(11) × 2
		V2–V2	321,90(90) × 1

### 6.3 Diskussion

Die meisten Eigenschaften von  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  gleichen denen von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ . Bei ca. 33 K zeigt es eine Phasenumwandlung ins orthorhombische Kristallsystem und bei 12 K magnetische Ordnung. Das magnetische Moment, das man aus der paramagnetischen Suszeptibilität ermitteln kann, stimmt gut mit zwei ungepaarten Elektronen pro  $\text{V}_4$ -Cluster überein. Damit lässt sich auch für  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  das magnetische Verhalten mit dem einfachen Clusterniveauschema erklären, womit bei acht erwarteten Clusterelektronen ( $z_c = 8$ ) genau zwei ungepaarte Elektronen vorliegen sollten. Zudem ist die Verzerrung genau wie bei  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  orthorhombisch, die von *Johrendt* bereits bei einem solchen Fall als energetisch stabilisierend gemäß eines Jahn-Teller-Effekts berechnet wurde [39].

Obwohl sich  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  in all diesen Punkten gleich verhält wie  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ , so verhält es sich in einem Punkt vollkommen anders: Bereits im paramagnetischen Bereich liegen hier eindeutig ferromagnetische Wechselwirkungen vor, was das positive  $\Theta$  belegt. In  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  hingegen beobachtet man im paramagnetischen Bereich ein negatives  $\Theta$ . Dem folgend zeigt sich unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur hier auch ferromagnetische Ordnung für einen Teil der Probe, wohingegen  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  eindeutig antiferromagnetisch ordnet.

Dennoch ist die Verzerrung dieselbe, was ein Beleg dafür ist, dass sie von der Elektronenzahl im Cluster gesteuert wird.  $\text{GaM}_4\text{Q}_8$  ( $M = \text{V, Mo}$ ;  $Q = \text{S, Se}$ ), die auch ferromagnetisch ordnen,

---

verzerren alle rhomboedrisch, was für  $z_c = 7$  und 11 eine energetische Stabilisierung bedeutet, nicht aber für  $z_c = 8$ . Ferromagnetische Ordnung in diesem System ist allerdings offensichtlich nicht nur von der rhomboedrischen Verzerrung abhängig, wie man vermuten könnte.

Die feldabhängige Messung der Magnetisierung legt zudem die Vermutung nahe, dass nur der Teil der Probe magnetisch ordnet, der auch die Phasenumwandlung durchlaufen hat. Die Phasenumwandlung wäre demnach eine notwendige Voraussetzung für die langreichweitige magnetische Ordnung. Tatsächlich wurden bei sämtlichen magnetisch ordnenden Verbindungen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur Phasenumwandlungen oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur festgestellt, die diese Hypothese stützen. Die kubische Symmetrie ist offensichtlich nicht geeignet für die Ausbildung einer Ordnung der Spins im Cluster. Die Spins müssen feste Richtungen aufweisen und nicht komplett über den gesamten Cluster delokalisieren, damit magnetische Ordnung mit den benachbarten Clustern entsteht.





## 7 $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$

### 7.1 Einleitung

Auf der Suche nach weiteren Substanzen mit tetraedrischen Metallclustern im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp stellt man sich unweigerlich die Frage nach der Existenz von  $\text{GaCr}_4\text{S}_8$ . Mit  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{Ga}_{0,87}\text{Ti}_4\text{S}_8$  existieren bereits Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Typ mit  $3d$ -Metallen und mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  selbst eine Verbindung mit derselben Anzahl an Valenzelektronen, wie sie auch bei der Cr-Verbindung zu erwarten wären. Bereits in meiner Diplomarbeit untersuchte ich die Existenz von  $\text{GaCr}_4\text{S}_8$ . Eine Synthese gelang jedoch nicht. Bei sämtlichen Darstellungsversuchen erhielt man Gemenge aus galliumreicherem  $\text{Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$  [122][123] und  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . In  $\text{Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$  oder anders geschrieben  $\text{GaCr}_3\text{S}_6$ , liegt Chrom in der Oxidationsstufe +3 vor und nicht weiter oxidiert in der Oxidationsstufe +3,25 wie in hypothetischem „ $\text{GaCr}_4\text{S}_8$ “, das nicht zu existieren scheint. Offensichtlich umgeht Chrom die weitere Oxidation dadurch, dass Gallium in zusätzliche Tetraederlücken in die Struktur eingebaut wird. Die Hochtemperaturphase  $\beta\text{-Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$  nimmt dabei die Spinellstruktur in der der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  an, wobei auf der tetraedrisch umgebenen Ga-Lage die Lücken statistisch verteilt sind. Bei niedrigeren Synthesetemperaturen ordnen die Ga-Atome in den Tetraederlücken, was zur Symmetrierniedrigung in die Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  für  $\alpha\text{-Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$  führt. Dabei wird die Wyckoff-Position  $4a$  analog dem  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Typ voll besetzt, zusätzlich aber auch die Wyckoff-Position  $4c$  zu einem Drittel. Gleichzeitig sind die Cr-Atome sehr weit von einander entfernt ( $> 335$  pm) und es bilden sich keine  $\text{Cr}_4$ -Cluster. Auch magnetisch unterscheidet sich diese Verbindung stark von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ . Der Magnetismus wird nicht von wenigen ungepaarten Elektronen in den Clustermolekülorbitalen eines  $\text{Cr}_4$ -Clusters dominiert, sondern von dem weit größeren magnetischen Moment nicht wechselwirkender  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen. Der daraus resultierende Magnetismus ist um ein Vielfaches größer als in den Verbindungen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur, eben weil keine Spinpaarung in Clusterorbitalen auftritt.

Für den zusätzlichen Einbau von Ga in  $\text{Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$  sind hauptsächlich elektronische Effekte verantwortlich, was auch die Existenz von reinen Spinellverbindungen, wie  $\text{LiGaCr}_4\text{S}_8$  [124] [125] oder  $\text{Mg}_{0,67}\square_{0,33}\text{GaCr}_4\text{S}_8$  beweist. In diesen ist jeweils die zweite Tetraederlücke (Wyckoff-Position  $4c$ ) voll mit Li oder zu  $\frac{2}{3}$  mit Magnesium besetzt, was wieder genau ausreicht, damit Chrom in der Oxidationsstufe +3 vorliegen kann.

Obwohl anscheinend  $\text{GaCr}_4\text{S}_8$  selbst nicht existiert, ist es interessant zu untersuchen, ob man in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  V sukzessive durch Cr ersetzen kann, da Cr ein Elektron mehr besitzt als V. Sollte es möglich sein, Cr in die  $\text{V}_4$ -Cluster einzubauen, müsste man direkt den Magnetismus der Verbindung beeinflussen können, da die Clustermolekülorbitale sukzessive mit Elektronen besetzt werden.

Daher wurde die Reihe der Verbindungen  $\text{GaV}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ( $y = 0 - 4$ ) synthetisiert und charakterisiert, um den Einfluss von erhöhter Valenzelektronenkonzentration zu untersuchen. Kürzlich untersuchten *Powell et al.* aus dem selben Grund die Reihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  ( $x = 0 - 4$ ) [65].

## 7.2 Synthese

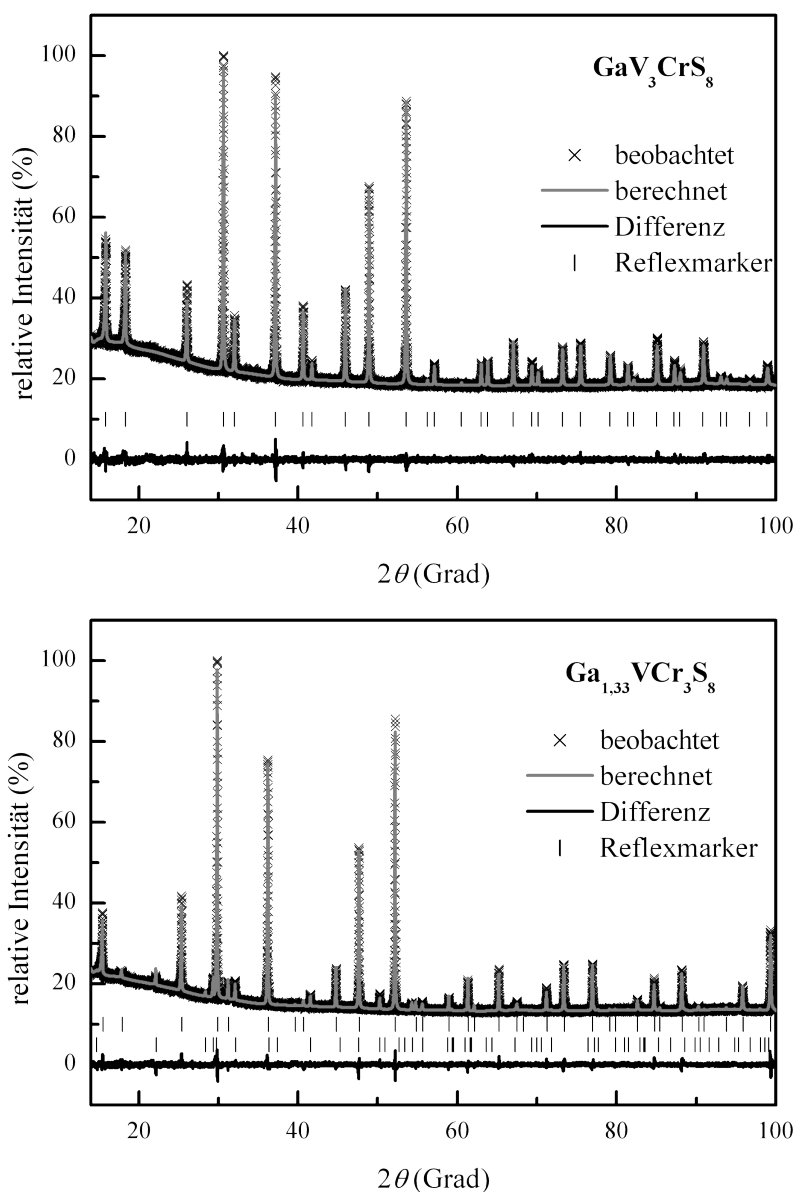
Die Synthese der Reihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  erfolgte aus den Elementen in unter Argon-Atmosphäre abgeschmolzenen Kieselglasampullen. In ersten Versuchen wurden Proben mit der Stöchiometrie  $\text{GaV}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ( $y = 1 - 4$ ) hergestellt. Dazu wurden die Elementgemenge im ersten Schritt sehr langsam ( $30\text{ }^\circ\text{C/h}$ ) auf  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und für 12 h getempert, fein gemörsert und erneut so oft bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  getempert, bis eine einzige, kubische Phase entstand. Dies benötigte im V-reichen Bereich ( $y < 2$ ) gewöhnlich nur einen weiteren Temperschritt.

Auf der Cr-reichen Seite der Mischreihe ( $y \geq 2$ ) wurden hingegen selbst nach mehrmaligem Tempern immer nur Proben mit einer kubischen Phase und zusätzlichen Verunreinigungen von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  und  $\text{Cr}_5\text{S}_8$  erhalten. Nach Zugabe von weiterem Gallium – entweder in Form von elementarem Gallium oder GaS (selbst aus Ga und S synthetisiert) erhielt man dann aber auch hier homogene, kubische Phasen. Diese waren noch zum Teil mit GaS,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  und  $\text{Ga}_{1,66}\text{CrS}_4$  verunreinigt, jedoch in so geringen Mengen, dass Eigenschaftsuntersuchungen problemlos möglich waren.

Bei sämtlichen Produkten handelt es sich um schwarze, metallisch glänzende Pulver, die gegen Luft und Feuchtigkeit stabil sind. Bei den Kristallen, aus denen das Pulver besteht handelt es sich meist um kleine, zum Teil gekappte Oktaeder.

## 7.3 Röntgenstrukturanalyse

Aus Proben mit der Zusammensetzung  $y = 1,5$ ; 2 und 2,5 wurden geeignete Einkristalle für Einkristallröntgenbeugung ausgewählt und vollständige Datensätze aufgenommen. Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 fassen die Daten aus den Einkristallstrukturlösungen zusammen und



**Abbildung 7.1:** Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{GaV}_3\text{CrS}_8$  (oben) und  $\text{Ga}_{1.33}\text{VCr}_3\text{S}_8$  (unten). Bei der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Ga}_{1.33}\text{VCr}_3\text{S}_8$  markieren die unteren Reflexmarker die mitverfeinerte Nebenphase  $\text{Ga}_{1.75}\text{Cr}_{0.89}\text{S}_4$  [126].

beinhalten verfeinerte Lageparameter und wichtige Bindungslängen. Sämtliche synthetisierten Proben konnten anhand von Pulverdiffraktogrammen kubisch flächenzentriert indiziert werden. Abbildung 7.1 zeigt die Rietveld-Verfeinerung zweier typischer Diffraktogramme aus der Reihe. Die V-reichen Proben konnten alle röntgenhomogen erhalten werden. Bei den Cr-reichen Proben ( $y > 2$ ) hingegen waren fast immer kleine Verunreinigungen enthalten. Wurde bei der Synthese etwas zu wenig Gallium eingesetzt, entstanden  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  und  $\text{Cr}_5\text{S}_8$ . Durch anschließende Galliumzugabe, entweder elementar oder in Form von  $\text{GaS}$ , konnte dieses aber

weiter zum kubischen Produkt umgesetzt werden. Gab man etwas zu viel Gallium zu, so bildete sich als Nebenphase stets trigonales  $\text{Ga}_{1,66}\text{CrS}_4$  (genauer:  $\text{Ga}_{1,75}\text{Cr}_{0,89}\text{S}_4$  [126]). Alle untersuchten Proben mit  $y \geq 2$  enthalten etwa 5 - 10 % davon als Nebenphase.

In Tabelle 7.1 sind die Gitterparameter der Verbindungen aufgelistet, in Abbildung 7.2 sind sie graphisch dargestellt. Im V-reichen Bereich der Reihe ändert sich der Gitterparameter kaum, vergrößert sich dann bei  $y = 2$  um ca. 20 pm und bleibt im Cr-reichen Bereich wieder weitgehend konstant. Wie aus den Einkristalluntersuchungen und Rietveld-Verfeinerungen<sup>15</sup> für sämtliche Cr-reichen Phasen klar hervorgeht, ist dieser Anstieg im Gitterparameter dem Einbau von zusätzlichem Gallium auf die Wyckoff-Position  $4c$  im Bereich  $y \geq 2$  geschuldet. Diese nun teilweise besetzte Position  $4c$  geht, wie die voll besetzte Position  $4a$  der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , aus der Wyckoff-Position  $8a$  der Spinellraumgruppe  $Fd\bar{3}m$  hervor (vgl. Tabelle 1.1). Mit dieser zusätzlichen Besetzung nähert sich die Struktur der Cr-reichen Phasen der Spinellstruktur an.

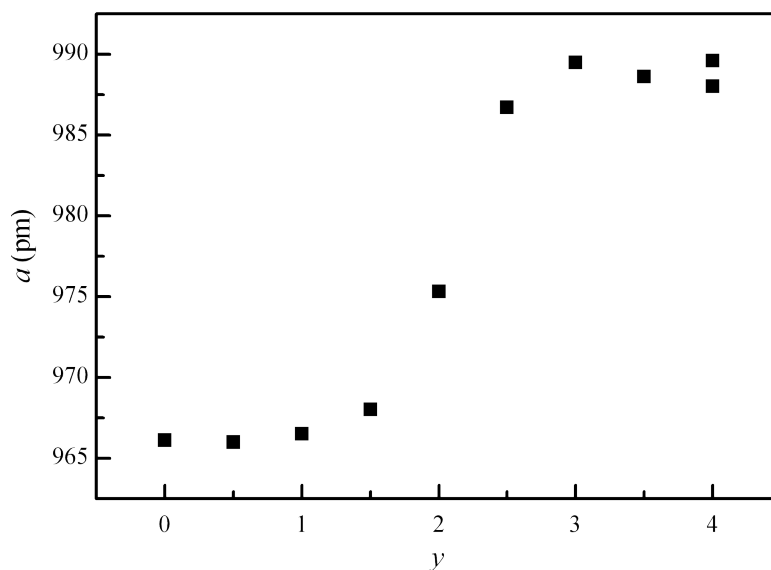
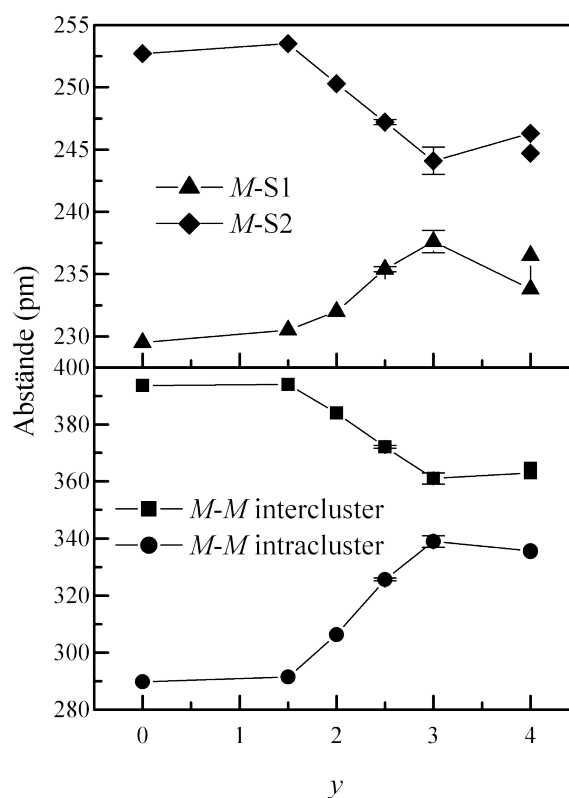


Abbildung 7.2: Gitterparameter von  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ( $0 \leq y \leq 4$ ).

Mit dem Gallium-Einbau in die Struktur geht auch eine starke Änderung der Lageparameter des Metallatoms  $M$  auf der Wyckoff-Position  $16e$  ( $x, x, x$ ) von  $x \approx 0,606$  auf  $x \approx 0,617$  einher. Diese Lage stammt von der Lage  $16d$  der Spinellraumgruppe  $Fd\bar{3}m$  ab, in der die ideale Position der Metallatome  $x = \frac{5}{8} = 0,625$  wäre. Auch hier zeigt sich also deutlich eine

<sup>15</sup> Diese Rietveld-Verfeinerungen bestätigen nur die Zusammensetzungen und den Einbau von zusätzlichem Gallium, was ja schon aus Einkristallbeugung bekannt ist. Sie wurden daher nicht extra in die Arbeit mit aufgenommen. Abbildung 7.1 unten zeigt exemplarisch die Verfeinerung von  $\text{Ga}_{1,33}\text{VCr}_3\text{S}_8$ .



**Abbildung 7.3:**  $M$ - $S$  und  $M$ - $M$ -Abstände in der Serie  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_x\text{S}_8$  aus Röntgeneinkristallbeugung. Wo keine Fehlerbalken zu sehen sind, liegen sie innerhalb der Symbole.

Annäherung der Struktur an die Spinellstruktur. Mit der Veränderung der Metallage geht auch eine Veränderung der Abstände innerhalb des  $M_4$ -Clusters einher (vgl. Abbildung 7.3). Um  $y = 2$  gibt es auch hier einen Sprung in den Abständen. Der kurze Abstand innerhalb des  $M_4$ -Clusters (ca. 290 pm in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ) verlängert sich auf über 325 pm für  $y \geq 2,5$ .  $M_4$ -Cluster liegen daher nur auf der V-reichen Seite der Mischkristallreihe vor. Auf der Cr-reichen Seite hingegen sind die Abstände zwischen den einzelnen  $M$ -Atomen viel zu groß, um noch eine sinnvolle Clusterwechselwirkung ausbilden zu können. Allerdings scheinen Cluster bis zu  $y = 2$  und damit einer Clusterelektronenzahl  $z_c = 9$  zu existieren.

## Kapitel 7.3

**Tabelle 7.1:** Gitterparameter von  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ .

$x$	$y$	$a$ (pm)
1	0	966,1(1)
1	0,5	966,0(1)
1	1	966,5(1)
1	1,5	968,0(3)
1,1	2	975,3(5)
1,33	2,5	986,7(10)
1,33	3	989,5(2)
1,33	3,5	988,6(2)
1,33	4 ( $\alpha$ )	989,6
1,33	4 ( $\beta$ )	988,0

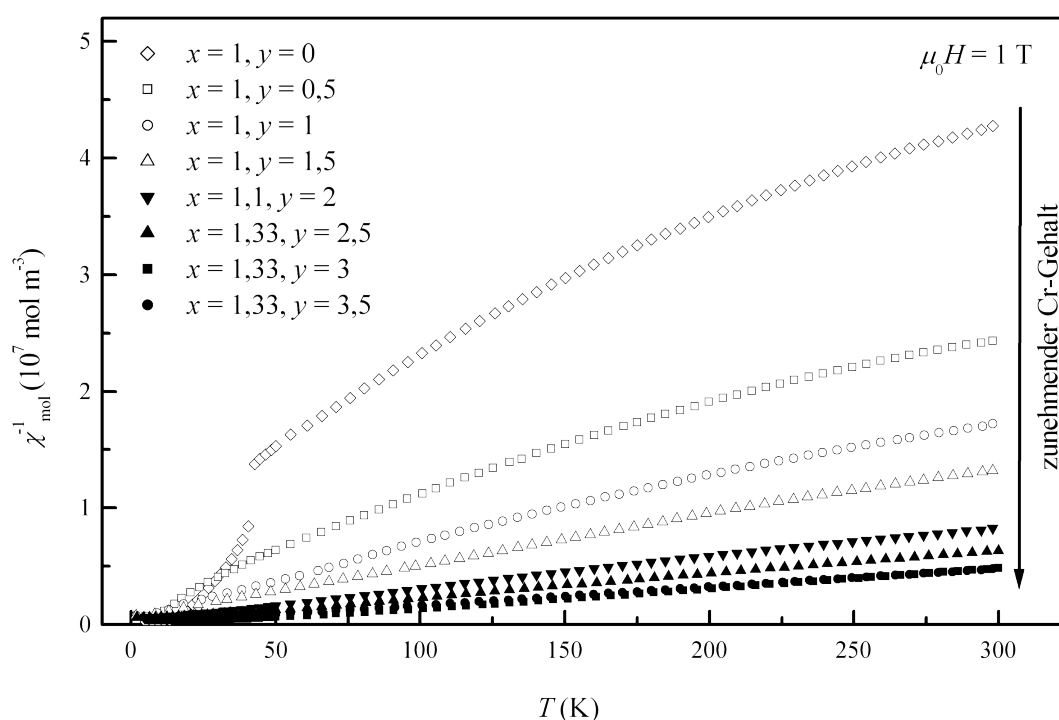
**Tabelle 7.2:** Kristallographische Daten und Details  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ .

	$\text{Ga}(\text{V}_{2,5}\text{Cr}_{1,5})\text{S}_8$	$\text{Ga}_{1,11}(\text{V}_2\text{Cr}_2)\text{S}_8$	$\text{Ga}_{1,33}\text{V}_{1,5}\text{Cr}_{2,5}\text{S}_8$
$M_r$ (g/mol)	531,55	539,83	553,18
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $F\bar{4}3m$	kubisch, $F\bar{4}3m$	kubisch, $F\bar{4}3m$
Temperatur (K)	293(2)	293(2)	293(2)
$a$ (pm)	969,5(2)	976,3(2)	986,7(2)
$V$ (nm <sup>3</sup> )	0,9113(2)	0,9307(2)	0,9605(2)
$Z$	4	4	4
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	3,874	3,852	3,825
Strahlungsart	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	8.88	9.09	9.39
Diffraktometer	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS
Datensammlungsmethode	Oszillation	Oszillation	Oszillation
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
$T_{\min}$	0,550	0,547	0,635
$T_{\max}$	0,626	0,610	0,677
Anzahl gemessener, unabhängiger und beobachteter Reflexe	2118; 214; 210	1631; 173; 171	1882; 182; 160
$R_{\text{int}}$	0,049	0,034	0,054
$\theta_{\max}$ (°)	32,9	29,9	30,3
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0,038; 0,101; 1,11	0,018; 0,043; 1,09	0,032; 0,072; 1,09
Anzahl Reflexe	214	173	182
Anzahl Parameter	13	14	13
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	<0,0001	<0,0001	<0,0001
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e $\cdot\text{\AA}^{-3}$ )	1,41; 1,34	0,39; 0,32	0,62; 0,75
Extinktionskoeffizient	0,0037(9)	-	-
Flackparameter	-	-	0,09(6)
BASF	0,56(7)	0,68(3)	-

**Tabelle 7.3:** Atomparameter und wichtige interatomare Abstände der Einkristalle.

	$\text{Ga}(\text{V}_{2,5}\text{Cr}_{1,5})\text{S}_8$	$\text{Ga}_{1,11}(\text{V}_2\text{Cr}_2)\text{S}_8$	$\text{Ga}_{1,33}\text{V}_{1,5}\text{Cr}_{2,5}\text{S}_8$
$4a$ (0, 0, 0)	4 Ga	4 Ga1	4 Ga1
$4c$ ( $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{4}$ )	-	0,44(3) Ga2	1,23(4) Ga2
$16e$ (x, x, x)	6 Cr/ 10 V; $x = 0,6063(1)$	8 Cr/ 8 V; $x = 0,6110(1)$	10 Cr/ 6 V; $x = 0,6166(2)$
$16e$ (x, x, x)	16 S1; $x = 0,3707(2)$	16 S1; $x = 0,3743(1)$	16 S1; $x = 0,3781(2)$
$16e$ (x, x, x)	16 S2; $x = 0,8644(2)$	16 S2; $x = 0,8650(1)$	16 S2; $x = 0,8659(2)$
<b>wichtige interatomare Abstände (pm)</b>			
Ga1–S2	227,8(2)	228,3(2)	229,1(3)
Ga2–S1	-	210,1(2)	218,9(3)
$M$ –S1	230,5(2)	232,0(1)	235,4(2)
$M$ –S2	253,4(2)	250,3(1)	247,3(2)
$M$ – $M$ (intercluster)	291,4(3)	306,4(2)	325,3(5)
$M$ – $M$ (intracluster)	394,1(3)	384,0(2)	372,4(5)

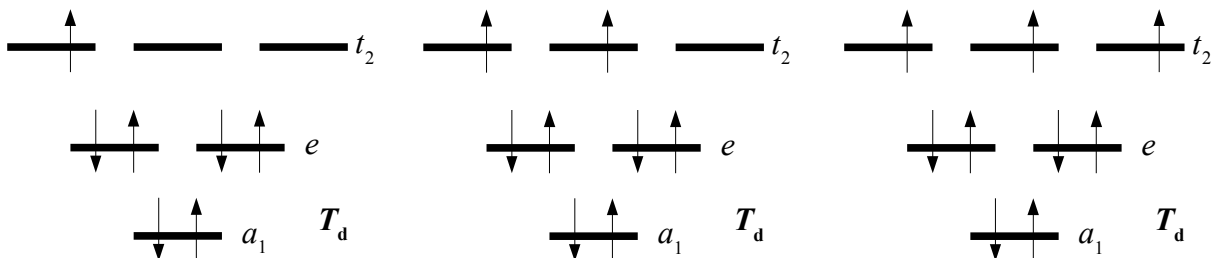
## 7.4 Magnetismus



**Abbildung 7.4:** Inverse magnetische Suszeptibilitäten von  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ( $y = 0-3,5$ ) bei  $B_0 = 1$  T. Proben mit  $x = 1$  sind mit offenen, Proben mit  $x > 1$  mit gefüllten Symbolen dargestellt.

Abbildung 7.4 zeigt den Verlauf der inversen magnetischen Suszeptibilitäten der Proben mit der Temperatur. Die Steigung der Kurven, die nach Gleichung 2.7 und 2.8 umgekehrt proportional zum quadratischen magnetischen Moment ist, nimmt mit zunehmendem Cr-Gehalt ab. Das bedeutet, dass das Moment mit steigendem Cr-Gehalt der Proben zunimmt. Im

Gegensatz zu allen Proben, in denen auf der Metalllage  $M$  Cr und V gemischt sind, zeigt reines  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  bei  $\sim 38$  K eine Unstetigkeit, die aus der Phasenumwandlung in die rhomboedrische Raumgruppe  $R3m$  herrührt. Keine der Proben mit Mischbesetzung auf der Metalllage  $M$  zeigt eine ähnliche Unstetigkeit bei tiefen Temperaturen. Eine analoge Phasenumwandlung tritt offensichtlich nicht auf.

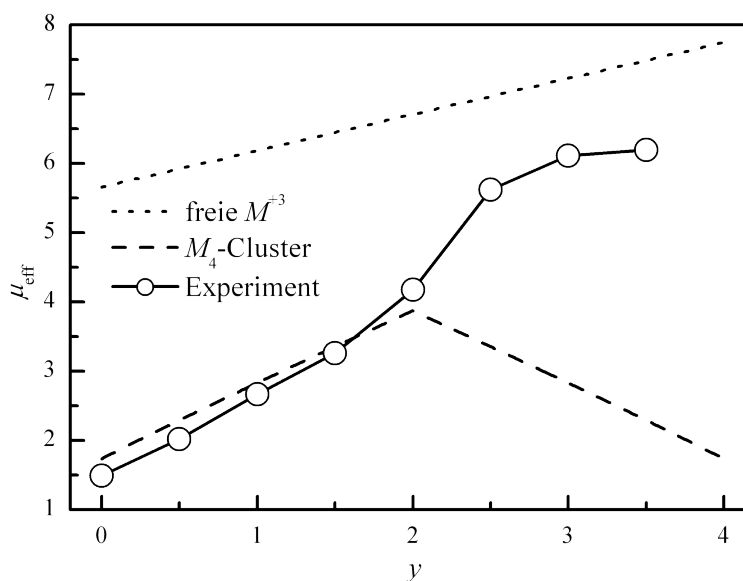


**Abbildung 7.5:** Theoretische Besetzung der  $M_4$ -Clustermolekülorbitale für  $y = 0, 1$  und  $2$  und damit Clusterelektronenzahlen  $z_c = 7, 8$  und  $9$ .

Theoretisch sollte der Ersatz eines V-Atoms im  $M_4$ -Cluster durch ein Cr-Atom ein ungepaartes Elektron zu den  $t_2$ -Orbitalen des Clusters hinzufügen (vgl. Abbildung 7.5). Man sollte also nach einem ungepaartem Elektron bei  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  ( $y = 0$ ) steigende magnetische Momente bis  $y = 2$  erwarten, wenn das  $t_2$ -Orbital mit drei ungepaarten Elektronen besetzt ist. Danach müssten weitere Elektronen Spinpaarung eingehen und das magnetische Moment insgesamt sinken.

Tatsächlich können die gemessenen magnetischen Momente bis zu  $y = 2$  auch sehr gut mit dem Clustermodell erklärt werden. In Tabelle 7.4 sind die magnetischen Daten aus einer Auswertung der Suszeptibilitäten sämtlicher Proben mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz zusammengefasst und werden mit den theoretischen Werten für reine Cluster und nicht wechselwirkende  $M^{+3,25}$ -Ionen verglichen. Bis zu einer Zusammensetzung  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{S}_8$  ( $y = 2$ ) stimmen die Werte sehr gut mit dem Clustermodell überein.





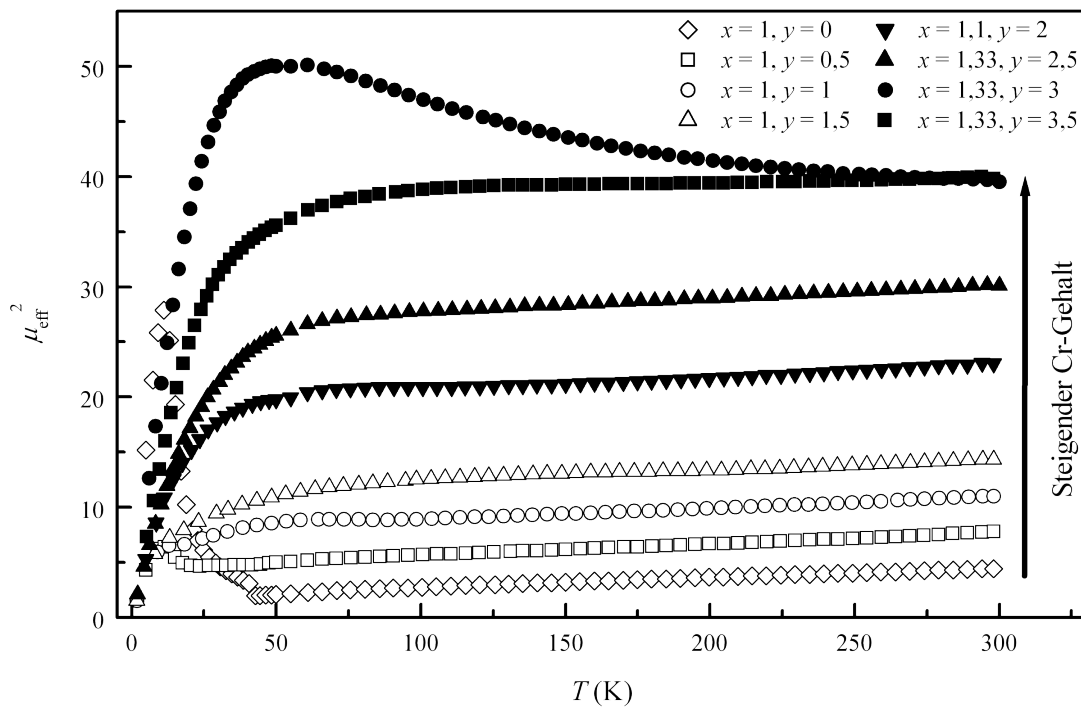
**Abbildung 7.6:** Effektive magnetische Momente der Reihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  verglichen mit den theoretischen Werten für freien  $M^{3+}$ -Ionen und  $M_4$ -Cluster.

Ab diesem Wert allerdings sollte, wenn das Clustermodell weiter zuträfe, Spinpaarung eintreten und das magnetische Moment wieder sinken. Die beobachteten Momente nehmen aber weiter zu. Es scheint, dass die chromreichen Verbindungen keine Spinpaarung in den  $t_2$ -Clusterorbitalen erlauben. Stattdessen lösen sich die  $M_4$ -Cluster auf und es wird zusätzliches Gallium in die Struktur eingebaut (vgl. Kapitel 7.3), das dazu dient,  $\text{Cr}^{3,25+}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  zu reduzieren. Dies erklärt zwei Befunde gleichzeitig: Zum einen, warum die neu mit Ga besetzte Lage 4c nur genau zu einem Drittel besetzt wird und zum anderen, warum das magnetische Moment derart zunimmt. Die Besetzung der Lage 4c mit  $\text{Ga}^{3+}$  zu einem Drittel ergibt pro Formeleinheit (und damit vier  $M$ -Ionen) genau ein Elektron. Das reicht genau aus, um vier  $M^{3,25+}$  zu  $M^{3+}$  zu reduzieren. Das magnetische Moment steigt so stark an, weil die Wechselwirkung der  $M$ -Atome im Cluster aufgehoben wird. Die vorher noch gepaarten Elektronen in den  $a_1$  und  $e$ -Orbitalen werden dadurch wieder freigesetzt und populieren dann nicht wechselwirkende  $3d$ -Orbitale an jedem einzelnen  $M$ -Atom, womit sie nach der ersten Hund'schen Regel auch ihren Spin maximieren müssen. Aus drei ungepaarten Elektronen bei  $y=2$  werden also in den etwas chromreicheren Verbindungen ( $y > 2$ ) mehr als neun. Im weiteren Verlauf der Reihe nähert sich das Moment dann mit der Abnahme von  $\text{V}^{3+}$  den Werten für nicht wechselwirkende  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen an. Man kann dies anhand Abbildung 7.6

nachvollziehen, in der die gemessenen magnetischen Momente und die für freie  $M^{3+}$  bzw.  $M_4$ -Cluster erwarteten aufgetragen sind.

**Tabelle 7.4:** Magnetische Daten von  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ ; die experimentell ermittelten Daten werden mit den theoretischen für  $M_4$ -Cluster und nicht wechselwirkende  $M^{3+}$ -Ionen verglichen.

$x$	$y$	$\mu_{\text{eff}}$ pro Formeleinheit. ( $\pm 0,05$ )			ungepaarte $e^-/M_4$		magnetische Ordnung		
		exp.	theo. $M_4$	theo. $M^{3+}$	exp.	theo.	$T_c$ (K)	$\theta$ (K)	$\chi_0$
1	0	1,74	1,73	5,7	1,0	1,0	10(1)	-31(4)	0,2
1	0,5	2,02	2,29	6,0	1,3	1,5	10(1)	11(2)	2,0
1	1	2,67	2,83	6,2	1,9	2,0	10(1)	8(1)	2,0
1	1,5	3,26	3,35	6,6	2,4	2,5	10(1)	9(2)	2,0
1,1	2	4,18	3,87	6,8	3,3	3,0	5(1)	9(1)	3,0
1,33	2,5	5,62	3,35	7,0	-	2,5	-	17(1)	0,0
1,33	3	6,11	2,83	7,3	-	2,0	15(1)	1(2)	4,0
1,33	3,5	6,19	2,29	7,5	-	1,5	14(1)	1(1)	1,0
1,33	4	7,06	1,73	7,7	-	1,0	30	20	-

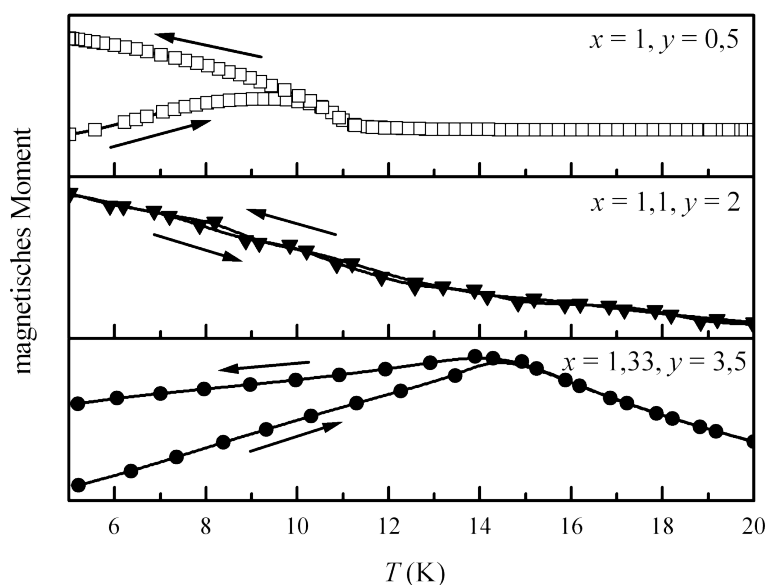


**Abbildung 7.7:** Verlauf des quadratischen effektiven magnetischen Moments vs.  $T$  für  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ( $B_0 = 1$  T). Die offenen Symbole stehen für Verbindungen mit  $x = 1$ , gefüllte Symbole für Verbindungen mit  $x > 1$ .

Messungen von Magnetisierungsisothermen bestätigten ferromagnetisches Verhalten für  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ . Das atomare Sättigungsmoment  $\mu^a_s$  erreicht hier  $\sim 0,82 \mu_B$ , was etwas hinter dem theoretisch erwarteten Spin-only-Moment von  $1 \mu_B$  für ein ungepaartes Elektron zurück bleibt. Nach ESR-Messungen der Arbeitsgruppe Krug von Nidda der Universität Augsburg zeigt das

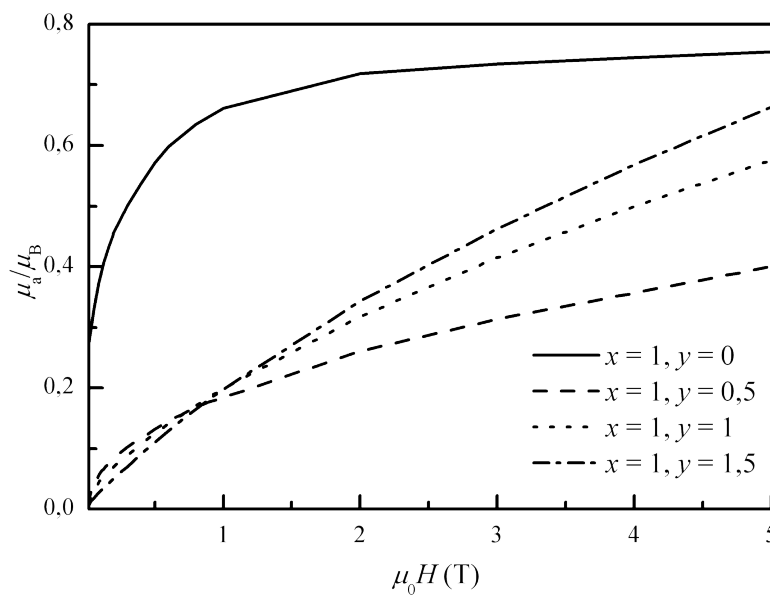
isotype  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  allerdings eine Abweichung vom Spin-only-Verhalten, das für die Auswertung dieser magnetischen Messung zugrunde gelegt wurde. Das gyromagnetische Verhältnis  $g_J$ , das in diesen Messungen für  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  ermittelt wurde beträgt nicht 2, sondern nur  $\sim 1,7$ . Das erwartete atomare Sättigungsmoment berechnet sich daraus zu  $\mu_s^a = g_J J \approx g_J S = 0,85$ , was gut mit dem beobachteten übereinstimmt.

Interessanterweise zeigt diese Probe ein Weiss'sches  $\Theta = -31$  K, was einer antiferromagnetischen Wechselwirkung entspricht. Dies ist allerdings nur im Bereich oberhalb der Phasenumwandlung bei  $T_S = 31$  K der Fall. Darunter wird  $\Theta$  dann positiv. In der Auftragung des quadratischen magnetischen Moments gegen  $T$  (Abbildung 7.7) stellt sich allerdings heraus, dass analog zu  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  die Beschreibung mit  $\Theta$  und einem van Vleck-Term  $\chi_0$  nicht sinnvoll ist. Tatsächlich zeigen alle Zusammensetzungen eher einen rechtsgekrümmten Verlauf, was ohne Van-Vleck-Term  $\chi_0$  für antiferromagnetische Korrelationen spräche. Man erkennt aber außerdem, dass die Kurven auch bei hohen Temperaturen nicht vollständig horizontal verlaufen, weswegen auf das Vorhandensein eines Van-Vleck-Anteils geschlossen werden muss.



**Abbildung 7.8:** Zero-field-cooled und field-cooled (ZFC-FC)-Messungen von repräsentativen Proben der Reihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ( $B_0 = 0,3$  mT). Die Pfeile markieren die jeweilige Messrichtung.

Proben mit  $y < 2$  zeigen alle unterhalb von  $\sim 10$  K in ZFC-FC-Messungen für Ferromagneten typisches, irreversibles Verhalten (vgl. Abbildung 7.8). Die zugehörigen Magnetisierungs-



**Abbildung 7.9:** Magnetisierungsmessungen in der Reihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  für  $y < 2$ .

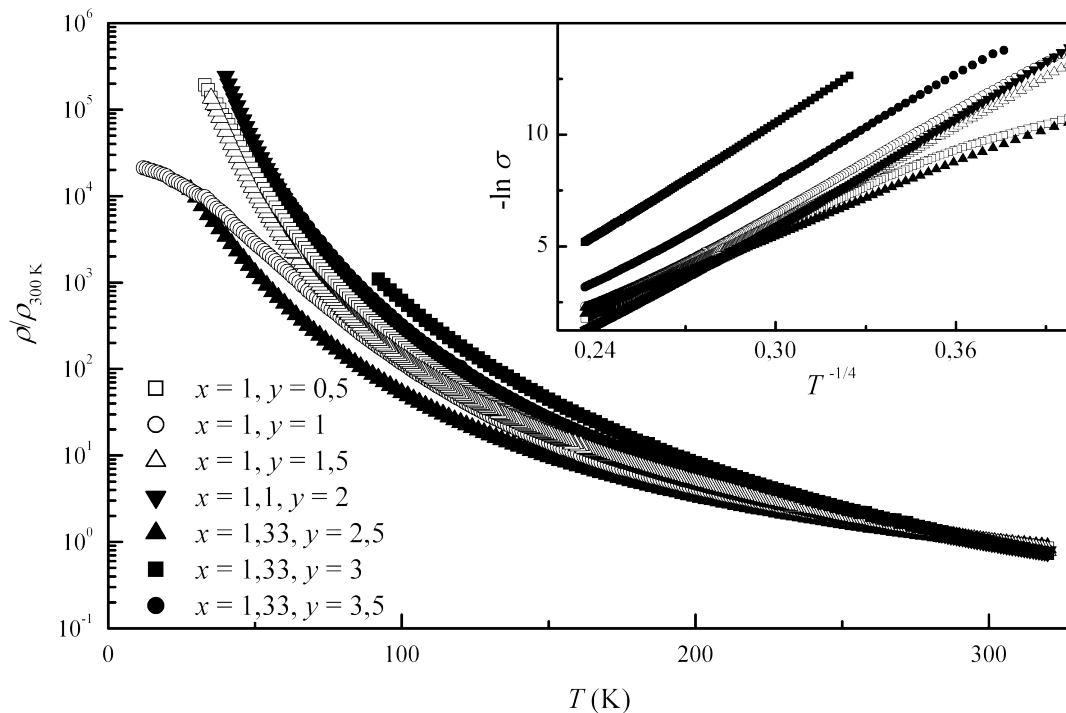
messungen bei Temperaturen unterhalb dieser vermeintlichen Ordnungstemperatur erreichen zwar sehr hohe atomare Sättigungsmomente, bleiben aber deutlich hinter den erwarteten zurück (vgl. Abbildung 7.9). Zudem sättigen sie selbst bei einem externen Feld von  $B_0 = 5$  T nicht ein. AC-Suszeptibilitätsmessungen von Herrn Krug von Nidda an isotypen selenhaltigen Verbindungen mit ähnlichem Verhalten belegen dort Spinglasverhalten (vgl. Kapitel 8.6). Das legt die Vermutung nahe, dass auch in diesen Verbindungen Spinglasverhalten vorliegt. Ebenfalls möglich wäre eine Domänenstruktur der Probe, in der einzelne, noch fast ausschließlich Vanadium enthaltende Domänen ferromagnetisch ordnen. Andere Domänen hingegen, die neben V auch Cr enthalten, zeigen wegen der eingeführten Unordnung keinerlei magnetische Ordnung. Das magnetische Moment müsste also in dem Maße abnehmen, wie der Cr-Gehalt und damit die ungeordneten Bereiche zunehmen. Was jedoch gegen diese zweite Theorie spricht, ist die Tatsache, dass die Magnetisierung von  $y$  annähernd unabhängig ist, aber bei immer weniger vorliegenden Domänen mit reinem  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  immer geringer ausfallen sollte.

Die Probe mit  $y = 2,5$  scheint im Gegensatz zu sämtlichen Proben mit  $y < 2,5$  keinerlei magnetische Ordnung zu besitzen. ZFC-FC-Messungen ergaben keinen Hinweis auf Bereiche mit spontaner Magnetisierung. Stattdessen gibt es einfach keinerlei magnetische Ordnung oder irgendwelche irreversiblen Effekte bis 1,8 K.

Die spinellartigen Proben mit  $y \geq 3$  zeigen wiederum irreversibles Verhalten in ihren ZFC-FC-Messungen, allerdings bereits mit deutlich höheren Curie-Temperaturen  $T_C = 14 - 16$  K. Allerdings sättigen auch die hierbei beobachteten Magnetisierungsisothermen nicht bis 5 T. Auch hier besteht die Möglichkeit von Spinglas-Verhalten oder Ferromagnetismus. *Nakatani* [122] und später *Ben Yaich et al.* [123] berichten für  $\beta\text{-Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$  ferromagnetisches Verhalten mit einer weit höheren Curie-Temperatur von 30 K. Die in diesen Arbeiten verwendete Methode zur Bestimmung der Curie-Temperatur unterscheidet sich jedoch deutlich von der hier verwendeten. Anstatt des Einsetzens der irreversiblen Effekte in ZFC-FC-Messungen, wie in dieser Arbeit, wurde die Curie-Temperatur dort als der Wendepunkt der magnetischen Suszeptibilität bestimmt. Die Verwendung derselben Methode an den hier synthetisierten Proben führt zu Curie-Temperaturen von 25 - 27 K, was im selben Rahmen wie bei  $\beta\text{-Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$  liegt. Ab dieser Temperatur weicht das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität deutlich von idealem Curie-Weiss-Verhalten ab. Hier beginnt also die magnetische Ordnung, die sich als Phasenübergang zweiter Ordnung aber über einen Temperaturbereich erstreckt. Wir bevorzugen gegenüber der Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten jedoch den Beginn der irreversiblen Effekte aus ZFC-FC-Messungen als Curie-Punkt, da er mathematisch eindeutig bestimmbar ist. Dennoch belegen diese Werte, dass die Proben mit hohem Cr-Gehalt ähnliche magnetische Ordnung zeigen wie  $\beta\text{-Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{Se}_8$ .

## 7.5 Elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 7.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten von  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ . Für sämtliche Zusammensetzungen der Reihe beobachtet man halbleitendes Verhalten. Die spezifischen Widerstände bei Raumtemperatur liegen für alle Proben in der Größenordnung  $10^{-5} \Omega\text{m}$  und erhöhen sich um fünf Größenordnungen auf  $1 \Omega\text{m}$  bei Temperaturen von 40 - 60 K. Aus Arrhenius-Auftragungen wurden die vorhandenen Bandlücken in einem Temperaturbereich von 150 - 320 K zu  $E_G \approx 0,2$  eV abgeschätzt. Bei niedrigeren Temperaturen beobachtet man allerdings das vermeintliche Verkleinern dieser Bandlücke, ein Verhalten, das typisch für Mott-Isolatoren ist (vgl. Kapitel 2.2.5). Dies weist darauf hin, dass es sich auch bei diesen Proben analog zu reinem  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  um Mott-Isolatoren mit VRH-Leitungsmechanismus handelt. Auftragungen nach dem Mott'schen  $T^{-1/4}$ -Gesetz verlaufen für alle Proben über 100 K linear (vgl. Inset in Abbildung 7.10). Abweichungen unter 100 K sind vermutlich dem verwendeten Messaufbau geschuldet. Arrhenius-



**Abbildung 7.10:** Temperaturabhängigkeit der elektrischen Widerstände von  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ -Proben. Das Inset zeigt die Mott-Auftragung.

Auftragungen (nicht gezeigt) zeigen allerdings in jedem Temperaturbereich eine deutliche Krümmung.

## 7.6 Zusammenfassung

Wie die obigen Ergebnisse deutlich belegen, existieren  $M_4$ -Cluster in der Reihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Se}_8$  nur im Bereich  $y \leq 2$ . Im Bereich mit  $y > 2$  liegen hingegen einzelne  $M^{3+}$ -Ionen vor, die keine Clusterwechselwirkung eingehen und deren Elektronen daher auch nicht in Clusterorbitalen gepaart vorliegen. Stattdessen wird auf der Wyckoff-Position  $4c$  zusätzliches Gallium in die Struktur eingebaut, um Cr die Oxidationsstufe +3 zu ermöglichen.

Im V-reichen Bereich der Reihe tritt keine Phasenumwandlung analog der von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  bei tiefen Temperaturen mehr auf. Wie Ergebnisse der Mischkristallreihen  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  (Kapitel 9) und  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$  (Kapitel 10) vermuten lassen, liegt das wahrscheinlich an der in den  $M_4$ -Cluster eingeführten Unordnung. Bei der Phasenumwandlung verzerrt der  $M_4$ -Cluster üblicherweise, um das  $t_2$ -Energieniveau aufzuspalten und sich dadurch energetisch zu stabilisieren. Bei Mischkristallen mit Substitution im  $M_4$ -Cluster sorgt aber in jedem einzelnen Cluster schon der teilweise Ersatz einer Atomsorte durch eine andere dafür, dass die lokale

---

tetraedrische Symmetrie verlorengelassen und die Orbitale aufspalten. Da die statistische Verteilung von Cr und V aber zugleich bedeutet, dass die substituierten Atome nicht in jedem Cluster dieselben sind, erfolgt die lokale Symmetrierniedrigung in jedem Fall in eine andere Raumrichtung. Damit kann aber auch der gesamte Kristall nicht mehr verzerren, da sich die einzelnen Symmetrierniedrigungen statistisch kompensieren müssen. Dieses Bild der V-reichen Seite dieser Mischkristallreihe spricht gleichzeitig auch für das vermutete Spinglasverhalten. Die einzelnen Cluster stellen kleine magnetische Einheiten dar, deren Orientierung gedreht werden muss, doch eine langreichweitige Wechselwirkung kann sich nicht ausbilden, da es lokal für das magnetische Moment und dessen Orientierung sicher eine Rolle spielt, welches der vier Atome des Clusters durch Cr substituiert wurde.

Die magnetische Ordnung auf der Cr-reichen Seite ist ähnlich unvollständig wie die auf der V-reichen Seite, was vermutlich ähnliche Ursachen hat. Zudem weist sie deutlich mehr Ähnlichkeit mit der magnetischen Ordnung von  $\beta\text{-Ga}_{1,33}\text{Cr}_4\text{S}_8$ , als mit  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  auf und folgt vermutlich den selben Prinzipien.





## 8 GaV<sub>4-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>

Nachdem die Reihe Ga<sub>x</sub>V<sub>4-y</sub>Cr<sub>y</sub>S<sub>8</sub> (Kapitel 7) überraschenderweise im Cr-reichen Bereich keine M<sub>4</sub>-Cluster bildet, sondern das Chrom stattdessen den Einbau von zusätzlichem Ga in die Struktur favorisiert, wurde eine analoge Reihe mit Selen synthetisiert. Die Fragestellung dabei war, ob das größere Selen, das zu einem größeren Abstand der M<sub>4</sub>-Cluster führt, vielleicht die Struktur stabilisieren könnte oder ob sich die Verbindungen analog zu den sulfidischen Verbindungen verhalten.

### 8.1 Synthese

Zur Synthese der Mischkristallreihe GaV<sub>4-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> ( $x = 0-3,5$ ) wurden die Elemente in stöchiometrischen Mengen in einer Hochtemperaturreaktion (vgl. Kapitel 2.3) umgesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug im ersten Tempersschritt 750 °C bei einer Heizrate von 30 °C/h, die Reaktionsdauer 12 h. Weitere Tempersschritte wurden für  $x \leq 2$  bei 800 °C für je 15 h, für  $x > 2$  bei 750 °C für je 15 h durchgeführt.

Alle Proben waren röntgenhomogen. Für den Bereich mit  $x \leq 2$  wurde jeweils nach dem ersten Tempersschritt ein kubisches Produkt neben Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und elementarem Selen erhalten, das nach bis zu fünfmaligem Tempern komplett zum kubischen Endprodukt umgesetzt war.

Proben mit  $x > 2$  wurden auf demselben Weg hergestellt. Allerdings wurde hier stets neben der Bildung der gewünschten kubischen Phase auch die Bildung von Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GaCrSe<sub>3</sub> und elementarem Selen beobachtet. Das elementare Selen kristallisierte dabei in der Ampullenspitze aus, wodurch es bei der Aufarbeitung abgetrennt wurde und für die nächsten Reaktionsschritte nicht mehr zur Verfügung stand. Nachdem bei sämtlichen Proben nach vier bis fünf Tempersschritten keine Änderung dieser Zusammensetzung mehr beobachtet wurde, wurde durch Zugabe von zusätzlichem Selen (ca. 5 % der ursprünglichen Einwaage) gemäß der Reaktionsgleichung



Zwang auf das System ausgeübt (nach *Le Chatelier*). Das führte dazu, dass sich jetzt sämtliches verbliebene Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> vollständig zu kubischer Produktphase umsetzen ließ. Von GaCrSe<sub>3</sub> blieben in allen Proben nur geringe Spuren zurück.

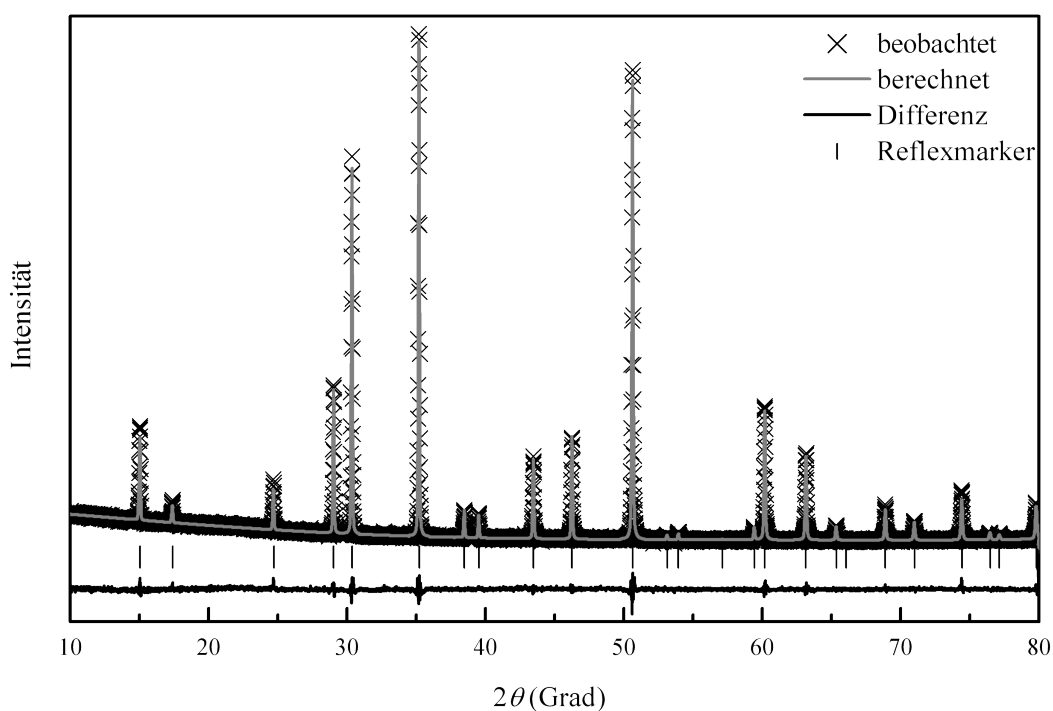
Im Cr-reichen Teil dieser Mischkristallreihe bilden sich bevorzugt Verbindungen mit  $\text{Cr}^{3+}$ , wie  $\text{GaCrSe}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ . Überhaupt sind wenige Chromsulfide oder Selenide bekannt, in denen Cr höhere Oxidationsstufen als +3 annimmt [127][128][129][130][131]. Deswegen ist es vermutlich auch hier nötig, mit Selenüberschuss die Oxidation von  $\text{Cr}^{3+}$  zu  $\text{Cr}^{3,25+}$  zu erzwingen.

Der eingesetzte Überschuss an Selen kristallisiert größtenteils in der Ampullenspitze, so dass sich in den vom Boden der Ampullen entnommenen Produktgemengen nur noch geringe Mengen elementaren Selens befanden, die die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften nicht mehr stören.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, Cr-reichere Verbindungen, als  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  ( $x = 3,5$ ) zu synthetisieren. Sämtliche Versuche, höhere Cr-Gehalte zu erreichen, geschweige denn  $\text{GaCr}_4\text{Se}_8$  zu synthetisieren, resultierten in Gemengen aus hauptsächlich  $\text{GaCrSe}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ .

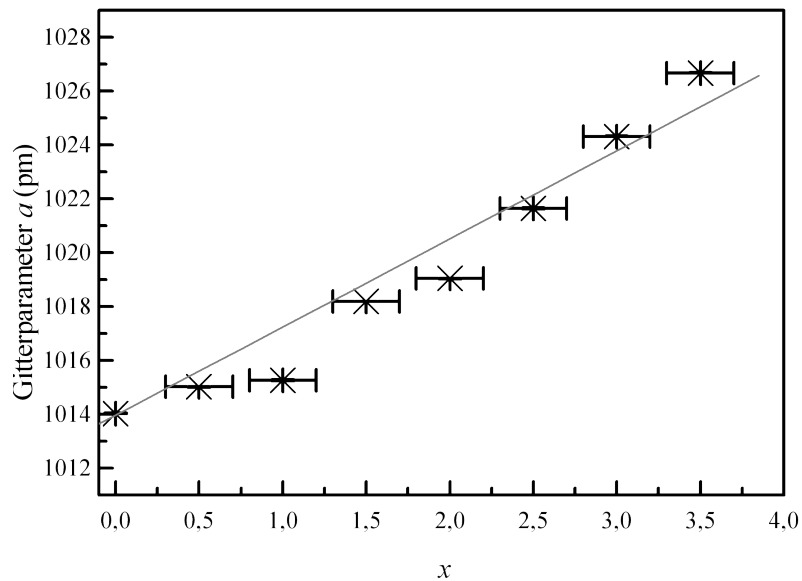
## 8.2 Röntgendiffraktometrie

Sämtliche Proben der Reihe wurden mittels Einkristalldiffraktometrie und Rietveld-Pulververfeinerungen bei Raumtemperatur charakterisiert. Abbildung 8.1 zeigt exemplarisch die Rietveld-Verfeinerung von  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$ . Für diese Verfeinerungen wurden jeweils die strukturellen Daten aus Röntgeneinkristallbeugung zugrunde gelegt. Diese Einkristalldatensätze können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany) unter den Registrierungsnummern 420170 - 420176 eingesehen werden. Die wesentlichen strukturellen Parameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Sämtliche Proben kristallisieren in der kubischen  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Der Gitterparameter steigt von  $x = 0$  bis 3,5 stetig an, was ein guter erster Beleg für den Einbau von Cr in die Verbindung ist (vgl. Abbildung 8.2).



**Abbildung 8.1:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$  exemplarisch für alle Rietveld-Verfeinerungen dieser Reihe.

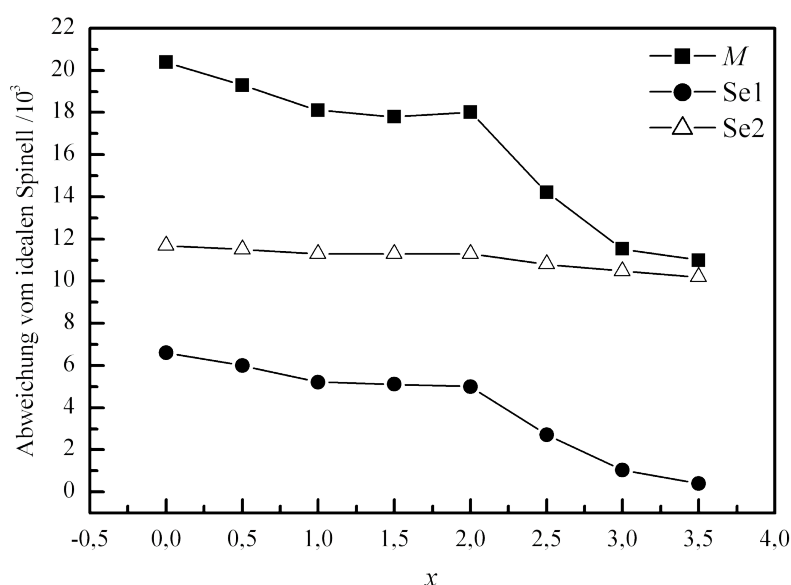
Die Einkristalluntersuchungen ergaben, dass im Gegensatz zu  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  (Kapitel 7) bei dieser Mischkristallreihe bei hohen Chrom-Gehalten kein zusätzliches Gallium auf die Lage  $4c$  in den Kristall eingebaut wird. Die ganze Serie hindurch verändern sich die  $\text{GaSe}_4$ -Tetraeder kaum. Ga auf der Position  $4a$  (0, 0, 0) hat keinen Freiheitsgrad und die Position des



**Abbildung 8.2:** Gitterparameter der Reihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  aus Rietveld-Verfeinerungen. Die Werte folgen der Vegard'schen Regel. Die Fehlerbalken in der Zusammensetzung sind aus EDX-Messungen abgeschätzt.

dazugehörigen Se-Atoms (Se2) auf  $16e (x, x, x)$  bleibt annähernd unverändert. Einzig der etwas aufgeweitete Gitterparameter sorgt für einen leichten Anstieg der Ga–Se2-Abstände.

Die andere Selen-Position (Se1) und die  $M$ -Position ( $M = \text{Cr}, \text{V}$ ) hingegen, die den cubanartigen  $M_4\text{Se}_4$ -Würfel bilden, unterliegen größeren Änderungen. Die Lage des  $M$ -Atoms verändert sich mit zunehmendem Cr-Einbau in Richtung des unverzerrten Spinelltyps. Abbildung 8.3 illustriert dies anhand der Abweichung der Atome auf der Wyckoff-Position  $16e (x, x, x)$  von den idealen Lageparametern im Spinell ( $M: \frac{5}{8}$ ; Se1:  $\frac{3}{8}$ , Se2:  $\frac{7}{8}$ ). Auch hier sieht man deutlich, dass die Lage Se2 annähernd konstant bleibt, sich die Lagen des  $M$ -Atoms und von Se1 jedoch deutlich dem Spinelltyp annähern. Dabei tritt analog zur Reihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ein Sprung bei einer Zusammensetzung  $y = 2$  auf. Dies hat natürlich auch Auswirkungen auf die  $M_4$ -Cluster. Auf der V-reichen Seite der Reihe liegen tatsächlich Cluster mit relativ kurzen  $M$ – $M$ -Abständen ( $\sim 300 - 309$  pm) vor. Auf der Cr-reichen Seite finden sich dagegen deutlich längere  $M$ – $M$ -Abstände ( $\sim 320 - 330$  pm). Starke  $M$ – $M$ -Wechselwirkungen sind bei solchen Abständen nicht zu erwarten und auch die Beschreibung als  $M_4$ -Cluster erscheint nicht mehr sinnvoll. Stattdessen liegen nun eher vier nicht mehr miteinander wechselwirkende  $M$ -Atome in einer verzerrten Defektspinellanordnung vor.



**Abbildung 8.3:** Abweichung der internen atomaren Koordinaten von den Koordinaten in der Spinellstruktur.

**Tabelle 8.1:** Strukturelle Parameter von  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Werte für  $x = 0$  stammen aus der Verfeinerung von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  (vgl. Kapitel 4.4).

$x$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
<b>Gitterparameter aus Rietveld-Verfeinerung (in pm)</b>								
	1011,62(1)	1015,02(1)	1015,26(3)	1018,19(1)	1019,04(1)	1021,64(2)	1024,32(2)	1026,67(1)
<b>Lageparameter</b>								
Ga 4a (0, 0, 0)								
$M\ 16e\ (x, x, x)$	0,6043(2)	0,6057(2)	0,6069(2)	0,6072(2)	0,6069(1)	0,6108(2)	0,6134(4)	0,6140(1)
$\text{Se1}\ 16e\ (x, x, x)$	0,3688(1)	0,3690(1)	0,3698(1)	0,3699(1)	0,3699(1)	0,3723(1)	0,3739(2)	0,3746(1)
$\text{Se2}\ 16e\ (x, x, x)$	0,8622(1)	0,8635(1)	0,8637(1)	0,8637(1)	0,8637(1)	0,8642(1)	0,8646(2)	0,8648(1)
<b>Ausgewählte Abstände (in pm)</b>								
Ga–Se2	242,0(2)	240,5(2)	240,4(2)	240,0(2)	239,9(1)	240,0(1)	240,8(4)	240,2(1)
$M$ –Se1	241,0(1)	243,5(2)	243,7(2)	243,7(2)	243,1(1)	244,6(2)	246,6(4)	246,1(1)
$M$ –Se2	266,0(2)	265,9(2)	264,9(2)	264,1(2)	264,3(1)	261,1(2)	260,0(6)	258,9(1)
$M$ – $M$ (intracl.)	299,1(3)	304,1(4)	307,8(4)	308,3(5)	307,3(2)	319,7(4)	329,3(12)	330,6(2)
$M$ – $M$ (intercl.)	417,9(3)	415,1(4)	412,2(4)	410,6(5)	411,2(2)	401,9(4)	396,9(12)	394,4(2)

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass laut der röntgenographischen Untersuchungen analog zur Mischkristallreihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  die V-reiche Seite der Mischkristallreihe  $M_4$ -Cluster bildet, die Cr-reiche Seite aber einen Defektspinelltyp. Im Vergleich zur sulfidischen Reihe wird hier jedoch kein zusätzliches Gallium in die Struktur eingebaut.

### 8.3 Neutronendiffraktometrie

In den Mischkristallen  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  wären auch geordnete Verteilungen von Chrom und Vanadium denkbar. Da diese beiden Elemente allerdings röntgenographisch wegen ihrer ähnlichen Struktur Faktoren nicht unterscheidbar sind, wurden Messungen am Neutronenpulverdiffraktometer SPODI am Forschungsneutronenreaktor München (FRM2) durchgeführt. Apparative Details zu dem Gerät finden sich in Kapitel 2.2.2. Zusätzlich zu einem guten Streukontrast zwischen Cr und V (vgl. Streulängen in Tabelle 8.2) können Neutronenbeugungsexperimente auch Hinweise auf magnetische Ordnung in diesen Proben liefern.

**Tabelle 8.2:** Neutronenstreulängen  $b$  von Ga, V, Cr und Se [132].

Element	Neutronenstreulänge $b$ (fm)
Ga	7,29
V	-0,38
Cr	3,64
Se	7,97

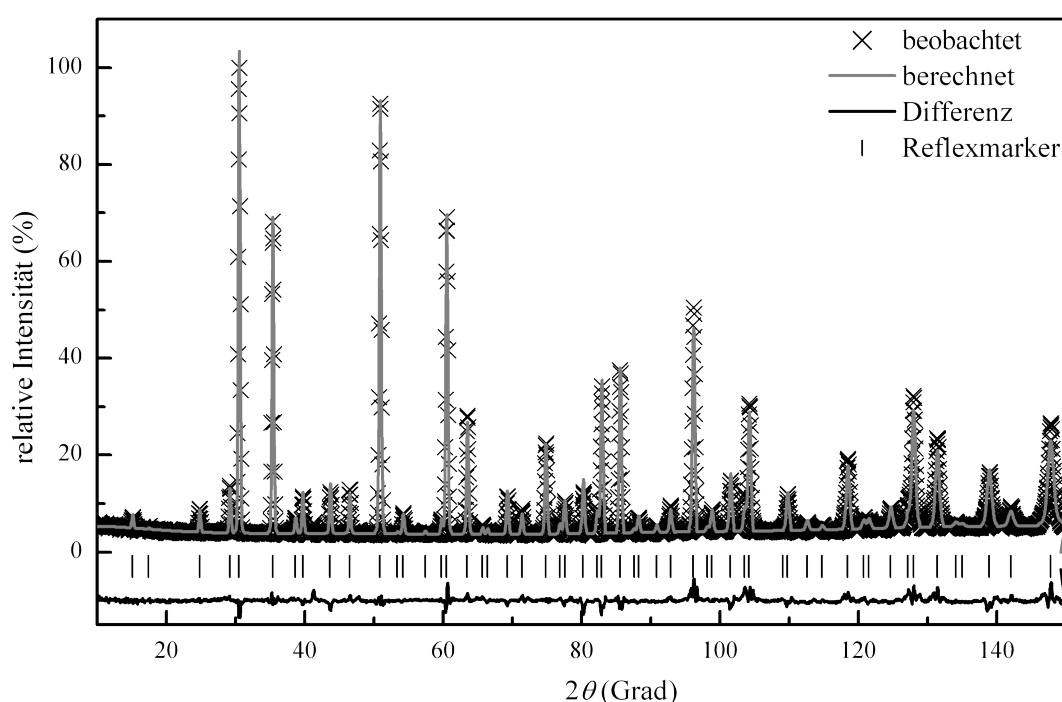
Von den Proben mit  $x = 0,5; 1; 2; 3$  und  $3,5$  wurden je 4 - 5 g hergestellt. Dazu wurden je fünf Ansätze mit jeweils ca. 1 g nach der in Kapitel 8.1 beschriebenen Weise synthetisiert. Nach den ersten 4 - 5 Temperschritten wurden die Ansätze dann vereinigt und im Folgenden zusammen getempert. Die Proben wurden abschließend fein gemörsert und durch Sieben Korngrößen unter  $11 \mu\text{m}$  und über  $105 \mu\text{m}$  abgetrennt, um Kristallitgrößeneffekte bei den Neutronenbeugungsexperimenten zu minimieren.

Von sämtlichen Proben wurden auf dem SPODI Diffraktometer bei je 3, 40 und 300 K Diffraktogramme aufgenommen. Die Indizierung der Beugungsreflexe aller Proben gelingt mit denselben Gitterparametern wie in der Röntgenbeugung in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Bei keiner der hier untersuchten Phasen werden zusätzliche Reflexe beobachtet, die auf eine Symmetrierniedrigung oder Überstruktur durch Ordnung von Cr und V hindeuten. Es liegt also keine Ordnung vor, sondern eine statistische Verteilung von Cr und V auf einer Lage.

Um festzustellen, ob sich eventuell die Lageparameter von Cr und V geringfügig unterscheiden, wurden von allen Proben mit dem Programmpaket GSAS [78] bei 300 K kombinierte Verfeinerungen von Röntgeneinkristallbeugungsdaten und den Neutronenpulverbeugungsdaten vorgenommen. Anhand der Neutronenbeugungsdaten sollten die Positionen der Cr-Atome verfeinerbar sein. Die Positionen der V-Atome können wegen der sehr kleinen

Streulänge von V mit Neutronen damit aber nicht bestimmt werden. Dazu dienten die Röntgeneinkristallbeugungsdaten. Anhand der daraus ermittelten Elektronendichte sollte es möglich sein, die V-Positionen neben den Cr-Positionen zu verfeinern.

Abbildung 8.4 zeigt exemplarisch eine derartige Verfeinerung. In Tabelle 8.3 sind die aus diesen kombinierten Verfeinerungen erhaltenen Zusammensetzungen im Vergleich mit den eingewogenen aufgelistet. Die Übereinstimmung ist in allen Fällen sehr gut. Man kann davon ausgehen, dass im Wesentlichen die gewünschten Verbindungen mit dem angestrebten Verhältnis von Cr zu V entstanden sind.



**Abbildung 8.4:** Kombinierte Verfeinerung von Röntgeneinkristallbeugungsdaten und Neutronenpulverbeugungsdaten von  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$ . Die Fehler der berechneten Intensitäten an einigen Stellen stammen von nicht mitverfeinerter  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ -Nebenphase und Reflexen des Al-Probenträgers.

**Tabelle 8.3:** Verfeinerte Zusammensetzungen der Proben aus kombinierter Neutronenpulver- und Röntgeneinkristallbeugung bei 300 K.

$x$ (Einwaage)	$x$ (verfeinert)
0,5	0,34(5)
1	1,05(3)
2	2,07(3)
3	3,15(6)
3,5	3,47(2)

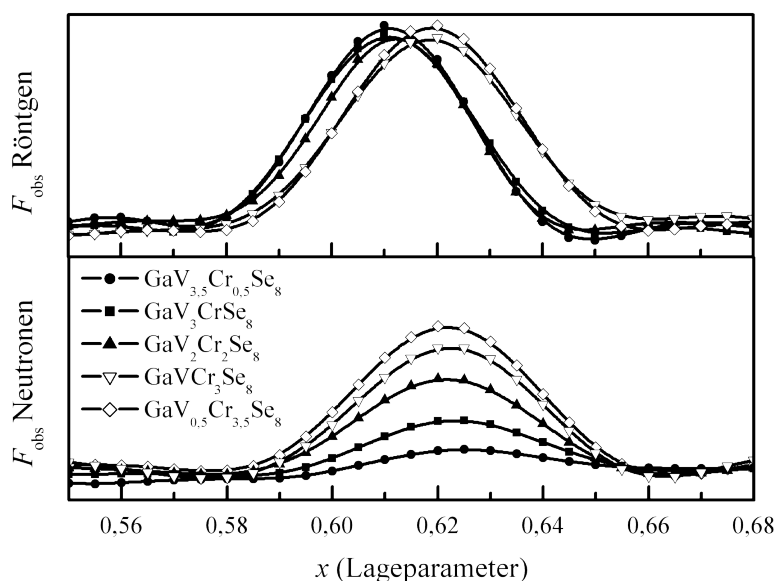
Es sind aber noch immer diverse Modelle für die Anordnung der Cr- und V-Atome denkbar. So wäre z. B. eine Domänenstruktur aus rein Cr oder V beinhaltenden Domänen möglich oder auch verschiedene Anordnungsmöglichkeiten in Clustern (gemischt oder homonuklear), die dann allerdings statistisch ungeordnet in sämtliche Raumrichtungen orientiert vorlägen.

Zur genaueren Klärung wurden aus den kombinierten Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten die Lageparameter von Cr und V separat verfeinert. Sie sind in Tabelle 8.4 mit den isotropen Auslenkungsfaktoren der Verfeinerungen in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zusammengefasst (Daten der Verfeinerungen finden sich im Anhang, Kapitel 12.3, Seite 182 ff.). Es ergibt sich für keine Position eine deutliche Veränderung der Lageparameter gegenüber der alleinigen Röntgenstrukturbestimmung an Einkristallen. Einzig die Lagen von Cr und V verändern sich leicht. Cr hat dabei stets größere Werte für den  $x$ -Lageparameter, als in den Einkristallröntgendaten. V hingegen hat in den meisten Fällen deutlich kleinere Werte für  $x$ . Dabei nimmt die V-Lage sogar von  $x = 0,605$  für eine Zusammensetzung von  $\text{GaV}_{3,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Se}_8$  zu  $x = 0,598$  für  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  ab. Obwohl der Gitterparameter von 1015 pm auf 1024 pm ansteigt, sinkt daher der berechnete mittlere V–V-Abstand mit zunehmendem Cr-Gehalt von  $\sim 300$  pm auf  $\sim 284$  pm.

Die V-Atome nehmen in jeder der untersuchten Verbindungen einen kleineren Lageparameter ein als die Cr-Atome. Die mittleren V–V-Abstände, die sich daraus ergeben (300 - 284 pm, vgl. Tabelle 8.4), lassen durchaus Wechselwirkungen zwischen diesen vermuten. Die Cr-Atome hingegen weisen im Mittel etwas größere Werte für den  $x$ -Lageparameter auf. Sie haben damit untereinander weit größere Abstände. Mit Abständen zwischen 310 und 315 pm von V sind sie aber durchaus noch in der Lage, eine Wechselwirkung zu diesem aufzubauen.

In Tabelle 8.4 ist der Abstand der V- und der Cr-Lage voneinander angegeben. Aus der Neutronenbeugung liegen Daten mit einer Wellenlänge  $\lambda = 154$  pm bis zu einem Beugungswinkel  $2\theta = 150^\circ$  vor. Damit kann man (abgeschätzt aus der Bragg-Gleichung) Abstände bis zu  $d \sim 80$  pm als getrennte Reflexe auflösen. Die Abstände zwischen der V- und der Cr-Lage betragen jedoch maximal 31 pm. Um zu entscheiden, ob man tatsächlich die exakte V- und Cr-Lage auflösen kann, wurden Fourierkarten von sämtlichen Verbindungen sowohl aus den Einkristallröntgendaten als auch aus den Neutronenpulverdaten berechnet.





**Abbildung 8.5:** Fourierkarten der mit Neutronen untersuchten Verbindungen entlang (111). Oben: aus Einkristallröntgenbeugung berechnete  $F_{\text{obs}}$ ; unten: aus Neutronenpulverdaten berechnete  $F_{\text{obs}}$ .

Abbildung 8.5 zeigt für sämtliche Proben die Fourierdichten entlang (111)<sup>16</sup> an der Position von Cr/V. Man erkennt deutlich, dass die Maxima für die Neutronenbeugungsdaten (Beugung hauptsächlich von Cr), zu höheren  $x$ -Werten verschoben sind als die Maxima der Röntgen-  
daten, die Cr und V im Mittel zeigen. Damit müssen die V-Atome im Mittel kleinere  $x$ -Werte für den Lageparameter aufweisen.

Die Fourierkarten aus Röntgendaten zeigen ein interessantes Detail: die V-reichen Proben (gefüllte Symbole in Abbildung 8.5) haben ihr Maximum bei kleineren  $x$ -Werten als die Cr-reichen. Dies bestätigt damit das Ergebnis der Einkristallverfeinerungen, dass sich der Lageparameter bei der Zusammensetzung  $x < 2$  deutlich von dem bei  $x > 2$  unterscheidet (vgl. Kapitel 8.2).

Ein weiteres auffälliges Detail ist, dass sich in den Röntgenfourierdaten keinerlei Verbreiterung des Fourierpeaks feststellen lässt. Im Wesentlichen besitzen die Peaks aller untersuchten Verbindungen dieselbe Halbwertsbreite. Wenn es eine deutliche Aufteilung in zwei verschiedene Lagen für Cr und V gäbe, so müssten sich gerade bei der Zusammensetzung  $x = 2$  verglichen mit z. B.  $x = 0,5$  deutlich verbreiterte oder sogar

<sup>16</sup> Der Schnitt entlang (111) wurde deswegen gewählt, weil die  $16e$ -Lage der Raumgruppe  $\bar{F}43m$  der Lage auf der dreizähligen Achse, die entlang (111) läuft, entspricht. Im Rahmen der Symmetrie ist eine Bewegung der Atome nur entlang dieser Achse möglich.

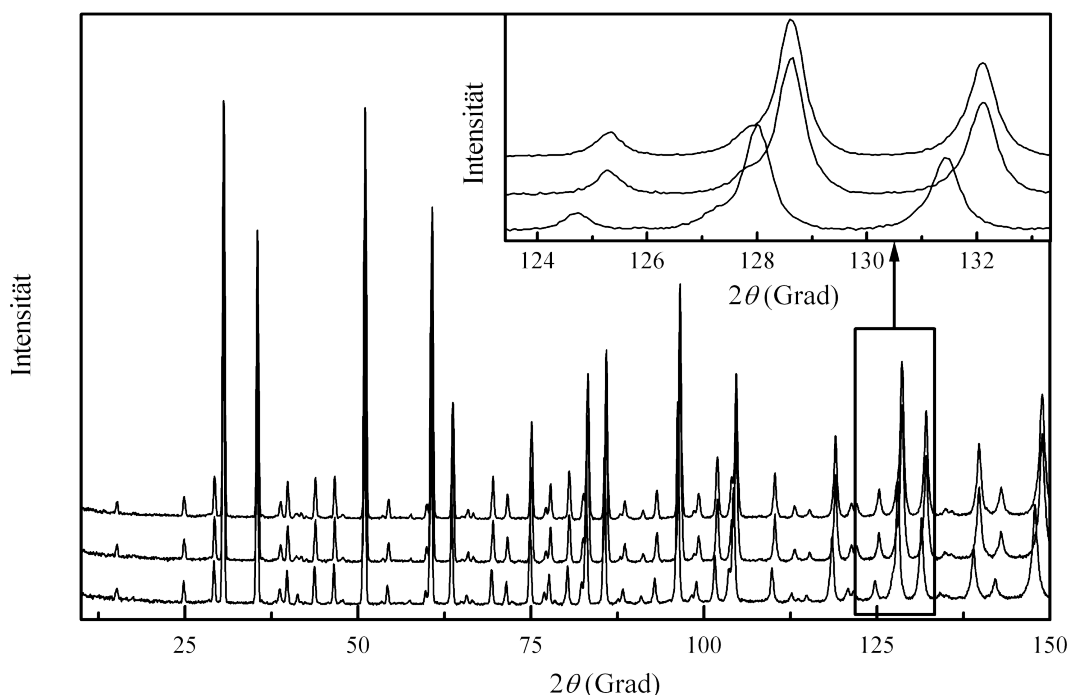
separierte Peaks ergeben. Bei letzterer sollte dann nämlich im Wesentlichen der Peak der V-Lage mit leichter Schulter zur Cr-Lage erscheinen. Dennoch sind die Fourier-Peaks aus Röntgendaten alle ähnlich breit und weisen keine ausgeprägten Schultern, Verbreiterungen oder Doppelspitzen auf. Es können also innerhalb der Auflösungsgrenze der verwendeten Methode keine separaten Lagen beobachtet werden. Die zwei unterschiedlichen Lageparameter für Cr und V aus der kombinierten Verfeinerung täuschen eine Auflösung vor, die nicht erreicht wird.

**Tabelle 8.4:** Lageparameter und isotrope Auslenkungsfaktoren aus kombinierten Neutronenpulverbeugungsuntersuchungen und Einkristallröntgendaten und ausgewählte Abstände.

<b>x</b>		<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3,5</b>
Ga	4a (0,0,0)	$U_{\text{iso}} = 24(10)$	$U_{\text{iso}} = 36(6)$	$U_{\text{iso}} = 78(3)$	$U_{\text{iso}} = 69(11)$	$U_{\text{iso}} = 53(3)$
V	16e (x, x, x)	$x = 0,6046(4)$ $U_{\text{iso}} = 54(10)$	$x = 0,6029(3)$ $U_{\text{iso}} = 62(7)$	$x = 0,5999(2)$ $U_{\text{iso}} = 77(3)$	$x = 0,6008(29)$ $U_{\text{iso}} = 105(12)$	$x = 0,5977(6)$ $U_{\text{iso}} = 87(3)$
Cr	16e (x, x, x)	$x = 0,6131(27)$ $U_{\text{iso}} = 54(10)$	$x = 0,6155(5)$ $U_{\text{iso}} = 62(7)$	$x = 0,6138(2)$ $U_{\text{iso}} = 77(3)$	$x = 0,6155(3)$ $U_{\text{iso}} = 105(12)$	$x = 0,6156(1)$ $U_{\text{iso}} = 87(3)$
Se1	16e (x, x, x)	$x = 0,3690(2)$ $U_{\text{iso}} = 51(5)$	$x = 0,3700(1)$ $U_{\text{iso}} = 69(3)$	$x = 0,3703(1)$ $U_{\text{iso}} = 90(2)$	$x = 0,37398(9)$ $U_{\text{iso}} = 91(5)$	$x = 0,3747(1)$ $U_{\text{iso}} = 99(2)$
Se2	16e (x, x, x)	$x = 0,8635(2)$ $U_{\text{iso}} = 56(6)$	$x = 0,8636(1)$ $U_{\text{iso}} = 71(4)$	$x = 0,8641(1)$ $U_{\text{iso}} = 82(2)$	$x = 0,8640(2)$ $U_{\text{iso}} = 85(5)$	$x = 0,8649(1)$ $U_{\text{iso}} = 89(2)$
<b>ausgewählte Abstände (in pm)</b>						
V–V		300,1(10)	295,7(7)	287,9(5)	292(8)	283,5(17)
V–Cr		312(4)	314,0(6)	308,3(4)	314(4)	310,0(9)
V–Cr (Abstand der Lagen)		15(5)	22,1(11)	24,6(4)	26(5)	31,8(11)

Neutronendiffraktogramme bei tiefen Temperaturen wurden aufgenommen, um die Proben auf strukturelle Verzerrungen und magnetische Ordnung hin zu untersuchen. Abbildung 8.6 zeigt exemplarisch einen Vergleich der Diffraktogramme von  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$  bei verschiedenen Temperaturen. Entsprechende Auftragungen für die anderen Proben finden sich im Anhang (Abbildungen 12.12-12.15, Seite 195 f.).

Keine der untersuchten Proben zeigt Reflexaufspaltungen, die auf Phasenumwandlungen bis 3 K hindeuten. Die Unordnung auf der Metallposition unterdrückt also, wie in  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ , eine Phasenumwandlung, wie sie in  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  beobachtet wird (vgl. Kapitel 4.4). Zudem werden nur bei der Probe  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  zusätzliche magnetische Reflexe beobachtet. Die anderen zeigen keinerlei Hinweise auf magnetische Überstrukturen.

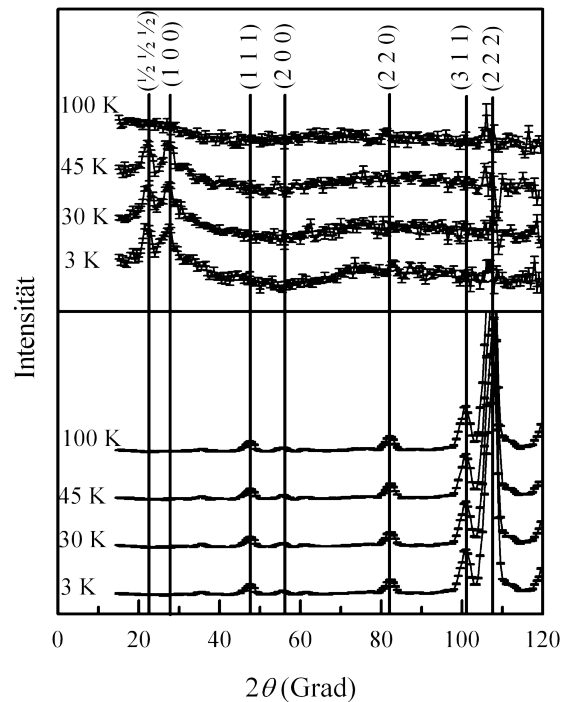


**Abbildung 8.6:** Neutronenpulverbeugungsdaten von GaV<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> gemessen bei 3 K, 40 K und 300 K (von oben nach unten). Der vergrößerte Bereich zeigt die Verschiebung der Reflexe aufgrund leicht verkleinerter Gitterparameter zu niedrigerer Temperatur, aber keinerlei Aufspaltung oder Verbreiterung.

Die Probe GaV<sub>0,5</sub>Cr<sub>3,5</sub>Se<sub>8</sub> zeigt bereits bei 40 K an zwei Stellen zusätzliche, schwache Reflexe. Als die Cr-reichste dargestellte Verbindung dient es im Folgenden als Modellverbindung für hypothetisches „GaCr<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>“. <sup>17</sup> Speziell wegen der magnetischen Überstruktur, die damit auch Hinweise auf eine mögliche magnetische Überstruktur von hypothetischem „GaCr<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>“ liefert, wurde diese Probe daher auch mit polarisierten Neutronen untersucht (siehe Kapitel 8.4).

#### 8.4 Untersuchungen mit polarisierten Neutronen

Da mit Messungen am SPODI-Diffraktometer bei GaV<sub>0,5</sub>Cr<sub>3,5</sub>Se<sub>8</sub> Hinweise auf magnetische Überstruktureffekte bei tiefen Temperaturen gefunden wurden, wurden weitere Untersuchungen am DNS-Diffraktometer durchgeführt. An diesem Gerät kann mittels Polarisationsanalyse die magnetische Beugung separat von der Kernbeugung aufgezeichnet werden. Die Messung konnte allerdings wegen technischer Probleme am Reaktor FRM2 während der Messzeit nur mit schlechtem  $I/\sigma$  durchgeführt werden. Abbildung 8.7 zeigt die erhaltenen Diffraktogramme der Probe, wobei die magnetische und die Kernbeugung bei 17 Reines GaCr<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaCr<sub>4</sub>S<sub>8</sub> konnte trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden [133].

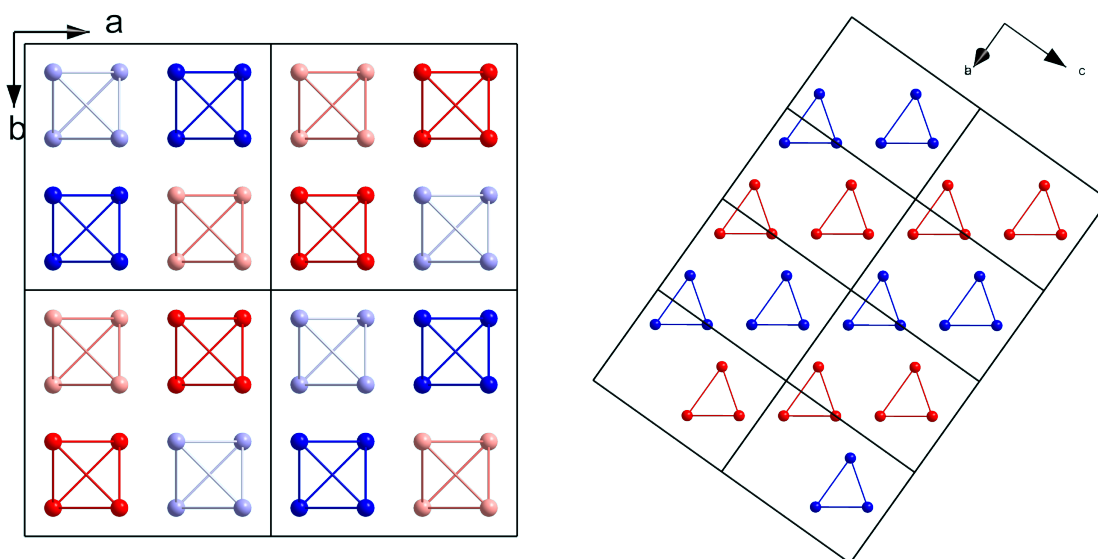


**Abbildung 8.7:** Messung von  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  am DNS (FRM2). Der untere Graph zeigt die Kernbeugung, der obere die rein magnetische Beugung.

300 K, 45 K, 30 K und 3 K je separat dargestellt sind. Die Diffraktogramme der Kernbeugungsanteile ändern sich kaum mit der Temperatur, wenn man von der normalen Kontraktion der Gitterparameter bei tiefen Temperaturen absieht. In der magnetischen Beugung treten bei 45 K und darunter zwei neue Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln auf, die auf magnetische Ordnung hindeuten. Aus magnetischen Messungen (siehe Kapitel 8.6) ist bekannt, dass die Probe bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch wechselwirkt, so dass die zusätzlichen Reflexe die antiferromagnetische Überstruktur kennzeichnen.

Eine Indizierung der beiden Reflexe in der kubischen Zelle der Kernbeugung ergibt die Miller'schen Indizes  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  und  $(1 0 0)$ . Die für die Beschreibung nötige Zelle muss daher, um den ersten der beiden Reflexe zu erklären, in jede Richtung verdoppelt werden. Die resultierende Zelle ist dann wieder kubisch flächenzentriert.

Abbildung 8.8 zeigt eine mögliche antiferromagnetische Überstruktur, mit der diese Reflexe erklärt werden könnte. Links sieht man die verdoppelte Elementarzelle. In dieser Struktur liegen immer vier benachbarte  $M$ -Atome mit gleichgerichtetem magnetischen Moment vor (blau bzw. rot). Diese Einheiten (die nur der formalen Beschreibung dienen und keine

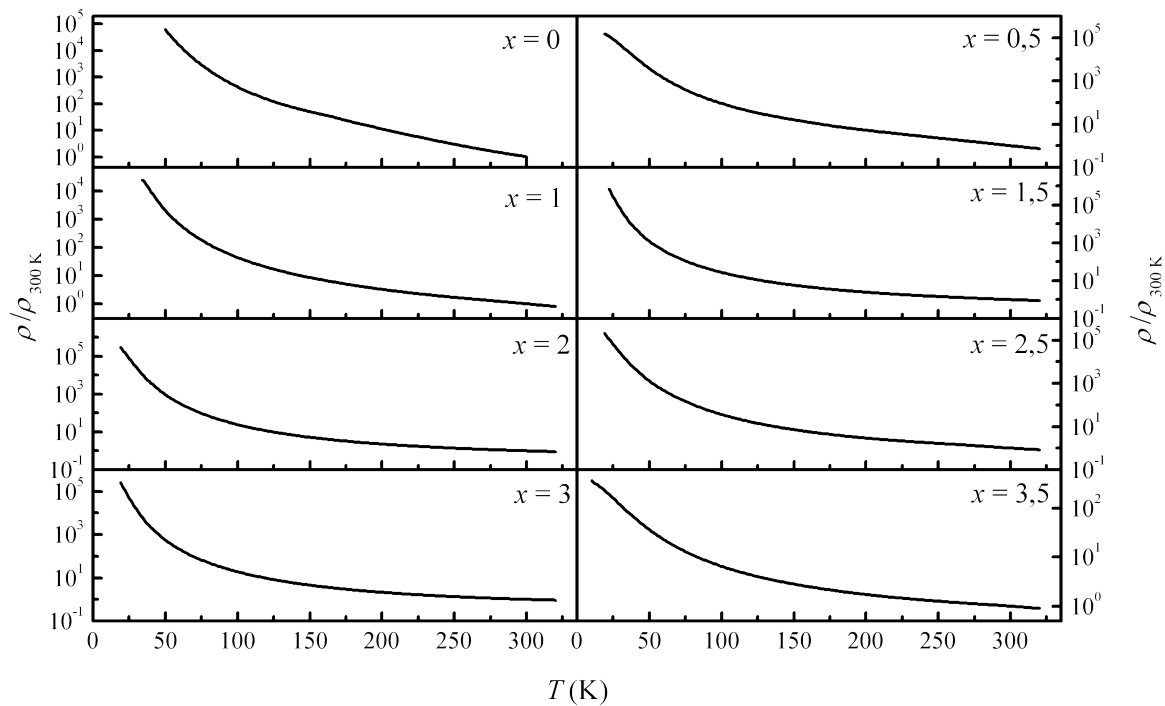


**Abbildung 8.8:** Mögliche antiferromagnetische Überstruktur von  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$ .

Clusterwechselwirkung bedeuten!) sind in Schichten senkrecht zur Raumdiagonalen angeordnet (Abbildung 8.8 rechts). Entlang (111) tritt dann Spinumkehr auf. Bei dieser Anordnung ist zu beachten, dass die formalen, jeweils ferromagnetisch gekoppelten  $M_4$ -Einheiten, die diese Schichten bilden, hier lange  $M$ - $M$ -Abstände aufweisen, wohingegen die antiferromagnetisch gekoppelten die kurzen  $M$ - $M$ -Abstände aufweisen. Da die Datenqualität aufgrund der kleinen geordneten Momente für eine Verfeinerung nicht ausreicht, wird an dieser Stelle keine genauere Analyse vorgenommen, sondern nur dieses Modell präsentiert.

## 8.5 Leitfähigkeit

Abbildung 8.9 zeigt Messungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände sämtlicher Proben. Es handelt sich um Halbleiter mit sehr kleinen formalen Bandlücken. Bei Raumtemperatur erreichen die spezifischen Widerstände die Größenordnung schlechter Metalle (vgl. Tabelle 8.5). Mit so kleinen Bandlücken ist bei Raumtemperatur bereits ein signifikanter Anteil der Ladungsträger angeregt und steht zum Ladungstransport zur Verfügung. Außerdem scheint es so, als ob mit dem Übergang von den Clusterverbindungen zu einer Defektspinellstruktur bei  $x > 2$  auch die Leitfähigkeit der Verbindung zunimmt. Zumindest sind die spezifischen Widerstände bei Raumtemperatur für  $x = 2,5 - 3,5$  um bis zu eine Größenordnung kleiner als für die restlichen Zusammensetzungen.



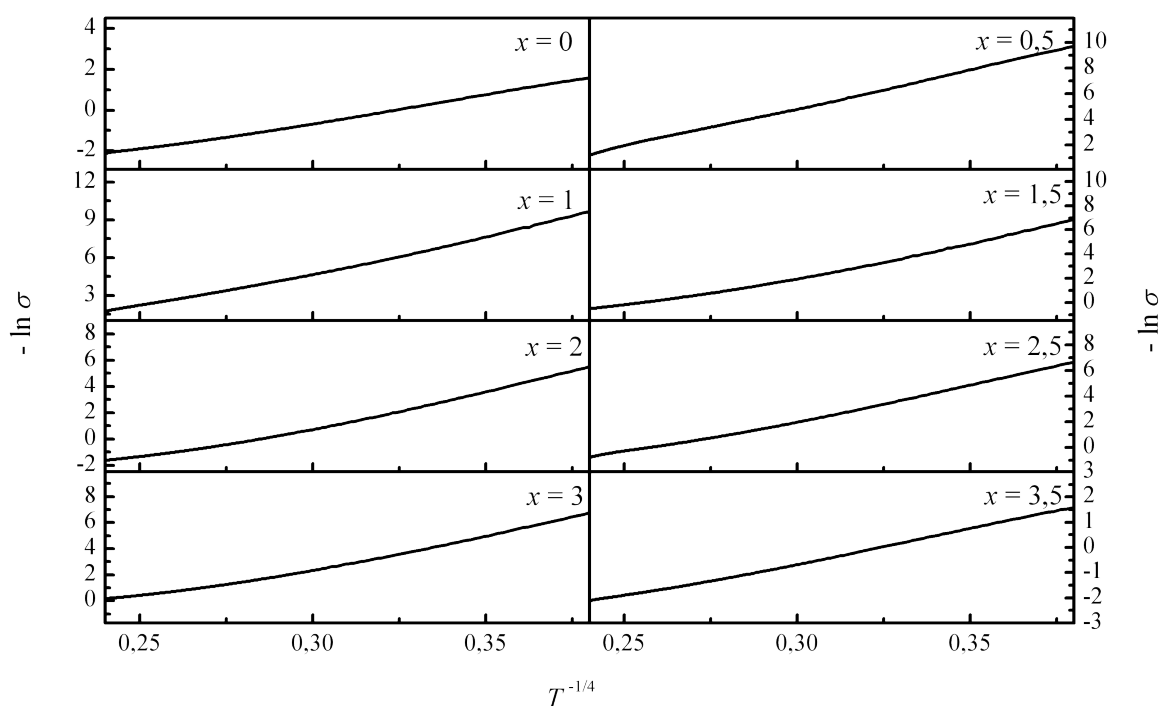
**Abbildung 8.9:** Relative Widerstände in der Reihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ . Die Ordinate ist zur besseren Übersicht logarithmisch aufgetragen.

Die formalen Bandlücken dieser Verbindungen sind stark temperaturabhängig und sinken zu tiefen Temperaturen deutlich ab (nicht abgebildet). Auch bei diesen Proben handelt es sich daher nicht um klassische Bandhalbleiter.

**Tabelle 8.5:** Spezifische Widerstände  $\rho_{\text{spez.}}$  und Bandlücken  $E_G$  von  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ .

$x$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
$\rho_{\text{spez.}} (\Omega \cdot \text{m})$	$8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$E_G$ (eV)	0,27	0,25	0,15	0,08	0,08	0,14	0,08	0,05

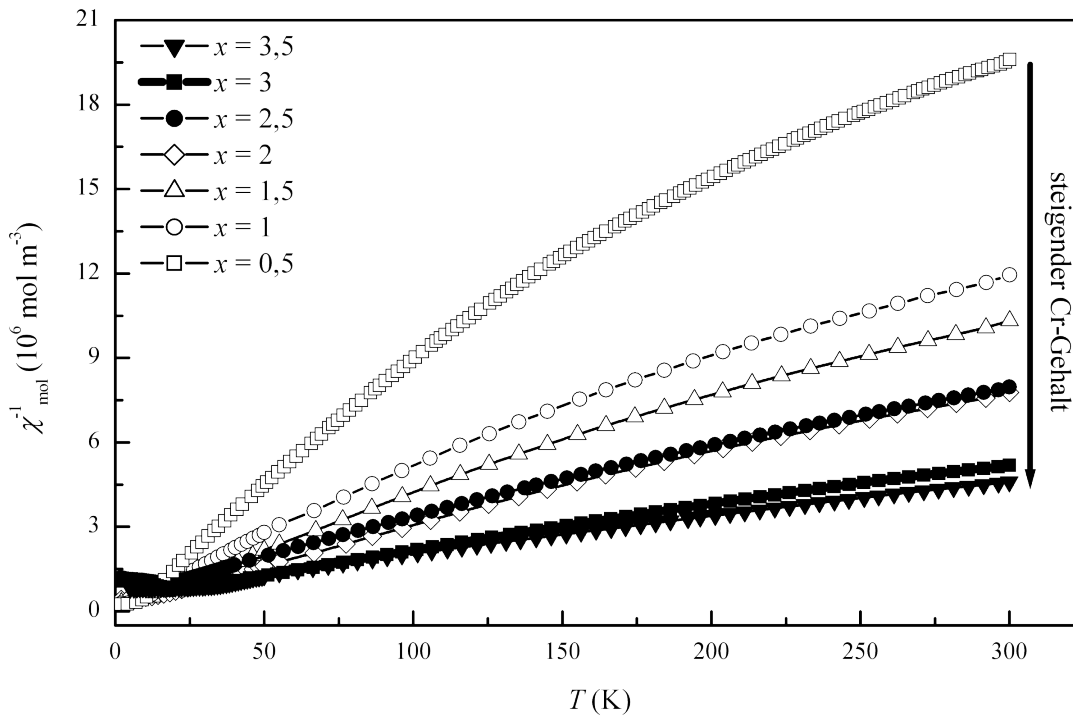
In einer Auftragung nach dem Mott'schen  $T^{-1/4}$ -Gesetz (vgl. Abbildung 8.10) zeigen sämtliche Proben dieser Reihe lineares Verhalten, womit hier Ladungstransport nach dem Mott'schen VRH-Mechanismus angenommen werden kann.



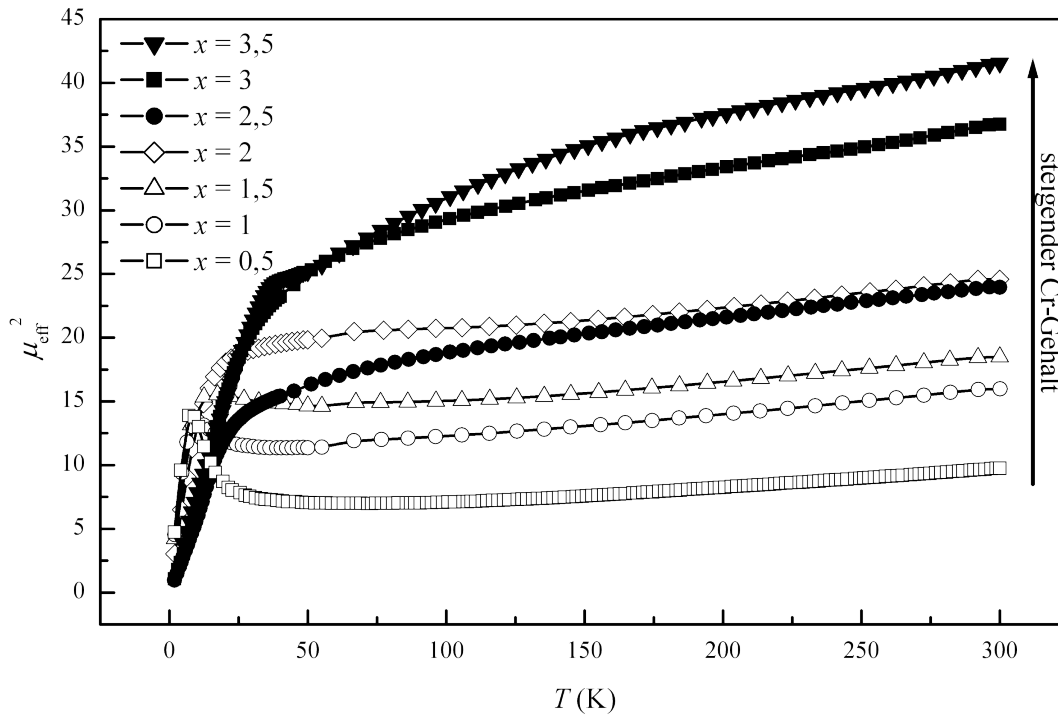
**Abbildung 8.10:** Auftragungen der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  nach dem Mott'schen  $T^{-1/4}$ -Gesetz im Temperaturbereich zwischen 50 - 300 K. Sämtliche Verbindungen zeigen lineares Verhalten.

## 8.6 Magnetische Messungen

Von allen Proben der Reihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  wurden die magnetischen Suszeptibilitäten aufgenommen, sowie Magnetisierungsmessungen bei tiefen Temperaturen und im Bedarfsfall ZFC-FC-Messungen angefertigt. In Abbildung 8.11 sind die inversen magnetischen Suszeptibilitäten zusammengestellt. Aus den Messungen wurde durch Regression mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 2.7) das magnetische Moment pro Formeleinheit (vier  $M$ -Atome) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.6 zusammengestellt. Zur Anpassung benötigt man für alle Proben einen relativ großen, temperaturunabhängig paramagnetischen Term  $\chi_0$ . Dies schlägt sich in der Krümmung der inversen magnetischen Suszeptibilitäten nieder, die jedoch mit zunehmendem Cr-Gehalt abnimmt. Dass die aus der Regression ermittelten Werte für  $\chi_0$  nicht abnehmen, liegt an der starken Korrelation von  $\chi_0$  und  $\Theta$ . Der Verlauf des  $\mu_{\text{eff}}^2$ - $T$ -Graphen (Abbildung 8.12) zeigt, dass die Graphen der Cr-reichen Verbindungen (gefüllte Symbole) deutlich rechtsgekrümmt sind, was auf antiferromagnetische Wechselwirkungen (negatives  $\Theta$ ) hinweist. Sind diese stark genug, können  $\Theta$  und  $\chi_0$  nicht mehr separiert werden. Das hat zur Folge, dass bei der Regression  $\chi_0$  zu groß und gleichzeitig  $\Theta$  zu wenig negativ bestimmt wird.



**Abbildung 8.11:** Inverse magnetische Suszeptibilitäten der Reihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  ( $B_0 = 1 \text{ T}$ ). Cr-reiche Verbindungen sind mit gefüllten Symbolen dargestellt, Cr-arme Verbindungen mit offenen.

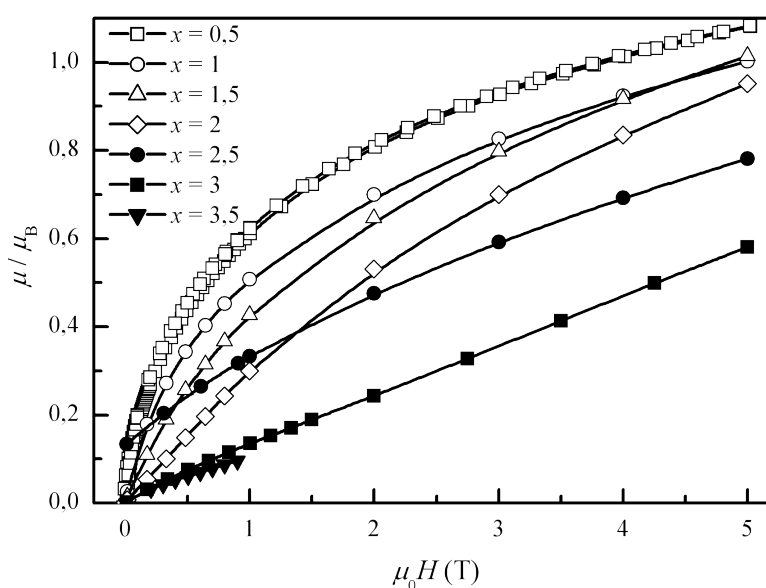


**Abbildung 8.12:**  $\mu_{\text{eff}}^2$ - $T$ -Diagramm der Mischkristallreihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ . Offene Symbole bezeichnen Proben mit  $x \leq 2$ , geschlossene Proben mit  $x > 2$ .



Deutlich sichtbar ist eine Veränderung des Kurvenverhaltens von der Cr-reichen auf die V-reiche Seite. Die Kurven für Proben mit  $x < 2$  weisen alle im Hochtemperaturbereich eine Linkskrümmung auf, alle mit  $x \geq 2$  eine Rechtskrümmung. Die dominierenden Wechselwirkungen im Hochtemperaturbereich verändern sich daher von ferromagnetisch ( $\Theta > 0$  für  $x < 2$ ) zu antiferromagnetisch ( $\Theta < 0$  für  $x \geq 2$ ).

Abbildung 8.13 zeigt Magnetisierungsmessungen bei tiefen Temperaturen. Zusätzlich dazu wurden (hier nicht gezeigte) ZFC-FC-Messungen angefertigt. Dabei stellt sich heraus, dass alle Proben mit  $x < 2$  ferromagnetische Ordnungseffekte zeigen. Dies deckt sich mit dem beobachteten positiven  $\Theta$  und der Rechtskrümmung der  $\mu_{\text{eff}}^2$ - $T$ -Graphen für diese Proben. Die Curie-Temperaturen  $T_C$  dieser Proben wurden aus den ZFC-FC-Messungen bestimmt und liegen zwischen 9 und 12 K (vgl. Tabelle 8.6).



**Abbildung 8.13:** Magnetisierungsmessungen der Reihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  bei 1,8 K. Mit Ausnahme der Messung mit  $x = 2,5$  wurden die Proben immer im Nullfeld abgekühlt und dann bei steigendem Feld vermessen. Die Probe mit  $x = 2,5$  wurde aufgrund von technischen Problemen bei einem Feld von 5 T abgekühlt und dann bei abnehmendem Feld vermessen, was den verbleibenden hohen Verlauf unter 2 T erklärt. Die eingezeichneten Linien dienen der besseren Übersichtlichkeit.

Proben mit  $x > 2$  hingegen ordnen antiferromagnetisch. Die Magnetisierungsmessungen dieser Proben bei 2 K zeigen annähernd lineares Verhalten und  $\Theta$  ist für all diese Proben negativ. Nur die Probe mit  $x = 2,5$  zeigt in der Magnetisierungsmessung noch eine leichte

Krümmung. In diesem Fall liegen wohl noch teilweise Domänen mit Zusammensetzung  $x < 2$  in dieser Probe vor, die ferromagnetisch ordnen.

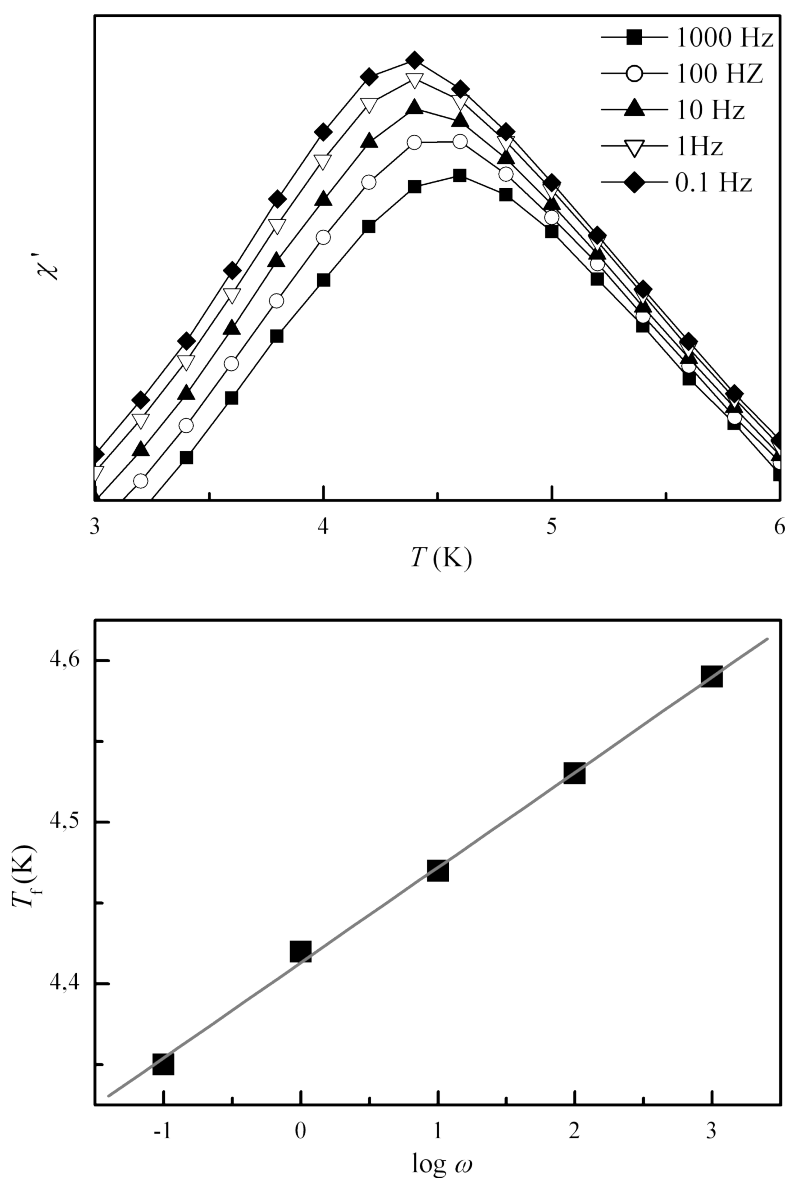
Diese Beobachtungen zur magnetischen Ordnung widersprechen allerdings den Neutronenbeugungsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen (vgl. Kapitel 8.3). Darin werden mit Ausnahme für die Probe mit  $x = 3,5$  keinerlei magnetische Überstruktureflexe beobachtet. Langreichweitige magnetische Ordnung kann daher für die Proben dieser Reihe für  $x = 0 - 3$  ausgeschlossen werden.<sup>18</sup> Die auftretenden magnetischen Effekte können daher nicht auf langreichweitigen Wechselwirkungen beruhen. Außerdem sind die erreichten atomaren Sättigungsmomente bei 1,8 K und 5 T für sämtliche vermeintlich ferromagnetischen Proben dieser Reihe deutlich kleiner als der erwartete Spin-only-Wert vorgibt. So sollte z. B. die Probe mit  $x = 1$  über zwei ungepaarte Elektronen verfügen und damit im Spin-only-Fall ein atomares Sättigungsmoment von  $2 \mu_B$  erreichen. Tatsächlich misst man hier aber nur  $\sim 1 \mu_B$ .

Zusätzlich dazu sättigt diese Probe in den Magnetisierungsmessungen nicht. Das magnetische Moment steigt zwar bei kleinen Feldern rapide an, geht dann aber nicht in ein konstantes Sättigungsmoment über, sondern knickt nur ab. Das deutet beides auf Spinglasverhalten hin. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit Hans-Albrecht Krug von Nidda (siehe Fußnote Seite 52) eine Messung der AC-Suszeptibilität von  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  angefertigt.

Da von der ursprünglichen Probe nichts mehr zur Verfügung stand, wurde von Krug von Nidda eine neu synthetisierte Probe gleicher Zusammensetzung ( $x = 1$ ) untersucht. Sie zeigt in „normalen“ Suszeptibilitätsmessungen mit konstantem Feld (DC-Suszeptibilität, „direct current“) dieselben Eigenschaften wie die von uns untersuchte Probe mit der Ausnahme, dass der magnetische Phasenübergang erst bei ca. 4,5 K auftritt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass diese neue Probe öfters getempert wurde.

---

<sup>18</sup> Streng genommen kann direkt aus den Beugungsaufnahmen nur die antiferromagnetische Ordnung im Cr-reichen Bereich ausgeschlossen werden. Für das SPODI-Diffraktometer liegen die erwarteten, sehr kleinen, geordneten magnetischen Momente im V-reichen Bereich gerade am Rande der Auflösungsgrenze des Gerätes und könnten so auch im Rauschen untergehen. Die polarisierten Neutronen des DNS jedoch würden durch ferromagnetisch geordnete Materie depolarisiert, womit keine Separation der magnetischen Beugung mehr möglich wäre. Dass die Proben die Neutronen nicht depolarisierten, schließt auch ferromagnetische Ordnung aus.



**Abbildung 8.14:** Oben: AC-Suszeptibilität von  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  bei verschiedenen Frequenzen; unten: Logarithmus der Frequenz gegen den Umkehrpunkt der frequenzabhängigen Suszeptibilitätsmessung.

Die Untersuchung dieser Probe zeigt, dass der magnetische Phasenübergang eindeutig frequenzabhängig ist (vgl. Abbildung 8.14). Die Übergangstemperatur entwickelt sich dabei linear mit dem Logarithmus der Frequenz, was typisch für ein Spinglas ist. Damit ist der Übergang bei tiefen Temperaturen eindeutig als Spinglas-Übergang charakterisiert [134]. Es liegen also in jeder der vermeintlich ferromagnetisch ordnenden Proben noch immer lokalisierte, magnetische Momente vor, die allerdings keine langreichweitige magnetische Ordnung eingehen.

Dieser Befund kann auch die abweichende Übergangstemperatur zwischen der Probe für die Untersuchung auf Spinglasverhalten und der Probe für die restlichen magnetischen Messungen erklären: Die Anzahl der Temperschritte hat sicherlich Einfluss auf die mikroskopische Domänenstruktur und damit auf das Spinglasverhalten.

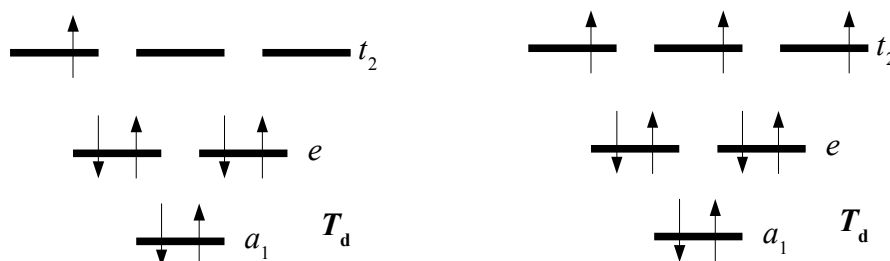
**Tabelle 8.6:** Magnetische Daten von  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ . Ferromagnetische Verbindungen sind mit Curie-Temperaturen  $T_C$ , antiferromagnetische Verbindungen sind mit Néel-Temperaturen  $T_N$  angegeben.

$x$	$\mu_{\text{eff}}/4 M\text{-Atome}$ ( $\pm 0,1$ )	Ungepaarte $e^-/4 M\text{-Atome}$ ( $\pm 0,1$ )	$\Theta$ (K)	$\chi_0$ ( $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	$T_C$ (K)	$T_N$ (K)
0	1,7	1	5(1)	-	10	-
0,5	2,2	1,4	14(2)	2,5	10	-
1	2,9	2,1	18(5)	3,8	10	-
1,5	3,4	2,5	11(1)	3,6	9	-
2	4,1	3,2	6(1)	3,8	12	-
2,5	4,3	3,4	-10(1)	3,3	-	16
3	5,4	4,5	-10(1)	4,5	-	18
3,5	6,1	5,2	-29(1)	4	-	35

### 8.7 Diskussion

Abbildung 8.16 zeigt die Entwicklung des effektiven magnetischen Moments der Proben mit der Zusammensetzung. Es steigt mit zunehmendem Cr-Gehalt annähernd linear an.

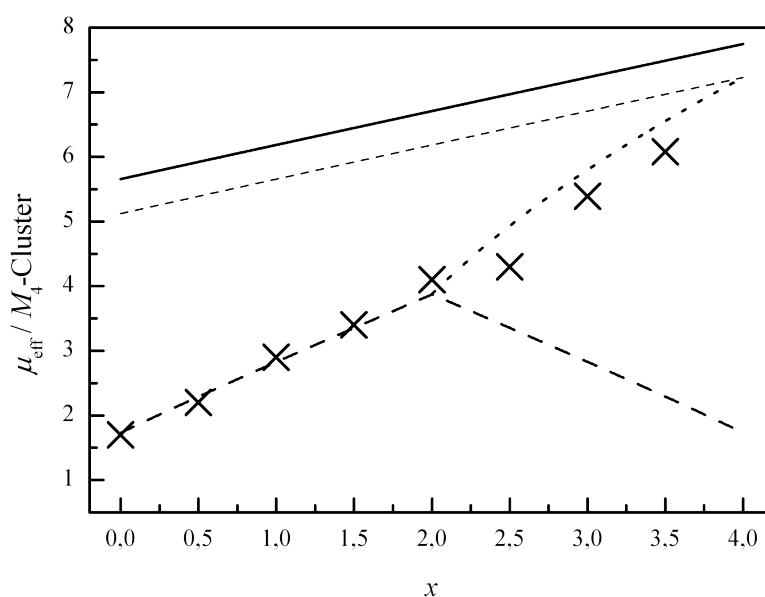
Für reine  $\text{V}_4$ -Cluster erwartet man ein magnetisches Moment von einem ungepaarten Elektron pro Cluster, denn die restlichen Valenzelektronen der V-Atome paaren in Clusterorbitalen. Das



**Abbildung 8.15:** Clusterenergieleveldiagramm für  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  mit 7 Elektronen pro  $\text{V}_4$ -Cluster und  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$  mit 9 Elektronen pro  $\text{V}_2\text{Cr}_2$ -Cluster.

Energieleveldiagramm eines solchen Clusters ist in Abbildung 8.15 (links) abgebildet. Ersetzt man V sukzessive durch Cr, so bringt jedes Cr ein zusätzliches Valenzelektron mit sich, womit zunächst die weiteren Orbitale des  $t_2$ -Niveaus gemäß der ersten Hund'schen Regel mit Elektronen besetzt werden. Pro Cr erhöht sich daher das beobachtete Moment um ein ungepaartes Elektron. Bei  $x = 2$  ( $\text{V}_2\text{Cr}_2$ -Cluster) ist dann ein Zustand mit maximalem

magnetischen Moment pro Cluster ( $S = 1,5$ ) erreicht. Weiterer Ersatz von V durch Cr müsste diesem Modell zufolge jetzt zu Spinpaarung und damit abnehmendem effektiven magnetischen Moment führen (vgl. gestrichelte Linie in Abbildung 8.16). Wie man sieht, beschreibt das Modell der  $M_4$ -Cluster den Magnetismus auf der V-reichen Seite der Mischkristallreihe ausgesprochen gut, kann jedoch den fortgesetzten Anstieg des effektiven Moments auf der Cr-reichen Seite nicht erklären.



**Abbildung 8.16:** Effektive magnetische Momente von  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ . Die gestrichelte Kurve beschreibt die erwarteten Momente von  $M_4$ -Clustern, die durchgezogene Gerade den erwarteten Magnetismus für nicht wechselwirkende  $M^{3+}$ -Ionen, die gepunktete Gerade den von nicht wechselwirkenden  $M^{3,25+}$ . Die gebogene, gepunktete Linie beschreibt ein Modell mit  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern neben nicht wechselwirkendem  $\text{Cr}^{3+}$ .

Bedenkt man die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalytik (Kapitel 8.2), in denen für  $x > 2$  deutlich vergrößerte  $M$ - $M$ -Abstände gefunden wurden, so ergibt sich damit ein schlüssiges Bild: Im V-reichen Bereich der Mischkristallreihe liegen  $M_4$ -Cluster vor, die die magnetischen Eigenschaften bestimmen, im Cr-reichen Bereich dagegen nicht.

Stattdessen nähert sich der Magnetismus im Cr-reichen Bereich dem an, was man für nicht wechselwirkende  $M^{3,25+}$ -Ionen erwartet (drei  $M^{3+}$ , ein  $M^{4+}$ , vgl. gepunktete Gerade in Abbildung 8.16). Zwar gibt es keinen deutlichen Sprung des magnetischen Moments bei  $x = 2$  wie in  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ , sondern nur einen kontinuierlichen Anstieg. Dennoch belegen sowohl der Vorzeichenwechsel in  $\Theta$ , als auch die Röntgen- und Neutronendaten, dass sich das magne-

tische Verhalten für  $x > 2$  grundlegend ändert. Da aber kein zusätzliches Gallium eingebaut wird, wie in  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ , können auch nicht sofort sämtliche  $M$ -Atome zu  $M^{3+}$  reduziert werden.

Die Änderung im Verhalten bei  $x=2$  legt die Vermutung nahe, dass sich keine Cluster bilden, die Cr-reicher sind als  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ . Man kann den Verlauf des effektiven magnetischen Moments im Cr-reichen Bereich gut mit  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern und daneben nicht wechselwirkendem  $\text{Cr}^{3+}$  erklären (vgl. gestrichelte Kurve in Abbildung 8.16). Dieses Modell sieht vor,

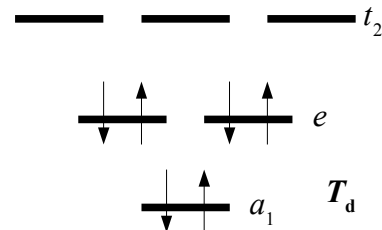
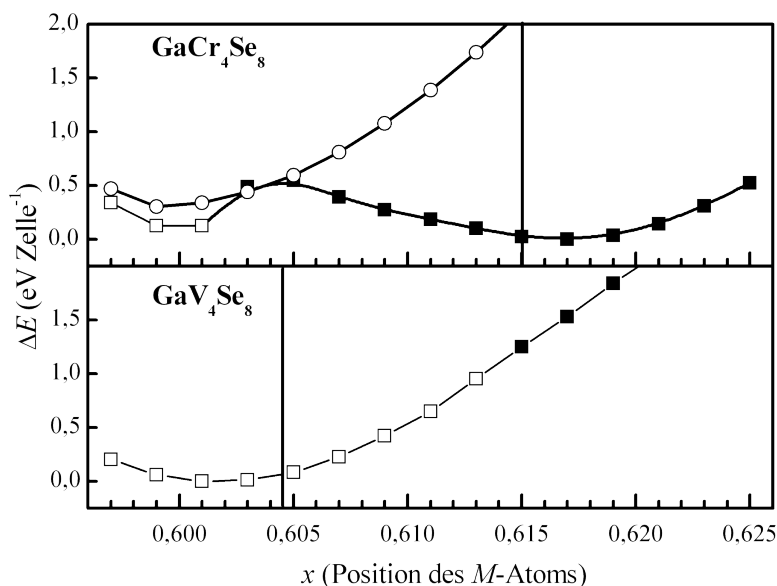


Abbildung 8.17: Clusterenergielevelschema für einen  $(\text{Cr}_2\text{V}_2)^{16+}$ -Cluster mit  $z_c = 6$  Elektronen.

dass sämtliches V auf der Cr-reichen Seite der Mischkristallreihe in  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern gebunden vorliegt. Dieser Aufbau aus  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern neben  $\text{Cr}^{3+}$  im Cr-reichen Bereich liefert gleichzeitig eine Begründung dafür, wie hier die mittleren Oxidationsstufen  $>3+$  stabilisiert werden und warum  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  die Cr-reichste Verbindung ist, die hergestellt werden konnte. Nimmt man an, dass freies Cr in Chalkogeniden nur in Form von nicht wechselwirkenden  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen vorliegen kann, so ergibt sich dafür folgende Aufteilung von Oxidationsstufen:  $\text{Ga}^{3+}[(\text{V}_2\text{Cr}_2)^{16+}]_{0,25}(\text{Cr}^{3+})_3(\text{Se}^{2-})_8$ . In einem solchen  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)^{16+}$ -Cluster befinden sich noch exakt  $z_c = 6$  Elektronen in den  $M$ - $M$ -bindenden Zuständen. Damit muss das energetisch relativ hoch liegende und schwach bindende  $t_2$ -Niveau zwar entleert werden, aber nicht das weit stärker bindende und deutlich tiefer liegende  $e$ - oder  $a_1$ -Niveau (vgl. Abbildung 8.17). Für noch Cr-reichere Verbindungen müsste entweder  $\text{Cr}^{3+}$  höher oxidiert werden, was in Chalkogeniden fast nie der Fall ist, oder der Cluster weitere Elektronen aus den tiefer liegenden Niveaus abgeben. Für Cr-ärmere Verbindungen ( $x = 2,5 - 3,5$ ) gibt es weniger nicht wechselwirkende  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen, womit die  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Cluster weniger weit oxidiert werden müssen.

Dieses Modell mit  $(\text{V}_{4-x}\text{Cr}_x)$ -Clustern im V-reichen Bereich und  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern neben  $\text{Cr}^{3+}$  im Cr-reichen Bereich ist allerdings nicht vereinbar mit den Neutronenbeugungsuntersuchungen. Dabei wurde festgestellt, dass die Positionen der Cr-Atome in jeder der untersuchten Verbindungen etwas größere Lageparameter aufweisen als die Positionen der V-Atome. Für  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Cluster dürfte das aber nicht der Fall sein. Hier sollten V und Cr zumindest annähernd dieselben Positionen einnehmen. Bei den Cr-reichen Verbindungen sollten dagegen nach diesem Modell zwei Cr-Positionen beobachtbar sein: Eine für die Cr-

Atome in  $(V_2Cr_2)$ -Clustern, eine für die freien Cr-Atome. Doch auch hier zeigen die Verfeinerungen nur eine Cr-Position.



**Abbildung 8.18:** Optimierungsrechnungen an  $GaV_4Se_8$  und hypothetischem „ $GaCr_4Se_8$ “. Offene Symbole stehen für einen ungepaartes Elektron pro 4  $M$ -Atome, gefüllte Symbole für mehr als eines. Für  $GaCr_4Se_8$  wurde die Rechnung mit festem magnetischen Moment ( $S = 1/2$ ,  $\circ$ ) und mit verfeinertem magnetischen Moment ( $\square$ ) durchgeführt.

Das einfachste denkbare Modell, das man in kompletter Übereinstimmung mit den Neutronendaten erarbeiten könnte, wäre die Ausordnung in Domänen, die jeweils überwiegend Cr oder V enthalten. In Domänen mit hohem Cr-Gehalt existierten keine Cluster, denn der mittlere Cr–Cr-Abstand wäre dafür mit  $\sim 330$  pm zu groß. Da aber sowohl Cluster mit Vanadium (selbe Periode wie Cr) als auch Cluster mit Molybdän (selbe Clusterelektronenzahl wie  $Cr_4$ -Cluster) existieren, überrascht es auf den ersten Blick, dass keine  $Cr_4$ -Cluster zu existieren scheinen. Mit DFT-Rechnungen mit dem Programmpaket WIEN2k wurde versucht, dieses Verhalten nachzuvollziehen. Dazu wurde in  $GaV_4Se_8$  der Lageparameter der V-Lage systematisch zwischen  $x = 0,597$  und  $x = 0,625$  (bei 0,597 liegen reine  $V_4$ -Cluster vor, 0,625 ist die ideale Lage des Metalls im Spinell ohne jegliche  $M$ – $M$ -bindende Wechselwirkung) verändert und die restlichen Atompositionen relaxiert. Dieselbe Rechnung wurde ebenso für hypothetisches „ $GaCr_4Se_8$ “ in der  $GaMo_4S_8$ -Struktur durchgeführt (vgl. Abbildung 1.18) Die verwendeten Lageparameter entsprechen denen von  $GaV_{0,5}Cr_{3,5}Se_8$ , was von allen synthetisierten Verbindungen am nächsten an „ $GaCr_4Se_8$ “ liegt. Die Optimierung ergibt, dass  $GaV_4Se_8$  seine optimale Struktur bei einem Lageparameter der

$M$ -Lage von  $x = 0,605$  hat. Dieser liegt sehr nahe an dem röntgenographisch bestimmten  $x = 0,604$  (vgl Kapitel 4.4). Außerdem verfeinern die magnetischen Momente pro  $V_4$ -Einheit für sämtliche Lageparameter  $x < 0,615$  auf exakt eins, was auch mit dem Experiment übereinstimmt.

„ $GaCr_4Se_8$ “ hingegen verhält sich unterschiedlich, je nachdem, ob man das magnetische Moment frei verfeinert oder bei einem ungepaarten Elektron pro  $Cr_4$ -Einheit festhält. Wird das magnetische Moment festgehalten (Abbildung 8.18 oben), so verfeinert der Lageparameter der  $Cr$ -Lage auf  $x = 0,599$ , was einem intracluster- $Cr-Cr$ -Abstand von 288 pm entspricht. Dieser Abstand ist sogar noch kürzer als der des  $V_4$ -Clusters in  $GaV_4Se_8$  (~300 pm). In dem hypothetischen  $Cr_4$ -Cluster liegt also sogar eine stärker bindende Wechselwirkung vor als im  $V_4$ -Cluster. Das ist insofern plausibel, als sich die homologen  $4d$ -Verbindungen  $GaNb_4Se_8$  und  $GaMo_4Se_8$  genauso verhalten. So wird in der Literatur der intracluster- $Nb-Nb$ -Abstand in  $GaNb_4Se_8$  mit ca. 303 pm [29], der analoge  $Mo-Mo$ -Abstand in  $GaMo_4Se_8$  mit ca. 290 pm angegeben [40][60]. Begründen kann man das damit, dass die  $t_2$ -Orbitale des  $M_4$ -Clusters schwach  $M-M$ -bindenden Charakter haben.  $GaMo_4Se_8$  besetzt diese Orbitale mit vier Elektronen mehr als  $GaNb_4Se_8$ , woraus eine Stabilisierung der Bindung resultiert. Der Rechnung nach passiert dasselbe zwischen  $GaV_4Se_8$  und „ $GaCr_4Se_8$ “.

Optimiert man in „ $GaCr_4Se_8$ “ allerdings nicht nur die atomaren Lageparameter, sondern auch das magnetische Moment, fällt umgehend auf, dass es für sämtliche Werte des  $Cr$ -Lageparameters über  $x = 0,603$  zu deutlich größeren Werten als eins tendiert (vgl. Tabelle 12.22 im Anhang). Zusätzlich zum ersten Energieminimum bei  $x = 0,599$  ( $Cr_4$ -Cluster) erhält man hier jetzt ein weiteres, energetisch tiefer gelegenes Minimum bei  $x = 0,617$ . Die berechnete Zahl ungepaarter Elektronen bei diesem zweiten Minimum beträgt annähernd elf. Davon befinden sich je ca. 2,6 an den  $Cr$ -Atomen<sup>19</sup>. Es liegen also im Wesentlichen vier nicht miteinander wechselwirkende  $Cr^{n+}$ -Ionen vor, die den maximal möglichen Spin aufweisen. Für die vier  $Cr$ -Atome stehen allerdings nur elf Elektronen zur Verfügung, weswegen im Mittel  $Cr^{3,25+}$  anstatt  $Cr^{3+}$  vorliegt. Daher ergeben sich nur ~2,75 ungepaarte Elektronen pro  $Cr$ -Atom und nicht das volle Moment von dreien.

---

<sup>19</sup> Der Rest des Moments liegt im interstitiellen Bereich und kann daher keinem Atom direkt zugewiesen werden. Allerdings trägt außer  $Cr$  kein Atom überhaupt mehr als 0,1 ungepaarte Elektronen. Da sich das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen am stärksten nahe am Atomkern (zumindest innerhalb des „Muffin-Tin-Radius“ ausprägen sollte, kann man davon ausgehen, dass das Moment im interstitiellen Raum ebenfalls den  $Cr$ -Atomen zuzuordnen ist.



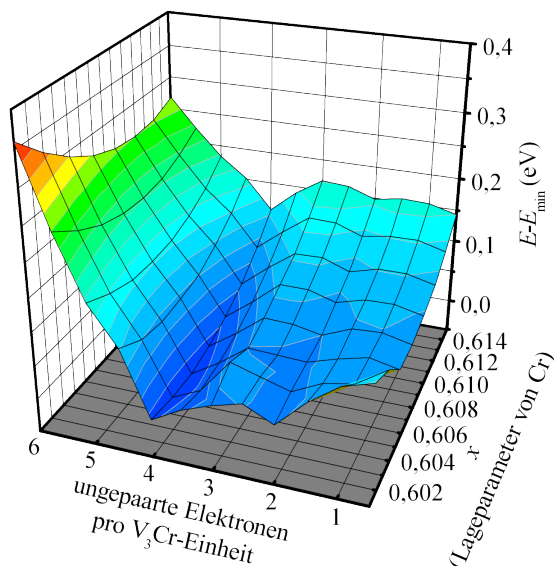
An dieser Stelle ist es interessant zu vermerken, dass  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  für die  $M$ -Lage einen Lageparameter von  $x = 0,616$  und pro  $M_4$ -Einheit ca. neun ungepaarte Elektronen aufweist. Der Lageparameter stimmt mit dem berechneten Wert für hypothetisches „ $\text{GaCr}_4\text{Se}_8$ “ sehr gut überein und spricht genau wie die niedrigere Energie dieses Minimums dafür, dass in Cr-reichen Mischkristallen Cr bevorzugt weit von anderen  $M$ -Atomen entfernt vorliegt und sein maximales Spinmoment entfaltet. Allerdings stimmt das neun ungepaarten Elektronen entsprechende beobachtete magnetische Moment nicht mit den elf berechneten überein.

Das verfeinerte Minimum für die Cr-Lage in  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  stimmt außerdem gut mit dem Lageparameter überein, der sich aus Neutronenbeugungsuntersuchungen für die Cr-Atome verfeinern lässt. Dieser liegt ungeachtet der Zusammensetzung der Probe zwischen  $x = 0,613$  und  $x = 0,615$  (vgl. Tabelle 8.4). Den Lageparameter aus Neutronendaten kann also ein Modell mit Domänen sehr wohl erklären, das magnetische Moment allerdings nur bedingt.

Im V-reichen Bereich schließlich ist die Erklärung des magnetischen Moments mit einem Domänenmodell nicht anwendbar. Betrachtet man beispielsweise die Probe der Zusammensetzung  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$ , so findet sich ein Moment von ca.  $2,9 \mu_B$  pro  $M_4$ -Einheit (vgl. Tabelle 8.6). Läge eine Domänenstruktur vor, so müsste das Moment hier von einem  $\text{Cr}^{3+}$ -Atom (nicht wechselwirkend innerhalb seiner Domäne) und  $\frac{3}{4} (\text{V}_4)^{+13,3}$ -Clustern stammen. Bereits ein  $\text{Cr}^{3+}$ -Atom würde jedoch für ein Moment von ca.  $3,9 \mu_B$  sorgen, was viel zu hoch ist. Das gilt für sämtliche untersuchten Punkte auf der V-reichen Seite und der Cr-reichen Seite. Das Moment, das alleine das nicht wechselwirkende  $\text{Cr}^{3+}$  erzeugte, wäre viel höher, als sämtliche beobachteten Werte. Die damit verglichenen niedrigeren Werte könnten natürlich durch Spin-Bahn-Kopplung zustande kommen. Vergleicht man allerdings mit  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ , so reduziert die Spin-Bahn-Kopplung das magnetische Moment nur um ca. 20 %, was viel zu wenig ist, um die vergleichsweise kleinen magnetischen Momente hier zu erklären. Zudem besetzt nicht wechselwirkendes  $\text{Cr}^{3+}$  eine Oktaederlücke. Dabei heben sich durch die Ligandenfeldaufspaltung die Bahnmomente üblicherweise gerade auf ( $L = 0$ ) und es resultiert annähernd Spin-only-Verhalten [102]. Das niedrige Moment muss also darin begründet sein, dass Cr in irgendeiner Weise Wechselwirkungen eingeht, die zum Absenken des magnetischen Moments führen.

Denkbar wäre auch, dass Cr zwar einen größeren Lageparameter hat als V, aber trotz seines erhöhten Abstands noch immer mit Vanadium wechselwirkt. Um dies zu untersuchen, wurden

für die Verbindung  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  DFT-Studien durchgeführt. Als Modell wurde eine in der Raumgruppe  $R3m$  aufgestellte, pseudokubische Zelle verwendet (vgl. Kapitel 1.4). Dadurch spaltet die  $M$ -Lage des  $M_4$ -Clusters in eine  $1a$ -Lage und eine  $3b$ -Lage auf. Die  $3b$ -Lage wurde für dieses Modell mit V besetzt, die  $1a$ -Lage mit Cr. Sämtliche Lagen, außer der Cr-Lage, wurden aus den röntgenographischen Daten von  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  direkt umgerechnet. Die Cr-Lage kann in dieser Aufstellung durch Anpassen des Lageparameters nun zu verschiedenen Abständen von der basalen  $V_3$ -Einheit des ursprünglichen  $V_3\text{Cr}$ -Clusters verschoben werden, ohne diese basale Einheit zu verändern. Es wurden Rechnungen für verschiedene magnetische Momente und verschiedene Abstände des Cr-Atoms von der basalen Ebene durchgeführt.



**Abbildung 8.19:** Energien des Systems  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  für verschiedene Lageparameter der Cr-Lage und verschiedene magnetische Momente.

Abbildung 8.19 zeigt das Ergebnis. Rechnet man mit einer festen Anzahl ungepaarter Elektronen, so ergeben sich zwei Minima, eines für zwei Spins, das andere für vier, wobei letzteres etwas tiefer liegt. Die Zustandsdichten der beiden Minima mit zwei und vier Spins zeigen, dass in jedem der beiden Fälle das Cr-Atom drei ungepaarte Elektronen aufweist und die  $V_3$ -Grundfläche eines. Bei dem Minimum mit vier Spins koppeln diese beiden magnetischen Einheiten ferromagnetisch, womit sich für einen Cluster vier ungepaarte Elektronen ergeben. Bei dem

zweiten Minimum koppeln die beiden magnetischen Einheiten dagegen antiferromagnetisch, woraus insgesamt zwei ungepaarte Elektronen resultieren. Dieser zweite Zustand könnte die beobachteten magnetischen Momente erklären: Befindet sich das Cr-Ion nahe genug über der  $V_3$ -Fläche, so koppelt es antiferromagnetisch damit und das nach außen sichtbare Moment verringert sich. Allerdings ist dieses Minimum nur für Cr, das wirklich nahe an der  $V_3$ -Fläche liegt, überhaupt ausgeprägt ( $x \approx 0,6$ ). Ist Cr weiter von der  $V_3$ -Einheit entfernt, ist immer der ferromagnetisch gekoppelte Zustand energetisch günstiger. Das Fazit dieser Rechnungen ist also, dass für weit von der  $V_3$ -Grundfläche entferntes Cr (so, wie es aus den Neutronendaten verfeinert wird) ein viel zu hohes magnetisches Moment resultiert. Für Cr, das nahe an der  $V_3$ -

Grundfläche liegt, ist hingegen auch der Zustand mit nur zwei ungepaarten Elektronen denkbar.

Insgesamt bestätigt diese Rechnung also nur weiter das Problem: Das Clustermodell ist nicht mit den Neutronendaten vereinbar, und ein Modell, in dem Cr deutlich von Vanadium entfernt ist, nicht mit dem Magnetismus.

Um die beiden Modelle weiter miteinander zu vergleichen, wurden im Rahmen des Forschungspraktikums von Sven Österling noch eine Reihe von DFT-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurden für die Zusammensetzungen  $x = 1, 2, 3$  und  $3,5$  Modelle für verschiedene Anordnungen von Cr und V erstellt.

Die Modelle mit arabischen Ziffern (1 - 4) sind Modelle mit  $M_4$ -Clustern. Bei den Modellen 1, 2 und 3 handelt es sich dabei um rein aus heteronuklearen Clustern ( $V_{4-x}Cr_x$ ) mit  $x = 1, 2$  oder  $3$  aufgebaute Verbindungen. Die Modelle 3 b und 3 c ( $x = 3$ ) und 4 ( $x = 3,5$ ) sind aus ( $V_2Cr_2$ )-Clustern in verschiedenen Anordnungen und zusätzlich nicht damit wechselwirkendem Cr aufgebaut. In den Modellen I ( $x = 1$ ) und III ( $x = 3$ ) liegen die Cr-Atome und die V-Atome jeweils getrennt voneinander und nicht wechselwirkend vor. Wegen des Rechenzeitaufwands von kompletten Strukturoptimierungen in diesen Raumgruppen wurde nur am Beispiel von Modell 3 b die Struktur komplett relaxiert.

Tabelle 8.7 gibt eine Übersicht über die Strukturen, die verwendeten Raumgruppen und die berechneten sowie die gemessenen magnetischen Momente. Die verwendeten atomaren Parameter für jedes Modell, zusammen mit einer kurzen Beschreibung, können in Anhang 12.4 eingesehen werden. Dort befindet sich auch eine Beschreibung, wie die einzelnen Lageparameter abgeleitet wurden.

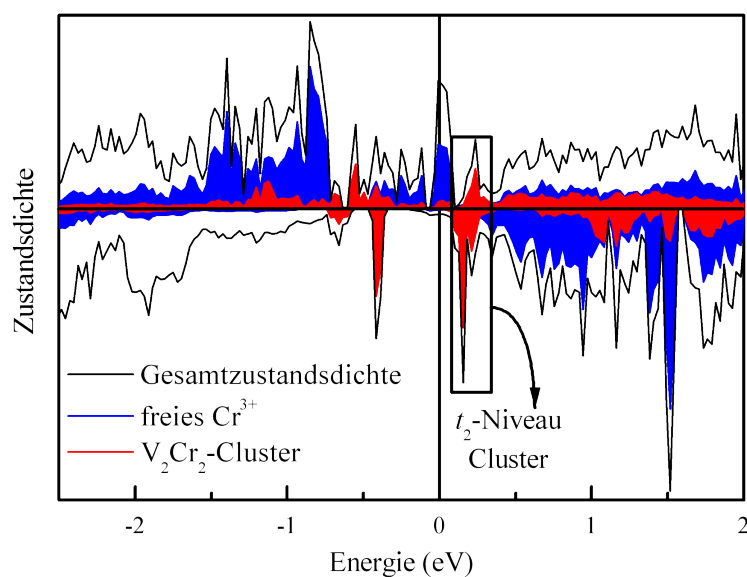
Die errechnete Anzahl ungepaarter Elektronen für die Modelle 1, 2, 3b, 3c und 4, die in Übereinstimmung mit dem Clustermodell entworfen wurden, stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Da die Umrechnung zwischen dem Magnetismus einzelner Atome und eines  $M_4$ -Clusters nicht linear verläuft, sind für den Magnetismus immer die beobachteten und berechneten Werte für einen Cluster bzw. umgerechnet für ein einzelnes Ion angegeben. Die Modelle 1 und 2 stimmen dabei in den Werten für die Cluster sehr gut zwischen den berechneten und beobachteten Werten überein, die Modelle 3b, 3c und 4 in den Werten für einzelne Ionen. Das sind die Modelle, die von Clustern im V-reichen Bereich und ( $V_2Cr_2$ )-Clustern neben nicht wechselwirkendem  $Cr^{3+}$  im Cr-reichen Bereich ausgehen.

**Tabelle 8.7:** Übersicht über mit DFT-Rechnungen untersuchte Modelle im System  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ .

			Zahl ungepaarter Elektronen				
			$x$	gemessen		berechnet	
				pro 4 $M$	pro $M$	pro 4 $M$	pro $M$
Modell I	freies Cr neben $V_4$ -Cluster	$P\bar{4}3m$	1	2,1	0,75	5,45	1,36
Modell 1	$(V_3\text{Cr})$ -Cluster	$R3m$	1	2,1	0,75	2	0,5
Modell 2	$(V_2\text{Cr}_2)$ -Cluster	$Imm2$	2	3,2	1,3	3	0,75
Modell 3	$(V\text{Cr}_3)$ -Cluster	$R3m$	3	4,5	1,9	2	0,5
Modell 3b	$(V_2\text{Cr}_2)$ -Cluster neben freiem Cr	$Pmm2$	3	4,5	1,9	7	1,75
Modell 3c	$(V_2\text{Cr}_2)$ -Cluster neben freiem Cr	$Cm$	3	4,5	1,9	7	1,75
Modell III	3 freie Cr, 1 freies V	$R3m$	3	4,5	1,9	9,65	2,4
Modell 4	$(V_2\text{Cr}_2)$ -Cluster neben freiem Cr	$Pm$	3,5	5,2	2,2	8,8	2,2

Die errechnete Zahl ungepaarter Elektronen für Modelle mit nicht wechselwirkendem Cr (Modelle I und III) ergeben dagegen stets ein viel zu hohes magnetisches Moment. Das bestätigt die vorangegangene Abschätzung, dass das magnetische Moment nur mit Clusterbildung (bzw. Wechselwirkung zwischen den Metallen) in allen Bereichen erklärt werden kann.

Daher muss Cr zumindest teilweise mit V wechselwirken und Spinpaarung eingehen. Vanadium wechselwirkt dabei mit soviel Cr, wie ohne Spinpaarung möglich ist. Damit ist der chromreichste Cluster  $(V_2\text{Cr}_2)$ . Weiteres Cr wird dann nicht in die Cluster eingebaut, sondern liegt, nicht wechselwirkend, daneben vor. Um das noch etwas besser zu verstehen, v. a. die Wechselwirkung des freien Cr mit den Clustern, zeigt Abbildung 8.20 die Zustandsdichte von Modell 4:  $(\text{Cr}_2\text{V}_2)$ -Cluster neben nicht wechselwirkenden Cr-Atomen. Die Rechnung wurde ohne Korrektur der Korrelationseffekte durchgeführt, weswegen auch keine Bandlücke resultiert. Wie aus den Messungen der elektronischen Leitfähigkeit bekannt, ist diese nämlich sehr klein und damit zu klein, um von der LSDA-Methode alleine aufgelöst zu werden.



**Abbildung 8.20:** Zustandsdichte von  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  nach Modell 4. Die schwarze Linie ist die Gesamtzustandsdichte. Anteile nicht-wechselwirkender Cr-Atome sind blau, Anteile von  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern rot eingefärbt.

Trotz der ungenügenden Beschreibung kann man einen wesentlichen Punkt erkennen: Die  $t_2$ -Orbitale des  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clusters sind in beiden Spinrichtungen komplett entleert. Stattdessen liegen in Spin-up-Richtung v. a. Zustände von nicht wechselwirkendem  $\text{Cr}^{3+}$  unterhalb  $E_F$ . Ein vereinfachtes Modell ist in Abbildung 8.21 dargestellt: Zum einen hat man die Orbitale des als kubisch angenommenen  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clusters. Dem gegenüber stehen die fünf  $3d$ -Orbitale des  $\text{Cr}^{3+}$ , die durch das als ideal angenommene oktaedrische Ligandenfeld aufgespalten werden.<sup>20</sup> In der berechneten Zustandsdichte liegen in beiden Spinrichtungen die  $t_2$ -Orbitale des  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clusters oberhalb von  $E_F$ . Gleichzeitig liegen in Spin-up-Richtung viele Cr  $d$ -Orbitale unterhalb von  $E_F$ . In Spin-down-Richtung liegen dafür nur das  $a$ - und das  $e$ -Niveau des  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clusters unterhalb von  $E_F$ , wohingegen sämtliche Orbitale von  $\text{Cr}^{3+}$  darüber liegen.

Dieses schematisierte Bild kann nun gut einige Beobachtungen erklären: Zum einen liegen die meisten Zustände von Cr in Spin-up-Richtung energetisch tiefer als die Zustände des Clusters. Für Cr ist es daher energetisch günstiger, keine Cluster zu bilden, sondern nicht wechselwirkende einzelne  $\text{Cr}^{3+}$ . Das erklärt, warum die Cr-reiche Seite sowohl dieser, als auch der Mischkristallreihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ , nicht wechselwirkendes  $\text{Cr}^{3+}$  favorisiert und damit auch,

<sup>20</sup> Tatsächlich besitzt weder der  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Cluster ideale Tetraedersymmetrie (Ausordnung von Cr und V), noch befindet sich Cr exakt im Zentrum der Oktaederlücke. Dennoch sind die Abweichungen klein genug, dass dieses einfache Modell eine gute Erklärung für die Gegebenheiten in der Mischkristallreihe liefert.

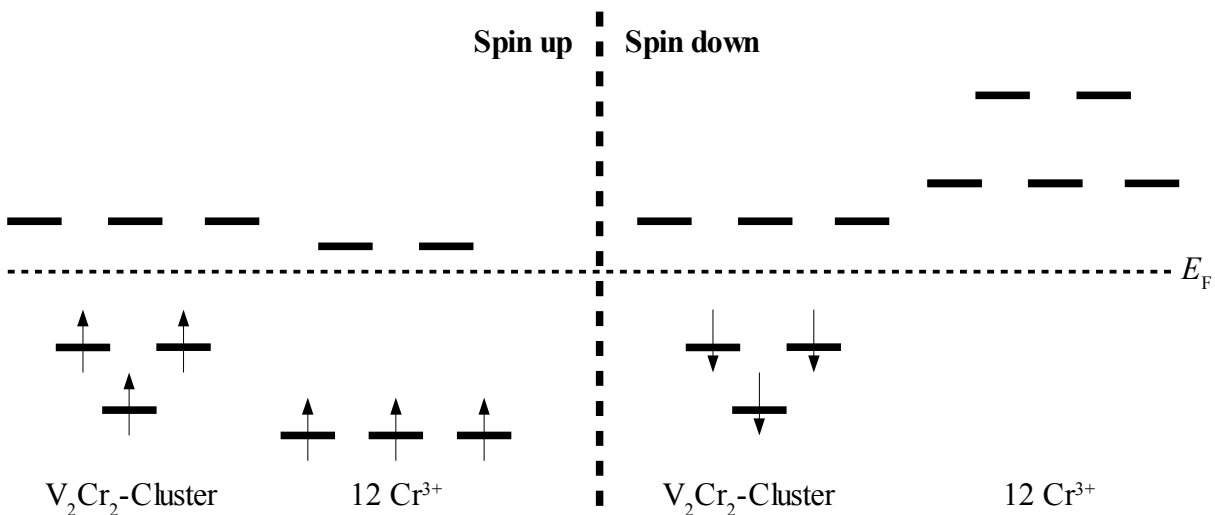


Abbildung 8.21: Vereinfachtes Energieniveauschema von  $(V_2Cr_2)$ -Clustern neben  $Cr^{3+}$ .

warum bislang kein  $GaCr_4Q_8$  ( $Q = S, Se$ ) beobachtet wurde. Da die Cr-Zustände energetisch so tief liegen, werden sie vor allen anderen Metallzuständen von drei Elektronen besetzt. Das erklärt auch, warum nicht wechselwirkendes Cr in diesen Verbindungen immer annähernd als  $Cr^{3+}$  vorliegt.

Die benötigten Elektronen, um nicht als  $Cr^{3,25+}$  vorliegen zu müssen, erhält Cr in diesem Fall von den  $t_2$ -Niveaus der  $(V_2Cr_2)$ -Cluster, im Fall der Mischkristallreihe  $Ga_xV_{4-y}Cr_yS_8$  von zusätzlich eingebautem Gallium.

Das erklärt auch, warum kein höherer Substitutionsgrad als  $GaV_{0,5}Cr_{3,5}Se_8$  erreicht werden konnte. Die Schreibweise dieser Verbindung als  $Ga(V_2Cr_2)_{0,25}Cr_3Se_8$  macht deutlich, dass für die V und Cr-Atome genau 10,5 Elektronen zur Verfügung stehen. Neun davon werden für die drei Cr-Atome benötigt, womit für  $\frac{1}{4}$   $(V_2Cr_2)$ -Cluster noch 1,5 verbleiben, also 6 pro Cluster. Damit können genau die  $a$ - und  $e$ -Niveaus gefüllt werden, die energetisch deutlich unter den  $t_2$ -Niveaus liegen.

Insgesamt liefert damit das Clustermodell Erklärungen für die meisten Beobachtungen, die an diesem System gemacht wurden. Einzig die Neutronenbeugungsdaten sind damit nicht in Einklang zu bringen. Allerdings sind die diskutierten Effekte auch nahe an der Auflösungsgrenze der verwendeten Methode (siehe Kapitel 8.3).

Untersuchte Modelle, die stattdessen sämtliches Cr auf Positionen annehmen, die mit der Neutronenbeugung übereinstimmen, können dagegen das magnetische Verhalten dieser

---

Proben nicht erklären und liefern auch keinen Einblick, warum  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  existiert, jedoch kein  $\text{GaCr}_4\text{Se}_8$ .

Als endgültiges Fazit lässt sich daher feststellen: Beide Modelle stimmen mit den meisten untersuchten Methoden gut überein. Das Clustermodell widerspricht den Neutronendaten in Aspekten nahe an der Auflösungsgrenze der Methode. Dagegen kann kein Modell mit Cr bei großen Lageparametern die niedrigen magnetischen Momente erklären. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass trotz großer Sorgfalt Modelle übersehen wurden. Derzeit ist daher keine endgültige Entscheidung für eines der beiden Modelle möglich. Ein klarer experimenteller Beweis für eines der beiden kann im Rahmen der angewendeten Methoden nicht erbracht werden.





## 9 $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$

### 9.1 Einleitung

Die Untersuchungen der vorangegangenen Kapitel haben bereits gezeigt, dass die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen mit tetraedrischen  $M_4$ -Clustern sehr stark von der Clusterelektronenzahl  $z_C$  abhängen. So ist es z. B. im Falle der Mischreihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  (siehe Kapitel 8) möglich, magnetische Momente einzustellen oder durch Verändern des  $M$ - $M$ -Abstandes die kooperativen magnetischen Effekte zu bestimmen. Dies alles beruht dabei auf der Mischung von zwei Atomsorten in den  $M_4$ -Clustern. Damit verbunden führt man allerdings auch Unordnung in das System ein, die sowohl Verzerrungen unterbindet, als auch langreichweitige magnetische Ordnung. Bisher sind keine Systeme mit Unordnung im  $M_4$ -Cluster bekannt, bei denen es weiterhin strukturelle Phasenumwandlungen oder langreichweitige magnetische Ordnung gibt.

Als Erklärung dafür sind zwei Ursachen denkbar: Zum einen könnte es sich um einen Effekt handeln, der tatsächlich durch die atomare Unordnung im  $M_4$ -Cluster entsteht. Wenn z. B. in benachbarten Clustern immer unterschiedliche Atome ersetzt sind, so wird das eine makroskopische Verzerrung verhindern. Andererseits könnte es sich aber auch um einen rein elektronischen Effekt handeln. Bereits ein Elektron Unterschied in den  $t_2$ -Orbitalen des  $V_4$ -Clusters verändert das Verhalten der Ursprungsverbindungen dramatisch.  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  verzerrt bei tiefen Temperaturen rhomboedrisch und ordnet ferromagnetisch,  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  dagegen verzerrt orthorhombisch und ordnet antiferromagnetisch (vgl. Kapitel 5.3). Es ist also auch nicht auszuschließen, dass der Haupteffekt hier auf der elektronischen Struktur beruht.

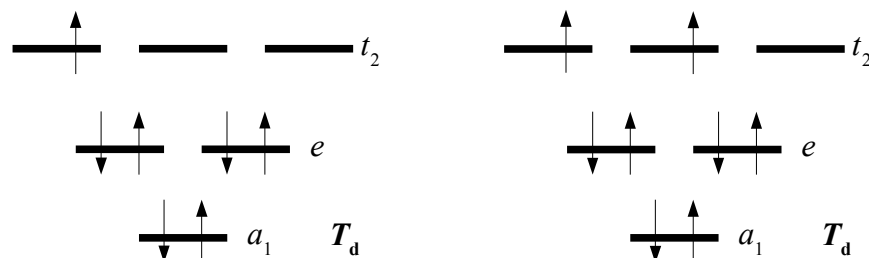


Abbildung 9.1: Clusterenergielevelauschema für  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  (links) und  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  (rechts).

Um dies zu untersuchen, wurde die Mischkristallreihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  ( $x = 0 - 1$ ) synthetisiert und charakterisiert. Beide ternären Endverbindungen sind bekannt und gut charakterisiert (vgl. Kapitel 5) [36]. Das hauptsächliche Ziel dabei ist, den Einfluss einer veränderten

Clusterelektronenzahl  $z_C$  auf den  $V_4$ -Cluster zu untersuchen, ohne im Cluster selbst zu substituieren. In  $Ga^{3+}V_4^{3,25+}S_8^{2-}$  beträgt  $z_C = 7$ , in  $Ge^{4+}V_4^{3+}S_8^{2-}$  ist  $z_C = 8$ . Beide Phasen zeigen bei tiefen Temperaturen Phasenumwandlungen. Im Falle von  $GaV_4S_8$  ist dies eine Umwandlung von der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  in die rhomboedrische Raumgruppe  $R3m$  (vgl. Kapitel 1.3).  $GeV_4S_8$  hingegen verzerrt in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$  (vgl. Kapitel 5.3). Diese beiden Phasenumwandlungen sind röntgenographisch gut unterscheidbar. Ihre Triebkraft ist die energetische Stabilisierung des  $V_4$ -Clusters durch Aufspaltung des im kubischen dreifach entarteten  $t_2$ -Niveaus (vgl. Abbildung 9.1) gemäß einer Jahn-Teller-Verzerrung.

Daher sollte sich diese Mischkristallreihe gut eignen, um zu studieren, ob die Verzerrung durch Beeinflussung von  $z_C$  erhalten bleibt und welche der Verzerrungen sich durchsetzt. Damit lassen sich dann Rückschlüsse darüber ziehen, ob atomare Unordnung im Cluster oder die elektronische Struktur das ausschlaggebende Element für das Ausbleiben von Phasenumwandlungen bei Clustern mit gemischten Atomsorten ist.

Zudem ist bei dieser gesamten Verbindungsklasse noch unverstanden, warum einige Verbindungen, wie z. B.  $GaV_4S_8$ , bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch und andere, wie  $GeV_4S_8$ , antiferromagnetisch ordnen. Auch hierüber könnte diese Mischkristallreihe Aufschluss geben.

## 9.2 Synthese und EDX-Analytik

Proben der Verbindungen  $Ga_{1-x}Ge_xV_4S_8$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) wurden aus den Elementen synthetisiert. Die Ge-reichen Proben ( $x \geq 0,5$ ) konnten durch direkte stöchiometrische Einwaage der Elemente hergestellt werden. Die Elementgemenge wurden in Kieselglasampullen unter Ar-Atmosphäre eingeschmolzen, mit  $50 \text{ }^\circ\text{C/h}$  auf  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und dort für 12 h gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, homogenisiert und zur Kontrolle der Reaktion ein Pulverdiffraktogramm angefertigt. Die Proben wurden noch ein zweites und drittes Mal bei  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  für je 15 h getempert, bis sich röntgenhomogene, kubisch indizierbare Phasen gebildet hatten.

Im Ga-reichen Bereich konnten auf diese Weise allerdings keine röntgenhomogenen Produkte erhalten werden. Stattdessen erhielt man immer Gemenge aus einer kubischen Phase und diversen Vanadiumsulfiden. Das fehlende Gallium verblieb im Mörser, in dem nach dem

ersten Reaktionsschritt die Probe homogenisiert wurde. Das Reaktionsgemenge beinhaltete nach dem ersten Reaktionsschritt oft kleine Einschlüsse von noch nicht umgesetztem elementarem Gallium, umgeben von Galliumsulfid, das dadurch von den weiteren Reaktanden abgeschirmt wurde. Das elementare Gallium, das beim Homogenisieren dann flüssig wurde, blieb im Mörser haften und ging somit für den weiteren Reaktionsverlauf verloren.

Die ersten Versuche, den so entstandenen Verlust durch zusätzliche Galliumzugabe auszugleichen, waren nicht erfolgreich. Stattdessen erhielt man dadurch als zusätzliche Nebenphasen auch diverse binäre Galliumsulfide. Zusätzlich dazu büßt man dadurch die Kontrolle über die exakte Stöchiometrie ein. Auch die Variation der Synthesetemperatur erbrachte keine Verbesserung der Reinheit des Produkts.

Daher wurde für die Ga-reichen Phasen ein anderer Syntheseweg beschrrieben. In einem ersten Reaktionsschritt wurden Gallium, Germanium und Vanadium miteinander im gewünschten Verhältnis bei 800 °C für 12 - 15 h umgesetzt und anschließend 1 - 3 Mal bei 800 °C für 15 h getempert und dazwischen nur sehr vorsichtig homogenisiert. Dabei bildeten sich hauptsächlich Gemenge aus  $\text{GaV}_4$  ( $\text{GaV}_3$ -Struktur) und  $\text{GeV}_4$ , sowie z. T.  $\text{Ge}_3\text{V}_5$ . Damit lag Gallium fixiert in Form von Legierungen vor und verblieb beim Zerkleinern dieser Verbindungen nicht im Mörser.

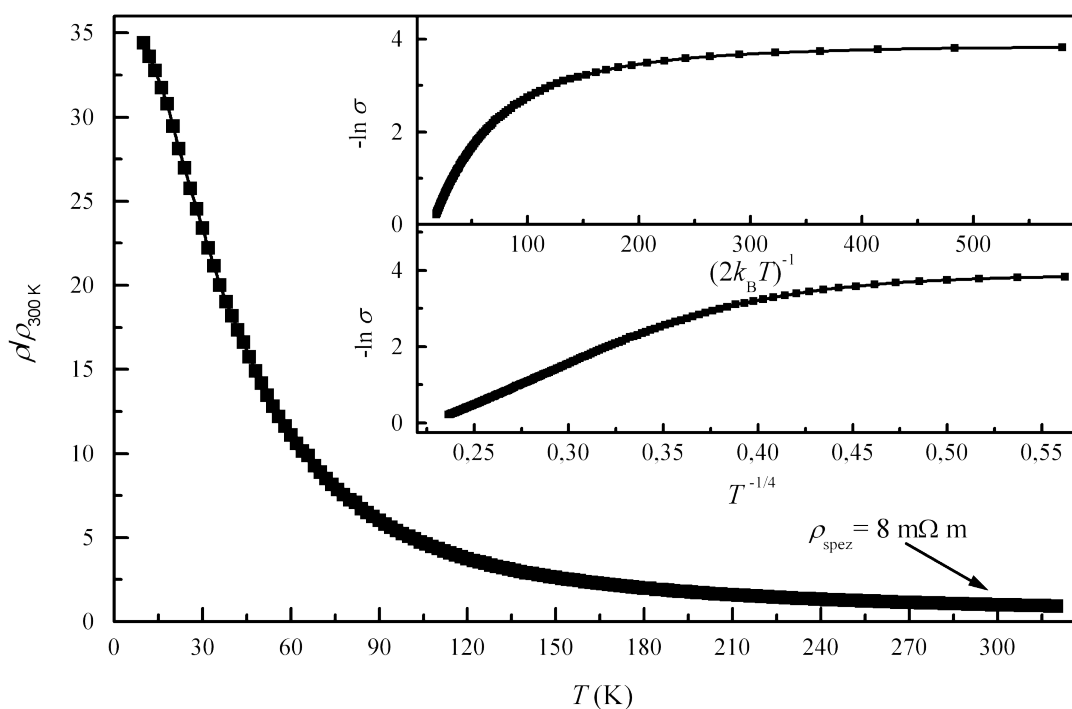
Das so erhaltene Gemenge wurde anschließend mit Schwefel umgesetzt. Dazu wurde es mit 50 °C/h auf 750 °C erhitzt, dort für 12 h gehalten, abgekühlt und röntgenographisch charakterisiert. Nach weiteren 1 - 2 Temperschritten bei 750 °C für je ca. 15 h ergaben sich die gewünschten Produkte röntgenhomogen.

Sämtliche untersuchten Phasen fallen als schwarze, metallisch glänzende Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit beständig sind. EDX-Untersuchungen der Proben ergaben gute Übereinstimmung der nominellen mit der erhaltenen Zusammensetzung. Auffällig dabei war, dass sich mit der Gesamttemperatur, die die Probe im Ofen verbrachte, die Streuung der Zusammensetzung deutlich verringerte. Es scheint, als würden als erstes die Randphasen  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  entstehen und dann erst durch langsame Festkörperdiffusion die quaternären Verbindungen. Bei kurzen Temperzeiten ergeben sich daher oft noch beträchtliche lokale Unterschiede in den Gallium- und Germaniumgehalten der Proben. Nach einer Gesamttemperaturzeit von ca. 70 h (was dem initialen Reaktionsschritt und drei weiteren Temperschritten entspricht) waren die Abweichungen allerdings nur noch im Rahmen des

Fehlers der EDX-Methode. Man kann dann also von weitestgehend homogenen Verteilungen von Gallium und Germanium ausgehen.

Zu beachten ist dabei noch, dass bei langen Temperzeiten stets etwas GeS aus dem Reaktionsgemenge verdampft, welches sich in der Spitze der Ampulle niederschlägt. Das führt dazu, dass sämtliche Proben mit deutlich längeren Temperzeiten, verglichen mit der eingewogenen Zusammensetzung, etwas zu Ga-reich waren.

### 9.3 Leitfähigkeit

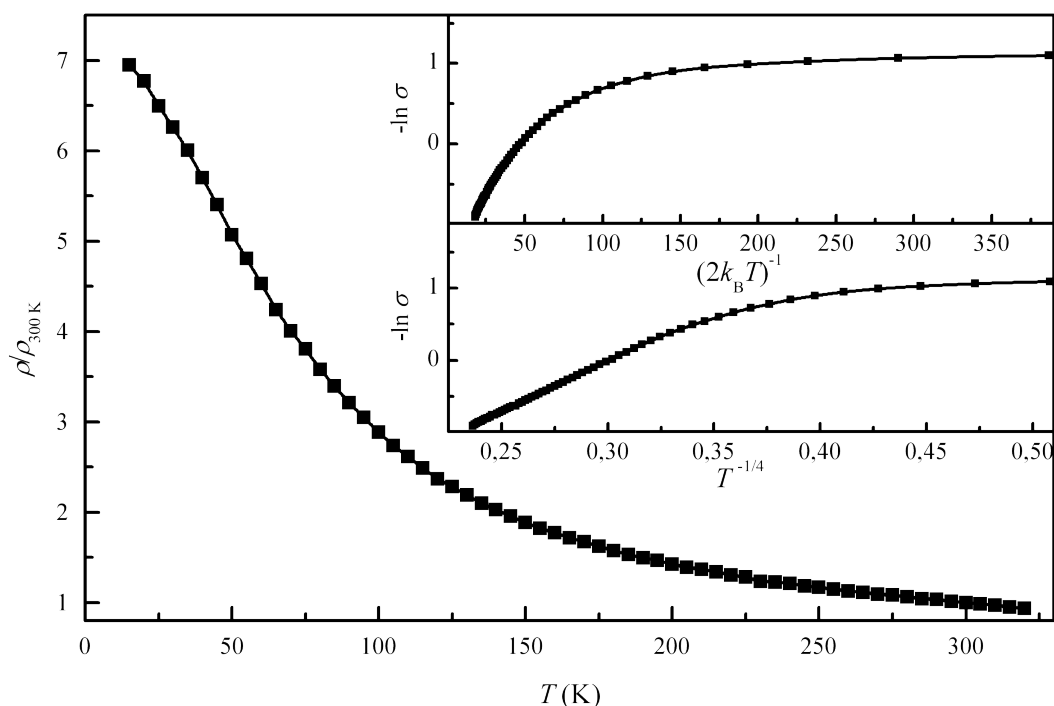


**Abbildung 9.2:** Elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Ga}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}\text{V}_4\text{S}_8$ . Die eingefügten Graphen zeigen die Auftragung gegen  $(2k_B T)^{-1}$  und die Auftragung gegen  $T^{-1/4}$ .

Von  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  wurden für die Zusammensetzungen  $x = 1/2$  (Abbildung 9.2) und  $x = 5/8$  (Abbildung 9.3) als exemplarische Vertreter Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an getemperten, polykristallinen Pulverpresslingen angefertigt. Der thermische Verlauf des relativen Widerstands steigt zu tiefen Temperaturen hin an und zeigt damit halbleitendes Verhalten. Allerdings ändert sich der Widerstand mit der Temperatur nur um einen Faktor 35 ( $x = 1/2$ ) bzw. um Faktor 7 ( $x = 5/8$ ). Das zeigt, dass es sich bei den untersuchten Proben um Halbleiter mit sehr kleiner Bandlücke handeln muss, die bereits nahe am metallischen Zustand

rangieren. Tatsächlich liegen auch die spezifischen Widerstände bei 300 K mit  $8 \text{ m}\Omega\text{m}$  ( $x = 1/2$ ) und  $2 \text{ m}\Omega\text{m}$  ( $x = 5/8$ ) bereits in der Größenordnung schlechter Metalle. Eine Abschätzung der formalen Bandlücke nach Gleichung 2.25 ergibt für beide Proben bei hohen Temperaturen ( $> 150 \text{ K}$ )  $E_G < 0,05 \text{ eV}$ , was bereits im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur liegt ( $k_B T \approx 0,03 \text{ eV}$  bei  $300 \text{ K}$ ).

Die Auftragungen zur Ermittlung der formalen Bandlücken bei klassischen Bandhalbleitern von  $-\ln \sigma$  gegen  $(2k_B T)^{-1}$  (Arrhenius-Auftragung) ergeben für beide Proben über den gesamten Temperaturbereich stark rechtsgekrümmte Kurven. Dies spricht für eine Abnahme der Bandlücke zu tiefen Temperaturen, die nach normaler Auswertung der Steigung einer an diese Kurve angelegten Geraden entspräche. Dieses Verhalten ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass es sich hier um keine klassischen Bandhalbleiter handelt. Eine lineare Auswertung der Kurven ist bestenfalls im Bereich oberhalb etwa  $150 \text{ K}$  möglich, woraus auch die angegebenen Werte für  $E_G$  ermittelt wurden.



**Abbildung 9.3:** Elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Ga}_{3/8}\text{Ge}_{5/8}\text{V}_4\text{S}_8$ . Die eingefügten Graphen zeigen die Auftragung gegen  $(2k_B T)^{-1}$  und die Auftragung gegen  $T^{-1/4}$ .

Die Auftragung von  $-\ln \sigma$  gegen  $T^{-1/4}$  (Mott-Auftragung) hingegen ergibt über große Temperaturbereiche lineares Verhalten. Dies spricht in diesen Temperaturbereichen ( $> 60 \text{ K}$

bzw. im Graphen  $< 0,36 \text{ K}^{-1/4}$ ) für VRH als den dominierenden Transportmechanismus, was auch der vorherrschende Transportmechanismus bei den ternären Endphasen ist.

Interessant ist hier, dass die Leitfähigkeit der quaternären Proben deutlich höher ist als die der ternären Endphasen. So sind die formalen Bandlücken von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  beide mit 0,14 und 0,2 eV deutlich größer als die der hier untersuchten Verbindungen. Auch die abgeschätzten spezifischen Widerstände  $\rho_{\text{spez}}$  sind bei den quaternären Verbindungen mit rund 2 und 8 m $\Omega\text{m}$  um zwei Größenordnungen geringer als bei  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  mit  $\sim 0,2 \Omega\text{m}$ . Die elektronische Situation mit Elektronenzahlen  $z_C$  zwischen 7 und 8 sorgt daher in jedem Fall für leichteren Stromtransport im vorliegenden Material, allerdings noch immer nach dem VRH-Mechanismus. Vermutlich stellen Cluster mit  $z_C = 7$  bzw. 8 jeweils leicht unterschiedliche Energieniveaus zur Verfügung, so dass ein Wechsel von einem Cluster in den nächsten erleichtert wird.

## 9.4 Magnetismus

Von sämtlichen Proben dieser Mischkristallreihe wurden Messungen der magnetischen Eigenschaften angefertigt.

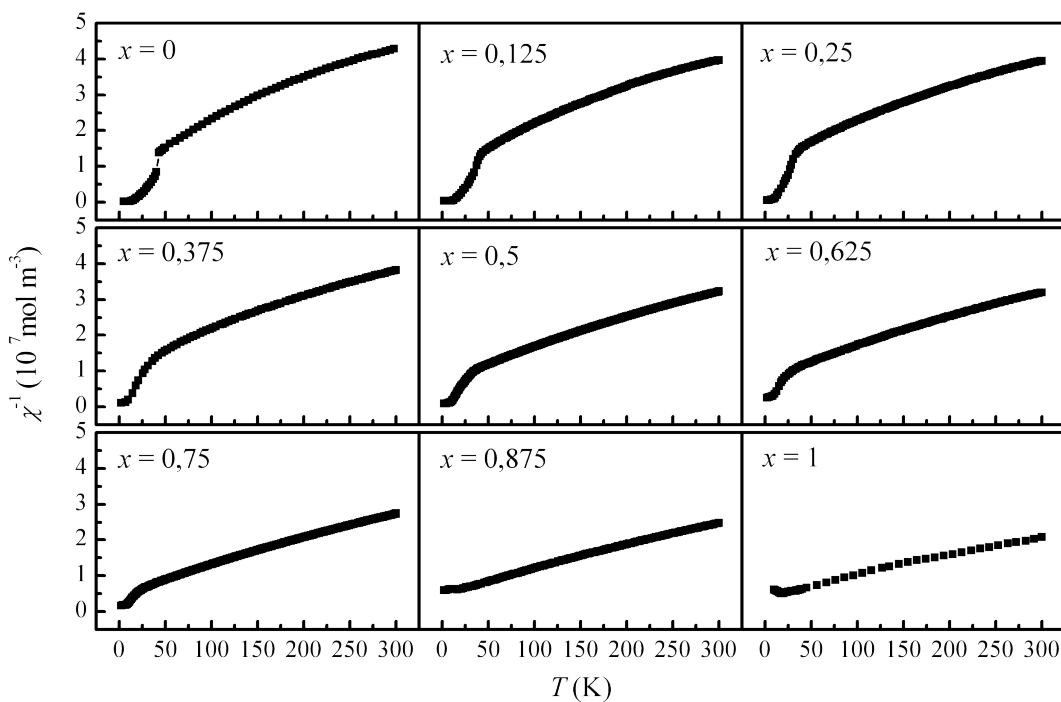
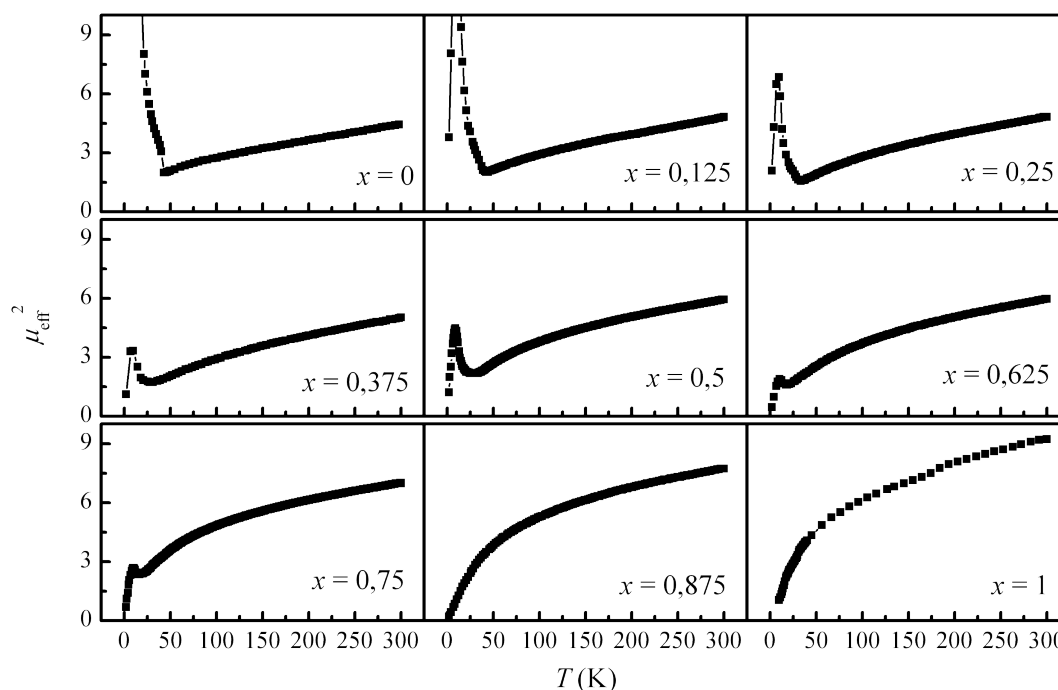


Abbildung 9.4: Inverse magnetische Suszeptibilitäten der Reihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  ( $B_0 = 1 \text{ T}$ ).

Durch den sukzessiven Ersatz von Ga durch Ge ändert sich auch das magnetische Verhalten der Proben, wie man an den Verläufen der inversen Suszeptibilitäten gut erkennen kann (vgl. Abbildung 9.4). Sie flachen mit steigendem Ge-Gehalt ab und die Unstetigkeit bei ca. 40 K verschwindet. Die Kurven mit  $x < 0,5$  weisen im Hochtemperaturbereich eine deutliche Rechtskrümmung auf, die typisch für das Vorhandensein eines großen temperaturunabhängigen, paramagnetischen Anteils  $\chi_0$  in der magnetischen Suszeptibilität ist (vgl. Kapitel 2.2.4). Für  $x > 0,5$  jedoch ist diese Krümmung kaum mehr sichtbar, was dafür spricht, dass  $\chi_0$  deutlich abnimmt.

An den Verläufen der quadratischen, effektiven Bohrschen Magnetonenzahl (Abbildung 9.5) erkennt man zuerst auch wieder sehr gut das sukzessive Verschwinden der Stufe bei ca. 40 K. Außerdem sieht man deutlich, dass durch Ge-Einbau (bei hohen Temperaturen) die Kurven eine höhere effektive Bohrsche Magnetonenzahl erreichen. Dies bedeutet, wie das Abflachen



**Abbildung 9.5:**  $\mu_{\text{eff}}^2$ - $T$ -Graphen der Reihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  ( $B_0 = 1$  T).

der Kurven in der inversen magnetischen Suszeptibilität auch, eine Zunahme des magnetischen Moments. Sehr interessant an dieser Auftragung ist das Auftreten einer immer deutlicheren Rechtskrümmung mit zusätzlichem Ge-Einbau. Das spricht für vermehrte antiferromagnetische Wechselwirkungen im paramagnetischen Bereich bzw. für negatives  $\Theta$ .

## Kapitel 9.4

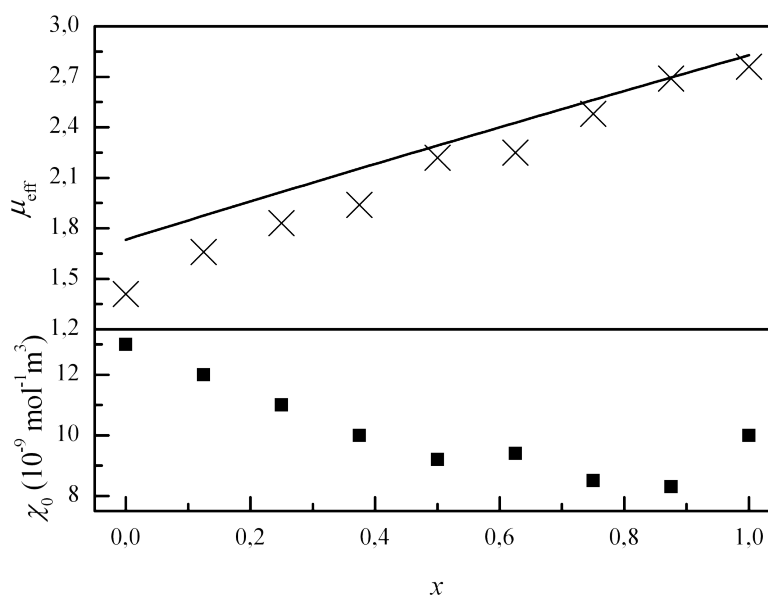
Die thermische Abhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  für  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  ist am besten ohne  $\Theta$  zu beschreiben (oberhalb 40 K), doch schon wenig Ge-Einbau erzeugt eine signifikante Krümmung, zu deren Beschreibung  $\Theta$  benötigt wird. Die Kurven der Ge-reichen Verbindungen (z. B.  $x = 0,875$ ) sind typisch für Verbindungen mit starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Die Beschreibung der Kurvenverläufe sollte also von einem Zustand mit geringen Wechselwirkungen im paramagnetischen Bereich ( $\Theta$  klein), dafür aber einem großen temperaturunabhängigen, paramagnetischen Beitrag  $\chi_0$  bei  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  zu einem stark antiferromagnetisch wechselwirkenden Zustand (großes  $\Theta$ ) mit kleinem  $\chi_0$  laufen. Da  $\Theta$  und  $\chi_0$  in Curie-Auswertungen allerdings sehr stark korrelieren, ist eine solche Anpassung schwierig. Dennoch wurde im Bereich über 150 K eine Anpassung mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz vorgenommen (vgl. Tabelle 9.1).

**Tabelle 9.1:** Magnetische Daten von  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  aus Anpassung der inversen Suszeptibilitäten oberhalb 150 K mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz.

$x$	$\mu_{\text{eff}}$ (theoretisch)	$\mu_{\text{eff}}$ (experimentell)	$\chi_0$ ( $10^{-9}\text{mol}^{-1}\text{m}^3$ )	$\Theta$ (K)
0	1,73	1,41	13	-
0,125	1,88	1,66	12	-28
0,25	2,02	1,83	11	-58
0,375	2,15	1,94	10	-67
0,5	2,29	2,22	9,2	-54
0,625	2,43	2,25	9,4	-63
0,75	2,56	2,48	8,5	-44
0,875	2,69	2,69	8,3	-54
1	2,82	2,76	10	-40

Beim Ersatz von  $\text{Ga}^{3+}$  durch  $\text{Ge}^{4+}$  erhält der in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  formal sieben Elektronen beinhaltende  $\text{V}_4$ -Cluster ein weiteres Elektron. Dieses besetzt ein weiteres der  $t_2$ -Orbitale unter Maximierung von  $S$ . Damit einher geht die Erhöhung des magnetischen Moments von einem ungepaarten Elektron ( $\mu_{\text{eff}} = 1,73$ ) auf zwei ungepaarte Elektronen ( $\mu_{\text{eff}} = 2,83$ ) gemäß Gleichung 9.1.





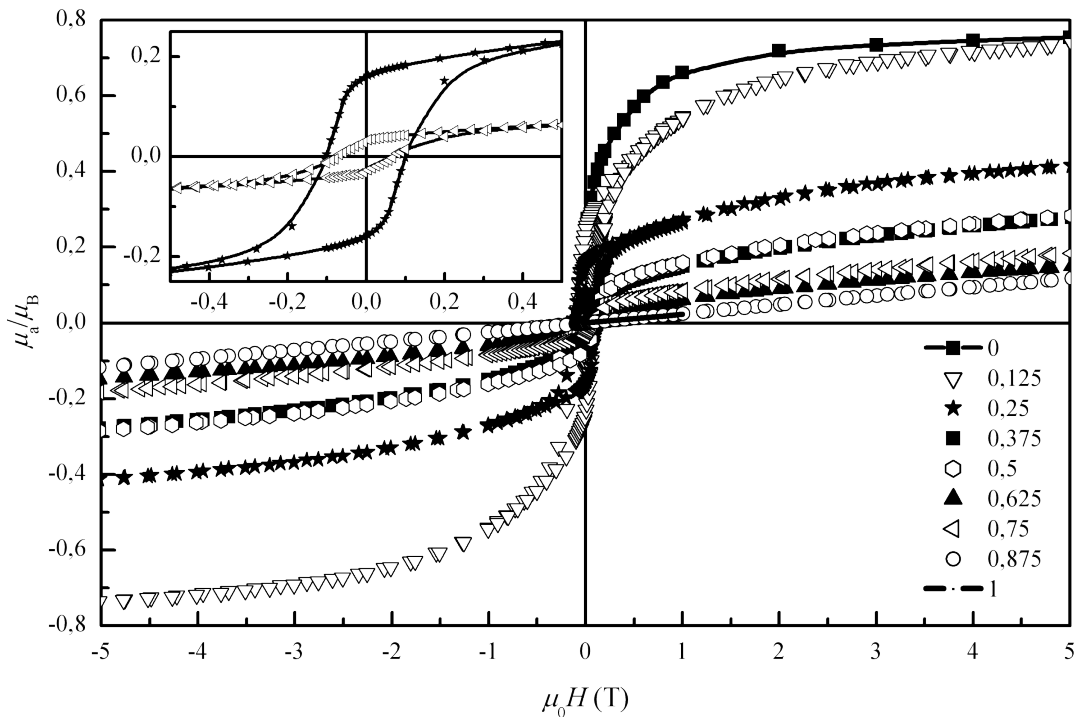
**Abbildung 9.6:** Oben: Beobachtete magnetische Momente (x) und der theoretische Verlauf (durchgezogene Linie); Unten: Verlauf von  $\chi_0$  mit  $x$ .

$$\mu_{\text{eff}}(x) = g_e \sqrt{\frac{(1+x)}{2} \cdot \left( \frac{(1+x)}{2} + 1 \right)}; \quad x = 0-1; \quad \text{Gleichung 9.1}$$

Die aus den magnetischen Messungen ermittelten Werte des effektiven magnetischen Moments stimmen sehr gut mit den beobachteten überein (vgl. Abbildung 9.6 oben). Es fällt dennoch auf, dass sie im Ga-reichen Bereich systematisch zu klein sind und sich erst im Ge-reichen Bereich immer besser den Spin-only-Werten annähern. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  analog zu  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  Spin-Bahn-Kopplungseffekte berücksichtigt werden müssen. In  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  senken diese das gyromagnetische Verhältnis nach ESR-Messungen auf  $g_J = 1,6$  (siehe Kapitel 4.3). Spinbahnkopplung und Ligandenfeldeinflüsse können darüber hinaus für die großen  $\chi_0$ -Werte verantwortlich sein. Wie oben aber bereits diskutiert und auch aus Abbildung 9.6 ersichtlich, nehmen diese  $\chi_0$ -Werte mit dem Ge-Gehalt ab.<sup>21</sup> Es liegt die Vermutung nahe, dass sich mit zunehmendem Ge-Einbau in die Verbindung das gyromagnetische Verhältnis immer mehr an  $g_J = 2$  annähert, Bahneinflüsse also abnehmen und für  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  dann reiner Spinmagnetismus beobachtet wird.

Bei tiefen Temperaturen ordnet  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  ferromagnetisch,  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  hingegen antiferromagnetisch. Daher war von großem Interesse, wie sich die Mischkristalle verhalten,

<sup>21</sup> Dass  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  selber einen so großen Wert aufweist ist dem großen Anteil an  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Nebenphase in der untersuchten Probe geschuldet (vgl. Kapitel 5.1).



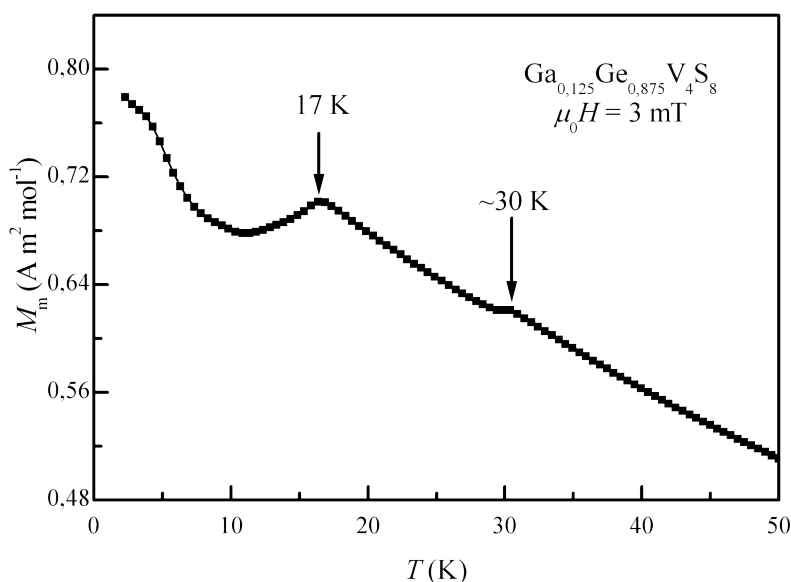
**Abbildung 9.7:** Magnetisierungsmessungen der Reihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  bei  $1,8\text{ K}$ . Das Inset zeigt eine Vergrößerung für  $x = 0,25$  und  $0,75$ .

weswegen feldabhängige Messungen des atomaren magnetischen Moments bei  $1,8\text{ K}$  angefertigt wurden (Abbildung 9.7). Sämtliche Proben dieser Mischkristallreihe zeigen eine leichte Hysterese. Allerdings nimmt die Größe der spontanen Magnetisierung mit Ge-Einbau ab. Da das magnetische Moment mit zunehmendem Ge-Gehalt jedoch ansteigt, müsste auch das atomare Sättigungsmoment der Proben ansteigen. Das beobachtete Sättigungsmoment der Proben nimmt aber mit zunehmendem Ge-Gehalt sogar ab, daher muss sich die Menge der ferromagnetisch ordnenden Phase verringern. Das wiederum bedeutet, dass der Einbau von Ge in die Struktur den Ferromagnetismus unterbindet. Vermutlich liegen auf mikroskopischer Ebene Domänen vor, in denen entweder Ga oder Ge überwiegt, wobei die Ga-reichen Domänen dann analog zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  ferromagnetisch, die Ge-reichen hingegen antiferromagnetisch ordnen, wie  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ .

Anhand der Magnetisierungsmessungen und der dazu gehörigen ZFC-FC-Messungen, sind die Verbindungen mit  $x < 0,5$  alle als Ferromagneten beschreibbar. Sie weisen eine deutliche Hysterese auf und zeigen Sättigung bei hohen Feldern. Verbindungen mit  $x > 0,5$  werden besser als Antiferromagneten mit ferromagnetischer Verunreinigung beschrieben. Die

feldabhängigen Messungen der Magnetisierung verlaufen hier alle sehr flach und mit geringer Hysterese. Auch erreichen sie keine Sättigung mehr.

Dennoch gibt es keine direkte sprunghafte Änderung im magnetischen Ordnungsverhalten, sondern einen kontinuierlichen Übergang von reinem Ferromagnetismus für  $x = 0$  zu reinem Antiferromagnetismus für  $x = 1$  mit kontinuierlich absinkendem Sättigungsmoment und geringer ausgeprägten Hystereseschleifen. Die irreversiblen magnetischen Effekte, die mit ferromagnetischer Ordnung einhergehen, setzten bei allen Proben zwischen 10 - 12 K ein, was gut mit dem Curie-Punkt von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  bei  $T_C = 10$  K übereinstimmt.



**Abbildung 9.8:** Magnetische Momente von  $\text{Ga}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{V}_4\text{S}_8$  unterhalb 50 K exemplarisch für alle Proben mit  $x > 0,5$ .

Zusätzlich dazu zeigen alle Ga-reichen Proben eine sehr deutliche Unstetigkeit im magnetischen Verhalten bei ca. 40 K, der Temperatur, bei der  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  seine Phasenumwandlung ins rhomboedrische Kristallsystem durchläuft. Unter dieser Temperatur steigt das magnetische Moment der Probe deutlich an und der Verlauf von  $\mu_{\text{eff}}^2$  spricht für eine ferromagnetische Kopplung der einzelnen Momente. Im Ge-reichen Bereich hingegen erhält man eine Unstetigkeit im Verlauf des magnetischen Moments bei ca. 30 K und bei ca. 17 - 18 K (vgl. Abbildung 9.8). Diese beiden stimmen gut mit den Temperaturen für die strukturelle Phasenumwandlung von  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$  bei  $T_S = 31$  K und der antiferromagnetischen Ordnung bei  $T_N = 18$  K überein. Man kann also

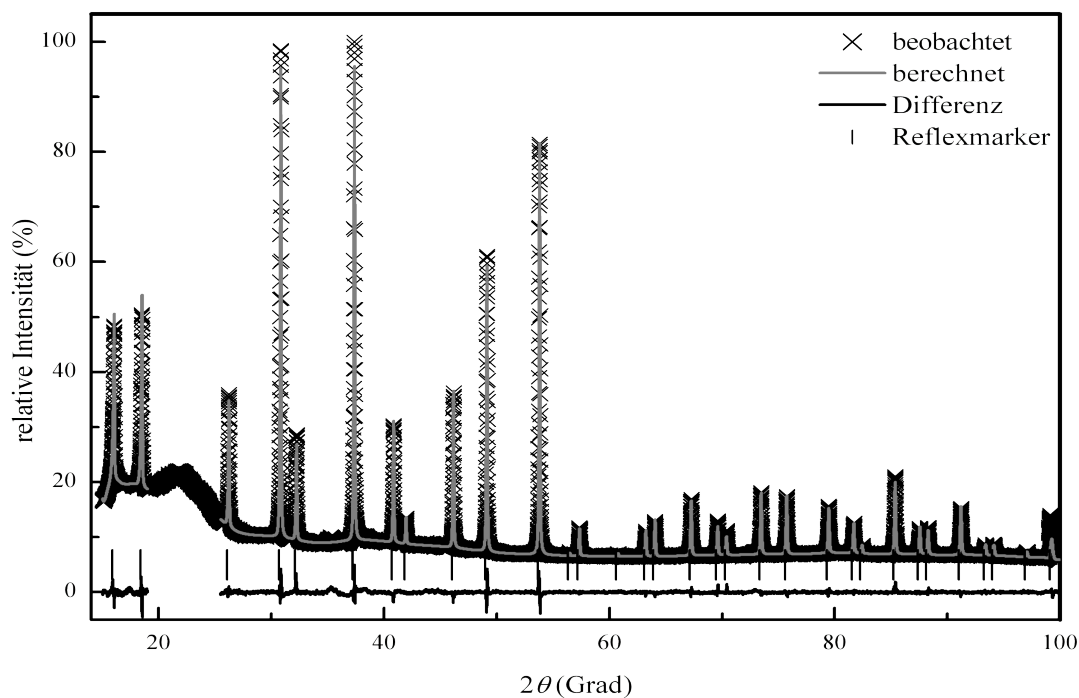
davon ausgehen, dass in diesem Bereich der Mischkristallreihe ähnliches Verhalten vorliegt wie bei  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ .

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das magnetische Moment in der Mischkristallreihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  mit zunehmendem  $x$ , wie erwartet, ansteigt und dabei die Ga-reiche ferromagnetische Phase langsam von der antiferromagnetischen Ge-reichen Phase abgelöst wird, wobei Proben mit  $x < 0,5$  ferromagnetisch, Proben mit  $x > 0,5$  antiferromagnetisch mit ferromagnetischen Verunreinigungen sind.

### 9.5 Kristallstruktur und Verzerrung bei tiefer Temperatur

Um zu untersuchen, ob in diesen Proben analog zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  auch bei tiefen Temperaturen strukturelle Verzerrungen auftreten und in welche Raumgruppe diese führen, wurden zuerst von einigen wenigen Proben zur Überprüfung der Struktur Einkristalle ausgelesen und vermessen. Die Ergebnisse aus den Einkristallen bei Raumtemperatur bestätigten ausnahmslos die  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Eine Unterscheidung zwischen Ga und Ge ist röntgenographisch nicht möglich. Dennoch konnte mit Hilfe dieser Messungen eine Abweichung vom  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp, den die beiden ternären Endphasen aufweisen, z. B. durch zusätzliche Besetzung der  $4c$ -Position ausgeschlossen werden. Da sie jedoch darüber hinaus keinerlei weitere interessante Erkenntnisse erbrachten, wurde darauf verzichtet, die kristallographischen Daten in die vorliegende Arbeit aufzunehmen. Sie stimmen fast exakt mit denen von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  bzw.  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  bei Raumtemperatur überein [36][39].

Von allen Proben dieser Mischkristallreihe wurden Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur und bei 10 K aufgenommen. Bei Raumtemperatur sind alle kubisch in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  indizierbar und mittels Rietveldverfeinerung mit einem anfänglichen Strukturmodell von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  verfeinerbar. Die Tabellen 12.1 - 12.21 (siehe Anhang 12.1, Seite 167 ff.) enthalten die jeweiligen Ergebnisse und Abbildung 9.9 stellt exemplarisch eine dieser Verfeinerungen bei 300 K dar.

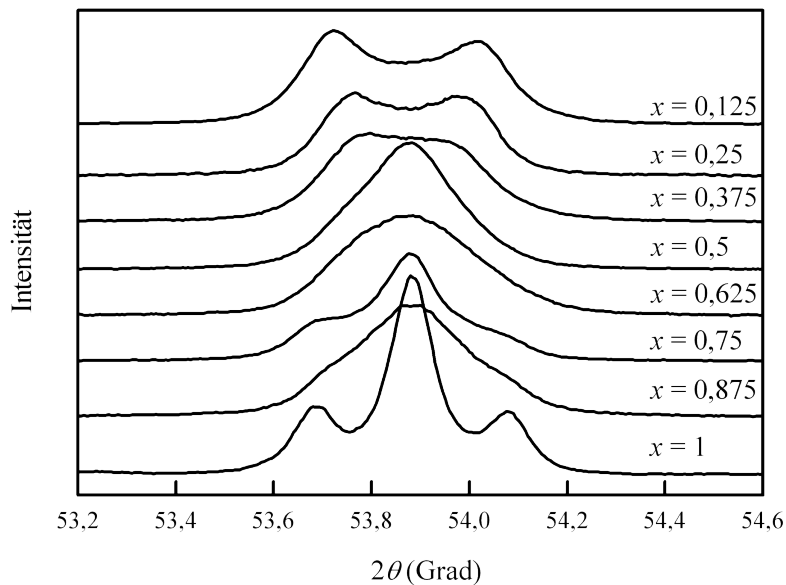


**Abbildung 9.9:** Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K.

Bei 10 K sind die Reflexe aller Proben dieser Mischkristallreihe aufgespalten, wie Abbildung 9.10 am Beispiel des kubischen (440)-Reflexes zeigt. Dieser spaltet für die Ga-reichen Phasen in zwei, für die Ge-reichen Phasen ( $x \geq 0,5$ ) hingegen in drei (einen Hauptreflex mit zwei deutlichen Schultern) Reflexe auf. Eine Indizierung gelingt daher, analog zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  bei den Ga-reichen Verbindungen rhomboedrisch in der Raumgruppe  $R3m$  und für die Ge-reichen Verbindungen analog zu  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  in der Raumgruppe  $Imm2$  orthorhombisch.

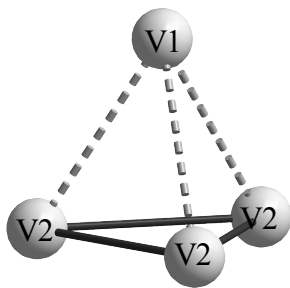
Anschließende Rietveld-Verfeinerungen der Diffraktogramme mit dem Programm TOPAS gelangen gut. Für die Ga-reichen Phasen wurde als Startmodell die rhomboedrisch verzerrte Struktur von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  unterhalb 40 K zugrundegelegt, für die Ge-reichen Phasen die von orthorhombisch verzerrtem  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  unterhalb 31 K (vgl. Kapitel 5.3).

Abbildungen der verfeinerten Diffraktogramme und Verfeinerungsdaten für all diese Phasen finden sich im Anhang (Kapitel 12.1). In den Verbindungen mit  $x < 0,5$  wird der  $\text{V}_4$ -Cluster entlang der dreizähligen Achse gestreckt. Der Abstand zwischen dem einzelnen V-Atom (V1) und drei basalen V-Atomen (V2) vergrößert sich etwas (im Kubischen bei 300 K: alle Abstände  $\sim 290$  pm) auf 293 - 295 pm, während der Abstand der drei basalen V2-Atome untereinander auf 281 - 283 pm schrumpft. Das führt zu einer Stabilisierung der Struktur



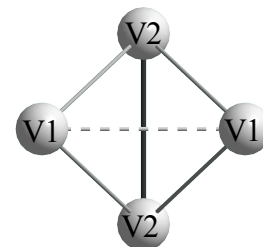
**Abbildung 9.10:** (440)-Reflex von Proben der Mischkristallreihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K. Proben mit  $x < 0,5$  zeigen Aufspaltung in zwei, Proben mit  $x \geq 0,5$  zeigen Aufspaltung in drei Reflexe.

gemäß einer Jahn-Teller-Verzerrung, wie sie auch von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  selbst bekannt ist (vgl. Abbildung 1.12, Kapitel 1.3). Das  $t_2$ -Energieniveau ist nun nicht mehr entartet, sondern in ein tiefer liegendes  $a_1$ -Niveau und ein etwas erhöhtes  $e$ -Niveau aufgespalten. Da die zusätzlichen Elektronen durch den Ge-Einbau dieses erhöhte  $e$ -Niveau besetzen müssen, ist diese Verzerrung nur für  $x < 0,5$  (weniger als 0,5 Elektronen im  $e$ -Niveau) vorhanden.



**Abbildung 9.11:** Rhomboedrisch verzerrter  $\text{V}_4$ -Cluster in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ .

In den Verbindungen mit  $x \geq 0,5$  rücken, wie in der Endverbindung  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ , zwei Atome aufeinander zu und zwei von einander weg. Es ergibt sich ein verzerrter  $\text{V}_4$ -Cluster mit einem kurzen V–V-Abstand (V2–V2) und gegenüber davon liegend einem langen Abstand (V1–V1). Dies führt zu einer anderen Art der Jahn-Teller-Aufspaltung. Das  $t_2$ -Niveau ist hier jetzt in zwei tiefliegende Niveaus ( $a_1$ ,  $a_2$ ) und ein höheres  $b_2$ -Niveau



**Abbildung 9.12:** Orthorhombisch verzerrter  $\text{V}_4$ -Cluster.

aufgespalten, wie in  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  selbst. Diese Struktur wird bevorzugt, sobald in dem Niveau mindestens 1,5 Elektronen untergebracht werden müssen, denn hier tritt gegenüber der kubischen Phase jetzt für sämtliche Elektronen Stabilisierung ein.

## 9.6 Diskussion

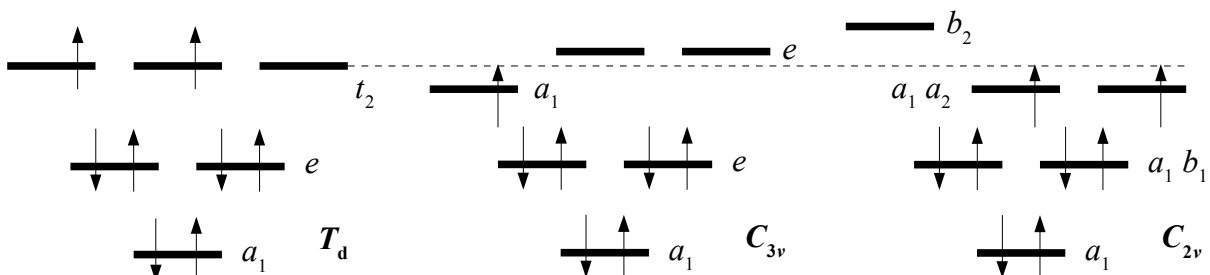
$\text{GaV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  sind beides typische Vertreter der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur. In beiden ergeben sich durch elektronische Instabilitäten bei tiefen Temperaturen charakteristische Verzerrungen. Die Mischkristallreihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  zeigt, wie alle Verbindungen dieses Strukturtyps, halbleitendes Verhalten und lässt sich am besten mit dem Mott'schen VRH-Mechanismus beschreiben.

Hinsichtlich des magnetischen Verhaltens verhält sich die Reihe ebenfalls wie erwartet. Jedes  $\text{Ge}^{4+}$ , das formal ein  $\text{Ga}^{3+}$  ersetzt, führt zu einem Elektron mehr in den  $t_2$ -Energieniveaus des  $\text{V}_4$ -Clusters und damit zu einem erhöhten magnetischen Moment. Damit einher geht die Änderung der Verzerrung bei tiefen Temperaturen. Bis  $x \approx 0,5$  scheint hierbei die Destabilisierung durch zusätzliches Besetzen von angehobenen  $e$ -Niveaus noch kompensiert werden zu können, doch für  $x > 0,5$  wird dann die orthorhombische Verzerrung, wie man sie bei reinem  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  beobachtet, günstiger. Auch dabei spaltet das  $t_2$ -Energieniveau auf, allerdings werden zwei Niveaus ( $a_1, a_2$ ) abgesenkt und ein Niveau ( $b_2$ ) angehoben. Die im Mittel mehr als 1,5 Elektronen<sup>22</sup> haben jetzt also Platz in den zwei abgesenkten Niveaus. Nimmt man für die  $a_1$ -Orbitale gegenüber dem kubischen  $t_2$ -Niveau eine Veränderung um  $2 \delta E$  und für die  $e$ -Orbitale eine um je  $1 \delta E$  an, ergibt sich für die rhomboedrische Verzerrung eine Stabilisierung der verzerrten Phase gegenüber der kubischen um  $(2 - x) \delta E$ . Für die orthorhombische Verzerrung hingegen beträgt die Stabilisierung gegenüber der kubischen Phase im Mittel  $(1+x) \delta E$ . Damit ist die rhomboedrische Verzerrung für  $x < 0,5$  günstiger (Stabilisierung  $2 - 1,5 \delta E$ ). Für  $x > 0,5$  hingegen beträgt die Stabilisierung der orthorhombischen Phase mehr, als  $1,5 \delta E$ , womit diese energetisch günstiger wird, als die rhomboedrische Verzerrung.

Interessant an dieser Mischkristallreihe ist die Tatsache, dass diese strukturelle Verzerrung überhaupt auftritt. Bei sämtlichen bisher untersuchten Mischkristallreihen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp, in denen immer direkt im  $M_4$ -Cluster substituiert wurde, werden keine Phasenumwandlungen beobachtet, auch wenn die ternären Endphasen solche zeigen. So gibt es z. B. die in dieser Arbeit behandelten Mischkristallreihen  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  [130] und  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$ , die von *Jakob et al.* untersuchten Reihen  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

<sup>22</sup> Die gebrochene Elektronenzahl hier ist als ein mittlerer Wert über alle Cluster des Festkörpers zu verstehen, wobei bei manchen die  $t_2$ -Orbitale bei manchen mit einem Elektron, in anderen mit zwei Elektronen besetzt sind. Für eine energetische Diskussion ist es jedoch ausreichend, einen einzelnen Cluster mit gemittelter (und daher möglicherweise gebrochener) Elektronenzahl zu betrachten.

[53] und das von *Powell et al.* untersuchte  $\text{GaV}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  [65]. In keiner davon wurden bei tiefen Temperaturen Phasenumwandlungen beobachtet. Es war allerdings bisher nie klar, ob es sich dabei um einen reinen Effekt der Unordnung im Cluster handelt oder um einen elektronischen Effekt durch die veränderte Clusterelektronenzahl, aufgrund derer dann eine Verzerrung nicht mehr möglich ist.



**Abbildung 9.13:** Clusterenergielevelauschema für den  $V_4$ -Cluster mit  $T_d$ -Symmetrie (Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ), mit  $C_{3v}$ -Symmetrie ( $R3m$ ) und  $C_{2v}$ -Symmetrie ( $Imm2$ ).

$\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  ist damit bisher die einzige Mischkristallreihe, in der bei tiefen Temperaturen überhaupt eine Verzerrung auftritt. Man verändert dabei immer noch die elektronischen Zustände in den Clustern, wie die Veränderung des magnetischen Moments beweist, führt aber keine Unordnung in die  $V_4$ -Cluster ein. Es scheint also für das Ausbleiben struktureller Verzerrungen bei sämtlichen weiteren bisherigen Mischkristallreihen hauptsächlich die Unordnung in den Clustern eine Rolle zu spielen. Unordnung in den Tetraederlücken scheint darauf hingegen keinen Einfluss zu haben. Dies wiederum unterstützt die Anschauung, dass sämtliche strukturellen Verzerrungen in diesen Verbindungen auf Jahn-Teller Effekte zurückzuführen sind, die ihrerseits auf elektronischen Instabilitäten der  $V_4$ -Cluster beruhen. Die Veränderung des elektronischen Zustandes des  $V_4$ -Clusters führt hier einzig und allein dazu, dass sich die Art der Verzerrung und damit einhergehend die magnetischen Ordnungseffekte ändern.



## 10 GaNb<sub>4-x</sub>Ta<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>

### 10.1 Synthese

Proben der Mischkristallreihe GaNb<sub>4-x</sub>Ta<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> wurden aus den Elementen synthetisiert. Diese wurden im stöchiometrischen Verhältnis in Kieselglasampullen unter Ar-Atmosphäre eingeschmolzen, mit 50 °C/h auf 1000 °C geheizt und dort für 20 - 36 h belassen. Anschließend wurden sie von 1000 °C auf Raumtemperatur abgeschreckt, im Achatmörser homogenisiert und der Reaktionsfortschritt mittels eines Pulverdiffraktogramms kontrolliert, bevor sie erneut getempert wurden. Weitere Temperschritte erfolgten, indem die Probe wieder unter Ar-Atmosphäre in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen wurde, mit 100 °C/h auf 1050 °C erhitzt und für 15 h getempert wurde. Auch danach wurden die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Bei den meisten dieser Reaktionen musste nach einigen Temperschritten noch etwas Gallium (ca. 5 % der ursprünglichen Einwaage) zugegeben werden, da es sich in den ersten Temperschritten z. T. noch nicht vollständig umsetzt und so beim Homogenisieren im Mörser zurückbleibt.

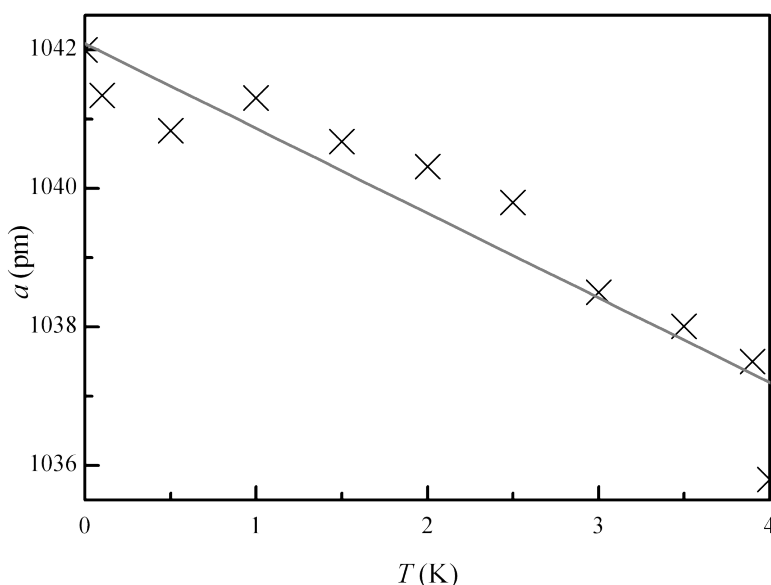
Nach bis zu acht Temperschritten konnten alle Proben dieser Reihe annähernd röntgenhomogen erhalten werden. Als kleinere Verunreinigungen fanden sich in manchen Proben noch geringe Mengen an NbSe<sub>2</sub> und TaSe<sub>2</sub>, bzw. Nb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>.

EDX-Analysen der fertigen Proben ergaben jeweils im Rahmen des Fehlers der Methode die gewünschte Zusammensetzung. Dabei beobachtet man jedoch, dass Proben, die erst einmal erhitzt wurden, noch zu großen Teilen aus den ternären Phasen GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bestehen. Ein Gemenge dieser beiden Phasen ist von einer tatsächlichen gemischten Phase aufgrund der gleichen Struktur und der annähernd gleichen Gitterparameter röntgenographisch nicht zu unterscheiden. Es bilden sich also erst die ternären Phasen und aus diesen dann durch Festkörperdiffusion die gewünschten quaternären Mischkristalle. Um auszuschließen, dass man noch größere Mengen ternärer Phasen vorliegen hat, wurden Proben erst dann nicht mehr weiter getempert, wenn bei den EDX-Messungen alle untersuchten Kristallite im Rahmen des Fehlers der EDX-Methode die gewünschte Zusammensetzung zeigten.

## 10.2 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung

**Tabelle 10.1:** Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Mischkristallreihe: Gitterparameter, verfeinerte Zusammensetzungen, Lageparameter und wichtige Abstände. Standardabweichung in Klammern. Werte, bei denen keine Standardabweichung angegeben ist, wurden nicht verfeinert.

$x$	0 <sup>23</sup>	0,1	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	3,9	4 <sup>24</sup>
a (pm)	1042	1041,34(2)	1040,83(1)	1041,30(1)	1040,68(1)	1040,31(1)	1039,80(2)	1038,50(1)	1038,01(1)	1037,50(2)	1035,8(1)
$x$ (exp.)	-	0	0,43(3)	0,88(2)	1,46(2)	2,07(2)	2,2(4)	2,96(3)	4	4	-
Ga						4a (0, 0, 0)					
M						16e (x, x, x)					
	$x = 0,6031(3)$	0,6028(1)	0,6030(1)	0,6026(1)	0,6033(1)	0,6030(1)	0,6031(1)	0,6029(1)	0,6019(1)	0,6024(1)	0,6025(1)
Se1						16e (x, x, x)					
	$x = 0,3643(4)$	0,3630(1)	0,3638(1)	0,3635(1)	0,3637(1)	0,3645(1)	0,3635(2)	0,3632(1)	0,3650(1)	0,3631(1)	0,3643(2)
Se2						16e (x, x, x)					
	$x = 0,8656(4)$	0,8670(1)	0,8659(1)	0,8661(1)	0,8658(1)	0,8652(1)	0,8660(2)	0,8659(1)	0,8661(1)	0,8642(1)	0,8646(2)
Ga–Se2	241,8	239,9(12)	241,7(1)	241,5(2)	242,0(1)	243,0(1)	241,4(4)	241,3(2)	240,7(2)	244,1(2)	242,9(2)
M–Se1	252,6	254,8(1)	253,7(1)	254,0(1)	254,0(1)	252,7(1)	253,9(3)	253,9(1)	250,7(2)	253,4(2)	251,5(2)
M–Se2	276,8	278,8(1)	277,5(1)	278,2(1)	277,0(1)	276,8(1)	277,1(2)	276,9(1)	278,2(1)	275,9(1)	275,8(2)
M–M	302,6	302,6(2)	303,1(1)	302,1(1)	304,0(1)	302,9(1)	303,3(3)	302,2(1)	299,2(1)	300,6(1)	300,2(2)
Nebenphase		~7% Nb <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> Se <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	~5% TaSe <sub>2</sub>	



**Abbildung 10.1:** Gitterparameter der Mischkristallreihe GaNb<sub>4-x</sub>Ta<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>. Die Parameter der Endverbindungen stammen aus Einkristalldaten in der Literatur [29][30].

Von den Proben der Reihe GaNb<sub>4-x</sub>Ta<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> wurden Pulverdiffraktogramme angefertigt und mittels Rietveld-Verfeinerung angepasst. Einkristalldiffraktometrische Untersuchungen waren an diesen Proben nicht möglich. Bei sämtlichen ausgewählten Kristallen, die groß genug für

23 Daten von *Ben Yaich* [29].

24 Daten von *Pocha* [30].

Einkristallbeugung waren, handelte es sich um reines  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  oder  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  ohne gemischte Metallage. Kristallite, in denen Nb/Ta-Mischung vorliegt (bestätigt mit EDX), sind alle zu klein für Einkristallbeugung.

Die Gitterparameter der Verbindungen fallen mit zunehmendem Ta-Einbau leicht ab (vgl. Abbildung 10.1). Da  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  einen geringfügig kleineren Gitterparameter aufweist als  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$ , ist das eine gute Bestätigung für den sukzessiven Ta-Einbau. Tatsächlich sind auch die verfeinerten  $M$ - $M$ -Abstände in den Ta-reichen Verbindungen um ca. 3 pm kürzer als in den Nb-reichen Verbindungen. Da Nb und Ta sowohl gleiche Atom- wie auch Ionenradien aufweisen, müssen in  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  die bindenden Wechselwirkungen im  $M_4$ -Cluster etwas stärker sein, als in  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$ . Das leichte Schrumpfen der Gitterparameter rührt daher von einer geringfügig verstärkten Clusterbindung her.

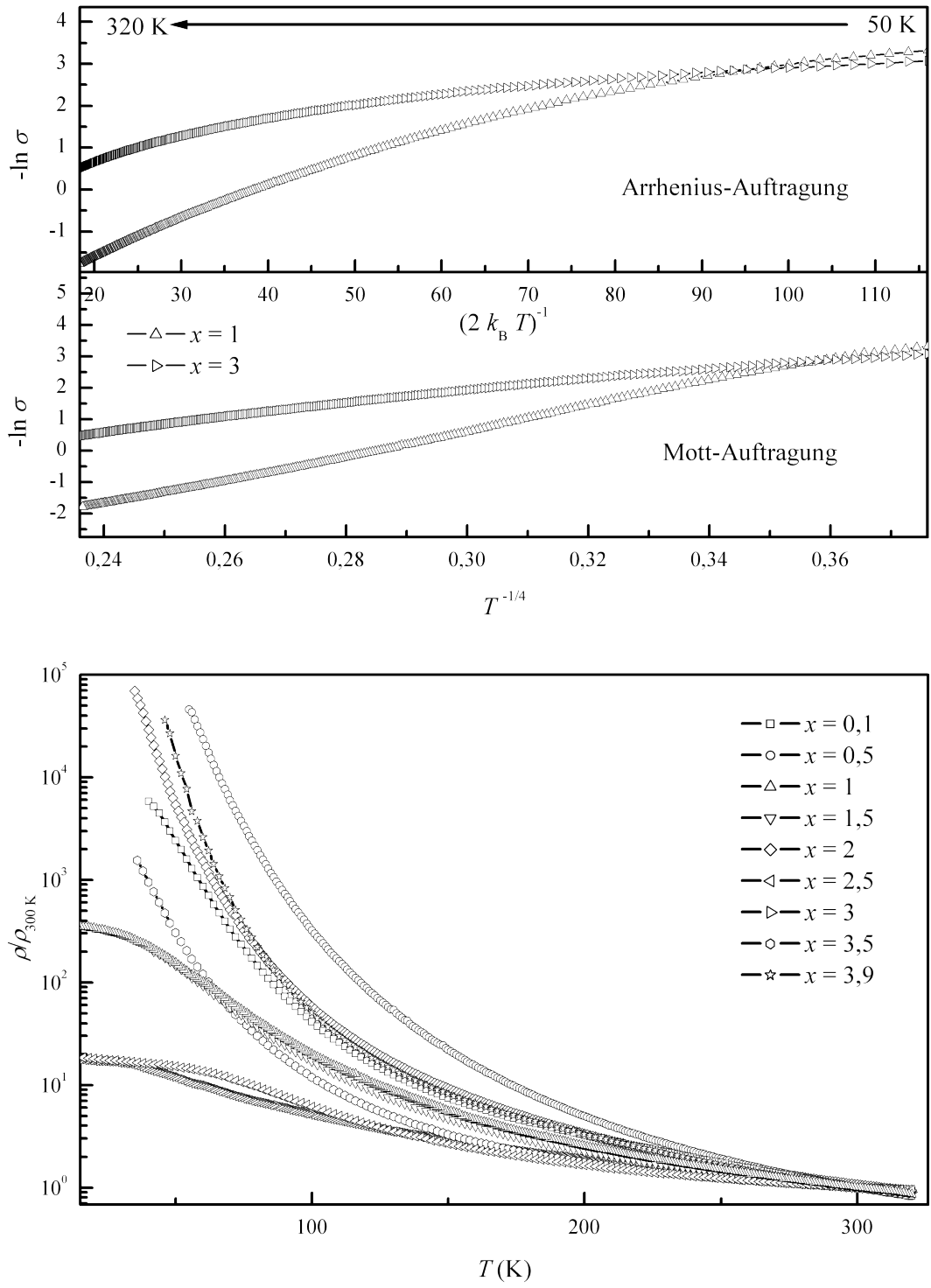
Die aus Rietveld-Verfeinerungen gewonnenen Daten sind in Tabelle 10.1 zusammengestellt. Die Proben der gesamten Reihe kristallisieren im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  Strukturtyp mit annähernd gleichen Lageparametern. Nb und Ta besetzen statistisch verteilt eine Lage. In keinem Diffraktogramm sind Überstrukturreflexe oder Reflexaufspaltungen sichtbar, die auf eine Symmetrierniedrigung durch Ordnung von Nb und Ta hindeuten. Es liegt daher eine rein statistische Mischbesetzung der  $M$ -Lage vor. Ob das bedeutet, dass statistisch verteilte  $\text{Nb}_4$ - und  $\text{Ta}_4$ -Cluster oder auch Cluster der Form  $(\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x)$  vorliegen, kann aufgrund der Röntgendaten alleine nicht unterschieden werden.

### 10.3 Leitfähigkeit

Alle Proben dieser Reihe zeigen, wie die ternären Endverbindungen  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , halbleitendes Verhalten (vgl. Abbildung 10.3). Die formalen Bandlücken  $E_G$  bei hohen Temperaturen und die spezifischen Widerstände  $\rho_{\text{spez}}$  sind in Tabelle 10.2 aufgelistet. Die formalen Bandlücken sind sehr klein und liegen sogar unter den Werten, die für die ternären Endverbindungen von *Pocha* beobachtet wurden [54]. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass die spezifischen Widerstände der Proben bei 300 K ebenfalls für Halbleiter sehr niedrig sind.

Es liegt jedoch kein klassisches bandhalbleitendes Verhalten vor. Arrhenius-Auftragungen der Leitfähigkeiten sind gekrümmt und spiegeln daher bei niedrigeren Temperaturen kleinere

formale Bandlücken vor. Stattdessen ist auch hier eine Beschreibung mittels des Mottschen  $T^{-1/4}$ -Gesetzes weit geeigneter (vgl. Abbildung 10.2).

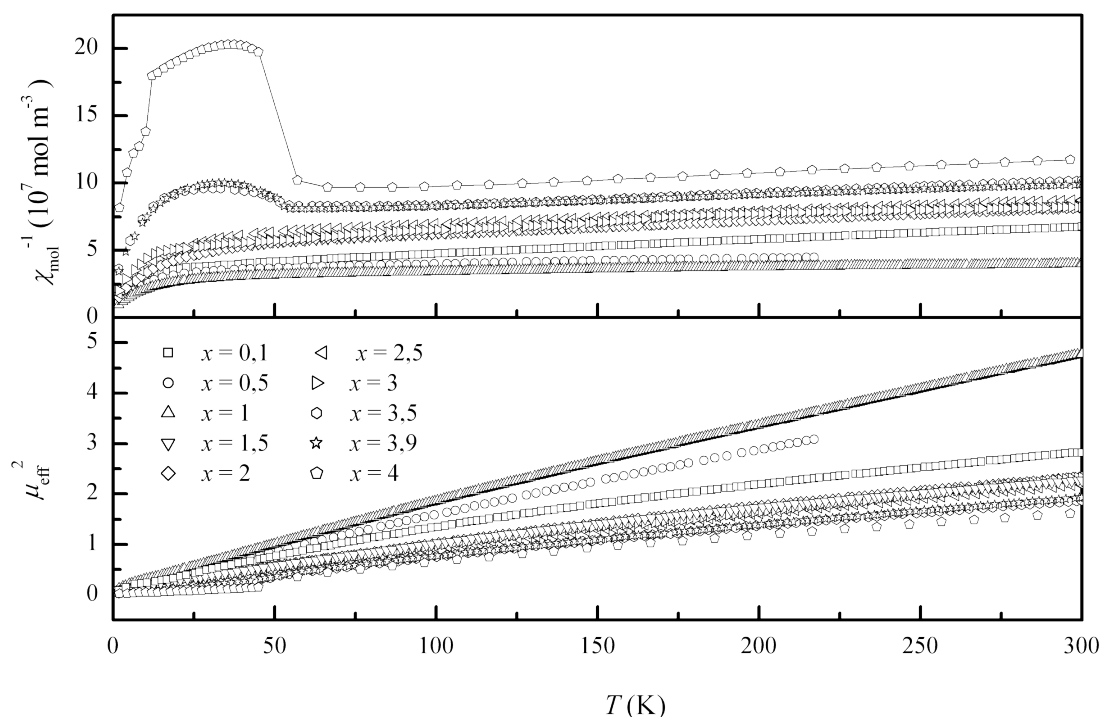


**Abbildung 10.3:** Verlauf der relativen Widerstände von  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$  mit der Temperatur. Die Widerstandsverläufe sind normiert auf 300 K.

**Tabelle 10.2:** Leitfähigkeitsdaten von  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$ . Bandlücken  $E_G$  aus Arrhenius-Auftragungen bei hohen Temperaturen, spezifische Widerstände aus Van-der-Pauw-Auswertungen.

$x$	$E_G$ (eV)	$\rho_{\text{spez.}}$ ( $\Omega\text{m}$ )	$R(50\text{ K})/R(300\text{ K})$
0,1	0,13	$28 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^3$
0,5	0,06	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^4$
1	0,06	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^2$
1,5	0,05	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^2$
2	0,12	$15 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^3$
2,5	0,08	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^1$
3	0,09	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^1$
3,5	0,17	$27 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^2$
3,9	0,15	$15 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^4$

## 10.4 Magnetische Messungen



**Abbildung 10.4:** Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität (oben) und des quadratischen effektiven magnetischen Moments (unten) von  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$  ( $B_0 = 1\text{ T}$ ).

Abbildung 10.4 zeigt den Verlauf der inversen magnetischen Suszeptibilitäten und von  $\mu_{\text{eff}}^2$ . Tabelle 10.3 fasst die Auswertungen nach dem Curie-Gesetz dieser Messungen oberhalb 200 K zusammen. Die Auswertung ergibt dabei für fast alle Verbindungen dieser Reihe ein sehr kleines magnetisches Moment, das deutlich unterhalb des erwarteten Moments für ein ungepaartes Elektron pro  $M_4$ -Cluster (spin-only:  $\mu_{\text{eff}} = 1,73$ ) liegt. Dafür beobachtet man nach

Auswertungen mit dem Curie-Gesetz für alle Proben große negative Werte für  $\Theta$  und beachtliche Van-Vleck-Beiträge  $\chi_0$ .

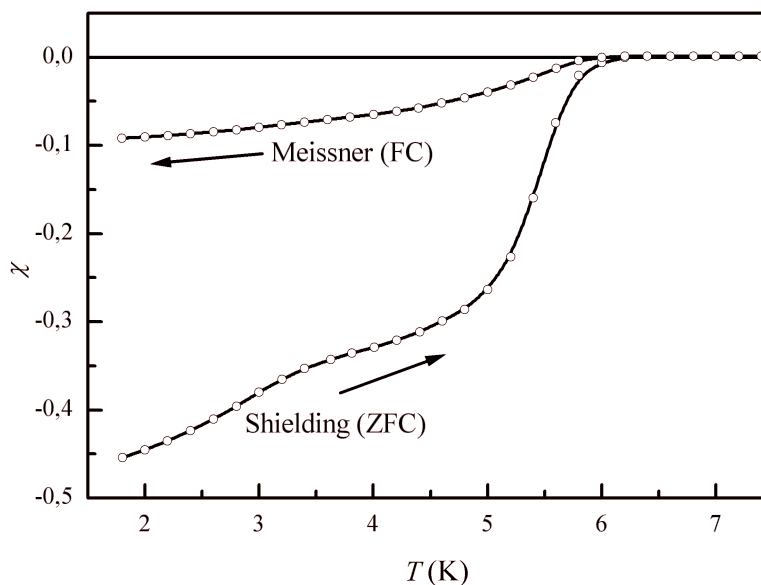
Die Werte stimmen gut mit bekannten Werten für die ternären Phasen überein. Für  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  gemessene Suszeptibilitätsverläufe zeigen ganz ähnliche Eigenschaften. Die Interpretation, die man für die sehr großen  $\Theta$ -Werte bis heute in der Literatur findet, ist, dass es sich um ein stark antiferromagnetisch wechselwirkendes System handelt, in dem pro  $M_4$ -Cluster je ein ungepaartes Elektron vorliegt. Da beide Verbindungen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch ordnen, erscheint das plausibel. Allerdings sollten bei Werten von  $\Theta < -300$  K langreichweitige Ordnungsphänomene schon bei viel höheren Temperaturen auftreten als man es beobachtet.

Die Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}^2$  zeigt für alle Proben näherungsweise Nullpunktsggeraden. Die magnetischen Momente ändern sich also sehr stark mit der Temperatur. Bezogen auf das erweiterte Curie-Weiss-Gesetz bedeutet das, dass man sämtliche Kurvenverläufe nur mit einem (sehr großen) Van-Vleck-Term  $\chi_0$  erklären kann. Bei genauerer Betrachtung der Graphen erkennt man, dass sie zudem noch eine leichte Rechtskrümmung aufweisen. Nach Curie-Weiss bedeutet das ein sehr stark negatives  $\Theta$ . Dieses korreliert in den Auswertungen extrem stark mit  $\chi_0$ . Eine Auswertung nach dem einfachen Curie-Weiss-Gesetz kann nicht mehr angewendet werden. Stattdessen müsste man zur korrekten Auswertung auch die Besetzung angeregter Zustände mit in Betracht ziehen sowie die für  $4d$ - und  $5d$ -Elemente z. T. beträchtlichen Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Die einfache Betrachtung nach dem Curie-Gesetz liefert keine physikalisch sinnvoll interpretierbaren Werte. Sie dienen hier daher nur dazu, zu zeigen, dass das magnetische Verhalten der Mischkristalle dem der Randphasen im Wesentlichen gleicht.

Ein auffälliger Unterschied existiert jedoch zwischen den ternären Randphasen und den Mischkristallen: Die Randphasen zeigen alle bei tiefen Temperaturen eine starke Anomalie im magnetischen Verhalten, unterhalb der die Suszeptibilität deutlich abfällt. *Jakob* fand heraus, dass es sich dabei um eine winzige strukturelle Verzerrung handelt, die mit dem Einsetzen von antiferromagnetischer Ordnung einhergeht [53]. Diese Anomalie tritt bei  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  bei ca. 35 K, bei  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  bei ca. 47 K auf. Bei etwas niedrigeren 31 K wird sie auch bei  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  beobachtet. Bei den Ta-reichen Verbindungen ( $x = 3,5$  und  $3,9$ ) der Mischkristallreihe beobachtet man eine vergleichbare Anomalie bei ca. 54 K mit einer leichten Hysterese von ca.

2 K Breite. Die Umwandlungstemperatur liegt in derselben Größenordnung wie von  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Da sie bei den ternären Phasen mit einer Phasenumwandlung einhergeht, ist anzunehmen, dass diese auch bei diesen beiden Verbindungen auftritt. Bei sämtlichen anderen Vertretern der Mischkristallreihe jedoch findet man keine vergleichbare magnetische Anomalie. Eine analoge Phasenumwandlung unterbleibt daher vermutlich bei diesen Verbindungen. Interessant ist dies vor allem, da in der Vergangenheit schon mehrfach die Vermutung aufkam, die Supraleitfähigkeit von  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  unter Druck hinge direkt mit dieser magnetischen Anomalie, ergo auch der Phasenumwandlung, zusammen.

Die Probe der Verbindung  $\text{GaNb}_{3,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Se}_8$  zeigt ohne Hochdruckbedingungen Supraleitfähigkeit. Abbildung 10.5 zeigt eine Shielding-Meissner-Messung dieser Probe mit einem externen Feld von 1 mT. Die Probe wurde im Nullfeld auf 1,8 K abgekühlt, das Feld angelegt und der Shielding-Ast gemessen. Der Meissner-Ast wurde mit abnehmender Temperatur bei dem selben Feld gemessen.

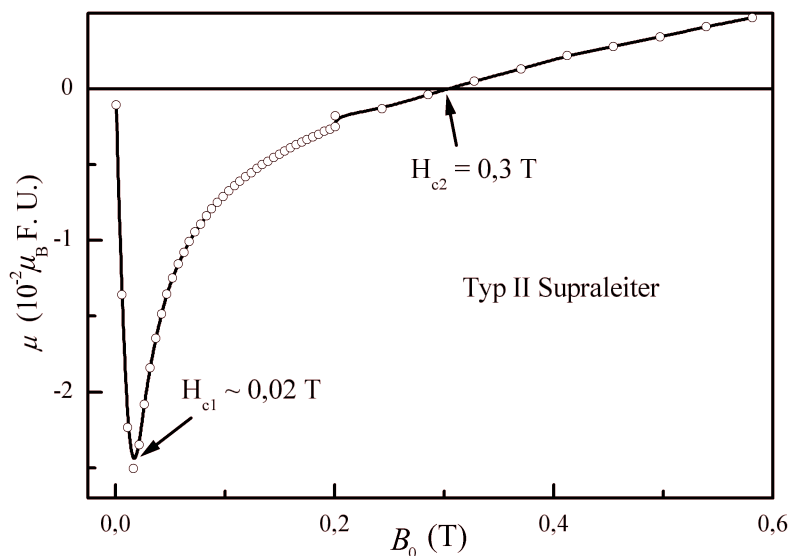


**Abbildung 10.5:** Shielding-Meissner-Messung von  $\text{GaNb}_{3,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Se}_8$ . Aufgetragen ist die abgeschätzte Volumenssuszeptibilität der Probe gegen die Temperatur.

Die aufgetragene, abgeschätzte Volumenssuszeptibilität geht dabei von 40 % der röntgenographischen Dichte der Probe aus. Damit bilden die angegebenen Werte die Untergrenze der Suszeptibilität. Die Probe erreicht bei 1,8 K eine diamagnetische Volumenssuszeptibilität  $\chi = -0,45$ , was einem supraleitendem Volumenanteil von ca. 45 % entspricht. Da die Dichte

mit nur 40 % der röntgenographischen Dichte sehr gering abgeschätzt wurde, ist die tatsächliche Suszeptibilität eher noch kleiner und der supraleitende Anteil größer.

Die supraleitende Phase weist eine kritische Temperatur  $T_C = 6,2$  K auf. Es handelt sich um einen Typ-II Supraleiter mit abgeschätzten kritischen Feldern  $H_{c1} = 20$  mT und oberem kritischen Feld  $H_{c2} = 300$  mT, wie aus feldabhängigen Messungen hervorgeht (vgl. Abbildung 10.6). Es ist noch unklar, ob es sich tatsächlich um „Bulk-Supraleitung“ handelt oder ob die Supraleitfähigkeit nur von Verunreinigungen in der Probe hervorgerufen wird. Tatsächlich finden sich in der Rietveld-Verfeinerung dieser Probe etwa 6 %  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ ,<sup>25</sup> das ebenfalls ein Supraleiter ist [135]. Dieses weist, je nach exakter Zusammensetzung, kritische Temperaturen zwischen 1,5 - 8,5 K auf, was durchaus im Rahmen der hier beobachteten 6,2 K liegt. Allerdings weist es weit größere kritische Felder  $H_{c2}$  auf. Es ist daher unklar, ob die supraleitende Phase in dieser Probe die Nebenphase  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$  oder die kubische Hauptphase ist. Es existieren bislang auch noch keine Messungen der spezifischen Wärmekapazität, die das zeigen könnten.



**Abbildung 10.6:** Feldabhängigkeit der Magnetisierung von  $\text{GaNb}_{3,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Se}_8$ . Der Kurvenverlauf zeigt das Verhalten eines Typ-II Supraleiters. Beide kritische Felder sind markiert.

Es wurden weiterhin supraleitende Phasenanteile in einigen anderen Proben gefunden. Diese stellen jedoch immer nur sehr kleine Volumenanteile ( $< 5$  %) dar und sind daher Verunreini-

<sup>25</sup> Wegen des geringen Phasenanteils erlaubt die Rietveld-Verfeinerung keine Angabe der exakten Zusammensetzung.



gungen zuzuschreiben. Da gerade in den Pulverdiffraktogrammen auch oft geringe Anteile an supraleitendem  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$  gefunden wurden, ist das auch leicht denkbar.

Tabelle 10.3: Magnetische Daten der Mischkristallreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$  aus Regressionen mit dem erweiterten Curie-Weiss-Gesetz bei  $T > 200$  K.

$x$	$\mu_{\text{eff}}$	$\Theta$ (K)	$\chi_0$ ( $10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
0	1,11	-437	0 (nicht angepasst)
0,1	1,57(4)	-159(11)	6(1)
0,5	1,05(3)	-118(7)	17(1)
1	1,8(2)	-344(60)	17(9)
1,5	1,43(3)	-189(9)	5(1)
2	1,39(3)	-192(9)	6(1)
2,5	1,29(2)	-219(7)	6(1)
3	0,52(2)	6(6)	11(1)
3,5	1,49(4)	-351(14)	5(1)
3,9	1,29(2)	-219(9)	6(1)

## 10.5 Diskussion

Die Mischkristallreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$  konnte erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Sämtliche Verbindungen dieser Reihe weisen halbleitendes Verhalten mit sehr kleinen formalen Bandlücken von rund 0,1 eV auf und können mit dem Mott'schen VRH-Mechanismus beschrieben werden. Sie bewegen sich von allen bekannten Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp am nächsten an der metallischen Leitfähigkeit. Auch der Anstieg der Leitfähigkeit von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen ist bei einigen dieser Proben nur sehr gering, was ein weiterer Beweis für die Nähe zum Metall ist. Bei so kleinen Bandlücken ist bei Raumtemperatur schon zu erwarten, dass eine gewisse Menge aktivierter Ladungsträger vorliegt. Dies jedoch wird auch Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben.

Die Interpretation dieser magnetischen Eigenschaften ist ausgesprochen kompliziert. Die hier ausgewerteten Daten sind konsistent mit Daten früherer Messungen an den Verbindungen  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Bei hohen Temperaturen über 200 K ergeben sich effektive magnetische Momente, die alle kleiner sind, als man nach Spin-only-Verhalten für ein ungepaartes Elektron pro  $M_4$ -Cluster erwartet. Das ist ebenfalls konsistent mit den ternären Endverbindungen. Außerdem ergeben sich extrem große, physikalisch nicht sinnvolle Werte für  $\Theta$ . Diese lassen die Gültigkeit des Curie-Weiss-Gesetzes hier fragwürdig erscheinen.

Stattdessen müssten für eine genaue Auswertung der magnetischen Daten unter anderem Spin-Bahnkopplungseffekte und angeregte Zustände mit berücksichtigt werden.

Die Probe der Phase  $\text{GaNb}_{3,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Se}_8$  weist bei tiefen Temperaturen einen großen supraleitenden Volumenanteil auf. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr geklärt werden, ob es sich bei der supraleitenden Phase um die Hauptphase oder die Nebenphase  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$  handelt. Gerade in den letzten Jahren gab es eine ganze Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit den außerordentlichen elektrischen Transporteigenschaften von  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  befassen und Supraleitfähigkeit nicht nur unter Druck, sondern auch nach starken Strompulsen feststellen konnten [31][32]. Darin finden sich auch Vermutungen, dass möglicherweise eine Dotierung der Verbindungen zu Supraleitfähigkeit führen könnte.

Eine weitere interessante Beobachtung an dieser Mischkristallreihe ist, dass durch die Dotierung die Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen unterdrückt wird. Zumindest verschwinden bei den Proben mit  $x = 0,1 - 3$  die magnetischen Anomalien bei tiefen Temperaturen, die bei den ternären Randphasen mit der Phasenumwandlung einhergehen. Auch bei den Proben mit  $x = 3,5$  und  $3,9$  ist nicht sicher, ob dotierte Kristallite die Phasenumwandlung noch eingehen. Man findet nämlich in sämtlichen Proben nach kurzer Temperaturzeit hauptsächlich Kristalle, die röntgenographisch die Zusammensetzung  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  oder  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  aufweisen. Sämtliche Kristalle aus diesen Proben, die groß genug für Einkristallröntgenbeugung waren, waren ternär mit den Zusammensetzungen  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  oder  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  ohne Mischbesetzung auf der  $M$ -Lage im Rahmen des röntgenographischen Fehlers. Es ist daher denkbar, dass in Proben der nominellen Zusammensetzung  $x = 3,5$  und  $3,9$  immer noch undotierte Kristallite vorliegen, die dann für die magnetische Anomalie in den Messungen sorgen.

Abgesehen von der magnetischen Anomalie verändern sich die magnetischen Eigenschaften der Proben jedoch kaum. Das zeigt, dass sich auch elektronisch in den  $M_4$ -Clustern wenig ändert. Der Aufbau aus Nb oder Ta scheint kaum Auswirkungen zu haben. Zumindest verändern sich die magnetischen Eigenschaften weitaus stärker, wenn man mit anderen Übergangsmetallen, z. B. Mo substituiert [53]. Dabei fallen die magnetischen Momente signifikant ab, was Müller mit unterschiedlichen energetischen Niveaus eines  $\text{Mo}_4$ -Clusters

neben einem  $Nb_4$ -Cluster erklären konnte [51]. Dass sich hier keine entsprechenden Effekte zeigen, weist darauf hin, dass elektronisch wenig Veränderung in den  $M_4$ -Clustern eintritt.

Die Frage nach einer Begründung für die Unterdrückung der Phasenumwandlung in sämtlichen bekannten Mischkristallreihen von Verbindungen im  $GaMo_4S_8$ -Typ, bei denen im  $M_4$ -Cluster substituiert wird, kann man mit den Beobachtungen aus dieser Mischkristallreihe zumindest teilweise beantworten. Die magnetischen Daten zeigen, dass sich an der elektronischen Struktur wenig verändert. Dennoch unterbleibt die magnetische Anomalie, die mit der Phasenumwandlung in den ternären Randphasen einhergeht, komplett. Das Ausbleiben der Phasenumwandlung hat hier also offensichtlich keine elektronischen Gründe, sondern ist eine Folge der Unordnung im  $M_4$ -Cluster.

Diese Ergebnisse werden außerdem gestützt von ähnlichen Erkenntnissen aus der Mischkristallreihe  $Ga_{1-x}Ge_xV_4S_8$  (siehe Kapitel 9). In dieser Reihe wurde die elektronische Struktur im  $V_4$ -Cluster geändert, aber nicht durch Substitution im Cluster selbst, sondern im daneben liegenden  $AS_4$ -Tetraeder. Hier treten bei tiefen Temperaturen Phasenumwandlungen auf, die jedoch je nach Clusterelektronenzahl  $z_C$  unterschiedlich ausfallen.



## 11 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, mehrere Verbindungen und Mischkristallreihen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp zu synthetisieren. Zur Untersuchung der Struktur und Analyse struktureller Verzerrungen wurden alle Verbindungen röntgenographisch bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen charakterisiert. Physikalische Eigenschaftsuntersuchungen umfassten vor allem Leitfähigkeitsmessungen und magnetische Charakterisierungen. Unterstützend wurden zudem AC-Suszeptibilitätsmessungen, Messungen der spezifischen Wärmekapazität, Untersuchungen mit Neutronenstrahlung und zur Interpretation der Eigenschaften DFT-Rechnungen durchgeführt.

### 11.1 Neue Erkenntnisse über ternäre Verbindungen mit $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp

Die Synthese der neuen Verbindung  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  gelang durch Oxidation der Legierung  $\text{AlV}_4$  mit elementarem Schwefel. Die damit neu eingeführte Synthesemethode, erst aus den Metallen eine Legierung herzustellen und diese dann mit dem gewünschten Chalkogen zu oxidieren, hat sich seitdem bereits als einfacher und verlässlicher Zugang zu Verbindungen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp etabliert und fand in dieser Arbeit vielfach Anwendung. Im Gegensatz zu den bislang verwendeten Synthesewegen direkt aus den Elementen oder den binären Chalcogeniden ist damit in einfacher Weise die Kontrolle der exakten Zusammensetzung möglich, und die Bildung von binären Nebenphasen deutlich verringert.

$\text{AlV}_4\text{S}_8$  kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp ( $a = 965,631(7)$  pm). Magnetische Messungen zeigen pro  $\text{V}_4$ -Cluster ein ungepaartes Elektron und ferromagnetische Ordnung unterhalb  $T_c = 10$  K. Ein Knick in der magnetischen Suszeptibilität konnte mit Messungen der spezifischen Wärmekapazität einer strukturellen Phasenumwandlung bei ( $T_s = 41$  K) zugeordnet werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ .

Die Verbindungen  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  waren bereits vor dieser Arbeit bekannt, ihre Eigenschaften aber wenig untersucht. Sie wurden daher neu synthetisiert und umfassend charakterisiert. Für alle drei Verbindungen wurde der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp und Mott'sches VRH als Leitungsmechanismus bestätigt.

Das magnetische Verhalten von  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ , das durch Oxidation von  $\text{GaV}_4$  mit elementarem Se erstmals verlässlich röntgenhomogen darstellbar war, zeigt ein ungepaartes Elektron pro  $\text{V}_4$ -

Cluster bei Raumtemperatur und ferromagnetische Ordnung unterhalb von  $T_C = 18$  K. Analog zu  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  geht ein Knick in der magnetischen Suszeptibilität mit einer strukturellen Phasenumwandlung bei  $T_S = 41$  K in die rhomboedrische Raumgruppe  $R3m$  einher.

Die magnetischen Suszeptibilitäten von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$  und  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  wurden oberhalb der strukturellen Phasenumwandlung im Gegensatz zu früheren Arbeiten ohne ferromagnetische oder antiferromagnetische Korrelationen (Weiss'sches  $\Theta = 0$ ) beschrieben. Die so erhaltenen Werte sind, im Gegensatz zu vielen früheren Beschreibungen, nicht vom angepassten Temperaturbereich abhängig, sondern oberhalb von  $T_S$  überall gültig.

Magnetische Messungen an  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  bestätigten sowohl das Vorliegen von zwei ungepaarten Elektronen pro  $\text{V}_4$ -Cluster als auch die antiferromagnetische Ordnung unterhalb von  $T_N = 18$  K in  $\text{GeV}_4\text{S}_8$ . Überraschenderweise ordnet  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  nicht antiferromagnetisch wie  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  sondern ferromagnetisch ( $T_C = 12$  K). Passend dazu erfordert die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften für  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  antiferromagnetische Korrelationen ( $\Theta = -40$  K) bei hohen Temperaturen, für  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  ferromagnetische ( $\Theta = 11$  K). Die von *Vaju* in  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  gefundene, aber falsch als rhomboedrische Verzerrung beschriebene Phasenumwandlung bei  $T_S = 31$  K wurde röntgenographisch an Pulverproben untersucht und konnte dadurch korrigiert werden. Es handelt sich um eine strukturelle Verzerrung in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$ , in der auch die antiferromagnetische Ordnung erfolgt. Eine analoge Verzerrung wurde daraufhin auch für  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  bei  $T_S = 33$  K gefunden.

Mit diesen neu gefundenen Phasenumwandlungen in  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  und  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  sind nun in allen Verbindungen  $AM_4Q_8$  ( $A = \text{Ga, Ge}$ ;  $M = \text{V, Mo}$ ;  $Q = \text{S, Se}$ ) bei tiefen Temperaturen strukturelle Verzerrungen bekannt, die der magnetischen Ordnung vorausgehen. Die magnetische Ordnung erfolgt in allen Fällen erst bei tieferen Temperaturen und ohne weitere Symmetriereduktion (der kristallographischen Struktur). Bei dieser Phasenumwandlung handelt es sich offensichtlich um eine notwendige Vorbedingung für die magnetische Ordnung. Vermutlich ist eine ausgezeichnete Richtung erforderlich, entlang derer sich die magnetischen Momente benachbarter Cluster ausrichten können, die es jedoch im kubischen Kristallsystem nicht gibt.

## 11.2 Die Mischkristallreihen $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ und $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$

Um den Einfluss einer veränderten Elektronenzahl auf den  $M_4$ -Cluster zu untersuchen, wurden die Mischkristallreihen  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  ( $x = 1; 1,33; y = 0-4$ ) und  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  ( $x = 0-3,5$ ) synthetisiert und umfassend charakterisiert. Der elektrische Ladungstransport in allen Verbindungen erfolgt über Mott'sches „variable range hopping“. Beide Mischkristallreihen bilden auf der vanadiumreichen Seite  $M_4$ -Cluster mit je  $1+x$  ungepaarten Elektronen und stellen so ein Beispiel der seltenen, chromhaltigen Cluster in der Festkörperchemie dar. Die chromreichen Verbindungen bilden hingegen eine Defektspinellstruktur mit deutlich längeren  $M$ - $M$ -Abständen und damit röntgenographisch ohne  $M_4$ -Cluster. Die magnetischen Momente sind hier besser mit nicht wechselwirkenden  $M^{3+}$ -Ionen erklärbar. Es wird also mit zunehmendem Cr-Gehalt die Bildung von Clustern zugunsten von nicht wechselwirkenden Ionen aufgegeben. Bei der Substitution von V durch Cr werden solange schwach bindende Clusterorbitale des  $t_2$ -Niveaus aufgefüllt, bis bei der Zusammensetzung  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$  ( $\text{V}_2\text{Cr}_2$ )-Cluster mit neun Elektronen (drei davon ungepaart) vorliegen. Statt nun dieselben Clusterorbitale weiter unter Spinpaarung zu besetzen, bewirken nur wenige Elektronen mehr das Auflösen der Cluster zugunsten einer Defektspinellstruktur ohne direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen. Sämtliche Elektronen, die auf der V-reichen Seite in Clusterorbitalen delokalisiert und gepaart vorlagen, lokalisieren jetzt an einzelnen Atomen und tragen somit zu einem viel größeren magnetischen Moment bei. Es löst also bereits eine geringe Änderung der Valenzelektronenzahl einen bislang einzigartigen Übergang von Clusterverhalten zu atomarem Verhalten aus.

Dieser Übergang geschieht in der Mischkristallreihe  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  sehr rapide bei  $y = 2$  und geht mit dem Einbau von zusätzlichem Gallium einher, das bewirkt, dass Chrom ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vorliegen kann. Gleichzeitig findet auch der strukturelle Übergang zum Defektspinellstrukturtyp statt. Eine denkbare Anwendung für diesen rapiden Übergang wäre eine Art magnetischer Schalter, indem man in eine Clusterverbindung mit  $y = 2$  zusätzliche Elektronen einbringt, wodurch sich die Cluster auflösen und das magnetische Moment stark ansteigt (ein einzelnes Elektron bewirkt einen Anstieg von  $\sim 3 \mu_B$  auf  $\sim 6 \mu_B$ , was einem Anstieg von 2 - 3 ungepaarten Elektronen pro  $M_4$ -Cluster auf 8 - 9 Elektronen pro 4  $M$  entspricht).

In  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  geschieht dieser Anstieg weniger plötzlich und es wird kein zusätzliches Gallium eingebaut. Damit liegt Chrom formal in einer mittleren Oxidationsstufe größer +3

vor. Um diesen ungewöhnlichen Zustand und den Übergang vom Cluster zu separierten Atomen genau zu untersuchen, wurde die atomare Anordnung von Chrom und Vanadium mit DFT-Rechnungen und Neutronenbeugung untersucht. Die Ergebnisse erlaubten es, ein Modell für die Verteilung von V und Cr aufzustellen: Auf der V-reichen Seite der Mischkristallreihe erklären gemischte  $(V_xCr_{4-x})$ -Cluster die magnetischen Momente und Röntgenbeugungsdaten gut. Auf der Cr-reichen Seite erklären hingegen  $(V_2Cr_2)^{n+}$ -Cluster neben  $Cr^{3+}$  die beobachteten physikalischen Eigenschaften und auch den maximal erreichbaren Substitutionsgrad von  $x = 3,5$ . Dieses Modell stimmt jedoch nicht mit allen Neutronenbeugungsdaten überein, die für die gesamte Mischkristallreihe  $Cr^{3+}$  neben  $V_4$ -Clustern erwarten ließen. Ein solcher Aufbau kann jedoch die magnetischen Momente nicht erklären.

In den Mischkristallreihen  $Ga_xV_{4-y}Cr_yS_8$  und  $GaV_{4-x}Cr_xSe_8$  treten strukturelle Verzerrungen bei tiefen Temperaturen nicht auf. Mit polarisierter Neutronenstrahlung konnte nur im Falle von  $GaV_{0,5}Cr_{3,5}Se_8$  magnetische Ordnung gefunden werden.  $GaV_{0,5}Cr_{3,5}Se_8$  ordnet demnach antiferromagnetisch mit einer  $2 \times 2 \times 2$  Überstruktur. Bei den magnetischen Übergängen der anderen Proben (je nach Probe zwischen 10 und 16 K) handelt es sich stattdessen um Spinglasübergänge. Im paramagnetischen Bereich dominieren bei den Verbindungen der Reihe  $Ga_xV_{4-y}Cr_yS_8$  und den vanadiumreichen Verbindungen der Reihe  $GaV_{4-x}Cr_xSe_8$  ferromagnetische Wechselwirkungen, in chromreichen Verbindungen der Reihe  $GaV_{4-x}Cr_xSe_8$  jedoch antiferromagnetische. Damit verhalten sich die Verbindungen dieser Reihe auf der vanadiumreichen Seite analog zu  $GaV_4Q_8$  ( $Q = S, Se$ ) und auf der chromreichen Seite in Übereinstimmung mit den beiden Phasen von  $Ga_{1,33}Cr_4S_8$ .

### 11.3 Die Mischkristallreihen $Ga_{1-x}Ge_xV_4S_8$ und $GaNb_{4-x}Ta_xSe_8$

Um die Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen und ihre mögliche Unterdrückung in gemischten Verbindungen genauer zu untersuchen, wurden die Mischkristallreihen  $Ga_{1-x}Ge_xV_4S_8$  und  $GaNb_{4-x}Ta_xSe_8$  synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindungen beider Mischkristallreihen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  im  $GaMo_4S_8$ -Strukturtyp. In beiden Fällen bilden sich lückenlose Mischkristallreihen mit statistischer Verteilung der Gallium- und Germaniumatome im einen Fall und der Niob- und Tantalatome im anderen Fall. Sämtliche Verbindungen zeigen Mott'sches „variable range hopping“ als elektronischen Transportmechanismus.



Die magnetischen Momente in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  konnten mit  $1+x$  ungepaarten Elektronen pro  $\text{V}_4$ -Cluster in Übereinstimmung mit dem Clustermodell erklärt werden. Im Gegensatz zu den meisten bekannten Mischkristallreihen von Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp sind hier sowohl die strukturelle Phasenumwandlung als auch die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen überraschenderweise nicht unterdrückt. Die galliumreichen Verbindungen verzerren in die rhomboedrische Raumgruppe  $R3m$  und ordnen ferromagnetisch. Die germaniumreichen Verbindungen dagegen verzerren in die orthorhombische Raumgruppe  $Imm2$  und ordnen antiferromagnetisch. Es gelang, die strukturellen Verzerrungen und ihre jeweiligen Stabilitätsbereiche im Sinne von Jahn-Teller-Verzerrungen zu verstehen, womit sich die Möglichkeit ergibt, durch die Veränderung der Clusterelektronenzahl die strukturelle Verzerrung gezielt zu steuern.

Die magnetischen Eigenschaften der Mischkristallreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{Se}_8$  stimmen mit denen von  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  überein, da die Substitution von Nb durch Ta keine Veränderung der Clusterelektronenzahl bewirkt. Obwohl die elektronische Struktur der Cluster sich daher kaum verändert, unterbleibt in allen Verbindungen dieser Mischkristallreihe die Phasenumwandlung und die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen. Hier können elektronische Gründe wegen der Ähnlichkeit von Nb und Ta ausgeschlossen werden, weswegen die direkt in die  $M_4$ -Cluster eingeführte Unordnung wahrscheinlich die Ursache für das Ausbleiben der Phasenumwandlungen ist.

Diese Erkenntnis ist umso wichtiger, als die Phasenumwandlung oft als Inhibitor für die Supraleitfähigkeit diskutiert wurde, die  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  unter Hochdruck aufweist. Tatsächlich zeigt die Probe  $\text{GaNb}_{3,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Se}_8$  Supraleitfähigkeit unterhalb  $T_C = 6,2$  K und einen großen supraleitenden Volumenanteil aber keine Phasenumwandlung mehr.

Aus den Ergebnissen dieser beiden Mischkristallreihen lässt sich damit ein vollständigeres Bild der Phasenumwandlung entwickeln, das zukünftig deren Kontrolle erlauben sollte: Die Phasenumwandlung erwächst aus elektronischen Instabilitäten der  $M_4$ -Cluster, die abhängig von der Clusterelektronenzahl zu unterschiedlichen Symmetrien verzerren. Die Substitution direkt im  $M_4$ -Cluster und die damit eingeführte Unordnung führt immer zur Unterdrückung der Phasenumwandlung, eine Änderung der Clusterelektronenzahl alleine jedoch nicht.

## 11.4 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Fragestellungen geklärt, dennoch ist die Untersuchung von Verbindungen im  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyp noch lange nicht abgeschlossen. Aus den hier vorgestellten Ergebnissen leiten sich eine ganze Reihe von neuen Fragen ab, die mit einigen Gedanken dazu im Folgenden aufgelistet sind.

Die verzerrte Tieftemperaturstruktur von  $\text{AlV}_4\text{S}_8$  könnte mit Tieftemperatureinkristalldiffraktometrie exakt bestimmbar sein. Somit ließe sich klären, ob es sich um eine analoge Verzerrung zu  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  handelt. Untersuchungen der ferromagnetisch geordneten Tieftemperaturphase von  $\text{GeV}_4\text{Se}_8$  mit polarisierter Neutronenstreuung wären sehr interessant, um zu verstehen, warum bei diesem im Gegensatz zu  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  bei gleicher Struktur und struktureller Verzerrung eine andere magnetische Ordnung auftritt.

Bei den Mischkristallreihen  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$  und  $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$  ist die Verteilung von Chrom und Vanadium noch nicht endgültig geklärt. Experimente wie EXAFS könnten hierbei weitere Hinweise liefern. Darüber hinaus wäre es gerade hier interessant zu untersuchen, ob sich die Auflösung der Cluster, die man in diesen Reihen beobachten kann, auch mit elektrischem Strom herbeiführen läßt und nicht nur durch Substitution., womit ein magnetischer Schalter denkbar wäre.

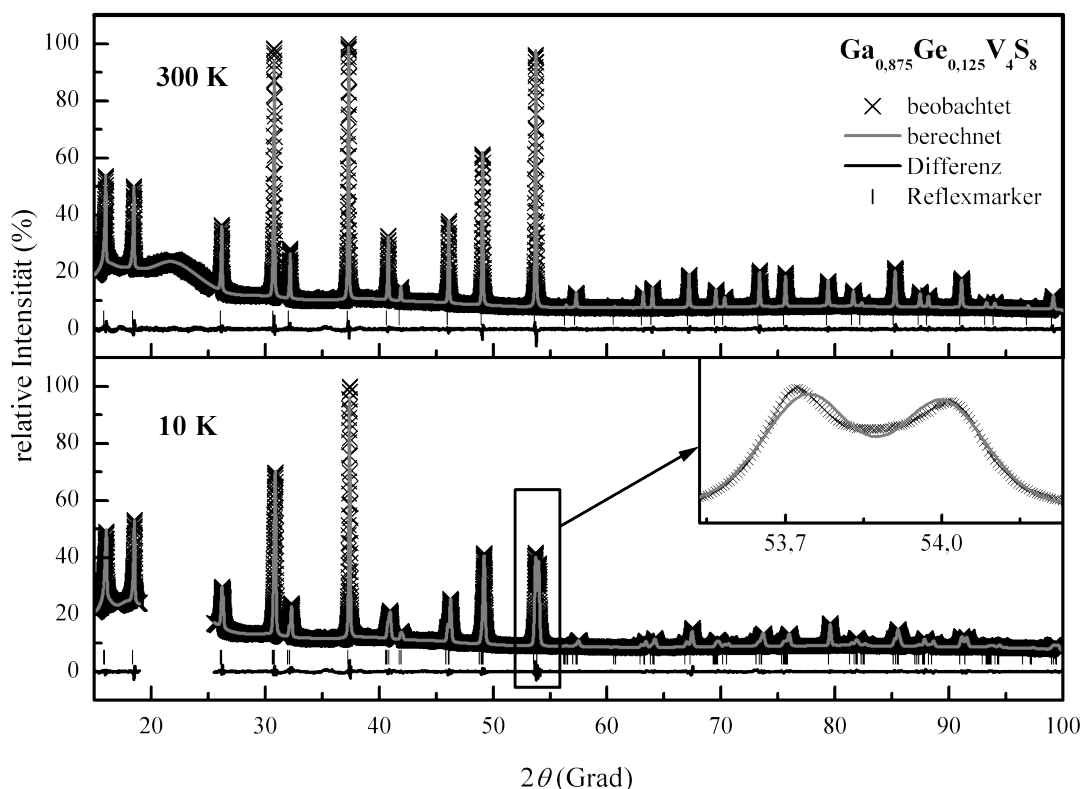
Die Mischkristallreihe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  hat gezeigt, dass es trotz veränderter Clusterelektronenzahl strukturelle Verzerrungen und magnetische Ordnung geben kann, wenn nicht direkt im Cluster substituiert wird. Das eröffnet ein ganzes Feld an Möglichkeiten, die Clusterelektronenzahl durch Substitution zu verändern, die nicht im Cluster selber statt findet, z. B. im Anionengitter.

Interessant bleibt noch die Frage nach der Supraleitfähigkeit von  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  bei geringer Substitution von Niob durch Tantal. Messungen der spezifischen Wärmekapazität könnten dieses Ergebnis bestätigen und systematisches Studium von kleinen Substitutionsgraden wären zum weiteren Verständnis wünschenswert.

## 12 Anhänge

### 12.1 Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{V}_4\text{S}_8$

#### 12.1.1 $\text{Ga}_{0,875}\text{Ge}_{0,125}\text{V}_4\text{S}_8$



**Abbildung 12.1:** Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Ga}_{0,875}\text{Ge}_{0,125}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K (unten) und 300 K (oben).

**Tabelle 12.1:** Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ga}_{0,875}\text{Ge}_{0,125}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga/Ge	$4a(0, 0, 0)$		75(3)	Ga	$1a(x, x, x)$	$x = 0$	79(5)
V	$16e(x, x, x)$	$x = 0,60623(3)$	82(3)	V1	$1a(x, x, x)$	$x = 0,38709(15)$	56(9)
				V2	$3a(x, x, z)$	$x = 0,39477(16)$ $z = 0,81113(17)$	69(5)
S1	$16e(x, x, x)$	$x = 0,37083(5)$	103(4)	S11	$1a(x, x, x)$	$x = 0,62794(21)$	52(4)
				S12	$3a(x, x, z)$	$x = 0,62671(21)$ $z = 0,10900(26)$	52(4)
S2	$16e(x, x, x)$	$x = 0,86375(5)$	32(4)	S21	$1a(x, x, x)$	$x = 0,13339(19)$	52(4)
				S22	$3a(x, x, z)$	$x = 0,13292(22)$ $z = 0,59036(24)$	52(4)

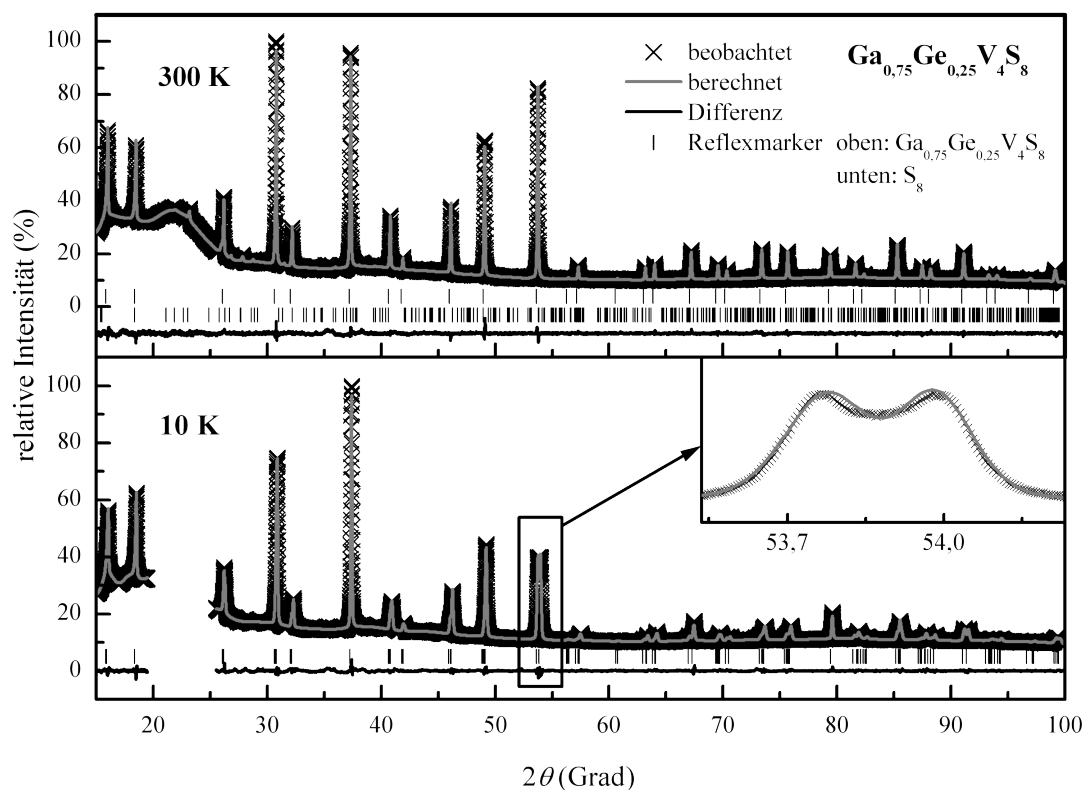
## Kapitel 12.1.1

**Tabelle 12.2:** Raum- und Tieftemperaturkristallstruktur von  $\text{Ga}_{0,875}\text{Ge}_{0,125}\text{V}_4\text{S}_8$ .

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$R3m$
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	530,37	530,37
Gitterparameter (pm, °)	$a = 966,386(2)$	$a = 683,595(4)$ $\alpha = 59,7046(3)$
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	0,90251(7)	0,224367(5)
Röntgenographische Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	3,90073(3)	3,92265(7)
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	53,756(1)	54,060(1)
$Z$	4	1
Datenpunkte	17201	17201
Reflexe	40	106
$d$ -Bereich	1,005-6,318	1,005-6,318
Ausgeklammerte Bereiche (° $2\theta$ )	-	19,5-25,5
Randbedingungen	-	1
Atomare Variablen	7	13
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	-	12
Hintergrundvariablen	48	60
Andere Variablen	2	4
$R_p; wR_p$	0,017; 0,022	0,012; 0,018
$R_{\text{bragg}}; \chi^2$	0,012; 1,092	0,007; 1,889

**Tabelle 12.3:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{Ga}_{0,875}\text{Ge}_{0,125}\text{V}_4\text{S}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ga/Ge–S2	228,059(83) × 4	Ga/Ge–S21	223,85(33) × 1
		Ga/Ge–S22	227,85(14) × 3
V–S1	229,637(66) × 3	V1–S12	232,47(22) × 3
		V2–S11	227,71(30) × 1
		V2–S12	229,40(20) × 2
V–S2	252,223(55) × 3	V1–S22	247,85(29) × 3
		V2–S21	255,28(19) × 1
		V2–S22	253,19(20) × 2
V–V	290,364(93) × 3	V1–V2	295,26(26) × 3
		V2–V2	283,35(16) × 2

12.1.2  $\text{Ga}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{V}_4\text{S}_8$ 

**Abbildung 12.2:** Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Ga}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K (unten) und 300 K (oben). Bei 300 K wurden ca. 10 %  $\text{S}_8$ -Nebenphase mitverfeinert.

**Tabelle 12.4:** Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ga}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga/Ge	$4a(0, 0, 0)$		131(5)	Ga	$1a(x, x, x)$	$x = 0$	148(5)
V	$16e(x, x, x)$	$x = 0,60593(4)$	136(4)	V1	$1a(x, x, x)$	$x = 0,38770(18)$	88(4)
				V2	$3a(x, x, z)$	$x = 0,39391(19)$ $z = 0,81065(20)$	88(4)
S1	$16e(x, x, x)$	$x = 0,37096(8)$	163(5)	S11	$1a(x, x, x)$	$x = 0,62902(26)$	120(4)
				S12	$3a(x, x, z)$	$x = 0,62783(26)$ $z = 0,10650(31)$	120(4)
S2	$16e(x, x, x)$	$x = 0,86390(7)$	127(6)	S21	$1a(x, x, x)$	$x = 0,13391(25)$	120(4)
				S22	$3a(x, x, z)$	$x = 0,13163(29)$ $z = 0,59473(29)$	120(4)

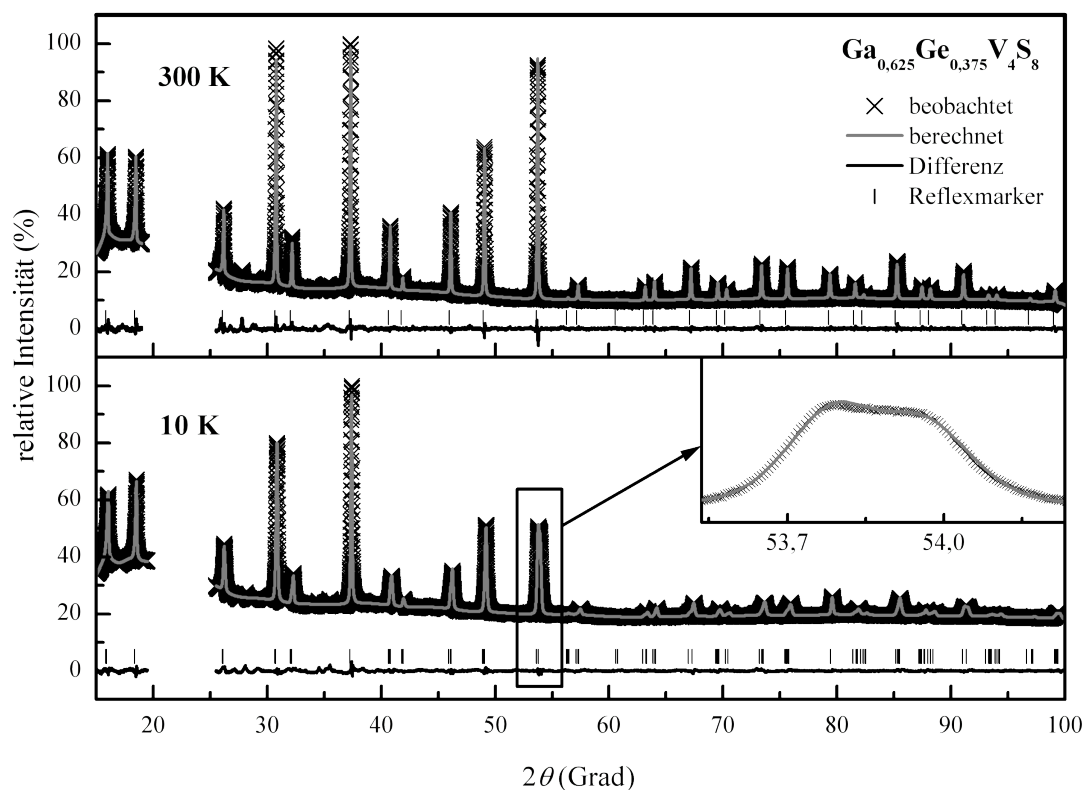
## Kapitel 12.1.2

**Tabelle 12.5:** Raum- und Tieftemperaturkristallstruktur von  $\text{Ga}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{V}_4\text{S}_8$ . Die Verfeinerung wurde mit ca. 10 %  $\text{S}_8$  als Nebenphase durchgeführt.

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$R3m$
Molare Masse (g mol <sup>-1</sup> )	530,73	530,73
Gitterparameter (pm, °)	$a = 966,453(28)$	$a = 683,156(4)$ $\alpha = 59,7616(3)$
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	0,90270(8)	0,224226(5)
Röntgenographische Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	3,89993(33)	3,92511(7)
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	537,45	54,092(1)
Z	4	1
Datenpunkte	17201	17201
Reflexe	40	106
d-Bereich	1,005-6,318	1,005-6,318
Ausgeklammerte Bereiche (° 2 $\theta$ )	-	19,5-25,5
Randbedingungen	-	2
Atomare Variablen	7	12
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	12	12
Hintergrundvariablen	48	60
Andere Variablen	4	4
$R_p; wR_p$	0,015; 0,020	0,012; 0,017
$R_{\text{bragg}}; \chi^2$	0,010; 1,017	0,010; 1,591

**Tabelle 12.6:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{Ga}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}\text{V}_4\text{S}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ga/Ge–S2	227,83(12) × 4	Ga/Ge–S21	224,49(41) × 1
		Ga/Ge–S22	225,43(16) × 3
V–S1	229,269(96) × 3	V1–S12	233,13(27) × 3
		V2–S11	229,84(37) × 1
		V2–S12	229,52(24) × 2
V–S2	252,706(80) × 3	V1–S22	249,38(37) × 3
		V2–S21	254,22(23) × 1
		V2–S22	254,91(25) × 2
V–V	289,55(12) × 3	V1–V2	293,28(32) × 3
		V2–V2	283,67(19) × 2

12.1.3  $\text{Ga}_{0,625}\text{Ge}_{0,375}\text{V}_4\text{S}_8$ Abbildung 12.3: Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Ga}_{0,625}\text{Ge}_{0,375}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K (unten) und 300 K (oben).Tabelle 12.7: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ga}_{0,625}\text{Ge}_{0,375}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga/Ge	$4a(0, 0, 0)$		61(5)	Ga	$1a(x, x, x)$	$x = 0$	133(6)
V	$16e(x, x, x)$	$x = 0,60533(5)$	52(4)	V1	$1a(x, x, x)$	$x = 0,38465(26)$	174(17)
				V2	$3a(x, x, z)$	$x = 0,39387(27)$ $z = 0,80662(28)$	70(7)
S1	$16e(x, x, x)$	$x = 0,37034(8)$	81(2)	S11	$1a(x, x, x)$	$x = 0,62650(40)$	272(28)
				S12	$3a(x, x, z)$	$x = 0,63063(39)$ $z = 0,10675(41)$	51(10)
S2	$16e(x, x, x)$	$x = 0,86465(8)$	48(2)	S21	$1a(x, x, x)$	$x = 0,13408(35)$	145(23)
				S22	$3a(x, x, z)$	$x = 0,13180(39)$ $z = 0,59316(39)$	75(9)

### Kapitel 12.1.3

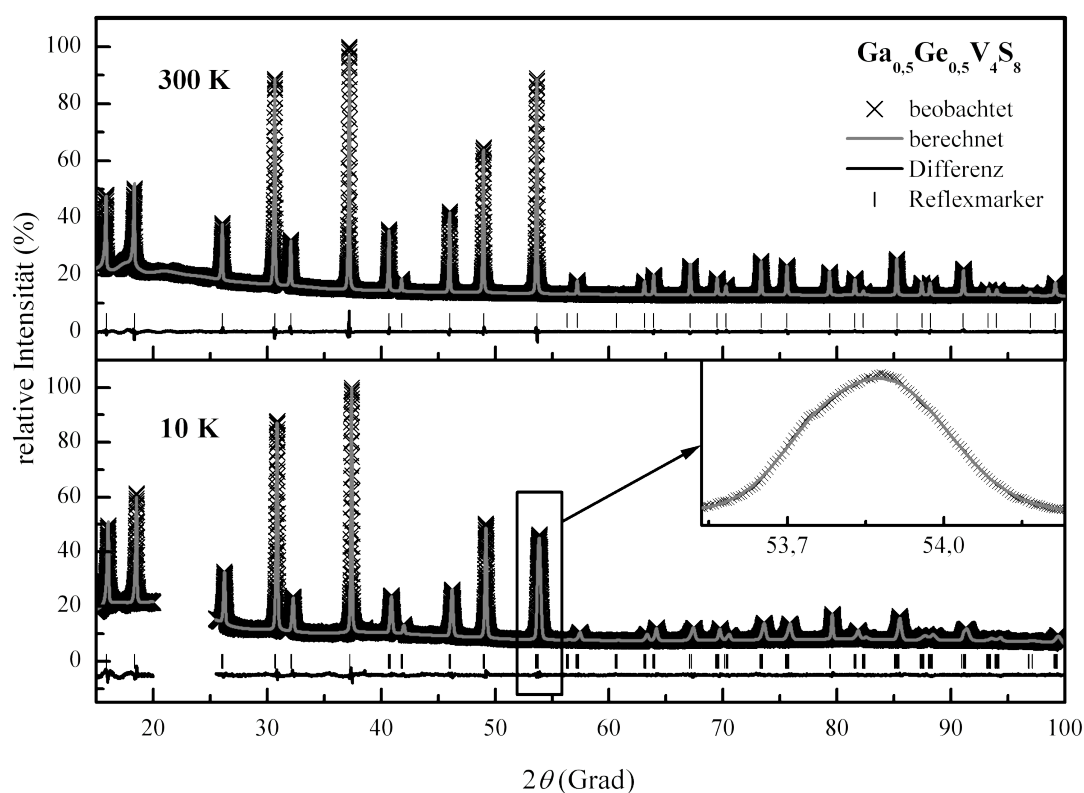
**Tabelle 12.8:** Raum- und Tieftemperaturkristallstruktur von  $\text{Ga}_{0,625}\text{Ge}_{0,375}\text{V}_4\text{S}_8$ .

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$R3m$
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	531,08	531,08
Gitterparameter (pm, °)	$a = 966,386(3)$	$a = 683,094(6)$ $\alpha = 59,7930(5)$
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	0,90251(1)	0,224326(6)
Röntgenographische Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,90074(4)	3,92336(10)
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	53,756(6)	54,068(2)
$Z$	4	1
Datenpunkte	17201	17201
Reflexe	40	106
$d$ -Bereich	1,005-6,318	1,005-6,318
Ausgeklammerte Bereiche ( $^\circ 2\theta$ )	19-25,5	19,5-25,5
Randbedingungen	-	-
Atomare Variablen	7	16
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	-	12
Hintergrundvariablen	48	48
Andere Variablen	2	4
$R_p; wR_p$	0,019; 0,026	0,009; 0,013
$R_{\text{bragg}}; \chi^2$	0,012; 1,257	0,006; 1,399

**Tabelle 12.9:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{Ga}_{0,625}\text{Ge}_{0,375}\text{V}_4\text{S}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ga/Ge–S2	$226,55(13) \times 4$	Ga/Ge–S21	$224,70(59) \times 1$
		Ga/Ge–S22	$226,38(22) \times 3$
V–S1	$229,512(99) \times 3$	V1–S12	$238,16(41) \times 3$
		V2–S11	$227,38(57) \times 1$
		V2–S12	$226,54(32) \times 2$
V–S2	$253,939(83) \times 3$	V1–S22	$245,89(50) \times 3$
		V2–S21	$254,60(32) \times 1$
		V2–S22	$256,54(33) \times 2$
V–V	$287,90(14) \times 3$	V1–V2	$294,72(45) \times 3$
		V2–V2	$281,06(27) \times 2$



12.1.4  $\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{V}_4\text{S}_8$ Abbildung 12.4: Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K (unten) und 300 K (oben).Tabelle 12.10: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga/Ge	$4a$	$(0, 0, 0)$	82(1)	Ga/Ge	$2b$	$(0, 0, z)$	$z = -0,0078$ 84(5)
V	$16e$	$(x, x, x)$	$x = 0,60495(2)$ 89(2)	V1	$4c$	$(x, 0, z)$	$x = 0,2181(7)$ 89(3) $z = 0,3845(4)$
				V2	$4d$	$(0, y, z)$	$y = 0,7944(3)$ 89(3) $z = 0,5936(5)$
S1	$16e$	$(x, x, x)$	$x = 0,36969(4)$ 116(3)	S11	$4c$	$(x, 0, z)$	$x = 0,2600(9)$ 101(3) $z = 0,6163(5)$
				S12	$4d$	$(0, y, z)$	$y = 0,7443(5)$ 101(3) $z = 0,3539(5)$
S2	$16e$	$(x, x, x)$	$x = 0,86486(4)$ 28(3)	S21	$4c$	$(x, 0, z)$	$x = 0,2753(8)$ 101(3) $z = 0,1189(5)$
				S22	$4d$	$(0, y, z)$	$y = 0,7289(5)$ 101(3) $z = 0,8536(6)$

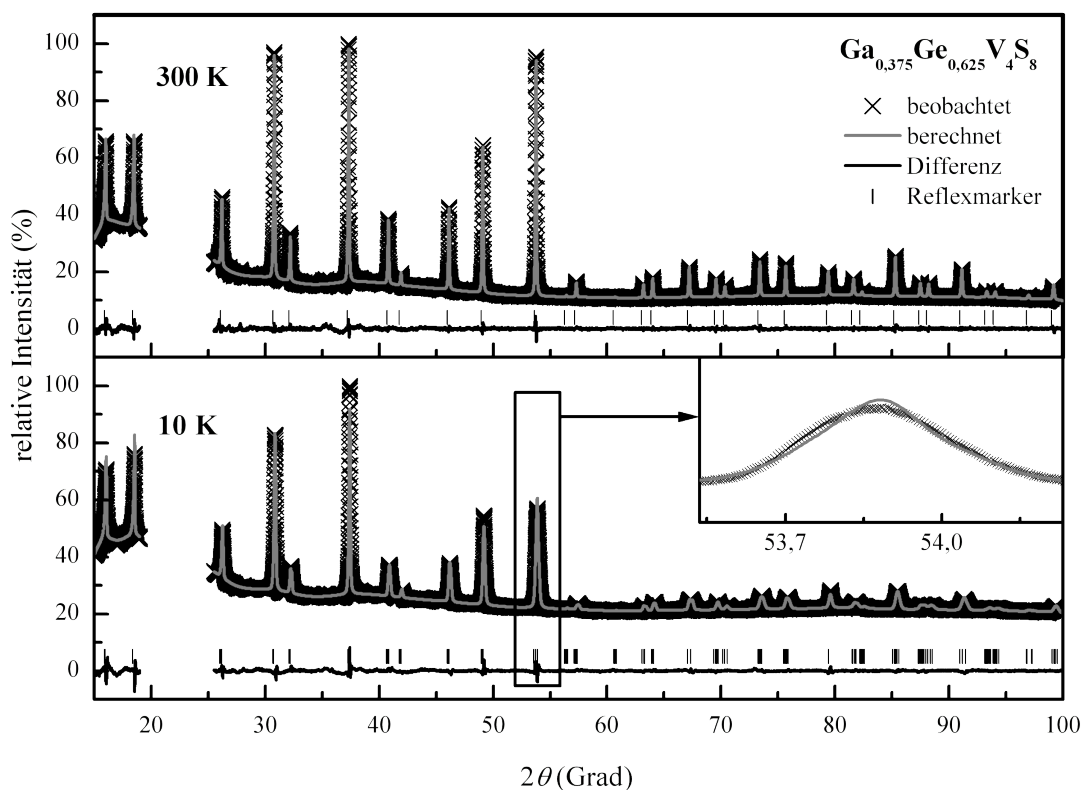
## Kapitel 12.1.4

**Tabelle 12.11:** Raum- und Tieftemperaturkristallstruktur von  $\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{V}_4\text{S}_8$

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$Imm2$
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	531,44	531,44
Gitterparameter (pm)	$a = 965,24(3)$	$a = 683,66(2)$ $b = 681,25(2)$ $c = 964,54(1)$
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	0,89923(8)	0,44923(2)
Röntgenographische Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,93	3,93
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	54,2	54,2
$Z$	4	2
Datenpunkte	17201	16000
Reflexe	40	153
$d$ -Bereich	1,005-6,320	1,005-6,320
Ausgeklammerte Bereiche ( $^\circ 2\theta$ )	-	20-25,5
Randbedingungen	1	6
Atomare Variablen	7	16
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	12	18
Hintergrundvariablen	48	30
Andere Variablen	5	12
$R_p; wR_p$	0,007; 0,011	0,017; 0,023
$R_{bragg}; \chi^2$	0,006; 1,634	0,005; 1,134

**Tabelle 12.12:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{V}_4\text{S}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ga/Ge-S2	$225,9(1) \times 4$	Ga/Ge-S21	$224,4(6) \times 2$
		Ga/Ge-S22	$228,0(5) \times 2$
V-S1	$229,8(1) \times 3$	V1-S11	$225,4(7) \times 1$
		V1-S12	$231,2(5) \times 2$
		V2-S11	$227,3(5) \times 2$
		V2-S12	$233,7(7) \times 1$
V-S2	$254,2(1) \times 3$	V1-S21	$259,2(7) \times 1$
		V1-S22	$249,7(5) \times 2$
		V2-S21	$253,8(4) \times 1$
		V2-S22	$254,8(7) \times 2$
V-V	$286,5(1) \times 3$	V1-V1	$298,2(10) \times 1$
		V1-V2	$287,3(5) \times 2$
		V2-V2	$280,1(5) \times 1$

12.1.5  $\text{Ga}_{0,375}\text{Ge}_{0,625}\text{V}_4\text{S}_8$ Abbildung 12.5: Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Ga}_{0,375}\text{Ge}_{0,625}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K (unten) und 300 K (oben).Tabelle 12.13: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ga}_{0,375}\text{Ge}_{0,625}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga/Ge	$4a(0, 0, 0)$		134(5)	Ga/Ge	$2b(0, 0, z)$	$z = -0,0145$	140(7)
V	$16e(x, x, x)$	$x = 0,60496(5)$	107(3)	V1	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,21937(55)$ $z = 0,37916(65)$	11(4)
				V2	$4d(0, y, z)$	$y = 0,79033(54)$ $z = 0,58228(60)$	11(4)
S1	$16e(x, x, x)$	$x = 0,37041(7)$	146(5)	S11	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,25869(95)$ $z = 0,61441(84)$	19(3)
				S12	$4d(0, y, z)$	$y = 0,74170(94)$ $z = 0,35363(83)$	19(3)
S2	$16e(x, x, x)$	$x = 0,86437(7)$	71(5)	S21	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,27321(89)$ $z = 0,12402(86)$	19(3)
				S22	$4d(0, y, z)$	$y = 0,73445(85)$ $z = 0,84365(82)$	19(3)

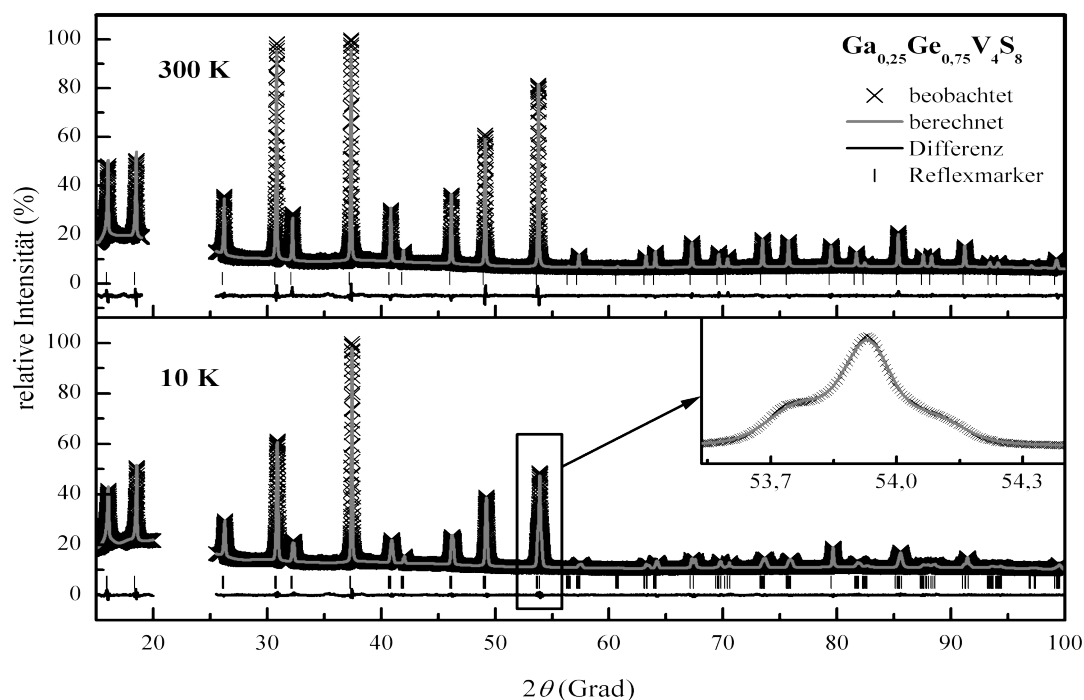
## Kapitel 12.1.5

**Tabelle 12.14:** Raum- und Tieftemperaturkristallstruktur von  $\text{Ga}_{0,375}\text{Ge}_{0,625}\text{V}_4\text{S}_8$

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$Imm2$
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	531,8	531,8
Gitterparameter (pm)	$a = 966,238(3)$	$a = 683,692(11)$ $b = 680,154(11)$ $c = 964,701(14)$
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	0,902094(9)	0,44860(2)
Röntgenographische Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,92	3,95
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	54,1	54,5
$Z$	4	2
Datenpunkte	17201	17201
Reflexe	40	153
$d$ -Bereich	1,005-6,318	1,005-6,318
Ausgeklammerte Bereiche ( $^\circ 2\theta$ )	19-25,5	19-25,5
Randbedingungen	-	5
atomare Variablen	7	15
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	-	-
Hintergrundvariablen	36	36
Andere Variablen	2	1
$R_p; wR_p$	0,018; 0,023	0,011; 0,016
$R_{bragg}; \chi^2$	0,007; 1,114	0,011; 1,730

**Tabelle 12.15:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{Ga}_{0,375}\text{Ge}_{0,625}\text{V}_4\text{S}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ga/Ge-S2	$226,98(11) \times 4$	Ga/Ge-S21	$229,66(70) \times 2$
		Ga/Ge-S22	$226,61(65) \times 2$
V-S1	$229,111(90) \times 3$	V1-S11	$228,6(10) \times 1$
		V1-S12	$232,31(55) \times 2$
		V2-S11	$229,44(57) \times 2$
		V2-S12	$223,04(98) \times 1$
V-S2	$254,137(74) \times 3$	V1-S21	$248,9(10) \times 1$
		V1-S22	$251,82(49) \times 2$
		V2-S21	$254,28(49) \times 2$
		V2-S22	$254,99(98) \times 1$
V-V	$286,84(12) \times 3$	V1-V1	$299,96(75) \times 1$
		V1-V2	$285,00(65) \times 2$
		V2-V2	$285,22(73) \times 1$

12.1.6  $\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_4\text{S}_8$ Abbildung 12.6: Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K (unten) und 300 K (oben).Tabelle 12.16: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga/Ge	$4a(0, 0, 0)$		97(4)	Ga/Ge	$2b(0, 0, z)$	$z = -0,0148(4)$	110(4)
V	$16e(x, x, x)$	$x = 0,60509(4)$	132(3)	V1	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,2158(2)$ $z = 0,3864(4)$	63(7)
				V2	$4d(0, y, z)$	$y = 0,7907(2)$ $z = 0,5860(3)$	66(7)
S1	$16e(x, x, x)$	$x = 0,36973(7)$	144(4)	S11	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,2602(4)$ $z = 0,6190(5)$	56(9)
				S12	$4d(0, y, z)$	$y = 0,7371(4)$ $z = 0,3543(5)$	92(9)
S2	$16e(x, x, x)$	$x = 0,86535(6)$	112(5)	S21	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,2739(4)$ $z = 0,1209(4)$	16(8)
				S22	$4d(0, y, z)$	$y = 0,7332(5)$ $z = 0,8505(4)$	65(8)

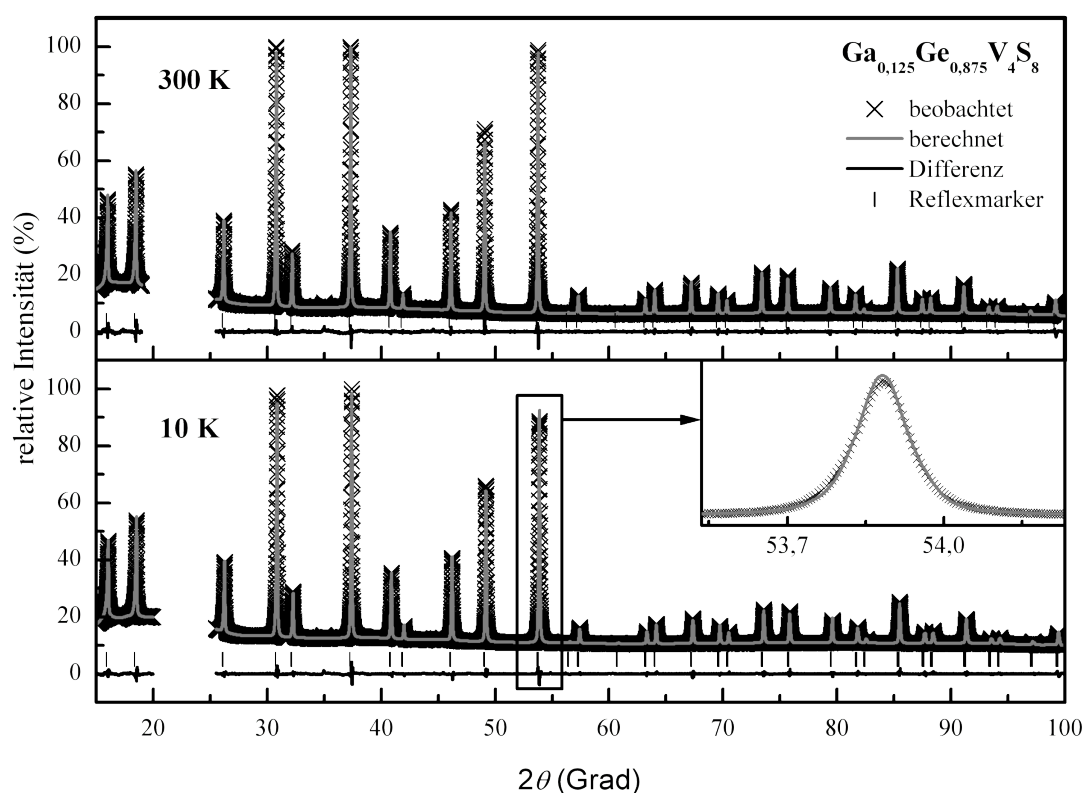
## Kapitel 12.1.6

**Tabelle 12.17:** Raum- und Tieftemperaturkristallstruktur von  $\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_4\text{S}_8$ .

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$Imm2$
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	532,16	532,16
Gitterparameter (pm)	$a = 965,649(43)$	$a = 683,444(6)$ $b = 679,747(6)$ $c = 963,733(5)$
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	0,90045(13)	0,44772(6)
Röntgenographische Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,93	3,94
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	54,2	54,2
$Z$	4	2
Datenpunkte	17001	17101
Reflexe	40	153
$d$ -Bereich	1,005-5,899	1,005-6,101
Ausgeklammerte Bereiche ( $^\circ 2\theta$ )	19-25,5	20-25,5
Randbedingungen	-	-
Atomare Variablen	7	19
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	12	18
Hintergrundvariablen	36	48
Andere Variablen	5	14
$R_p$ ; $wR_p$	0,019; 0,027	0,008; 0,012
$R_{bragg}$ ; $\chi^2$	0,013; 1,312	0,004; 1,344

**Tabelle 12.18:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{Ga}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}\text{V}_4\text{S}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ga/Ge-S2	$225,2(1) \times 4$	Ga/Ge-S21	$228,4(3) \times 2$
		Ga/Ge-S22	$223,1(3) \times 2$
V-S1	$229,9(1) \times 3$	V1-S11	$229,8(6) \times 1$
		V1-S12	$233,3(3) \times 2$
		V2-S11	$230,0(3) \times 2$
		V2-S12	$226,3(5) \times 1$
V-S2	$254,5(1) \times 3$	V1-S21	$255,4(5) \times 1$
		V1-S22	$252,6(3) \times 2$
		V2-S21	$253,1(2) \times 2$
		V2-S22	$257,8(5) \times 1$
V-V	$287,0(1) \times 3$	V1-V1	$295,0(3) \times 1$
		V1-V2	$283,6(3) \times 2$
		V2-V2	$284,6(3) \times 1$

12.1.7  $\text{Ga}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{V}_4\text{S}_8$ Abbildung 12.7: Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Ga}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 10 K (unten) und 300 K (oben).Tabelle 12.19: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ga}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{V}_4\text{S}_8$  bei 300 K und 10 K.

300 K				10 K			
Ga/Ge	$4a(0, 0, 0)$		129(4)	Ga/Ge	$2b(0, 0, z)$	$z = -0,0148$	105(3)
V	$16e(x, x, x)$	$x = 0,60375(3)$	113(3)	V1	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,20807(40)$ $z = 0,37564(43)$	106(8)
				V2	$4d(0, y, z)$	$y = 0,79415(31)$ $z = 0,58754(39)$	61(7)
S1	$16e(x, x, x)$	$x = 0,36945(5)$	138(4)	S11	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,26683(51)$ $z = 0,61421(53)$	109(2)
				S12	$4d(0, y, z)$	$y = 0,74550(55)$ $z = 0,34927(51)$	109(2)
S2	$16e(x, x, x)$	$x = 0,86512(5)$	124(4)	S21	$4c(x, 0, z)$	$x = 0,26338(57)$ $z = 0,12062(58)$	109(2)
				S22	$4d(0, y, z)$	$y = 0,72955(51)$ $z = 0,84655(53)$	109(2)

## Kapitel 12.1.7

**Tabelle 12.20:** Raum- und Tieftemperaturkristallstruktur von  $\text{Ga}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{V}_4\text{S}_8$ .

Temperatur (K)	300	10
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$Imm2$
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	532,52	532,52
Gitterparameter (pm)	$a = 966,187(2)$	$a = 682,308(3)$ $b = 681,241(3)$ $c = 964,674(5)$
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	0,901953(6)	0,448396(4)
Röntgenographische Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,92	3,94
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	54,2	54,5
$Z$	4	2
Datenpunkte	17201	17201
Reflexe	40	153
$d$ -Bereich	1,005-6,318	1,005-6,318
Ausgeklammerte Bereiche ( $^\circ 2\theta$ )	19-25,5	20-25,5
Randbedingungen	-	4
Atomare Variablen	7	16
Profilvariablen	6	6
Anisotropievariablen	-	-
Hintergrundvariablen	36	48
Andere Variablen	2	-
$R_p; wR_p$	0,020; 0,027	0,010; 0,016
$R_{bragg}; \chi^2$	0,014; 1,351	0,009; 1,821

**Tabelle 12.21:** Ausgewählte Bindungslängen in  $\text{Ga}_{0,125}\text{Ge}_{0,875}\text{V}_4\text{S}_8$  (in pm).

	300 K		10 K
Ga/Ge-S2	$225,714(81) \times 4$	Ga/Ge-S21	$222,19(46) \times 2$
		Ga/Ge-S22	$227,65(40) \times 2$
V-S1	$229,326(64) \times 3$	V1-S11	$233,61(65) \times 1$
		V1-S12	$225,52(34) \times 2$
		V2-S11	$231,25(31) \times 2$
		V2-S12	$232,23(61) \times 1$
		V1-S21	$248,89(69) \times 1$
V-S2	$256,089(52) \times 3$	V1-S22	$254,79(31) \times 2$
		V2-S21	$259,30(30) \times 2$
		V2-S22	$253,70(63) \times 1$
		V1-V1	$283,93(54) \times 1$
V-V	$283,533(87) \times 3$	V1-V2	$285,67(44) \times 2$
		V2-V2	$280,47(42) \times 1$



## 12.2 DFT-Rechnungen an GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaCr<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

**Tabelle 12.22:** Berechnete totale Energien und optimierte magnetische Momente von GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und hypothetischem „GaCr<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>“. Die Energieminima sind fett hervorgehoben.

<i>x</i>	GaV <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>			"GaCr <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> "	
	Totale Energie (Ry)	Zahl ungepaarter Elektronen/4 V	Totale Energie (Ry) Moment festgehalten auf 1/4 Cr	Totale Energie (Ry)	Totales magnetisches Moment /4 Cr
0,597	-50295,94096	1	-51107,30716	-51107,38516	1
0,599	-50295,95107	1	<b>-51107,40133</b>	-51107,40069	1
0,601	<b>-50295,95565</b>	1	-51107,39803	<b>-51107,40109</b>	1
0,603	-50295,95499	1	-51107,39063	-51107,37425	5
0,605	-50295,94945	1	-51107,37931	-51107,36974	8,6
0,607	-50295,93914	1	-51107,36425	-51107,38131	8,9
0,609	-50295,92477	1	-51107,34530	-51107,38998	9
0,611	-50295,90807	1	-51107,32289	-51107,39631	9
0,613	-50295,88584	1,5	-51107,29736	-51107,40282	10,6
0,615	-50295,86399	0	-51107,26926	-51107,40836	10,8
0,617	-50295,84309	0	-51107,23984	<b>-51107,41006</b>	10,8
0,619	-50295,82031	0,4	-51107,21080	-51107,40726	10,9
0,621	0,00000	1,1	-51107,18975	-51107,39954	10,9
0,623	-50295,78047	1	-51107,17515	0,00000	10,9
0,625	-50295,76537	1,1	-51107,15639	-51107,37141	10,8

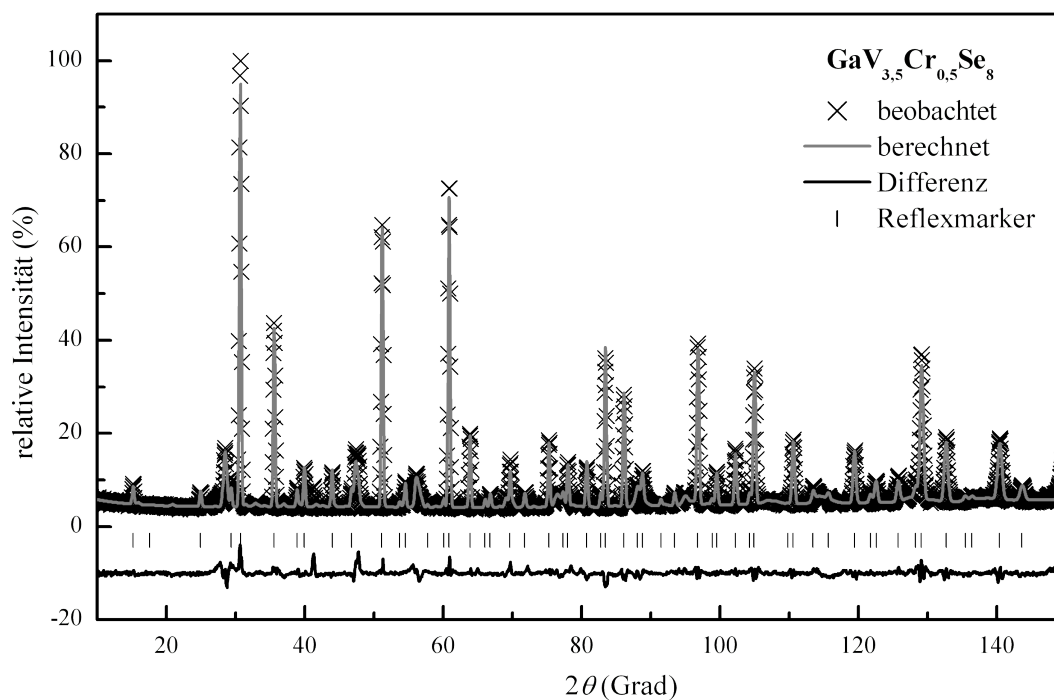
## 12.3 Neutronenbeugungsdaten von $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$

### 12.3.1 Kombinierte Rietveld-Verfeinerungen

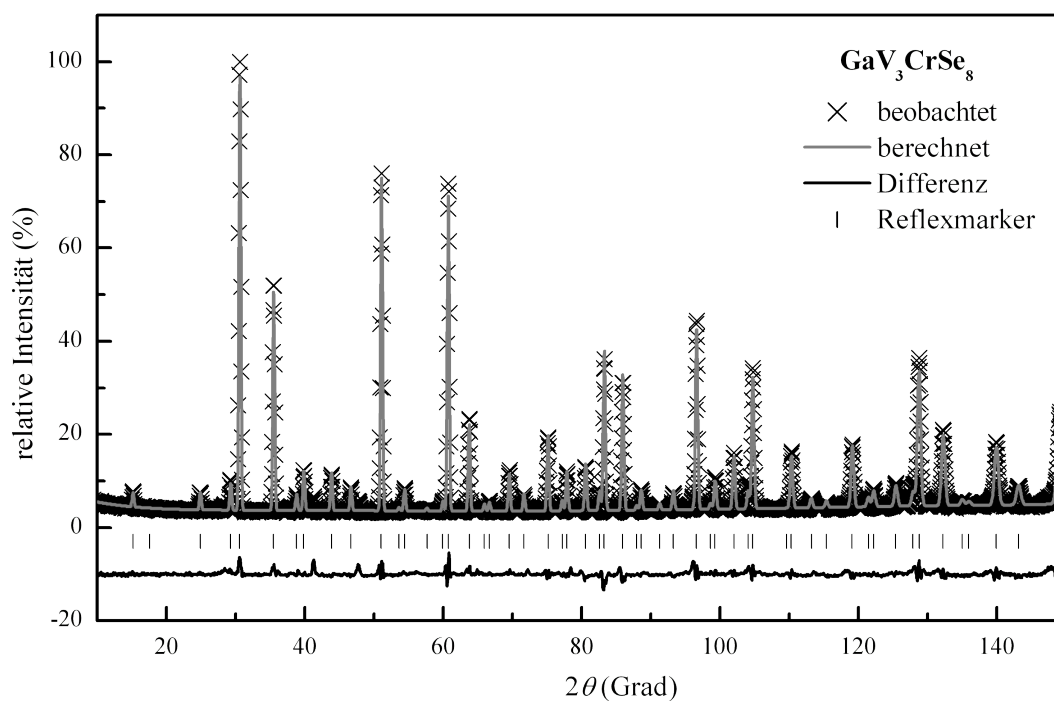
**Tabelle 12.23:** Ergebnisse der kombinierten Neutronen- und Einkristallröntgenbeugungsdaten mit GSAS bei 300 K. Die Einkristalldaten sind als cif-Dateien online hinterlegt und herunterladbar (Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), Registrierungsnummern 420170-420176, vgl. Kapitel 8.2), daher sind hier nur die resultierenden Gütefaktoren der kombinierten Verfeinerung angegeben.

$x$ (eingesetzt)	0,5	1	2	3	3,5
$x$ (verfeinert)	0,34(5)	1,05(3)	2,07(3)	3,15(6)	3,47(2)
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$				
Molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	905,5	906,3	907,3	908,3	908,8
Gitterparameter (pm)	1014,32(5)	1015,80(1)	1019,15(2)	1024,13(3)	1026,06(6)
Zellvolumen ( $\text{nm}^3$ )	1,0436(2)	1,0481(1)	1,0586(1)	1,0742(9)	1,0807(2)
Röntgenographische Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	5,76	5,74	5,69	5,62	5,59
$Z$	4				
<b>Neutronenbeugung</b>					
$\lambda$ (pm)	154,81				
Datenpunkte	4789	3093	3124	3038	3149
Symmetrieäq. Reflexe	79	79	80	83	80
$d$ -Bereich	0,7978- 17,746	0,8015- 17,849	0,7873-8,910	0,7978-8,921	0,7873- 35,982
Randbedingungen	2	2	2	2	2
Atomare Variablen (Hauptphase)	9	9	9	9	9
Frei verfeinerte Profilvariablen (Hauptphase)	4	4	4	4	4
Hintergrundvariablen	10	10	10	20	20
Andere Variablen (z. B. Nebenphasen)	11	1	2	8	29
$R_p$ ; $wR_p$	0,057; 0,078	0,055; 0,0763	0,052; 0,070	0,063; 0,096	0,034; 0,041
$R_p$ ; $wR_p$ untergrundkorrigiert	0,058; 0,073	0,0536; 0,0635	0,052; 0,065	0,055; 0,073	0,033; 0,038
$R_{F2}$ ; $\chi^2$	0,1148; 8,194	0,0527; 9,987	0,0725; 10,23	0,0498; 13,31	0,0582; 3,851
Verfeinerte Nebenphasen (Gew. %) <sup>26</sup>	16(2)% $\text{Ga}_2\text{Se}_3$	-	-	-	11(2)% $\text{Cr}_2\text{Se}_3$ , 6(2)% $\text{GaCrSe}_3$
<b>Einkristallröntgenbeugung</b>					
Unabhängige Reflexe	195	195	326	201	202
$R_{F2}$ , $wR_{F2}$	0,109; 0,114	0,059; 0,057	0,072; 0,081	0,129; 0,092	0,040; 0,033

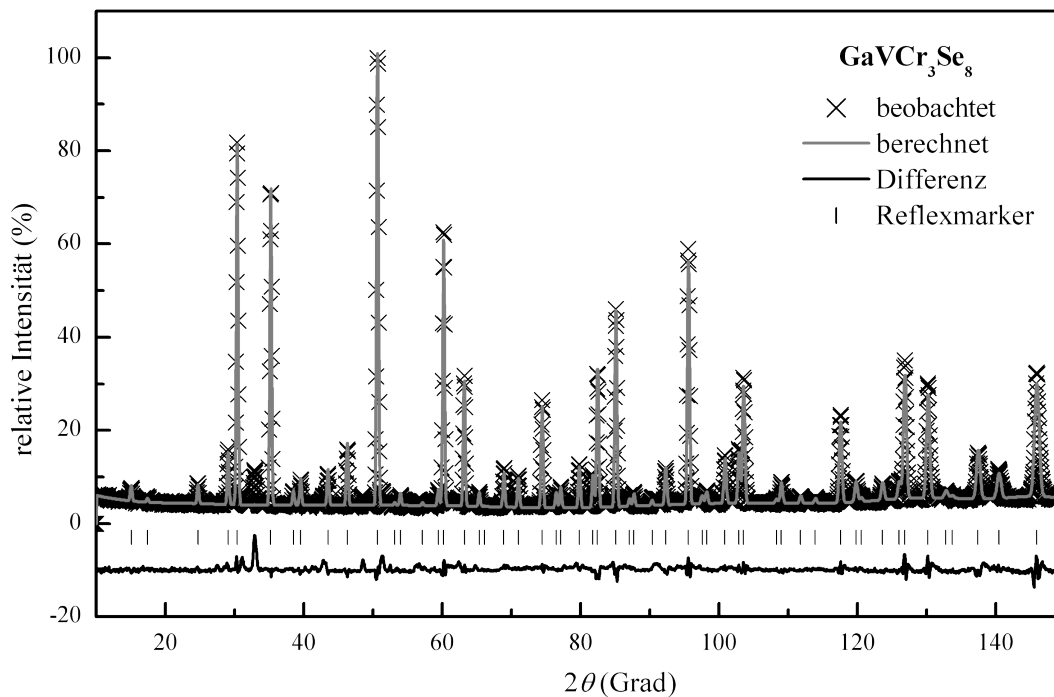
<sup>26</sup> Auch in den anderen Diffraktogrammen sind z. T. Nebenphasen vorhanden. Wegen Reflexüberlappungen und starken Korrelationen oder zu schwachen Reflexen wurden diese aber nicht überall mitverfeinert.



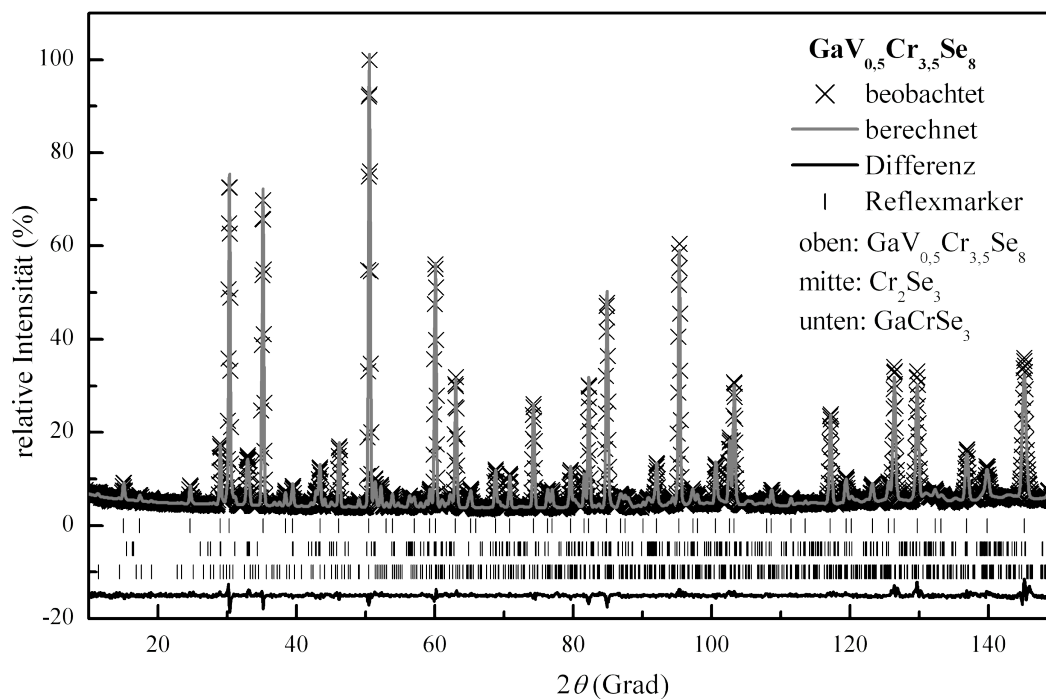
**Abbildung 12.8:** Neutronendiffraktogramm von  $\text{GaV}_{3.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}_8$  aus der kombinierten Verfeinerung von Einkristallröntgenbeugung und Neutronenpulverbeugung bei 300 K. Abweichungen in der Intensität sind nicht verfeinerter Nebenphase  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  geschuldet.



**Abbildung 12.9:** Neutronendiffraktogramm von  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  aus der kombinierten Verfeinerung von Einkristallröntgenbeugung und Neutronenpulverbeugung bei 300 K.



**Abbildung 12.10:** Neutronendiffraktogramm von  $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$  aus der kombinierten Verfeinerung von Einkristallröntgenbeugung und Neutronenpulverbeugung bei 300 K. Abweichungen in der Intensität sind den nicht verfeinerten Nebenphasen  $\text{Cr}_2\text{Se}_3$  und  $\text{GaCrSe}_3$  geschuldet.



**Abbildung 12.11:** Neutronendiffraktogramm von  $\text{GaV}_{0.5}\text{Cr}_{3.5}\text{Se}_8$  aus der kombinierten Verfeinerung von Einkristallröntgenbeugung und Neutronenpulverbeugung bei 300 K.

### 12.3.2 Diffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen

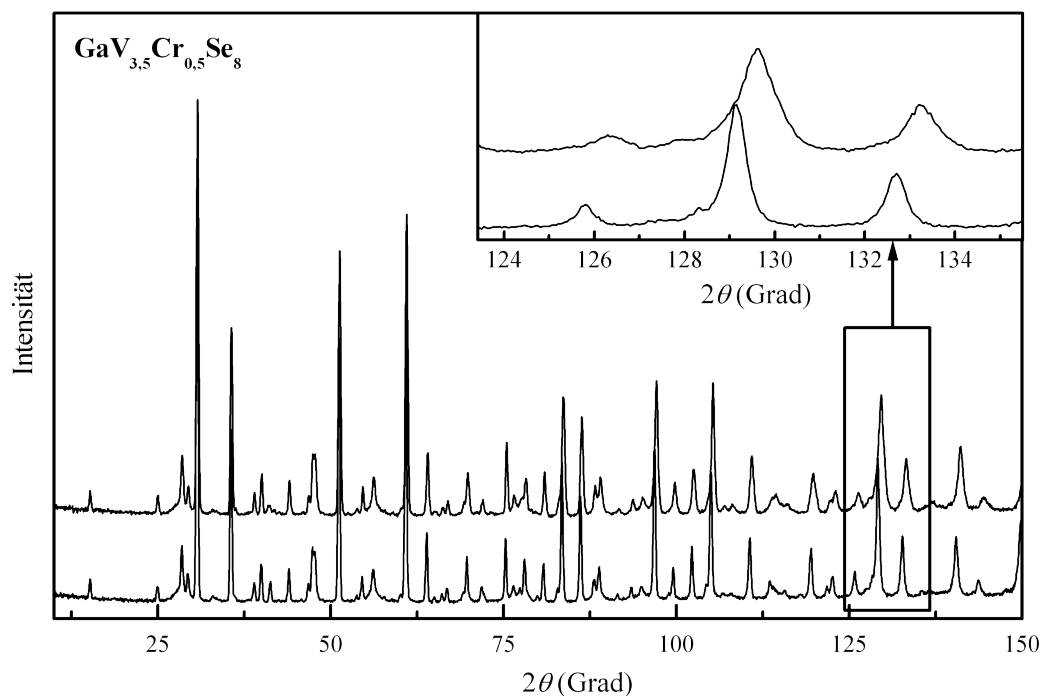


Abbildung 12.12: Neutronendiffraktogramme von  $\text{GaV}_{3.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}_8$  bei 3 K (oben) und 300 K (unten).

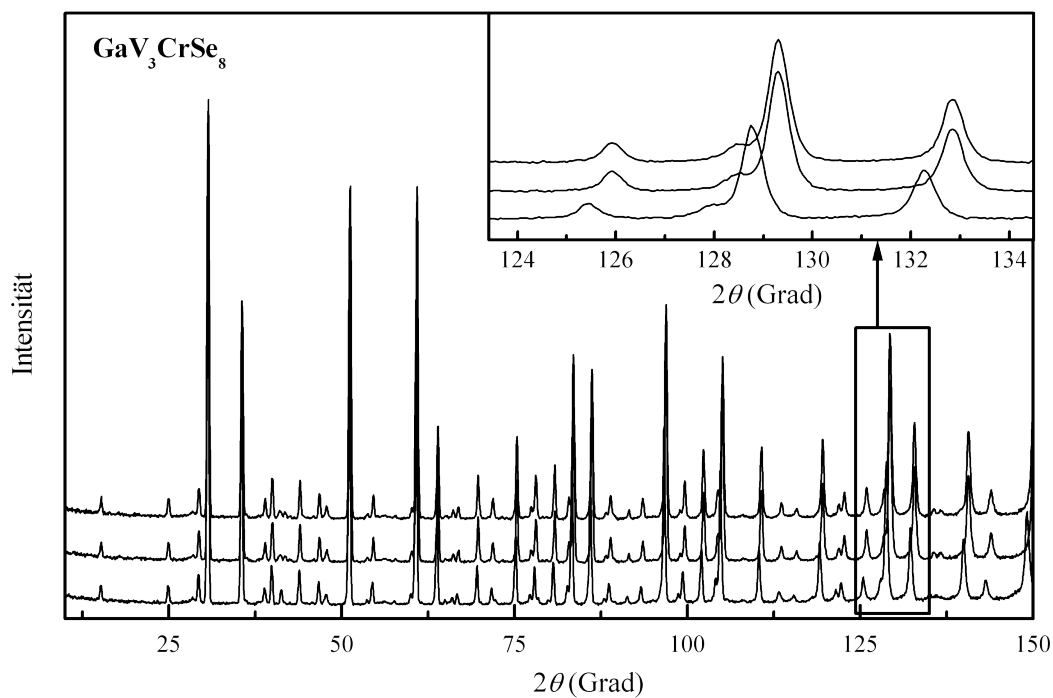


Abbildung 12.13: Neutronendiffraktogramme von  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  bei 3 K (oben), 40 K (Mitte) und 300 K (unten).

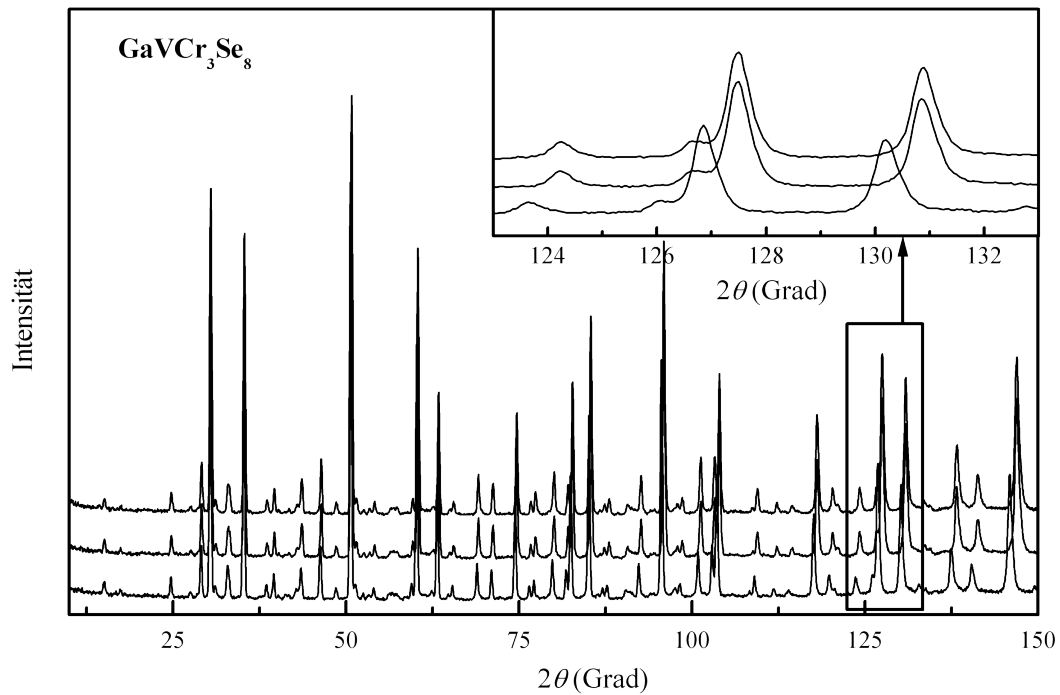


Abbildung 12.14: Neutronendiffraktogramme von  $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$  bei 3 K (oben), 40 K (Mitte) und 300 K (unten).

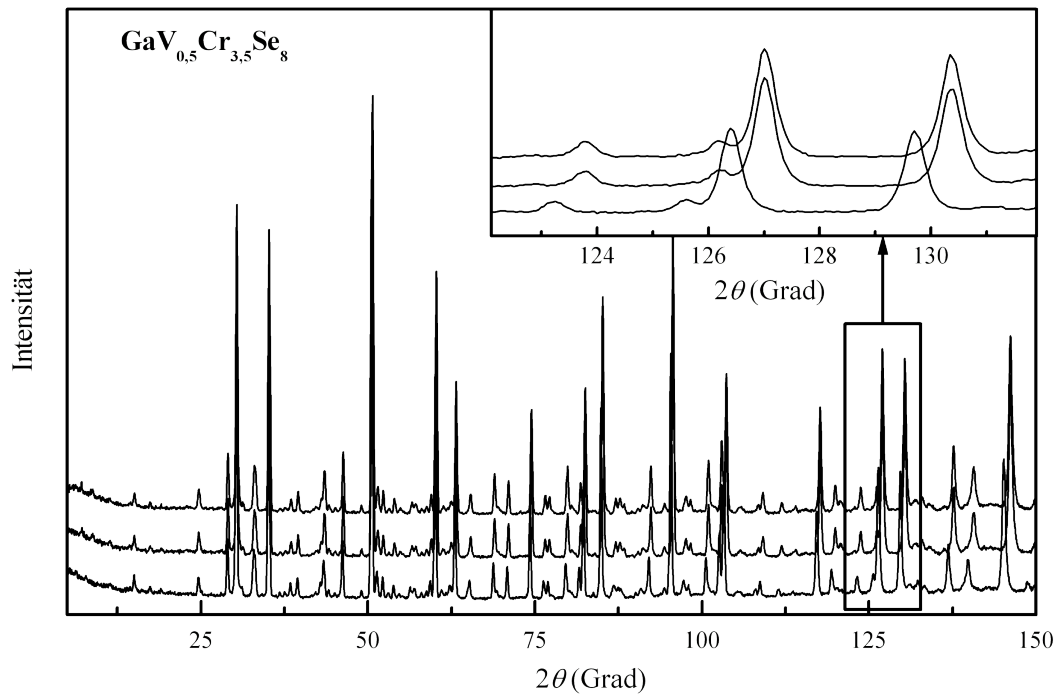


Abbildung 12.15: Neutronendiffraktogramme von  $\text{GaV}_{0.5}\text{Cr}_{3.5}\text{Se}_8$  bei 3 K (oben), 40 K (Mitte) und 300 K (unten).

## 12.4 Strukturen der Modelle für $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{Se}_8$

Die Modelle für DFT-Rechnungen wurden durch Symmetriereduktion aus der kubischen  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur generiert. Für nicht wechselwirkende Cr-Atome wurde der Lageparameter von Cr in  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  benutzt, für Clusteratome der Lageparameter des V in  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ .

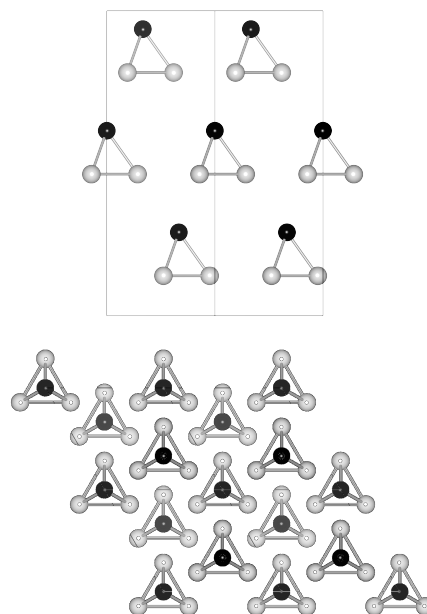
### 12.4.1 Modell 1: $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$

Raumgruppe:  $R3m$

Gitterparameter:  $a = 717,90 \text{ pm}$   
 $c = 1758,48 \text{ pm}$

**Tabelle 12.24:** Rhomboedrische Koordinaten für  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  in Raumgruppe  $R3m$  (Modell 1).

	$x$	$y$	$z$
Ga	0,0000	0,0000	0,0000
Cr	0,6069	0,6069	0,6069
V	0,6069	0,6069	0,1793
Se11	0,3698	0,3698	0,3698
Se12	0,3698	0,3698	0,8906
Se3	0,8637	0,8637	0,8637
Se4	0,8637	0,8637	0,4089



**Abbildung 12.16:** Strukturmodell von  $\text{GaV}_3\text{CrSe}_8$  für DFT-Rechnungen (Modell 1). Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur V (hellgrau) und Cr (schwarz) abgebildet. Oben: Blick entlang  $(110)$ , Unten: Blick entlang  $(001)$ .

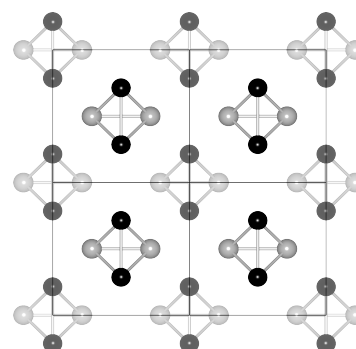
### 12.4.2 Modell 2: $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$

Raumgruppe:  $Im\bar{m}2$

Gitterparameter:  $a = 720,57 \text{ pm}$   
 $b = 720,57 \text{ pm}$   
 $c = 1019,04 \text{ pm}$

**Tabelle 12.25:** Strukturmodell von  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$  (Modell 2).

	$x$	$y$	$z$
Ga	0,0000	0,0000	0,0000
V	0,7860	0,0000	0,3930
Cr	0,0000	0,2140	0,6070
Se	0,2600	0,0000	0,6300
Se	0,0000	0,7400	0,3700
Se	0,2726	0,0000	0,1363
Se	0,0000	0,7274	0,8637



**Abbildung 12.17:** Strukturmodell von  $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{Se}_8$ . Zur besseren Übersicht sind nur Cr (schwarz) und V (hellgrau) abgebildet. Blasse Cluster liegen auf Höhe  $z = 0,5$ .

12.4.3 Modell 3a:  $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$

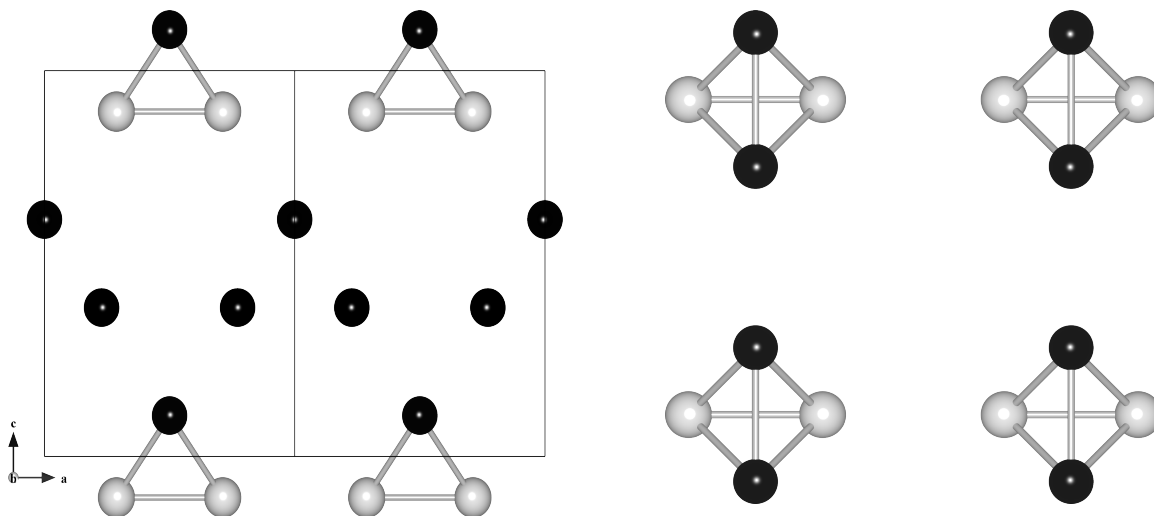


Abbildung 12.18: Strukturmodell von  $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$  mit  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern und nicht wechselwirkendem Cr (Modell 3a). Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur V (hellgrau) und Cr (schwarz) abgebildet. Links: Blick auf die Schichten; Rechts: Blick auf eine  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Tetraederschicht aus (001).

Raumgruppe  $Pmm2$ .

Gitterparameter:  $a = 724,3 \text{ pm}$

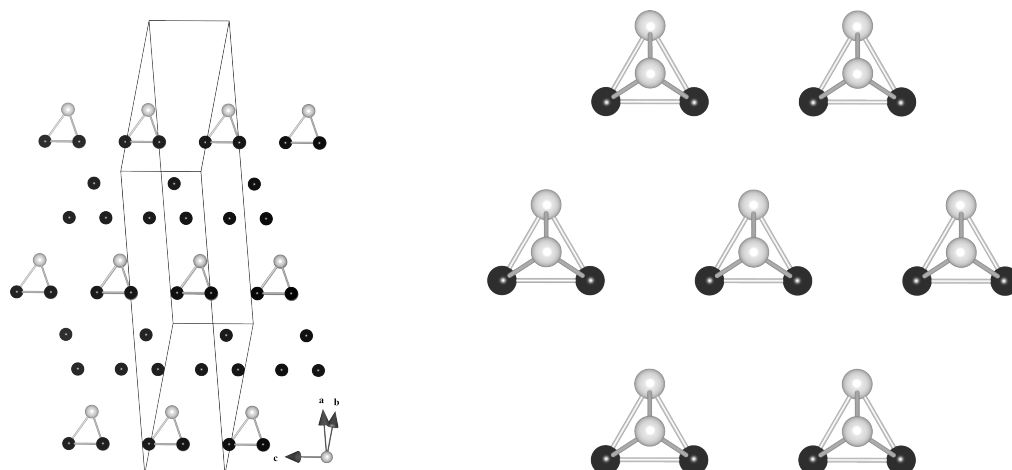
$b = 724,3 \text{ pm}$

$c = 1024,32 \text{ pm}$

Tabelle 12.26: Optimierte Lageparameter von  $\text{GaVCr}_3\text{Se}_8$  in  $Pmm2$ .

	$x$	$y$	$z$
Ga1	0,0000	0,0000	0,0005
Ga2	0,5000	0,5000	0,4991
V	0,7009	0,5000	0,9037
Cr1 (Cluster)	0,5000	0,3048	0,1003
Cr2	0,2394	0,0000	0,3789
Cr3	0,0000	0,7627	0,6192
Se1	0,5000	0,7571	0,8732
Se2	0,2438	0,5000	0,1315
Se3	0,7600	0,0000	0,6174
Se4	0,0000	0,2378	0,3806
Se5	0,7135	0,0000	0,1285
Se6	0,2326	0,5000	0,6457
Se7	0,0000	0,2817	0,8704
Se8	0,5000	0,7649	0,3506



12.4.4 Modell 3b: GaVCr<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>

**Abbildung 12.19:** Strukturmodell von GaVCr<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> (Modell 3b) mit (V<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>)-Clustern und nicht wechselwirkendem Cr. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur V (hellgrau) und Cr (schwarz) abgebildet. Links: Blick entlang der Schichten aus (V<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>)-Tetraedern; Rechts: Blick senkrecht auf eine Schicht aus (V<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>)-Clustern.

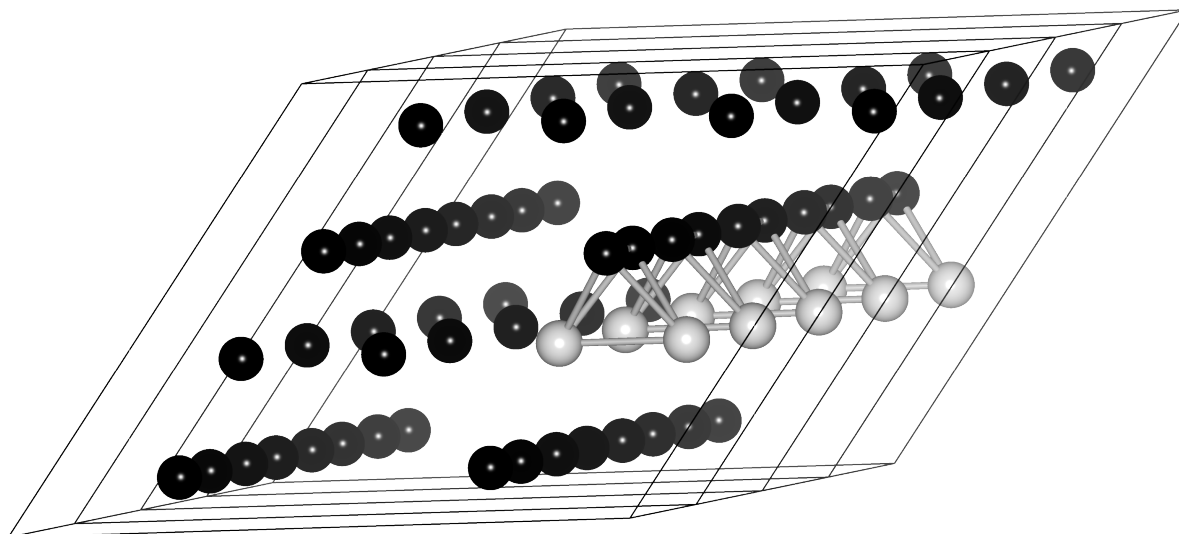
Raumgruppe *Cm*

Gitterparameter:  $a = 2402,29$  pm;  $b = 1254,55$  pm;  $c = 724,30$  pm;  $\gamma = 29,496^\circ$

**Tabelle 12.27:**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ga1	0	0	0
Ga2	0,50000000	0,50000000	0
V1	0,59079000	0,01535000	0
V2	0,80302000	0,80312000	0
Cr1	0,30298000	0,59097000	0,28781000
Cr2	0,07884000	0,53527000	0
Cr3	0,30701000	0,30701000	0
Cr4	0,30697000	0,07901000	0,77187000
Se1	0,94407000	0,42655000	0
Se2	0,68521000	0,68546000	0
Se3	0,68525000	0,94419000	0,25882000
Se4	0,20283000	0,66195000	0
Se5	0,43231000	0,43250000	0
Se6	0,43228000	0,20305000	0,77055000
Se7	0,70325000	0,16125000	0
Se8	0,93217000	0,93236000	0
Se9	0,43214000	0,70347000	0,27111000
Se10	0,43853000	0,93578000	0
Se11	0,18710000	0,18721000	0
Se12	0,68709000	0,43866000	0,75144000

12.4.5 Modell 4:  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$



**Abbildung 12.20:** Strukturmodell von  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  (Modell 4). Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur V (hellgrau) und Cr (schwarz) abgebildet. Die  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Cluster bilden entlang (010) eine Kette.

Raumgruppe:  $Pm$

Gitterparameter:  $a = 1257,42 \text{ pm}$ ;  $b = 725,97 \text{ pm}$ ;  $c = 1451,94 \text{ pm}$

**Tabelle 12.28:** Strukturmodell von  $\text{GaV}_{0,5}\text{Cr}_{3,5}\text{Se}_8$  mit  $(\text{V}_2\text{Cr}_2)$ -Clustern und nicht wechselwirkendem Cr (Modell 4).

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
Ga	0,0000	0,0000	0,5000	Se	0,6253	0,0000	0,9382
Ga	0,5000	0,5000	0,5000	Se	0,1253	0,5000	0,9382
Ga	0,0000	0,0000	0,0000	SeClu	0,6290	0,0000	0,4437
Ga	0,5000	0,5000	0,0000	Se	0,1253	0,5000	0,4382
Cr	0,3860	0,0000	0,8070	Se	0,8745	0,7509	0,1873
Cr	0,8860	0,5000	0,8070	SeClu	0,3709	0,2582	0,1855
V	0,3941	0,0000	0,3029	Se	0,8745	0,7509	0,6873
Cr	0,8860	0,5000	0,3070	Se	0,3745	0,2509	0,6873
Cr	0,3860	0,0000	0,5790	Se	0,1352	0,0000	0,9324
Cr	0,8860	0,5000	0,5790	Se	0,6352	0,5000	0,9324
V	0,3941	0,0000	0,0912	Se	0,1352	0,0000	0,4324
Cr	0,8860	0,5000	0,0790	Se	0,6352	0,5000	0,4324
Cr	0,1139	0,2721	0,3070	Se	0,1352	0,0000	0,7028
CrClu	0,6058	0,7883	0,3029	Se	0,6352	0,5000	0,7028
Cr	0,1139	0,2721	0,8070	Se	0,1352	0,0000	0,2028
Cr	0,6139	0,7721	0,8070	Se	0,6352	0,5000	0,2028
Se	0,6254	0,0000	0,6873	Se	0,3647	0,7705	0,4324
Se	0,1254	0,5000	0,6873	Se	0,8647	0,2705	0,4324
SeClu	0,6291	0,0000	0,1855	Se	0,3647	0,7705	0,9324
Se	0,1254	0,5000	0,1873				

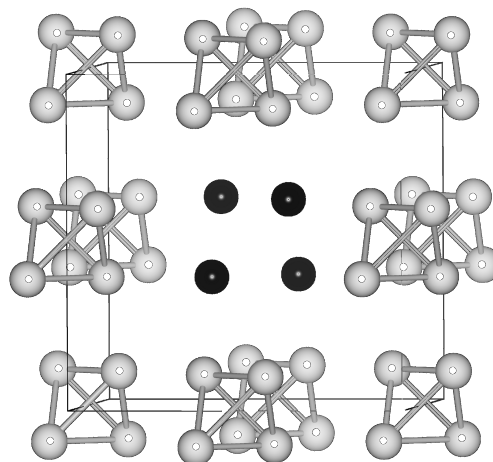
### 12.4.6 Modell I: GaV<sub>3</sub>CrSe<sub>8</sub>

Raumgruppe:  $P\bar{4}3m$

Gitterparameter:  $a = 1015,26 \text{ pm}$

**Tabelle 12.29:** Strukturmodell von GaV<sub>3</sub>CrSe<sub>8</sub> mit nicht wechselwirkendem Cr (Modell I).

	$x$	$y$	$z$
Ga1	0,0000	0,0000	0,0000
Ga2	0,0000	0,5000	0,5000
V	0,8955	0,8955	0,6045
Cr	0,6151	0,6151	0,6151
SeV	0,1311	0,1311	0,3689
SeCr	0,3740	0,3740	0,3740
SeGa1	0,8633	0,8633	0,8633
SeGa2	0,6367	0,6367	0,8633



**Abbildung 12.21:** Strukturmodell von GaV<sub>3</sub>CrSe<sub>8</sub>. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur Cr (schwarz) und V (hellgrau) abgebildet.

### 12.4.7 Modell III: GaVCr<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>

Raumgruppe:  $R\bar{3}m$

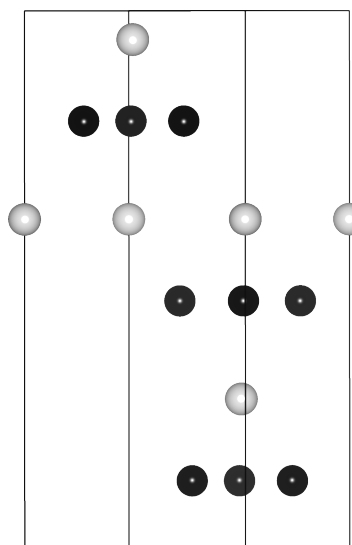
Gitterparameter (hexagonal):

$$a = 724,3003 \text{ pm}$$

$$c = 1774,1707 \text{ pm}$$

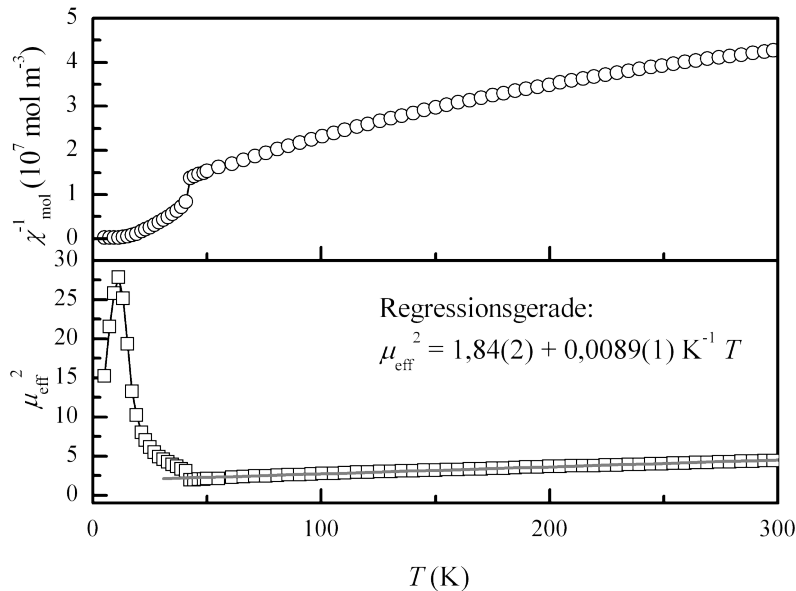
**Tabelle 12.30:** Strukturmodell von GaVCr<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> mit nicht wechselwirkendem V und Cr.

	$x$	$y$	$z$
Ga	0,0000	0,0000	0,0000
V	0,6135	0,6135	0,6135
Cr	0,6135	0,6135	0,1596
Se1	0,3740	0,3740	0,3740
Se2	0,3740	0,3740	0,8781
Se3	0,8645	0,8645	0,8645
Se4	0,8645	0,8645	0,4066



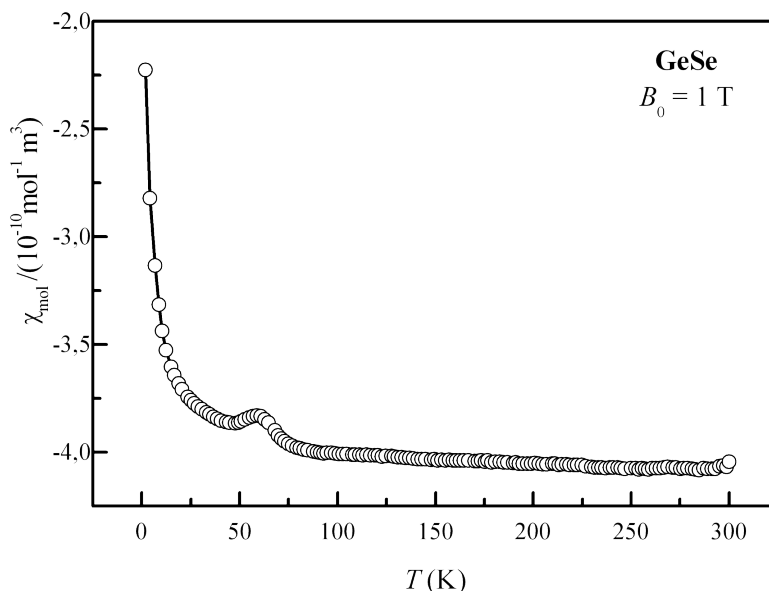
**Abbildung 12.22:** Strukturmodell von GaVCr<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur Cr (schwarz) und V (hellgrau) abgebildet.

### 12.5 Magnetische Messung von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>



**Abbildung 12.23:** Magnetische Messung von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ( $B_0 = 1 \text{ T}$ ). Oben: Inverse magnetische Suszeptibilität, unten: effektives quadratisches magnetisches Moment. Die Auswertung erfolgte ohne Weiss'sches  $\theta$ . Das angepasste magnetische Moment ist  $1,36(2) \mu_B$ .

### 12.6 Magnetische Messung von GeSe



**Abbildung 12.24:** Magnetische Messung von GeSe. Oberhalb von ca. 75 K verhält es sich im Wesentlichen temperaturunabhängig diamagnetisch. Der Anstieg darunter ist möglicherweise auf geringe paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen.

## 12.7 Umrechnung wichtiger magnetischer Größen

**Tabelle 12.31:** Umrechnungsfaktoren vom CGS-emu-Einheitensystem in das SI-Einheitensystem. Der Wert in cgs-emu-Einheiten multipliziert mit dem Umrechnungsfaktor ergibt den Wert in SI-Einheiten. Vektorielle Größen sind fett gedruckt.

	Symbol	cgs-emu	Faktor	SI
magnetische Flussdichte/ magnetische Induktion	<b><math>B</math></b>	G (Gauss)	$10^{-4}$	T (Tesla)
Magnetfeldstärke	<b><math>H</math></b>	Oe (Oerstedt)	$10^3/4\pi$	A/m
„Magnetfeld“	<b><math>B_0 = \mu_0 H</math></b>	G	$10^{-4}$	T
Magnetisierung, magnetisches Moment pro Einheitsvolumen	<b><math>M</math></b>	G	$10^3$	A/m
Magnetisches Dipolmoment	<b><math>m</math></b>	emu	$10^{-3}$	Am <sup>2</sup>
Volumenssuszeptibilität	$\chi$	dimensionslos	$4\pi$	dimensionslos
Massensuszeptibilität	$\chi_g$	cm <sup>3</sup> /g	$4\pi \cdot 10^{-3}$	m <sup>3</sup> /kg
Molsuszeptibilität	$\chi_m$	cm <sup>3</sup> /mol	$4\pi \cdot 10^{-6}$	m <sup>3</sup> /mol
effektives magnetisches Moment	$\mu_{\text{eff}}$	dimensionslos	1	dimensionslos
atomares magnetisches Dipolmoment	$\mu_a$	Gcm <sup>3</sup>	$10^{-3}$	Am <sup>2</sup>

## 12.8 Physikalische Einheiten

Als physikalische Einheiten und Größen wurden in der gesamten Arbeit überwiegend SI-Einheiten verwendet, wie sie unter

[http://www.bipm.org/en/si/si\\_brochure/general.html](http://www.bipm.org/en/si/si_brochure/general.html) (Stand: 1. März 2010)

einehbar sind. Die gesetzlichen Einheiten in Deutschland basieren darauf und können unter

<http://www.ptb.de/de/publikationen/download/pdf/einheiten.pdf> (Stand: 1. März 2010)

als Pdf-Datei heruntergeladen werden.

Zusätzlich wurden folgende Einheiten verwendet:

°C	Grad Celsius	$T \text{ in } ^\circ\text{C} = T \text{ in K} + 273,16$
Ry	Rydberg	$1 \text{ Ry} = 2,1786 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Å	Angström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
eV	Elektronenvolt	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

## 12.9 Abkürzungsverzeichnis

a. u.	„Arbitrary Units“	min.	minimal
AC	„Alternating Current“	MPMS	„Magnetic Property Measurement System“
ca.	circa	Ø	Durchmesser
CGS	Zentimeter, Gramm, Sekunde (Einheitensystem)	PBA	„Perdew, Burke, Ernzerhof“
$C_p$	spezifische Wärmekapazität	PG	Pyrolytischer Graphitmonochromator
DC	„Direct Current“	PPMS	„Physical Property Measurement System“
DFT	Dichtefunktionaltheorie	$R_s$	Probenwiderstand
DNS	Diffuse Neutronenstreuung (Spektrometer)	$S$	Spinquantenzahl
DOS	„Density of States“	SI-Einheiten	Internationales Einheitensystem (Système International d'unités)
DTA/TG	Differenzialthermoanalyse/ Thermogravimetrie	SPODI	Neutronen-Strukturpulverdiffraktometer
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	SQUID	„Superconducting Quantum Interference Device“
<i>EECE</i>	„Exact Exchange for Correlated Electrons“	$T$	Temperatur
$E_G$	Bandlücke	$T_C$	Curie-Temperatur (bei Ferromagneten) oder Sprungtemperatur (bei Supraleitern)
ESR	„Electron Spin Resonance“	$T_D$	Debye-Temperatur
f.	folgende Seite	$T_N$	Neel-Temperatur
F. E.	Formeleinheit	$T_S$	strukturelle Phasenübergangstemperatur
FC	„Field Cooled“	$T_t$	Übergangstemperatur
$F_c$	berechneter Strukturfaktor	vgl.	vergleiche
ff.	folgende Seiten	VRH	„Variable Range Hopping“
$F_o$	beobachteter Strukturfaktor	vs.	versus
FP	„Full Potential“	z. B.	zum Beispiel
FRM2	Forschungsreaktor München 2	ZFC	„Zero Field Cooled“
GGA	„Generalized Gradient Approximation“	z. T.	zum Teil
GoF/ GooF	„Goodness of Fit“	$\Theta$	Weiss-Konstante
h	Stunde	$\lambda$	Wellenlänge
$J$	Gesamtdrehimpulsquantenzahl	$\mu_s^a$	atomares Sättigungsmoment
$L$	Bahndrehimpulsquantenzahl	$\mu_B$	Bohr'sches Magneton
LDA	„Local Density Approximation“	$\rho_{\text{spez.}}$	spezifischer Widerstand
LSDA	„Local Spin Density Approximation“	$\sigma$	Leitfähigkeit
max.	maximal	$\chi_0$	Van-Vleck-Beitrag

## 13 Literaturverzeichnis

### Literaturverzeichnis

- 1: F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, **1985**.
- 2: C. Brosset, *Arkiv for Kemi* **1949**, *1*, 43.
- 3: P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 5477-5486.
- 4: H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 833-868.
- 5: F. A. Cotton, *Accounts of Chemical Research* **1978**, *11*, 225-232.
- 6: F. A. Cotton, *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 713-720.
- 7: F. A. Cotton, *Quarterly Reviews* **1966**, *20*, 389-401.
- 8: A. Simon, *Angewandte Chemie* **1981**, *20*, 1-22.
- 9: H. Imoto, A. Simon, *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 308-319.
- 10: J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, **1995**.
- 11: A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1995**.
- 12: A. Simon, *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 163-188.
- 13: C. Perrin, M. Sergent, *Journal of the Less Common Metals* **1986**, *123*, 117-133.
- 14: D. Bauer, H.-G. von Schnering, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1968**, *361*, 259-276.
- 15: P. P. Edwards, M. J. Sienko, *International Reviews in Physical Chemistry* **1983**, *3*, 83-137.
- 16: R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *Journal of Solid State Chemistry* **1971**, *3*, 515-519.
- 17: O. Fischer, R. Odermatt, G. Bongi, H. Jones, R. Chevrel, M. Sergent, *Physics Letters A* **1973**, *45*, 87-88.
- 18: M. Sergent, R. Chevrel, *Journal of Solid State Chemistry* **1973**, *6*, 433-437.
- 19: O. Fischer, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1978**, *16*, 1-28.
- 20: M. Decroux, O. Fischer, R. Chevrel, *Cryogenics* **1977**, *17*, 291-294.
- 21: H. Barz, *Materials Research Bulletin* **1973**, 983-988, 8.
- 22: C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Series C: Sciences Chimiques* **1975**, *281*, 23-25.
- 23: C. Perrin, M. Sergent, J. C. Pilet, F. Le Traon, A. Le Traon, *Bulletin de la Societe Scientifique de Bretagne* **1982**, *54*, 69-76.
- 24: A. Müller, W. Eltzner, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *Angewandte Chemie* **1982**, *94*, 555-556.

- 25: T. C. W. Mak, K. S. Jasim, C. Chieh, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 352-353.
- 26: T. Sugano, T. Shibahara, H. Kobayashi, N. Uryu, M. Kinoshita, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, *61*, 1785-1786.
- 27: D. Brasen, J. M. Vandenberg, M. Robbins, R. H. Willens, W. A. Reed, R. C. Sherwood, X. J. Pinder, *Journal of Solid State Chemistry* **1975**, *13*, 298-303.
- 28: H. Häusel, W. Cordes, *Zeitschrift für Naturforschung B: Chemical Sciences* **1992**, *47*, 901-902.
- 29: H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. K. Rastogi, R. Tournier, *Journal of the Less-Common Metals* **1984**, *102*, 9-22.
- 30: R. Pocha, D. Johrendt, B. Ni, M. M. Abd-Elmeguid, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8732-8740.
- 31: C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2760-2765.
- 32: C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet, *Microelectronic Engineering* **2008**, *85*, 2430-2433.
- 33: V. Dubost, T. Cren, C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, F. Debontridder, D. Roditchev, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2800-2804.
- 34: L. Cario, B. Corraze, Etienne Janod, George Christian Vaju, Marie-Paule Besland, *Patentanmeldung EP52968* **2008**.
- 35: J. M. Vandenberg, D. Brasen, *Journal of Solid State Chemistry* **1975**, *14*, 203-208.
- 36: R. Pocha, D. Johrendt, R. Pöttgen, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2882-2887.
- 37: H. Haeuseler, S. Reil, E. Elitok, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 409-412.
- 38: Y. Sahoo, A. K. Rastogi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1993**, *5*, 5953-5962.
- 39: D. Johrendt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 952-958.
- 40: M. Francois, O. V. Alexandrov, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Zeitschrift für Kristallographie* **1992**, *200*, 47-55.
- 41: M. Francois, W. Lengauer, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Zeitschrift für Kristallographie* **1991**, *196*, 111-120.
- 42: C. Vaju, J. Martial, E. Janod, B. Corraze, V. Fernandez, L. Cario, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2382-2387.
- 43: B. H. Brandow, *Journal of Solid State Chemistry* **1975**, *12*, 397-401.



- 
- 44: J. M. McKay, V. E. Heinrich, *Physical Review Letters* **1984**, *53*, 2343-2346.
- 45: N. F. Mott, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1949**, *62*, 416-422.
- 46: A. K. Rastogi, A. Berton, J. Chaussy, R. Tournier, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Journal of Low Temperature Physics* **1983**, *52*, 539-557.
- 47: A. K. Rastogi, E. P. Wohlfarth, *Physica Status Solidi (b)* **1987**, *142*, 569-573.
- 48: P. Coleman, *arXiv:cond-mat* **2006**, <http://arxiv.org/pdf/cond-mat/0612006>, 0612006.
- 49: C. E. Davies, J. C. Green, N. Kaltsoyannis, M. A. MacDonald, J. Qin, T. B. Rauchfuss, C. M. Redfern, G. H. Stringer, M. G. Woolhouse, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3779-3791.
- 50: H. Müller, W. Kockelmann, D. Johrendt, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2174-21802.
- 51: H. Müller, Dissertation **2009**, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie.
- 52: H. Müller, Diplomarbeit, **2004**, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie.
- 53: S. Jakob, Dissertation **2007**, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie.
- 54: R. Pocha, Dissertation **2004**, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie.
- 55: R. Pocha, Diplomarbeit, **1999**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II.
- 56: H. Nakamura, H. Chudo, M. Shiga, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, 6015-6024.
- 57: H. Chudo, C. Michioka, H. Nakamura, K. Yoshimura, *Physica B* **2006**, *378-380*, 1150-1151.
- 58: A. Le Beuze, H. Loirat, M. C. Zerrouki, R. Lissillour, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *120*, 80-89.
- 59: H. Haeuseler, S. Reil, E. Elitok, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 409-412.
- 60: H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, A. Berton, J. Chaussy, A. K. Rastogi, R. Tournier, *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *51*, 212-217.
- 61: O. Pena, H. Ben Yaich, M. Sergent, *Physica B* **1990**, *163*, 435-437.
- 62: C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* **1975**, *280*, 949-951.

- 63: S. Jakob, Diplomarbeit, **2004**, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie.
- 64: G. F. Khudorozhko, I. P. Asanov, L. N. Mazalov, E. A. Kravtsova, G. K. Parygina, V. E. Fedorov, Yu. V. Mironov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1997**, 83, 129-136.
- 65: A. V. Powell, A. McDowall, I. Szkoda, K. S. Knight, B. J. Kennedy, T. Vogt, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 5035-5044.
- 66: I. Szkoda, P. Vaqueiro, A. McDowall, A. V. Powell, C. Ritter, *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182, 2806-2814.
- 67: WIEN2k - An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, **2009**, Technische Universität Wien, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.
- 68: Stuttgart Tight-Binding LMTO-ASA program Version 4.7, **1998**, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- 69: V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, 9, 767-808.
- 70: F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák, *Physical Review B* **2006**, 74, 155108.
- 71: J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865-3868.
- 72: Stefaan Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* **2002**.
- 73: WINXPOW, Powder Diffraction Software Package, V2.12, **2005**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany).
- 74: B. H. Toby, *Journal of Applied Crystallography* **2005**, 38, 1040-1041.
- 75: PDF-2-Datenbank, Release 2001, International Centre for Diffraction Data, ICDD, Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A.
- 76: PCPDFWIN, v2.2, **2001**, International Centre for Diffraction Data, ICDD, Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A.
- 77: WINXPOW SEARCH, v2.08, **2005**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany).
- 78: A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* **1994**, 86, 748.
- 79: B. H. Toby, *Journal of Applied Crystallography* **2001**, 34, 210-213.

- 
- 80: P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *Journal of Applied Crystallography* **1987**, *20*, 79-83.
- 81: L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *Journal of Applied Crystallography* **1994**, *27*, 892-900.
- 82: TOPAS-Academic, V. 4.1, **2007**, Coelho Software, Brisbane.
- 83: A. Le Bail, A. Joubert, *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 265-271.
- 84: Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, *336*, 89-90.
- 85: BASREADER, V. 2.13a, **1994**, Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany).
- 86: TINA, V. 2.10, **1993**, Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany).
- 87: FACEIT Video System, V. 1.35b, **2000**, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany).
- 88: XPREP -Data Preparation & Reciprocal Space Exploration Version 6.12, **2001**, Bruker-AXS.
- 89: X-RED32, V. 1.03, **2002**, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany).
- 90: STOE X-SHAPE, V. 1.05, **1999**, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany).
- 91: Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1997**, *276*, 307-326.
- 92: SADABS, V. 2, Multi-Scan Absorption Correction, **2001**, Universität Göttingen (Germany).
- 93: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica A* **2008**, *64*, 112-122.
- 94: DIAMOND, V. 3.1b, **2006**, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany).
- 95: K. Momma, F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41*, 653-658.
- 96: Data Analysis and Technical Graphics Software, V. 6.1, **2000**, OriginLab Corporation, Northampton (MA, USA).
- 97: XMGRACE - Grace-5.1.22, **2008**, Grace Development Team, GNU Public License.
- 98: T. Brückel, G. Heger, D. Richter, R. Zorn, *Neutron Scattering*, **2008**.
- 99: INCA, V. 4.02, **2002**, Oxford Instruments Analytical Limited.
- 100: M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, **1994**, Purdue University.
- 101: Quantum Design, San Diego, CA, *Magnetic Property Measurement System MPMS XL, Hardware Reference Manual*, **2005**.
- 102: H. Lueken, *Magnetochemie*, **1999**.
- 103: M. Rayl, P. J. Wojtowicz, *Physics Letters A* **1968**, *28*, 142-143.

- 104: P. Schnabel, *Philips Research Reports* **1964**, 19, 43.
- 105: J. Yeager, M. A. Hrusch-Tupa, *Low Level Measurements - Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements (5th ed)*, **1998**.
- 106: C. Kranenberg, LEITMESS, V. 2.5, **1998**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Germany).
- 107: N. T. Mott, *Philosophical Magazine* **1969**, 19, 835-852.
- 108: J. M. Marshall, C. Main, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, 285210(8pp).
- 109: L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **1958**, 13, 1-9.
- 110: L. J. van der Pauw, *Philips Technical Review* **1959**, 20, 220-224.
- 111: D. Johrendt, VANPAU, **2001**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Germany).
- 112: R. Ikeno, H. Nakamura, T. Kohara, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, 19, 046206.
- 113: P. Poddar, A. K. Rastogi, *Physica Status Solidi B – Basic Research* **2000**, 218, 229-232.
- 114: A. K. Rastogi, R. Tournier, A. Berton, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Journal of Low Temperature Physics* **1984**, 55, 551-568.
- 115: C. S. Yadav, A. K. Nigam, A. K. Rastogi, *Physica B* **2008**, 403, 1474-1475.
- 116: G. R. Stewart, B. Andracka, C. Quitmann, *Physica Scripta* **1988**, T23, 119-121.
- 117: M. Sieberer, S. Turnovszky, J. Redinger, P. Mohn, *Physical Review B* **2007**, 76, 214106.
- 118: H. Haeuseler, W. Cordes, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1992**, 47, 901-902.
- 119: P. H. Carr, S. Foner, *Journal of Applied Physics* **1960**, 31, 344S-345S.
- 120: T. Taniyama, I. Nakatani, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1998**, 177-181, 263-264.
- 121: T. Taniyama, I. Nakatani, *Journal of Applied Physics* **1998**, 83, 6323-6325.
- 122: I. Nakatani, *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, 35, 50-58.
- 123: H. Ben Yaich, J.-C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, *Materials Research Bulletin* **1983**, 18, 853-860.
- 124: H. L. Pinch, M. J. Woods, E. Lopatin, *Materials Research Bulletin* **1970**, 5, 425-430.
- 125: H. Haeuseler, H. D. Lutz, *Journal of Solid State Chemistry* **1977**, 22, 201-204.
- 126: H. Haeuseler, W. Kwarteng-Acheampong, M. Jung, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1988**, 49, 767-768.

- 
- 127: W. Bensch, H. Lühmann, C. Näther, H. Huppertz, *Zeitschrift für Kristallographie* **2002**, 217, 510-514.
- 128: H. Fukuoka, Y. Miyaki, S. Yamanaka, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, 176, 206-212.
- 129: H. Huppertz, H. Lühmann, W. Bensch, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2003**, 58b, 934-938.
- 130: D. Bichler, D. Johrendt, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 4316-4321.
- 131: W. Bensch, O. Helmer, C. Näther, M. Muhler, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 145, 247-252.
- 132: V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26-37.
- 133: D. Bichler, Diplomarbeit, **2005**, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie.
- 134: K. Binder, A. P. Young, *Reviews of Modern Physics* **1986**, 58, 801-976.
- 135: B. J. Dalrymple, D. E. Prober, *Journal of Low Temperature Physics* **1984**, 56, 545-574.



## 14 Lebenslauf

### PERSÖNLICHE DATEN

Name: Daniel Bichler  
Geburtsdatum: 20. Oktober 1979  
Geburtsort: Neumarkt-St. Veit  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig

### AUSBILDUNG

Sept. 1985 - Juli 1989      Grundschule Niederbergkirchen/Niedertaufkirchen  
Sept. 1989 - Juni 1998      Ruperti-Gymnasium Mühldorf a. Inn  
**Abschluss: Allgemeine Hochschulreife**  
Okt. 1999 - 2005      Studium der Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München  
Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Johrendt zum Thema:  
„Die elektronische Struktur von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  und kristalchemische Untersuchungen in den Systemen Gallium-Chrom-Schwefel“  
**Abschluss: Dipl. Chem. Univ.**  
Okt. 2005 - 2007      Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München

### BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

1998 - Sept. 1999      Zivildienst bei der Caritas-Sozialstation Mühldorf a. Inn  
2000 - 2005      Studentische Hilfskraft an der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Ebert  
Studentische Hilfskraft an der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. D. Johrendt  
seit Okt. 2005      Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. D. Johrendt





## 15 Publikationen

Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in Publikationen oder Tagungsbeiträgen veröffentlicht und sind im Folgenden aufgelistet. Auch Publikationen zu Themen, die in diese Arbeit keinen Eingang fanden, und aus Kooperationen, sind aufgelistet.

### 15.1 Innerhalb dieser Dissertation veröffentlicht

**Low temperature crystal structures and magnetic properties of the V<sub>4</sub>-cluster compounds Ga<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>V<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.**

D. Bichler, H. Slavik, D. Johrendt

*Zeitschrift für Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences* **2009**, 64(8), 915-921.

**Structural and magnetic phase transitions of the V<sub>4</sub>-cluster compound GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.**

D. Bichler, V. Zinth, D. Johrendt, O. Heyer, M. K. Forthaus, T. Lorenz, M. M. Abd-Elmeguid

*Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2008**, 77(21), 212102/1-212102/4.

**Tuning of metal-metal bonding and magnetism via the electron count in Ga<sub>x</sub>V<sub>4-y</sub>Cr<sub>y</sub>S<sub>8</sub>.**

D. Bichler, D. Johrendt

*Chemistry of Materials* **2007**, 19(17), 4316-4321.

## **15.2 Außerhalb dieser Dissertation veröffentlicht**

### **Mixed valence europium nitridosilicate $\text{Eu}_2\text{SiN}_3$ .**

M. Zeuner, S. Pagano, P. Matthes, D. Bichler, D. Johrendt, T. Harmening, R. Pöttgen, W. Schnick

*Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*(31), 11242-11248.

### **Complex interrupted tetrahedral frameworks in the nitridosilicates $M_7\text{Si}_6\text{N}_{15}$ ( $M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ).**

C. Schmolke, O. Oeckler, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick

*Chemistry* **2009**, *15*(36), 9215-22.

### **Synthesis and crystal structure of the first chain-type nitridosilicates $\text{RE}_5\text{Si}_3\text{N}_9$ ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$ ).**

C. Schmolke, D. Bichler, D. Johrendt, W. Schnick

*Solid State Sciences* **2009**, *11*(2), 389-394.

### **Synthesis, crystal structure and superconductivity in $\text{LaNiPO}$ .**

M. Tegel, D. Bichler, D. Johrendt

*Solid State Sciences* **2008**, *10*(2), 193-197.

### **Synthesis and crystal structures of $\text{NiPdTe}$ and $\text{Ni}_2\text{PdSe}_2$ .**

D. Bichler, R. Pocha, C. Löhnert, D. Johrendt

*Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2009**, *635*(1), 48-52.

### 15.3 Tagungsbeiträge

#### **LDA+U study of the ferromagnetic Mott-Insulator GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (Poster)**

D. Bichler, D. Johrendt

*13. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Aachen, 20.11. - 22.11.2006.*

*Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2006**, 632(12-13), 2133.

#### **Ni<sub>7</sub>Pd<sub>4</sub>Te<sub>8</sub> – Ein metallreiches Tellurid (Poster)**

C. Löhnert, D. Bichler, D. Johrendt

*14. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Freiburg, 3.4. - 6.4.2006.*

#### **Crystal structures and magnetic properties of GaV<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> and GaV<sub>0,5</sub>Cr<sub>3,5</sub>Se<sub>8</sub> (Poster)**

D. Bichler, E. Wiesenmayer, D. Johrendt

*ECSSC XII European Conference on Solid State Chemistry, Münster, 20.9. - 23.9.2009.*