

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

**Elektronische Strukturen  
von Mott-Isolatoren mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur**

Helen Müller

aus

Taschkent (Usbekistan)

2009



### Erklärung

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

### Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 30.04.2009

  
.....  
(Helen Müller)

Dissertation eingereicht am 30.04.2009

1. Gutachter                      Prof. Dr. D. Johrendt

2. Gutachter                      Prof. Dr. H. Ebert

Mündliche Prüfung am 10.06.2009



*Mustafa için.*  
*Моим родителям.*



## **Danksagung**

Ich danke ganz herzlich Herrn Prof. Dr. D. Johrendt für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe die Promotion anzufertigen, für das spannende Forschungsthema und interessante Diskussionen während dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. H. Ebert danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Herren Prof. Dr. H. Huppertz, Prof. Dr. W. Schnick, Prof. Dr. K. Karaghiosoff und Prof. Dr. I.-P. Lorenz danke ich für die Teilnahme an der Promotionskommission.

Dr. J. Weber möchte ich ganz besonders für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung in vielen Fragen danken.

Dr. R. Bader und dem LRZ-Team sowie Herrn B. Veith danke ich für die gute Kooperation und Betreuung der Rechner.

Allen meinen Kollegen danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und die schöne Atmosphäre während der Promotion. Ein besonderer Dank gilt an Steffi, Petra und Daniel für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen wissenschaftliche Diskussionen. Veronika danke ich besonders fürs Korrektur-Lesen meiner Arbeit. Catrin möchte ich für die „Nachbarschaft“ und Betreuen des Umlaufs danken. Rainer danke ich für die vielen interessanten Diskussionen während der Mittagspausen.

Prof. Dr. R. Pöttgen, Dr. S. Rayaprol, Dr. H.-A. Krug von Nidda, Dr. J. Schmedt auf der Günne, Ch. Minke, Prof. Dr. W. Scherer, S. Altmannshofer, X. Wang, I. Loa, Prof. Dr. K. Syassen, M.-H. Forthaus, A. Schneider, Prof. Dr. M. M. Abd-Elmeguid danke ich für die Vermessung der Proben.

Большое спасибо папе, маме, Костику и дедушке за моральную поддержку, за интерес к моей работе, за помощь, заботу и любовь.

Sonsuz teşekkürler büyük sabırına ve kayıtsız şartsız sevgin için.



## Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius	MHz	Megahertz
Å	Ångström	MO	Molekülorbitalschema
a. u.	arbitrary units	N	Neutronenbeugung
AFM	antiferromagnetisch	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ca.	circa	NQCC	Nucleare Quadrupole Coupling Constant
DFT	Dichtefunktionaltheorie	PBE	Perdew Burke Ernzerhof
DM	diamagnetisch	PM	paramagnetisch
$E_F$	Fermi-Energie	ppm	part per million
$E_G$	Aktivierungsenergie	RG	Raumgruppe
EK	Einkristalle	RT	Raumtemperatur
eV	Elektronenvolt	$S$	Gesamtspinmomentquantenzahl
EZ	Elementarzelle	T	Tesla
F. E.	Formeleinheit	$T_C$	Curie-Temperatur, Sprungtemperatur
FK	Festkörper	$T_N$	Neél-Temperatur
FM	ferromagnetisch	$T_t$	Übergangstemperatur
GGA	General Gradient Approximation	VRH	Variable Range Hopping
$H_{C2}$	kritische Magnetfeldstärke	$\Delta E$	Energiedifferenz
HP	Hochdruck	$\Theta$	Weiss-Theta
J	Joule	$\eta$	Assymetrieparameter
K	Kelvin	$\mu_B$	Bohr'sches Magneton
kJ	Kilojoule	$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment
LDA	Local Density Approximation	$\chi$	Suszeptibilität
LT	light temperature		



## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Quantenchemische Beschreibung elektronischer Strukturen.....</b>	<b>6</b>
2.1.	Born – Oppenheimer – Näherung.....	6
2.2.	Dichtefunktionaltheorie.....	7
2.2.1.	Selbstkonsistenz–Methode (Self Consistent Field).....	10
2.3	Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie für Festkörper.....	10
2.4.	Gitterschwingungen (Phononen).....	12
2.5.	Verwendete Implementierungen.....	13
2.5.1.	VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package).....	13
2.5.2.	WIEN2k.....	14
2.5.3.	Optimierungsverfahren.....	15
2.6.	Zustandsgleichungen (p–V– und E–V-Diagramme).....	16
<b>3.</b>	<b>GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.....</b>	<b>17</b>
3.1	Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	17
3.2	Elektronische Struktur von GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	19
3.3	Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	23
3.4	Magnetische und elektronische Struktur von GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	26
3.5	Diskussion.....	35
<b>4.</b>	<b>GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.....</b>	<b>38</b>
4.1.	Elektronische Struktur von GaMo <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> .....	38
4.2.	Elektronische Struktur von GaNb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> .....	41
4.3.	Diskussion.....	47
<b>5.</b>	<b>Mischkristallreihe GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>.....</b>	<b>49</b>
5.1.	Experimentelle Daten der Mischkristallreihe GaNb <sub>4-x</sub> Mo <sub>x</sub> Se <sub>8</sub> .....	49
5.2.	Symmetrieabbau zu kubischen Untergruppen.....	52
5.3.	Vergleich der Modelle für GaNbMo <sub>3</sub> Se <sub>8</sub> .....	54
5.4.	Vergleich der Modelle für GaNb <sub>3</sub> MoSe <sub>8</sub> .....	61
5.5.	Vergleich der Modelle für GaNb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> Se <sub>8</sub> .....	66
5.6.	Diskussion.....	70
<b>6.</b>	<b>Mischkristallreihe GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>S<sub>8</sub>.....</b>	<b>72</b>
6.1.	Experimentelle Daten der Mischkristallreihe GaNb <sub>4-x</sub> Mo <sub>x</sub> S <sub>8</sub> .....	72
6.2.	Elektronische Strukturen von GaNbMo <sub>3</sub> S <sub>8</sub> und GaNb <sub>3</sub> MoS <sub>8</sub> .....	73

<b>7.</b>	<b>GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und die Mischkristallreihe GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>.....</b>	<b>79</b>
7.1.	Experimentelle Daten der Mischkristallreihe GaTa <sub>4-x</sub> Mo <sub>x</sub> Se <sub>8</sub> .....	79
7.2.	Elektronische Struktur von GaTa <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> .....	80
7.3.	Elektronische Struktur von GaTa <sub>3</sub> MoSe <sub>8</sub> .....	87
7.4.	Elektronische Struktur von GaTaMo <sub>3</sub> Se <sub>8</sub> .....	91
7.5.	Diskussion.....	95
<b>8.</b>	<b>Mischkristallreihe Nb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub>.....</b>	<b>97</b>
8.1.	Experimentelle Daten der Mischkristallreihe Nb <sub>4-x</sub> Mo <sub>x</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> .....	97
8.2.	Elektronische Struktur von Nb <sub>4</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> .....	101
8.3.	Elektronische Struktur von Nb <sub>3</sub> MoS <sub>4</sub> I <sub>4</sub> .....	103
8.4.	Elektronische Struktur von Nb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> .....	106
8.5.	Elektronische Struktur von NbMo <sub>3</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> .....	109
8.6.	Elektronische Struktur von Mo <sub>4</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> .....	112
8.7.	Diskussion.....	113
<b>9.</b>	<b>GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> unter Druck.....</b>	<b>115</b>
9.1.	GaV <sub>4</sub> S <sub>8</sub> unter Druck.....	115
9.2.	GaNb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> unter Druck.....	121
9.3.	GaTa <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> unter Druck.....	127
9.4.	Diskussion.....	136
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>140</b>
<b>11.</b>	<b>Summary.....</b>	<b>142</b>
<b>12.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>144</b>
12.A.	Anhang A.....	144
12.B.	Anhang B.....	150
12.C.	Anhang C.....	153
<b>13.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>165</b>
<b>14.</b>	<b>Wissenschaftliche Beiträge.....</b>	<b>170</b>
<b>15.</b>	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>172</b>



## 1. Einleitung und Zielsetzung

Viele valenzelektronenarme Metalle wie z.B. Nb, Mo, Ta neigen zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen und zeigen damit häufig Strukturen mit isolierten oder verbrückten Metallclustern<sup>[1,2]</sup>. Die Struktur der Metallcluster wird durch die Anzahl der Clusterelektronen bestimmt. Dieser Zusammenhang wurde bereits intensiv untersucht, was die Vielfalt der bekannten Clusterverbindungen belegt<sup>[3]</sup>. Die ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften, wie Metall-Isolator-Übergänge, Supraleitung und bemerkenswerte magnetische Phänomene machen die Clusterverbindungen zu einem interessanten Forschungsthema.

Untersuchungen an Metallclustern eröffnen zahlreiche Möglichkeiten, den Einfluss der Valenzelektronen auf die Struktur und Eigenschaften zu untersuchen. Beispielsweise zeigen oktaedrischen  $\text{Mo}_6$ -Cluster der *Chevrel-Phasen* mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  (A = Alkali-, Hauptgruppen-, niederwertige Übergangs- und Seltenerdmetalle; X = Halogenide, Chalkogenide) viele Wege der Elektronenzahlvariation. Das Interesse an *Chevrel-Phasen* stieg in den 70er Jahren, als man an  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  supraleitende Eigenschaften ( $T_C \approx 14$  K und  $H_{C2} \approx 60$  T) entdeckte<sup>[4,5]</sup>. Aus empirischen Untersuchungen war schon lange bekannt, dass die  $T_C$ -Werte von Metallen und Legierungen dann am höchsten sind, wenn die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom der Verbindung zwischen 4-5 oder 6-7 liegt (Matthias-Regel)<sup>[6]</sup> oder die Verbindungen zu strukturellen Instabilitäten neigen<sup>[7]</sup>. So wurde in den folgenden Jahren das System  $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  optimiert, da man sich Verbindungen mit noch höheren  $T_C$ - bzw.  $H_{C2}$ -Werten erhoffte. Dabei wurde 1973 mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  eine neue Verbindung mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften entdeckt, die einen eigenen Strukturtyp mit  $\text{Mo}_4$ -Clustern bildet<sup>[8]</sup>. Einzelheiten der Struktur haben dabei oft einen entscheidenden Einfluss auf das magnetische Verhalten. So wurde in  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  trotz der starken Metall-Metall-Wechselwirkungen in den  $\text{Mo}_4$ -Clustern keine metallische Leitfähigkeit beobachtet, da die Valenzelektronen in den Metall-Metall bindenden Clusterorbitalen lokalisiert sind. Die Verbindung gehört damit zu den Mott-Isolatoren, aber im Gegensatz zu konventionellen Mott-Isolatoren<sup>[9]</sup> wie NiO, CoO, FeO und  $\text{MnO}$ <sup>[10,11]</sup> sind nicht die einzelnen Atome die korrelierten Einheiten, sondern die Metallcluster, was zusätzliche elektronische und strukturelle Freiheitsgrade bietet. Weiterhin zeigt  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  bei tiefen Temperaturen zunächst eine Strukturverzerrung<sup>[12]</sup> gefolgt von ferromagnetischer Ordnung<sup>[13]</sup>. Mit steigenden Drücken vollzieht sich der Übergang vom nichtleitenden in den metallischen Zustand<sup>[14]</sup>. In den nachfolgenden Jahren wurden die außergewöhnlichen physikalischen

Eigenschaften dieser Verbindung intensiv untersucht, was die zahlreichen Publikationen<sup>[15,16,17,18,19]</sup> auf dem Gebiet der anorganischen und physikalischen Chemie belegen. Untersuchungen solcher magnetischen Materialien sind ein wichtiger Teil der Grundlagenforschung zum Verständnis vom Magnetismus und der Entwicklung neuer Materialien für technologische Anwendungen (z.B. Magnetsensoren oder Leseköpfe in der magnetischen Datenverarbeitung).

Der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Clusterelektronen und den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur kann experimentell durch Substitution untersucht werden. Theoretisch können alle Atome der drei Elemente Ga, Mo und S durch die Atome der benachbarten Gruppen ganz oder teilweise substituiert werden. In den  $\text{Mo}_4$ -Clustern von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  befinden sich elf Elektronen. Werden die Mo-Atome durch die benachbarten V-Atome ausgetauscht, so enthalten die  $\text{V}_4$ -Cluster von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  sieben Elektronen. Eine kurze Übersicht einiger bisher bekannten Verbindungen des  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyps ist in der Tabelle 1-1 und im folgenden Abschnitt dargestellt.

**Tabelle 1-1:** Übersicht einiger bisher bekannten Verbindungen und Mischkristallreihen des  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Strukturtyps (nur Verbindungen mit ganzzahligen Stöchiometrien sind aufgeführt).

	Mag. Ordn.	$T_C, T_N$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$T_t$ (K)	Zahl der Clusterelektronen
$\text{GaMo}_4\text{Se}_8$	FM	26	1.91	53	11
$\text{GaMo}_3\text{NbSe}_8$	FM		1.09		10
$\text{GaMo}_2\text{Nb}_2\text{Se}_8$	FM		0.84		9
$\text{GaMoNb}_3\text{Se}_8$	FM		0.80		8
$\text{GaNb}_4\text{Se}_8$	AFM	~47	1.76	~33	7
$\text{GaMo}_4\text{S}_8$	FM	16	1.84	42	11
$\text{GaMo}_3\text{NbS}_8$	FM				10
$\text{GaMo}_2\text{Nb}_2\text{S}_8$	FM				9
$\text{GaMoNb}_3\text{S}_8$	FM				8
$\text{GaNb}_4\text{S}_8$	AFM	~31	1.67	~31	7
$\text{GaMo}_4\text{Se}_8$	FM	26	1.91	53	11
$\text{GaMo}_3\text{TaSe}_8$	FM	21	0.81		10
$\text{GaMo}_2\text{Ta}_2\text{Se}_8$	FM		0.73		9
$\text{GaMoTa}_3\text{Se}_8$	FM		0.70		8
$\text{GaTa}_4\text{Se}_8$	AFM	53	1.6	53	7
$\text{GaV}_4\text{S}_8$	FM	10	1.7	38	7
$\text{GaV}_3\text{MoS}_8$	AFM		2.3		8
$\text{GaV}_2\text{Mo}_2\text{S}_8$	AFM		2.6		9
$\text{GaVMo}_3\text{S}_8$	AFM		2.3		10
$\text{GaMo}_4\text{S}_8$	FM	16	2.0	42	11
$\text{GeV}_4\text{S}_8$	AFM	13	2.8	38	8
$\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$	DM		0.0		12
$\text{Mo}_3\text{NbS}_4\text{I}_4$	PM		1.34		11
$\text{Mo}_2\text{Nb}_2\text{S}_4\text{I}_4$	PM		1.30		10
$\text{MoNb}_3\text{S}_4\text{I}_4$	PM		1.10		9
$\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$	PM		0.22		8

Seit den 70er Jahren sind auch Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Y}_4$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[20,21]</sup> bekannt, in den nachfolgenden Jahren wurden  $\text{GaNb}_4\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ ,

$\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$  und die Mischkristallreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  ( $0 < x < 4$ )<sup>[20,22]</sup> beschrieben. Auch unsere Forschungsgruppe hat sich mit einer Reihe von Mott-Isolatoren mit  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur beschäftigt, hierbei wurden zuerst die Verbindungen mit  $3d$ -Metallen  $\text{GeV}_4\text{Q}_8$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>[23]</sup> und  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ <sup>[19]</sup> betrachtet, dann folgten die Verbindungen mit  $4d$ - und  $5d$ -Metallen  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ <sup>[22]</sup>. Auch Mischkristallreihen mit zwei verschiedenen Arten von  $4d$ -Metallen wie  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ <sup>[24]</sup>, oder zwei verschiedenen Arten von  $3d$ -Metallen wie  $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ <sup>[25]</sup> wurden untersucht. Die  $4d$ -Metalle können auch mit den  $5d$ -Metallen kombiniert werden, wie die Mischkristallreihe  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ <sup>[22]</sup> zeigt. Weiterhin ist auch die Kombination von  $4d$ - mit  $3d$ -Metallen möglich, hierbei wurde die Mischkristallreihe  $\text{GaV}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ <sup>[26]</sup> erhalten. Durch die Kombination der Chalkogen- und Iodatome konnte die Mischkristallreihe  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ <sup>[22]</sup> untersucht werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen und Mischkristallreihen reichen von einem gewöhnlichen diamagnetischen Halbleiter ( $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ) über einen ferromagnetischen Mott-Isolator ( $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ) bis zum stöchiometrischen Supraleiter bei Drücken von 12 GPa ( $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ ). Die Analyse der elektronischen Strukturen solcher Mott-Isolatoren trägt zum Verständnis der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen bei. Bei der Untersuchung der elektronischen Struktur können neben den Messungen von physikalischen Eigenschaften auch die Berechnungen von Bandstrukturen eingesetzt werden.

Die Grundlagen für die Berechnungen von elektronischen Strukturen in Festkörpern wurden am Anfang des letzten Jahrhunderts gelegt<sup>[27,28,29,30]</sup>. Mit der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie<sup>[31]</sup> wurde die Behandlung des Vielteilchenproblems möglich. In der heutigen Zeit existieren eine Vielzahl von Methoden zur Beschreibung der elektronischen Strukturen von Festkörpern, zum Verständnis von Bindungen sowie von Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit oder Magnetismus. Die Berechnung der elektronischen Strukturen von Mott-Isolatoren ist lange Zeit problematisch gewesen, da hier elektronische Korrelationseffekte eine große Rolle spielen und mit Hilfe der LDA- und GGA-Näherung nur schlecht beschrieben werden konnten<sup>[32]</sup>. Erst die Einführung der LDA+ $U$ -Methode<sup>[33]</sup> hat eine genauere Beschreibung solcher physikalischer Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit und Magnetismus auch dieser Systeme ermöglicht.

In der vorliegenden Arbeit werden die elektronischen Strukturen von  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ <sup>[34]</sup> sowie analoger Selenverbindungen beschrieben, hierbei soll der halbleitende Charakter von  $\text{GaMo}_4(\text{S},\text{Se})_8$  und die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Mo}_4$ -Cluster näher beleuchtet werden. Da die bisherigen Experimente die magnetischen und die elektrischen

Eigenschaften der isotypen Verbindungen  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  nicht endgültig klären konnten, sollten diese mit Hilfe von theoretischen Modellen untersucht werden. Bis jetzt sind auch das magnetische und elektrische Verhalten der Mischkristallreihen mit verschiedenen Übergangsmetallen wie  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ,  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ,  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  und  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  mit den experimentell ermittelten Strukturen nicht verständlich. Auch hier sollten Strukturmodelle entwickelt und mit den experimentell ermittelten physikalischen Eigenschaften verglichen werden.

Abschließend werden die Druckabhängigkeiten der physikalischen Eigenschaften von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ <sup>[35]</sup>,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$ <sup>[36]</sup> und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , sowie der Metall-Isolator-Übergang genauer analysiert. Die Röntgenaufnahmen und die Raman-Messungen liefern Hinweise für strukturelle Übergänge von  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  bei steigenden Drücken. Die Schwingungsformänderung von  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  beim zunehmenden Druck sollte analysiert werden, um eine Vorhersage der Struktur bei hohen Drücken zu formulieren.

## 2. Quantenchemische Beschreibung elektronischer Strukturen

### 2.1. Born-Oppenheimer-Näherung

Die elektronischen Strukturen chemischer Systeme, seien es einzelne Atome, Moleküle oder Festkörper können mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\widehat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E(r, R)\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

beschrieben werden, dabei werden die relativistischen Effekte vernachlässigt. Der Hamilton-Operator  $H$ , die Energie  $E$  sowie die Eigenfunktionen  $\Psi$  sind von der Gesamtheit aller Atom- ( $R$ ) und Elektronenkoordinaten ( $r$ ) abhängig. Da die Atomkerne um ein mehrfaches schwerer sind als die Elektronen, bewegen sie sich langsamer als die Elektronen. Das erlaubt (im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung)<sup>[37]</sup> die Kernbewegung von der Elektronenbewegung zu separieren.

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R)\Psi_K(R) . \quad (2.2)$$

Die Schrödinger-Gleichung für die Elektronen nimmt dann folgende Form an

$$\widehat{H}_e(r, R)\Psi_e(r, R) = [\widehat{T}_e(r) + \widehat{V}_{ee}(r) + \widehat{V}_{eK}(r, R)]\Psi_e(r, R) = E_e(R)\Psi_e(r, R) , \quad (2.3)$$

und die der Atomkerne lautet

$$\widehat{H}_K(R)\Psi_K(R) = [\widehat{T}_K(R) + \widehat{V}_{KK}(R) + E_e(R)]\Psi_K(R) = E\Psi_K(R) . \quad (2.4)$$

Die einzelnen Beiträge lassen sich beschreiben als

$$\widehat{T}_K(R) = -\sum_{I=1}^M \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 \text{ Term der kinetischen Energie der Atomkerne } (I = 1, \dots, M), \quad (2.5)$$

$$\widehat{T}_e(r) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \text{ Term der kinetischen Energie der Elektronen } (i = 1, \dots, N), \quad (2.6)$$

$$\widehat{V}_{KK}(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \text{ Term der Coulomb-Abstoßung der Atomkerne,} \quad (2.7)$$

$$\widehat{V}_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \text{ Term der Coulomb-Abstoßung der Elektronen und} \quad (2.8)$$

$$\widehat{V}_{eK}(r, R) = -\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \text{ Term der Coulomb-Anziehung der Elektronen und Kerne.} \quad (2.9)$$

Die Positionen der Atomkerne sind in der elektronischen Schrödinger-Gleichung festgehalten, während der Ort jedes einzelnen Elektrons vom Ort aller anderer Elektronen abhängt. Beim Lösen der elektronischen Schrödinger-Gleichung bietet die Dichtefunktionaltheorie eine Möglichkeit, die Elektronenkorrelation mit günstigem Kosten-Nutzen-Verhältnis zu beschreiben, denn die Bestimmung der Wellenfunktionen der einzelnen Atome wird durch die Bestimmung der Elektronendichte ersetzt.

## 2.2. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf zwei von Hohenberg und Kohn entwickelten Theoremen<sup>[31]</sup>.

### Satz 1: 1 zu 1 – Entsprechung von Dichte und äußerem Potential

Das äußere Potential  $V_{eK}[\rho]$  ist bis auf eine additive Konstante eindeutig durch die Elektronendichte  $\rho(r)$  bestimmt.

### Satz 2: Variationsverfahren

Das Energiefunktional  $E[\rho]$  nimmt bei Variation von  $\rho(r)$  sein Minimum bei der Grundzustandselektronendichte  $\rho_0(r)$  an, d.h. mit einer Testdichte  $\rho_{n-1}(r)$  wobei  $\rho_{n-1}(r) \geq 0$  und  $\int \rho_{n-1}(r) dr = N$  gilt:  $E[\rho_0] \leq E[\rho_{n-1}]$ . Die Energie  $E$  eines Elektronensystems kann dann als Funktional der Elektronendichte  $\rho(r)$  formuliert werden:

$$E = E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eK}[\rho] = \int \rho(r) v(r) d^3 r + F_{HK}[\rho] \quad (2.10)$$

$$\text{mit } F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.11)$$

$$\text{und } v(r) = - \sum_{I=1}^M \frac{Z_k}{R_I - r} \quad (2.12)$$

$V_{eK}[\rho]$  entspricht der potentiellen Energie der Elektronen-Kern-Wechselwirkungen und  $v(r)$  dem externen Potential. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem erlaubt die exakte Bestimmung der Energie, wenn das Funktional dem Variationsprinzip<sup>[38]</sup> genügt. Somit steht man vor dem Problem, die Elektronendichte zu bestimmen ohne vorher die einzelnen Wellenfunktionen bestimmt zu haben. Dieses Problem wurde formal von Kohn und Sham gelöst<sup>[39]</sup>. Sie gingen von einem theoretischen Referenzsystem mit nichtwechselwirkenden Elektronen aus. Der Hamilton-Operator der Einelektronen-Kohn-Sham-Gleichungen setzt

sich dann aus dem Term der kinetischen Energie  $T_e$ , dem Term der Elektronen-Kern-Anziehung  $V_{eK}$ , dem Term der Coulomb-Wechselwirkung  $V_C$  zwei Ladungs(dichte)-verteilungen  $\rho(r_{i_1})$  und  $\rho(r_{i_2})$  und dem Term der Austausch-Korrelationsenergie  $V_{XC}$  zusammen

$$H_{KS}\varphi(r_{i_1}) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{R_I - r_{i_1}} + \int \frac{\rho(r_{i_2})}{|r_{i_1} - r_{i_2}|} dr_{i_2} + V_{XC} \right] \varphi_i(r_{i_1}) = \varepsilon_i \varphi_i(r_{i_1}). \quad (2.13)$$

$\varphi(r)$  sind die Lösungsfunktionen der Einelektron-Gleichungen. Die Elektronendichte wird durch

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.14)$$

bestimmt, wobei  $N$  die Elektronenzahl ist. Der Austausch-Korrelations-Operator ist mit

$$v_{XC}[\rho] = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.15)$$

als Ableitung der Energie definiert. Die allgemeine Kohn-Sham-Gleichung lässt sich dann als

$$H_{KS}\Psi_i(r_{i_1}) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{R_I - r_{i_1}} + \int \frac{\rho(r_{i_2})}{|r_{i_1} - r_{i_2}|} dr_{i_2} + \frac{\partial E_{XC}[\rho(r_{i_1})]}{\partial \rho(r_{i_1})} \right] \Psi_i(r_{i_1}) = \varepsilon_i \Psi_i(r_{i_1}) \quad (2.16)$$

formulieren. Bis auf die Austausch-Korrelationsenergie können alle Terme der Kohn-Sham-Gleichung exakt berechnet werden. Für die Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie wurden Näherungen entwickelt, von denen im Folgenden zwei vorgestellt werden.

Die LDA-Methode (*Local Density Approximation*)<sup>[40,41]</sup> basiert auf der Annahme einer homogenen Elektronendichte innerhalb des betrachteten Volumens

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r)) d^3r. \quad (2.17)$$

Für Systeme mit gering variierenden Elektronendichten liefert diese Methode gute Ergebnisse. Auch reale Systeme können mit der LDA-Näherung zuweilen hinreichend gut beschrieben werden, da die Fehler der Austausch- und der Korrelationsenergie sich teilweise kompensieren<sup>[42]</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurde die LDA-Parametrisierung von Perdew und Zunger<sup>[43]</sup> verwendet.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Austausch-Korrelationsenergie bietet die GGA-Methode (*Generalized Gradient Approximation*)<sup>[44]</sup>. Diese berücksichtigt nicht nur die Elektronendichte sondern auch ihre Ortsableitung

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r. \quad (2.18)$$

Diese Arbeit verwendet die GGA-Parametrisierung von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE)<sup>[45]</sup>.

Die praktische Erfahrung zeigt, dass die LDA-Näherung häufig die Strukturparameter und physikalische Größen, wie magnetische Momente und Bulkmodule unterschätzt, während die GGA-Näherung diese häufig überschätzt. Die größten Fehler treten bei der Beschreibung elektronischer Systeme mit starken Elektron-Elektron-Korrelationen, wie den Übergangsmetalloxiden auf<sup>[32]</sup>. Die berechneten elektronischen Eigenschaften von Metallen werden mit der LDA-Methode gut beschrieben, während die Beschreibung der Halbleiter und Isolatoren nicht immer korrekte Ergebnisse liefert. Deshalb wurde eine weitere Korrektur des Austausch-Korrelationsfunktionals eingeführt, hierbei wird ein zusätzlicher Parameter, die Energie  $U$  berücksichtigt. Diese wurde von Hubbard<sup>[46]</sup> als die Differenz der aufzubringenden Ionisierungsenergie  $I$  und der gewonnenen Elektronenaffinität  $A$  ( $U = I - A$ ) definiert. Die Energie muss beim Transport eines Elektrons von einem Atom zum anderen berücksichtigt werden. Die Gesamtenergie kann durch den Ausdruck

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{1}{2} U_{eff} N(N-1) + \frac{1}{2} U_{eff} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.19)$$

beschrieben werden, wobei  $N$  die Anzahl der Elektronen in den betrachteten Valenzorbitalen (meistens sind das die  $d$ - oder die  $f$ -Orbitale) mit den Besetzungszahlen  $n_i$  und  $n_j$  ist. Durch die Ableitung von (2.20) nach den Besetzungszahlen, erhält man die Einteilchen-Energien

$$\varepsilon_i^{LDA+U} = \varepsilon_i^{LDA} + U_{eff} \left( \frac{1}{2} - n_i \right). \quad (2.20)$$

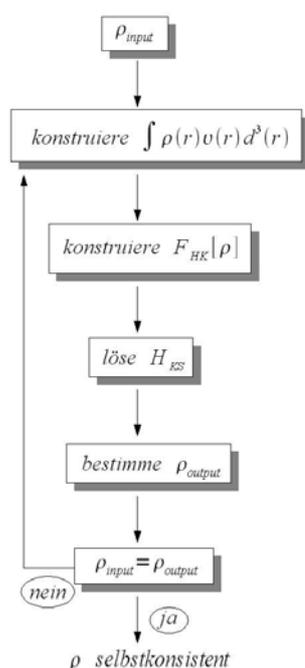
Diese zeigen, dass die besetzten Orbitale ( $n_i = 1$ ) energetisch um  $-\frac{U_{eff}}{2}$  abgesenkt und die unbesetzten ( $n_i = 0$ ) um  $\frac{U_{eff}}{2}$  angehoben werden. Der Wert des Parameters  $U$  kann entweder berechnet oder durch Anpassung an die experimentelle Werte ermittelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die LDA+ $U$ -Implementierung von Dudarev<sup>[47]</sup> verwendet, die für die Verbesserung der Austausch-Korrelationsenergie den Parameter  $U_{eff}$  einsetzt. Dieser ist als

$$U_{eff} = U - J, \quad (2.21)$$

definiert und berücksichtigt neben der Coulombwechselwirkung  $U$  auch die Austauschwechselwirkung  $J$ .

### 2.2.1. Selbstkonsistenz–Methode (Self Consistent Field)

Die Berechnung der Wellenfunktionen erfolgt mit Hilfe sogenannter SCF-Rechnungen, dabei geht man von einer Elektronendichte  $\rho_0$  und einem Satz Testwellenfunktionen  $\phi$  aus und berechnet das Coulomb-Wechselwirkungspotential und die Korrelationspotentiale. Dann werden die neuen Wellenfunktionen und Energieeigenwerte berechnet, anhand derer die freie Energie und die neue Elektronendichte  $\rho_1$  bestimmt wird. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis die  $\rho_{input}$  und  $\rho_{output}$  sich nicht signifikant unterscheiden (Abbildung 2-1).



**Abbildung 2-1:** Schema zur iterativen Bestimmung einer selbstkonsistenten Elektronendichte für ein beliebiges Quantensystem.

### 2.3. Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie für Festkörper

Neben den in 2.1 und 2.2 beschriebenen Näherungen, die allgemein für quantenchemische Elektronenstrukturberechnungen von Festkörpern Verwendung finden, liefert den entscheidenden Beitrag für die Berechnung von Festkörpern das Bloch-Theorem<sup>[48]</sup>

$$V(r+a) \equiv V(r), \quad (2.22)$$

mit dem Gittervektor  $a$ . Durch die Translation des Kristallgitters wird auch das elektronische Potential periodisch und die Berechnung kann auf eine relativ überschaubare Elementarzelle des Festkörpers beschränkt werden

$$\Psi(k, r+a) = e^{ika} \Psi(k, r). \quad (2.23)$$

Die Quantenzahl  $k$  ist ein Vektor im reziproken Raum, der wegen der periodischen Randbedingungen auf den Bereich

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (2.24)$$

beschränkt ist. Im Gegensatz zu den in molekularen Rechnungen weit verbreiteten atomzentrierten Basisfunktionen erlaubt die Periodizität der Festkörper die Verwendung ebener Wellen  $e^{ikr}$  als Basisfunktionen. Die Wellenfunktion ist dann als Linearkombination der Exponentialfunktionen

$$\Psi_n(k, r) = e^{ikr} \sum_K c_n(k, K) e^{iKr} \quad (2.25)$$

mit  $K$  als dem Gittervektor des reziproken Raums beschreibbar. Die Anzahl der ebenen Wellen wird durch die Beziehung

$$E_{cut} \geq \frac{\hbar^2}{2m_e} |k + K|^2 \quad (2.26)$$

bestimmt. Da der Beitrag der kinetischen Energie in der Nähe der Atomkerne höher ist als zwischen den Atomrümpfen, oszilliert die Wellenfunktion in diesen Bereichen viel stärker. So wird für die Beschreibung des gesamten Raumes eine höhere Anzahl an ebenen Wellen benötigt, was für reale chemische Systeme mit sehr hohem Rechenaufwand verbunden ist. Deshalb wurden einige auf physikalischen Konzepten basierende Näherungen entwickelt, um den Rechenaufwand zu verkleinern. So bietet die Aufteilung einer Elementarzelle in Bereiche der Atomkerne mit Rumpfelektronen und Bereiche der Valenzelektronen heute die Möglichkeit, auch chemische Systeme mit einer relativ großer Anzahl an Atomen innerhalb überschaubarer Zeiten zu berechnen. Im Kapitel 2.5 sind zwei unterschiedliche Umsetzungen dieses Konzepts vorgestellt.

## 2.4. Gitterschwingungen (Phononen)

### Frozen-Phonon-Ansatz

Die Bewegungen der Atomkerne werden mit der Kern-Schrödinger-Gleichung beschrieben (2.4). Das Kernpotential ist vom Potential der Gleichgewichtslage  $R_0$  und der Auslenkung  $u$  abhängig

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{eff}}(R_0 + u) . \quad (2.27)$$

Das effektive Potential wird im Rahmen der harmonischen Näherungen<sup>[49,50]</sup> um das Minimum entwickelt und lässt sich als

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{eff}}(R_0) + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \Phi_{n,m} u_n u_m \quad (2.28)$$

schreiben, hier ist  $\Phi_{n,m}$  die Kraftkonstantenmatrix der Atome  $n$  und  $m$ . Die Bewegung der Atome kann mit der Newton'schen Bewegungsgleichung beschrieben werden

$$M_m \frac{d^2 u}{dt^2} = - \sum_m \Phi_{n,m} u_m , \quad (2.29)$$

wobei  $M_m$  die Masse des schwingenden Atoms ist. Die Bewegungsgleichungen der Atome sind durch  $\Phi_{n,m}$  gekoppelt, aber wegen der Größe dieser Matrix nicht lösbar, denn hier handelt es sich um eine  $(3N_A N_Z) \times (3N_A N_Z)$ -Matrix mit  $N_A$  als der Anzahl der Atome pro Elementarzelle und  $N_Z$  als der Anzahl der Elementarzellen.

Die Betrachtungen unendlich ausgedehnter Systeme können mit Hilfe des Bloch-Theorems (Abschnitt 2.3) auf eine Elementarzelle beschränkt werden. Somit kann die Auslenkung der Atome als Überlagerung der einzelnen massengewichteten Atomauslenkungen

$$u_m = \frac{1}{\sqrt{M_m}} c_m(q) e^{i(qR - \omega(q)t)} \quad (2.30)$$

formuliert werden, wobei  $q$  ein Punkt in der Brillouin-Zone ist,  $i$  die drei Raumrichtungen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  durchläuft,  $\omega$  eine Frequenz und  $t$  die Zeit sind. Setzt man nun die Auslenkung in die Bewegungsgleichung, ist mit

$$\omega^2(q) c(q) = \sum_m D(q) c_m \quad \text{und} \quad (2.31)$$

$$D(q) = \frac{1}{M} \sum_m \Phi_{0,m} e^{iq(R_0 - R_m)} \quad (2.32)$$

eine Säkulargleichung für die Frequenzen

$$\|D(q) - \omega^2(q) 1_{3N_A}\| = 0 \quad (2.33)$$

zu lösen, wobei  $1_{3N_A}$  die  $3N_A \times 3N_A$ -dimensionale Einheitsmatrix ist und  $D(q)$  die dynamische Matrix, gemäß 2.33 die Fouriertransformierte der Kraftkonstantenmatrix. Die Frequenzen der  $3N$  unabhängigen harmonischer Oszillatoren werden durch die Diagonalisierung der dynamischen Matrix berechnet.

## 2.5. Verwendete Implementierungen

Die Wellenfunktionen können in zwei verschiedene Bereiche unterteilt werden: den zwischen-atomaren Bereich, in dem sie relativ ruhig verlaufen und den kernnahen Bereich, in dem die stark oszillieren. Daher ist es oft problematisch die Wellenfunktionen in dem gesamten Raum in ebene Wellen zu entwickeln. Diese Problematik wird in den verwendeten Programm-Paketen unterschiedlich behandelt.

### 2.5.1. VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

Fast alle in dieser Arbeit aufgeführten Berechnungen wurden mit dem Programm VASP durchgeführt<sup>[51,52,53,54,55]</sup>. Dieses basiert auf der PAW-Methode (Projector Augmented Wave, die Methode der erweiterten ebenen Wellen)<sup>[56]</sup> und teilt die Basisfunktionen in zwei Gruppen auf. Die erste Gruppe bilden die Partialwellen, diese dienen der Beschreibung des kernnahen Bereichs in Kugeln mit den Radien  $r_m$  und werden so um die Atomkerne gelegt, dass sie die Rumpfelektronen enthalten. Die zweite Gruppe besteht aus den ebenen Wellen, diese dienen primär der Beschreibung der zwischenatomaren Bereiche und sind durch stetige Differenzierbarkeit aneinander angepasst.

Blöchl<sup>[55]</sup> führt eine lineare Transformation von den vollelektronischen Valenzwellenfunktionen zu den Pseudowellenfunktionen ein. Im Außenbereich sollen diese mit den vollelektronischen Wellenfunktionen übereinstimmen und sich nur innerhalb der an den Atomsorten sitzenden Kugeln unterscheiden. Diese Transformation ist durch den Ausdruck

$$\Psi = \tilde{\Psi} + \sum_{m,i} (\phi_{m,i} - \tilde{\phi}_{m,i}) \langle \tilde{p}_{m,i} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.34)$$

beschrieben. Hier sind  $\phi_{m,i}$  die Partialwellen, in die die Wellenfunktionen innerhalb der Atomkugeln entwickelt werden und  $\tilde{p}_{m,i}$  der Projektor mit  $\tilde{p}_{m,i}\tilde{\phi}_{m,j} = \delta_{m,ij}$ . Durch die Tilde sind die Pseudogrößen gekennzeichnet. Die Wellenfunktionen  $\Psi$  werden also so konstruiert, dass man von den Pseudowellenfunktionen  $\tilde{\Psi}$  den Pseudobeitrag des Kernbereichs abzieht  $\tilde{\phi}_{m,i}$  und den entsprechenden vollelektronischen Teil  $\phi_{m,i}$  dazu addiert (Abbildung 2-2).

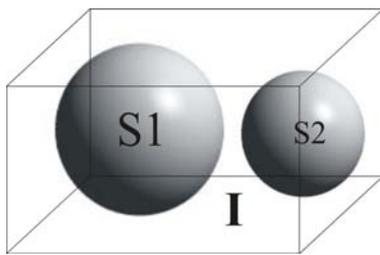
$$\Psi = \tilde{\Psi} + \phi_{m,i} - \tilde{\phi}_{m,i}$$

**Abbildung 2-2:** Schematische Darstellung der Wellenfunktionen der PAW-Methode.

Dabei werden die Pseudowellenfunktionen auf einem regulären Gitter ausgewertet, während die beiden Beiträge im Kern auf radialen Gittern berechnet sind. Da keine Kreuzterme zwischen den beiden Gittern existieren, separieren die Teile vollständig. Die Knotenstruktur der Valenzelektronen bleibt erhalten, da bei dieser Methode vollelektronische Wellenfunktionen verwendet werden. Kresse und Joubert beschreiben die genaue Implementierung der PAW-Methode in die bereits existierende Pseudopotential-Programme<sup>[57]</sup>.

### 2.5.2. WIEN2k

Für die Berechnung der elektrischen Feldgradienten (EFG) wurde das WIEN2k-Paket<sup>[58,59]</sup> verwendet, welches mit der LAPW (Linear Augmented Plane Wave)-Methode<sup>[60,61,62]</sup> arbeitet. Bei dieser Methode werden die Elementarzellen auch in zwei Bereiche unterteilt, einen Muffin-Tin-Bereich mit dem Radius  $r_{MT}$ , der den Atomkern und die Rumpfelektrone beinhaltet, und den Zwischenbereich (Abbildung 2-3).



**Abbildung 2-3:** Schematische Darstellung der Muffin-Tins und der Zwischenräume.

Die Wellenfunktionen der verschiedenen Bereiche sind wie folgt definiert

$$\phi(E, k, r) = \sum_{lm} c_{lm} R_l(E, r) Y_{lm}(\vartheta, \phi) \quad \text{für } r < r_{MT} \quad (2.35)$$

$$\phi(E, k, r) = e^{ikr} \quad \text{für } r \geq r_{MT}. \quad (2.36)$$

Hier sind die Muffin-Tin-Radien durch atomähnliche Orbitale in Form von Partialwellen mit einem Radial-  $R_l(E, r)$  und einen Winkelanteil  $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$  beschrieben. Die Zwischenräume  $I$  (Interstitial region) werden mit Hilfe der ebenen Wellen dargestellt. Hier ist zu bemerken, dass an der Muffin-Tin-Grenze die Wellenfunktionen der ebenen Wellen an die der Partialwellen der Muffin-Tins angeglichen werden. Nun sind diese Wellenfunktionen energieabhängig. Durch die Entwicklung dieser Wellenfunktionen nach einem festen Energiewert  $E_l$  reduziert sich die Lösung auf ein Eigenwertproblem, welches gut durch numerische Methoden zu bewältigen ist.

### 2.5.3. Optimierungverfahren

Um die optimale Struktur zu ermitteln, muss das Minimum der Gütefunktion  $Z$  bestimmt werden. Um Folgenden werden zwei Optimierungsmethoden präsentiert, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Die CG-Methode (*Conjugate Gradient*)<sup>[63,64,65]</sup> bestimmt die Gütefunktion  $Z$  mit dem minimalen Wert. Dabei geht man von einem Startwert  $\xi_0$  aus und bestimmt den Gradienten  $g$  der Gütefunktion  $Z$  entlang der durch den Vektor  $g_0$  gegebenen Richtung. Am Punkt  $\xi_i$  wird ein neuer Gradient  $g_i$  berechnet. Dabei ist die Richtung des neuen Gradienten so gewählt, dass der Gradient  $g$  bei der Bewegung entlang  $g_i$  Null bleibt. Solche sich nicht störende Minimierungsrichtungen werden als konjugiert bezeichnet. Die Gesamtheit der  $n$  paarweise zueinander konjugierten Vektoren spannt den Realraum  $\mathfrak{R}^n$  auf und bildet die konjugierte

Basis. Die Gütefunktion  $Z$  erreicht das Minimum nach  $n$  Schritten entlang der Richtung der konjugierten Basis.

Eine weitere Methode der Strukturoptimierung stellt das RMM-DIIS-Verfahren (Residual Minimization Method by Direct Inversion of the Iterative Subspace) dar<sup>[66,67]</sup>. Hierbei verwendet man einen Erweiterungssatz von  $N_a$  Wellenfunktionen, deren Anzahl deutlich kleiner ist als die Anzahl der ebenen Wellen. In jedem Iterationsschritt wird dieser Satz um einen oder mehrere Vektoren erweitert und der Hamiltonoperator im Vektorraum diagonalisiert. Die beste Näherung an die exakten Eigenwerte und Eigenvektoren des aufgespannten Unterraums stellen die Eigenwerte und Eigenvektoren mit den geringsten Energien dar. Anschließend wird die Näherung für den Differenzvektor ermittelt und dem Erweiterungssatz hinzugefügt. Diese Methode bietet in erster Linie eine schnellere und ressourcenfreundlichere Möglichkeit die Konvergenz zu erreichen, als die Diagonalisierung des Hamiltonoperators in dem von ebenen Wellen aufgespannten Raum.

## 2.6. Zustandsgleichungen (p–V– und E–V-Diagramme)

Bei den Strukturoptimierungen der betrachteten Verbindungen wurde immer zuerst das Volumen der Elementarzelle variiert, indem dieses in kleinen Schritten (1 %) optimiert und zu jedem Wert die Energie und der Druck berechnet wurden. Die Energie-Volumen- und die Druck-Volumen-Diagramme wurden mittels der Birch-Murnaghan-Gleichungen<sup>[68,69]</sup>

$$p(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \left( \frac{3}{4} \right) (B_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad \text{und} \quad (2.37)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} V_0 B_0 \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (2.38)$$

angepasst, wobei das Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa, sowie das Bulkmodul  $B_0$  und deren erste Ableitung  $B'_0$  ermittelt wurde. Bei den Untersuchungen der Druckabhängigkeit einiger Strukturen wurden anhand der Gleichung

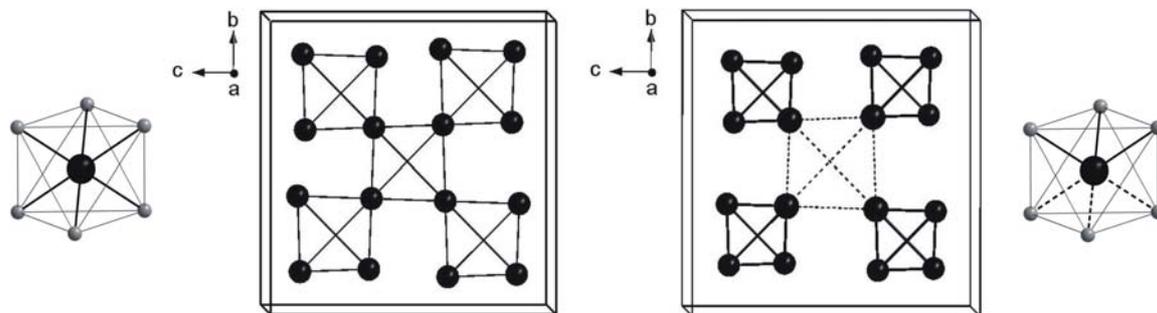
$$\frac{V}{V_0} = \left[ \frac{B'_0}{B_0} p + 1 \right]^{\frac{1}{B'_0}} \quad (2.39)$$

zu den angegebenen Druckwerten  $p$  die zugehörigen Volumenwerte  $V$  berechnet.

### 3. GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

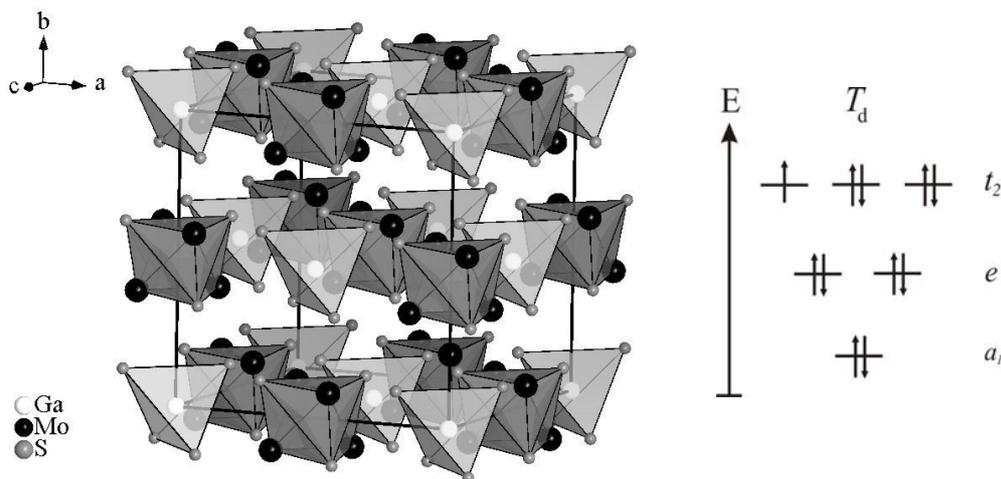
#### 3.1. Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

Die Kristallstruktur von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurde zum ersten Mal 1975 von Perrin et al. beschrieben<sup>[70]</sup>. Sie kann als defekter Spinell beschrieben werden, in dem die Schwefelatome die kubisch-dichteste Packung bilden, die Mo-Atome die Hälfte der Oktaederlücken und die Ga-Atome 1/16 der Tetraederlücken besetzen. Da die Galliumatome die Tetraederlücken geordnet besetzen, wird die Symmetrie der Raumgruppe von  $Fd\bar{3}m$  zu  $F\bar{4}3m$  reduziert. Aus der  $16d$  Mo-Lage mit  $(5/8, 5/8, 5/8)$  wird eine  $16e$  Lage mit  $x = 0.6030$ , somit verschieben sich die Metallatome entlang der Raumdiagonale und bilden tetraedrische Metallcluster mit Bindungslängen von ca. 3 Å. Die Interclusterabstände liegen in der Größenordnung von 4 Å (Abbildung 3-1). Jedes Mo-Atom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Schwefelatomen koordiniert, durch die Symmetrierniedrigung verzerren sich die S<sub>6</sub>-Oktaeder so, dass drei kürzere und drei längere Mo-S-Abstände vorliegen.



**Abbildung 3-1:** Gegenüberstellung der Molybdänanordnung in der Spinell- (links) und in der GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur (rechts), sowie die Darstellung der MoS<sub>8</sub>-Oktaeder der beiden Strukturen.

Die Dreiecksflächen der Mo<sub>4</sub>-Cluster werden von Schwefelatomen überkappt, wodurch sich heterokuban analoge Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Einheiten bilden. Diese wechseln sich mit den GaS<sub>4</sub>-Tetraedern ab, somit liegt eine Analogie zur NaCl-Struktur vor. Die Na<sup>+</sup>-Plätze werden von den Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Gruppen und die Cl<sup>-</sup>-Plätze durch die GaS<sub>4</sub>-Tetraeder besetzt (Abbildung 3-2, links).



**Abbildung 3-2:** Struktur von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. Die Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Einheiten und GaS<sub>4</sub>-Tetraeder sind analog der Kochsalz-Struktur angeordnet (links). Molekülorbitalschema des tetraedrischen Mo<sub>4</sub>-Clusters (rechts).

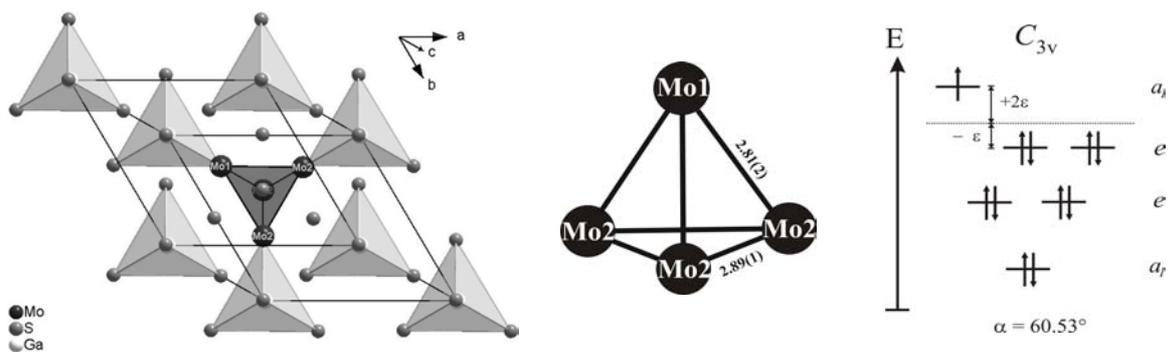
Eine Besonderheit dieses Strukturtyps sind die Mo<sub>4</sub>-Cluster. Diese sind wie im Folgenden erläutert wird, ausschlaggebend für die physikalischen Eigenschaften der Verbindung.

Laut der ionischen Formulierung (Ga<sup>+3</sup>)(Mo<sup>+3,25</sup>)<sub>4</sub>(S<sup>-2</sup>)<sub>8</sub> befinden sich in den Metall-Metall-Bindungen des Mo<sub>4</sub>-Clusters elf Elektronen. Aufgrund der größeren Abstände zwischen den einzelnen Clustern, sind diese Valenzelektronen nicht mehr frei beweglich, sondern in den Clustern lokalisiert, was zum nichtleitenden Charakter der Verbindung führt. Verbindungen mit einem solchen physikalischen Verhalten werden als Mott-Isolatoren<sup>[8]</sup> bezeichnet. Außergewöhnlich ist der Unterschied zu den klassischen Mott-Isolatoren wie NiO<sup>[9,10]</sup>. Während in NiO die Elektronen an Ni<sup>2+</sup>-Ionen lokalisiert sind, stellt in GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> das Mo<sub>4</sub>-Cluster die korrelierte Einheit dar, in der die Ladungsträger lokalisiert sind.

In Mott-Isolatoren entsteht die elektrische Leitfähigkeit durch thermisch aktivierte Ladungsträger nach einem Variable Range Hopping-Mechanismus (VRH)<sup>[71]</sup>. Hierbei ist eine Aktivierungsenergie aufzubringen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bestätigt das halbleitende Verhalten dieser Verbindung, die Aktivierungsenergie beträgt ca. 0.26 eV<sup>[19]</sup>.

Betrachtet man das Molekülorbitalschema eines Mo<sub>4</sub>-Tetraeders, so befinden sich in den sechs bindenden Molekülorbitalen der Metallcluster elf Elektronen, von denen eines ungepaart ist (Abbildung 3-2, rechts). Messungen der magnetischen Suszeptibilität von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ergeben ferromagnetisches Verhalten mit T<sub>C</sub> = 13 K und einem μ<sub>eff</sub> von 1.84 μ<sub>B</sub><sup>[19]</sup>

( $S = \frac{1}{2}$ , nach der spin-only-Formel<sup>[72]\*</sup>), was die obige Erwartung bestätigt. Weitere Untersuchungen an GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> zeigen eine Phasenumwandlung bei  $T_1 = 45$  K. Dabei wird die Symmetrie der Tieftemperaturform (LT-GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>) von  $F\bar{4}3m$  zu  $R3m$  reduziert<sup>[11]</sup>, d.h. hier findet ein translationsgleicher Übergang vom Index zwei statt. Die kubanartigen Mo<sub>4</sub>S<sub>4</sub>- und die tetraedrischen GaS<sub>4</sub>-Einheiten werden bei der Phasenumwandlung beibehalten. Der rhomboedrische Winkel  $\alpha$  vergrößert sich von 60° (kubisch) auf 60.53°. Die Mo-Lage 16e spaltet in zwei Lagen 1a Mo1 ( $x,x,x$ ) und 3b Mo2 ( $x,x,z$ ) auf. Die Mo1- und Mo2-Atome bilden einen Mo<sub>4</sub>-Cluster, der drei längere Mo2-Mo2- (2.89 Å) und drei kürzere Mo1-Mo2-Abstände (2.81 Å) aufweist und somit entlang der dreizähligen Drehachse leicht gestaucht ist (Abbildung 3-3). Die Gitterparameter, Ortsparameter und Atomabstände der trigonalen Elementarzelle sind in den Tabellen 3-1 bis 3-3 angegeben.



**Abbildung 3-3:** Elementarzelle von LT-GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (links). Die Mo<sub>4</sub>-Tetraeder sind aus drei Mo2-Atomen an der Basis und einem Mo1-Atom an der Spitze aufgebaut (mitte). Durch die Verzerrung werden die  $e$ -Orbitale energetisch abgesenkt und das  $a_1$ -Orbital energetisch angehoben (rechts).

Die Punktgruppe der Mo<sub>4</sub>-Cluster wird von  $T_d$  zu  $C_{3v}$  reduziert und die Entartung der drei  $t_2$ -Orbitale aufgehoben. Die beiden vollbesetzten Orbitale werden in ihrer Energie abgesenkt und das halbbesetzte Orbital angehoben, eine Peierls-Verzerrung<sup>[73]</sup> tritt ein (Abbildung 3-3, rechts).

### 3.2. Elektronische Struktur von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

Die elektronische Struktur von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurde bereits 1999<sup>[74]</sup> untersucht. In den früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die Mo-Atome eine hohe Zustandsdichte an der Fermi-Kante

\*  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$

aufweisen<sup>[17]</sup>. Es gelang jedoch nicht, das halbleitende Verhalten der Verbindung zu erklären, da die berechneten Zustandsdichten ein metallisches Verhalten postulierten<sup>[19,74]</sup>.

In Rahmen dieser Arbeit sollten der halbleitender Charakter und die magnetischen Eigenschaften von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> auch theoretisch untermauert werden. Für die Berechnung der elektronischen Struktur von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurde zuerst die trigonale Kristallstruktur in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit der LDA- und mit der GGA-Methode optimiert. Die experimentellen und die berechneten Gitterparameter, Ortsparameter und Atomabstände sind in den Tabellen 3-1 bis 3-3 zusammengefasst. Hier. Die experimentellen und die optimierten Metallabstände von LT-GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> stimmen gut überein, hierbei ist zu erwähnen, dass die GGA-Methode die experimentellen Strukturparameter und Atomabstände meistens überschätzt und die LDA-Methode diese unterschätzt (Abbildung 3-4).

**Tabelle 3-1:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[11]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	230.08(17)	220.21	235.96
$a$ (Å)	6.8506(2)	6.7437	6.8971
$\alpha$ (°)	60.533(1)	60.683	60.757

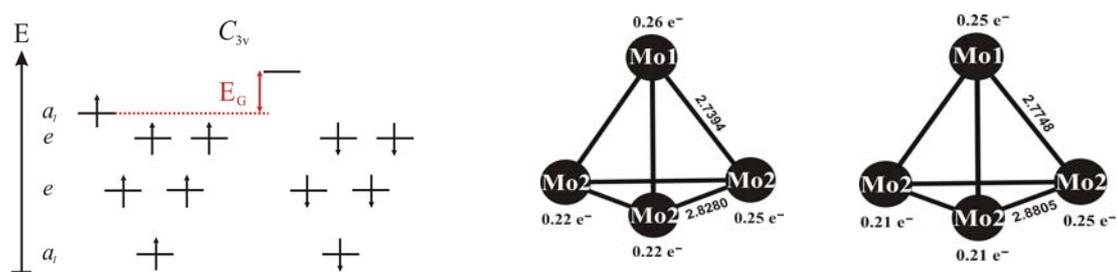
**Tabelle 3-2:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

	Wyck.	experimentell <sup>[11]</sup>		LDA		GGA	
		$x, y$	$z$	$x, y$	$z$	$x, y$	$z$
Ga	1a	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mo 1	1a	0.399(1)	0.399(1)	0.4009	0.4009	0.4021	0.4021
Mo 2	3b	0.396(1)	0.814(1)	0.3964	0.8115	0.3967	0.8096
S 1	1a	0.636(2)	0.636(2)	0.6351	0.6351	0.6324	0.6324
S 2	3b	0.642(3)	0.088(3)	0.6388	0.0927	0.6370	0.0990
S 3	1a	0.135(2)	0.135(2)	0.1373	0.1373	0.1373	0.1373
S 4	3b	0.138(3)	0.592(3)	0.1384	0.5916	0.1383	0.5922

**Tabelle 3-3:** Atomabstände der experimentellen<sup>[11]</sup> und der optimierten Struktur von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Atom 1	Atom 2	experimentell	LDA	GGA
Ga1	1x S3	2.26(3)	2.2637	2.3135
	3x S4	2.30(2)	2.2662	2.3166
Mo1	3x S2	2.41(2)	2.3359	2.3595
	3x S4	2.58(2)	2.5554	2.6292
	3x Mo2	2.81(2)	2.7394	2.7748
	3x Mo2	4.04(2)	4.0048	4.1232
Mo2	1x S1	2.38(3)	2.3200	2.3413
	2x S2	2.38(3)	2.3270	2.3484
	2x S4	2.57(2)	2.5425	2.6127
	1x S3	2.57(3)	2.5305	2.5948
	1x Mo1	2.81(2)	2.7394	2.7748
	2x Mo2	2.89(1)	2.8280	2.8805
	2x Mo2	4.02(1)	3.9853	4.0953
	1x Mo1	4.04(2)	4.0048	4.1232

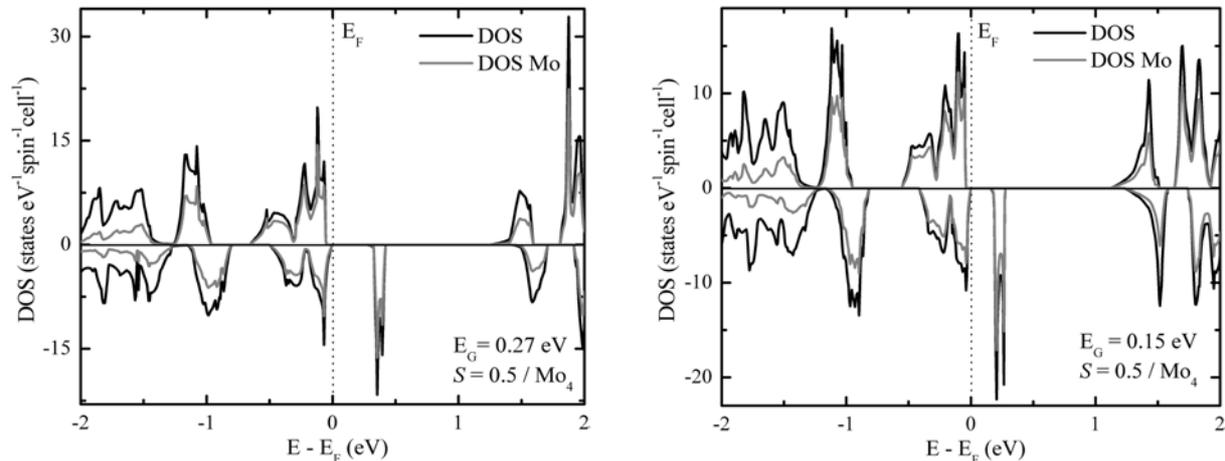
Alle Mo-Atome innerhalb der Cluster besitzen in etwa die gleichen Anteile der Spindichte. Damit ergibt sich in der Summe je ein ungepaartes Elektron pro Mo<sub>4</sub>-Cluster, was gut mit dem experimentellen Ergebnis  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.84 \mu_B$  ( $S = 1/2$ ) übereinstimmt.



**Abbildung 3-4:** Spinaufgelöstes MO-Schema der Mo<sub>4</sub>-Cluster (links). Die Verteilung der Spindichtedifferenz (spin-up- und spin-down-Dichte) laut LDA- (mitte) und GGA-Näherung (rechts) und die optimierten Atomabstände in den Mo<sub>4</sub>-Clustern.

Die berechneten Zustandsdichten zeigen eine Bandlücke an der Fermi-Kante, diese wird bei der Verwendung der GGA-Methode bereits durch die Verzerrung der Mo<sub>4</sub>-Cluster und starke Aufspaltung der e- und a<sub>1</sub>-Orbitale ausgebildet. Bei der Verwendung der LDA-Methode ist die Verzerrung der Mo<sub>4</sub>-Cluster geringer, somit ist zusätzliches Anwenden des Hubbard

$U = 2$  eV notwendig, um eine Bandlücke zu erzeugen. Die berechneten Bandlücken von 0.27 eV (GGA) und 0.15 eV (LDA+ $U$ ) stimmen gut mit der gemessenen Bandlücke von 0.26 eV überein (Abbildung 3-5).



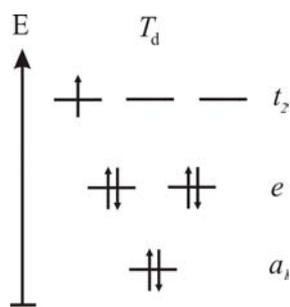
**Abbildung 3-5:** Elektronische Zustandsdichten von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. LDA+ $U$ -Methode mit  $U = 2$  eV (links) und GGA-Methode (rechts). Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Die genaue Analyse der berechneten Zustandsdichten zeigt, dass sich die Bandlücke zwischen den  $a_1$ -Orbitalen in die spin-up- und spin-down-Richtung befindet (spinaufgelöste MO-Schema in Abbildung 3-4, links).

Der halbleitende Charakter von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wird in der trigonalen Kristallstruktur (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ) beschrieben, denn durch die Phasenumwandlung der kubischen RT-Struktur zu der trigonalen LT-Struktur wird die Entartung der drei  $t_2$ -Orbitale (Abbildung 3-2, rechts) aufgehoben. Die  $a_1$ - und  $e$ -Orbitale der Metallcluster der rhomboedrischen Elementarzelle (Abbildung 3-3, rechts) können infolge der Clusterverzerrung so stark aufspalten, dass sich eine Bandlücke ausbildet (GGA-Methode). Ist der Energieunterschied der beiden Orbitale ( $a_1$  und  $e$ ) zu klein, um eine Bandlücke zu erzeugen, so können durch die LDA+ $U$ -Methode ( $U = 2$  eV) die  $e$ -Orbitale in ihrer Energie noch weiter abgesenkt und das  $a_1$ -Orbital angehoben werden. Die mit der GGA- und mit der LDA+ $U$ -Methode berechnete Spindichte von einem Elektron pro Cluster stimmt sehr gut mit dem gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.84 \mu_B$  ( $S = 1/2$ )<sup>[19]</sup> überein.

### 3.3. Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

Bei Untersuchungen von Cluster-Verbindungen spielt der Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Anzahl der Elektronen in den Clustern eine wichtige Rolle. Die Elektronenzahl der Cluster kann durch Substitution von Mo durch ein im Periodensystem benachbartes Atom wie Nb, V, Ta oder die Substitution von Ga durch z.B. ein Element der vierten Hauptgruppe oder die Substitution von Chalkogeniden durch Halogenide variiert werden. Ersetzt man Mo in GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> durch Nb, so verringert sich die Anzahl der Elektronen in dem Metallcluster von elf auf sieben (Ga<sup>+3</sup>(Nb<sup>+3.25</sup>)<sub>4</sub>(S<sup>-2</sup>)<sub>8</sub>). Das in der Abbildung 3-6 dargestellte MO-Schema zeigt die Verteilung der Elektronen im tetraedrischen Nb<sub>4</sub>-Cluster. Die RT-Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ist isotyp mit der RT-Struktur von GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ( $F\bar{4}3m$ ).



**Abbildung 3-6:** MO-Schema des tetraedrischen Nb<sub>4</sub>-Cluster in GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei RT.

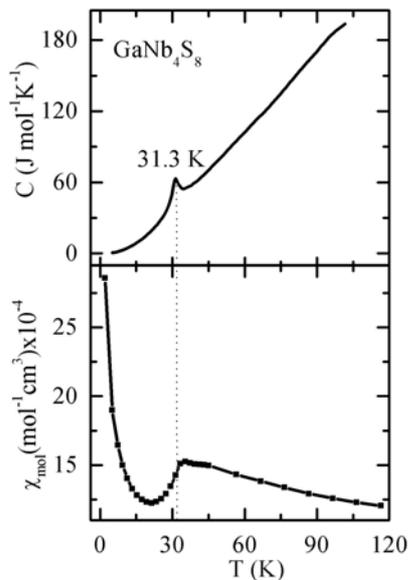
Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> liefert ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.7 \mu_B$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) und  $\Theta$  von  $-298 \text{ K}$ , dazu wird bei  $31 \text{ K}$  eine starke Abnahme der magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 3-7, unten) beobachtet. Diese Unstetigkeit in der Suszeptibilität ist ein Hinweis auf eine magnetische und/oder strukturelle Phasenumwandlung. Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität (Abbildung 3-7, oben) weist auch auf eine Phasenumwandlung bei  $31 \text{ K}$  hin<sup>[34]</sup>. Da man nur einen Peak beobachtet, geht vermutlich die strukturelle Phasenumwandlung mit der magnetischen einher.

Auch GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> gehört zur Klasse der Mott-Isolatoren, wie die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und die daraus ermittelte Bandlücke von  $0.28 \text{ eV}$ <sup>[75]</sup> zeigen.

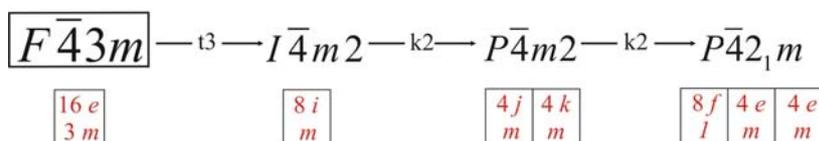
Die Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei tiefen Temperaturen konnte anhand von Einkristallmessungen in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$  gelöst werden. Unter  $30 \text{ K}$  treten in den Röntgenaufnahmen schwache Überstrukturreflexe auf, diese deuten auf eine sehr geringe Verzerrung der kubischen Struktur. Die genaue Auswertung der auftretenden Überstrukturreflexe ergab eine

Überstruktur mit tetragonaler Symmetrie<sup>[34]</sup>.

Die Abbildung 3-8 zeigt die genaue Gruppe-Untergruppe-Beziehung<sup>[76]</sup> der kubischen RT- und der tetragonalen LT-Struktur.

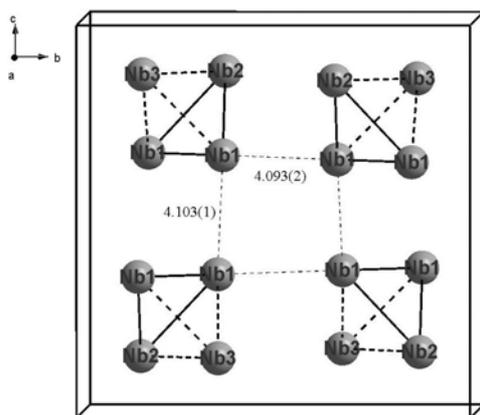


**Abbildung 3-7:** Messungen der spezifischen Wärmekapazität (oben) und der magnetischen Suszeptibilität (unten) von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.



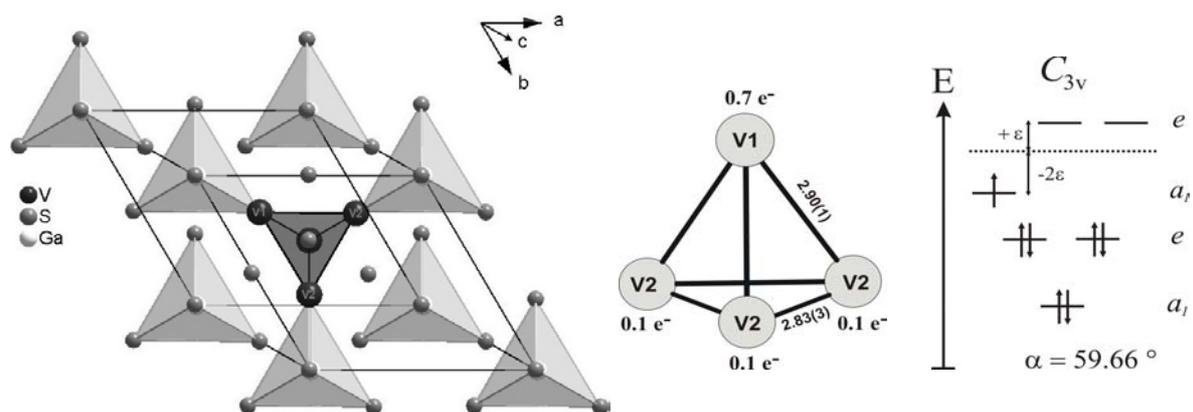
**Abbildung 3-8:** Symmetrieabbau von der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zu der tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$ . Die Wyckoff-Positionen und die Lagesymmetrie der Metallatome sind angegeben.

Der Ursprung der tetragonalen Elementarzelle wurde um  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  gegenüber der kubischen verschoben, d.h. die  $\bar{4}$ -Achse verläuft durch das Zentrum der Elementarzelle. Damit liegen in der tetragonalen Struktur von LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (Abbildung 3-9) Metallcluster mit der Punktsymmetrie  $m$  vor.



**Abbildung 3-9:** Darstellung der tetragonalen Elementarzelle von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Die Nb<sub>4</sub>-Cluster verzerren sich so, dass jeder Cluster kurze Nb1-Nb1- (2.973 Å), Nb1-Nb2- (2.910 Å) und lange Nb1-Nb3- (3.032 Å), sowie Nb2-Nb3-Abstände (3.003 Å) aufweist (Tabelle 3-9). Die Nb<sub>4</sub>-Cluster der tetragonalen GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur weisen eine ähnliche Verzerrung wie die V<sub>4</sub>-Cluster von LT-GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub><sup>[19]</sup> auf (Abbildung 3-10). Auch der Nb<sub>4</sub>-Metallcluster ist entlang der 3-zähligen Achse gestreckt, da das Nb3-Atom an der Spitze des Clusters ein wenig von der Tetraederbasis entfernt ist. Die Abstände zwischen den Nb<sub>4</sub>-Clustern bewegen sich zwischen 4.032 Å und 4.103 Å, weitere kristallographische Daten sind in den Tabellen 3-6, 3-8 und 3-9 zusammengefasst.



**Abbildung 3-10:** Elementarzelle der LT-Struktur von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (links), verzerrtes V<sub>4</sub>-Cluster (mitte) und MO- Schema des rhomboedrischen Clusters.

Interessant sind die tetragonalen Gitterparameter ( $a = 9.9913$  Å und  $c = 9.9784$  Å) mit dem  $c/a$ -Verhältnis von 0.9987. Diese sind dem kubischen Gitterparameter ( $a = 9.9900$  Å) sehr nahe, was auf eine sehr geringe Strukturverzerrung hindeutet. Die gemessene Umwandlungsenergie  $\Delta E_t$  unterstützt diesen Befund, denn sie beträgt lediglich  $130 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[34]</sup>,

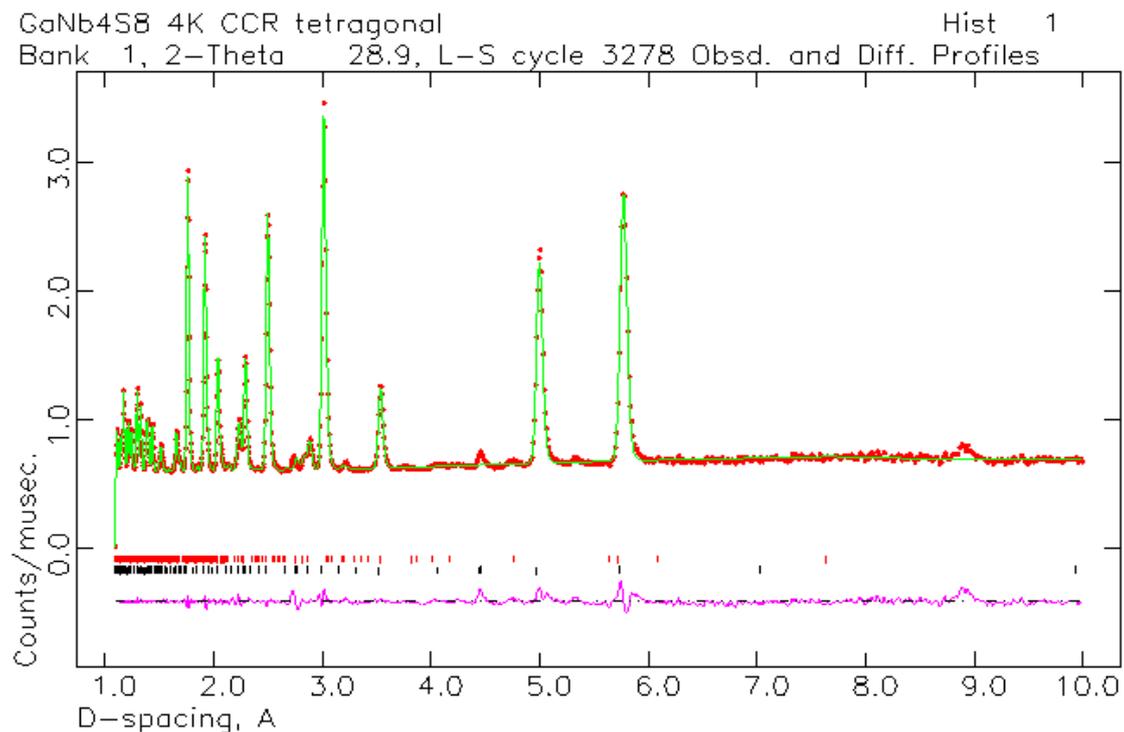
und liegt damit zwischen den berechneten Umwandlungsenergien von 40 J·mol<sup>-1</sup> (LDA) und 221 J·mol<sup>-1</sup> (GGA) (Tabelle 3-4).

**Tabelle 3-4:** Übersicht über die gemessenen<sup>[34]</sup> und berechneten Umwandlungsenergien  $\Delta E_t$  von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> für den Übergang von der kubischen zur tetragonalen Symmetrie.

	experimentell	LDA	GGA
$P\bar{4}2_1m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-	-9604.268068	-8591.844667
$F\bar{4}3m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-	-9604.227810	-8591.623620
$\Delta E_t$ (J·mol <sup>-1</sup> )	130	40.258	221.047

### 3.4. Magnetische und elektronische Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>

Der abrupte Abfall von  $\chi$  und das stark negative  $\Theta$  weisen auf antiferromagnetische Ordnung hin. Um die magnetische Struktur aufzuklären, wurden Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt<sup>[77]</sup>, in der Abbildung 3-11 ist eine Aufnahme bei 4 K dargestellt. Diese LT-Aufnahme zeigt gegenüber der RT-Aufnahme (Anhang B) keine Unterschiede in der Anzahl, der Lage und der Intensität der Reflexe. Die Verfeinerung (durchgeführt mit dem Programm GSAS<sup>[78]</sup>) der LT-Aufnahme konnte ausgehend von den Einkristalldaten in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$  durchgeführt werden, in den Tabellen 3-5, 3-6 und 3-9 sind die kristallographischen Daten angegeben. Diese können die tetragonale Symmetrie von LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> zwar nicht entgültig belegen, widerlegen diese aber auch nicht.



**Abbildung 3-11:** Rietveld-Verfeinerung von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei 4 K. Gemessenes (Punkte, rot) und berechnetes (Linien, grün) Neutronendiffraktogramm, sowie Differenz-Profil (violett) der tetragonalen GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Zelle. Reflexpositionen von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> sind durch schwarze Marker gekennzeichnet. Reflexpositionen von S<sub>8</sub> (orthorhombische Modifikation) *Fddd*<sup>[79]</sup> sind durch rote Marker gekennzeichnet.

**Tabelle 3-5:** Übersicht über die verfeinerten Parameter der tetragonalen Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Summenformel	GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub> (Neutronen) <sup>1</sup>	GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub> (Röntgen, EK) <sup>[24]</sup>
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1m$ (No. 113)	$P\bar{4}2_1m$ (No. 113)
Molmasse (g/mol)	697.84	697.84
Temperatur (K)	4	20
Zellparameter (Å)	$a = 9.9765(1)$ $c = 9.9682(3)$	$a = 9.992(1)$ $c = 9.978(2)$
Volumen (Å <sup>3</sup> ), Z	992.74(3), 4	996.1(2), 4
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	4.670	4.653

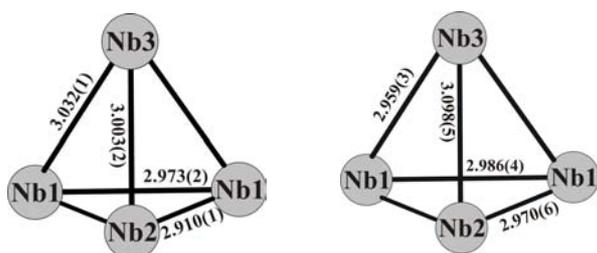
<sup>1</sup> Datenpunkte: 2665; Beobachtete Reflexe: 543; Atom-Parameter: 30; Profil-Parameter: 18; Messbereich:  $0 < d < 10.0$  (Å); Rp: 0.0144; wRp: 0.0130; R<sub>F</sub><sup>2</sup>: 0.0520;  $\chi^2$ : 4.735.

**Tabelle 3-6:** Übersicht über die verfeinerten Ortsparameter von LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

	Wyck.	experimentell (Neutronenbeugung)			experimentell (Einkristalldaten) <sup>[24]</sup>		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ga	2 <i>c</i>	0.7499(6)	0.7501(6)	0.2510(5)	0.75120(4)	0.74880(4)	0.24980(1)
Nb 1	8 <i>f</i>	0.8555(3)	0.8561(4)	0.6467(2)	0.85775(6)	0.85268(6)	0.6457(1)
Nb 2	4 <i>e</i>	0.8625(4)	0.6375(4)	0.8488(6)	0.85508(6)	0.64492(6)	0.8501(1)
Nb 3	4 <i>e</i>	0.6429(3)	0.8571(3)	0.8536(4)	0.64271(7)	0.85729(7)	0.8601(1)
S 1	4 <i>e</i>	0.8825(3)	0.6175(3)	0.6177(6)	0.8856(2)	0.6144(2)	0.6122(2)
S 2	4 <i>e</i>	0.6182(3)	0.8818(3)	0.6170(5)	0.6181(2)	0.8819(2)	0.6217(2)
S 3	8 <i>f</i>	0.8877(11)	0.8832(10)	0.8806(8)	0.8821(2)	0.8846(2)	0.8823(3)
S 4	8 <i>f</i>	0.8861(5)	0.8865(5)	0.3773(3)	0.8839(2)	0.8822(2)	0.3819(3)
S 5	4 <i>e</i>	0.8888(4)	0.6112(4)	0.1219(7)	0.8829(2)	0.6171(2)	0.1137(3)
S 6	4 <i>e</i>	0.6177(4)	0.8832(4)	0.1192(7)	0.6163(2)	0.8837(2)	0.1202(3)

Vergleicht man die Pulververfeinerung der Neutronenbeugungsdaten mit der Einkristallstruktur anhand der Röntgendaten, so fällt als erstes auf, dass das Volumen der Elementarzelle etwas kleiner ist. Das Verhältnis der Gitterparameter  $a = 9.9795 \text{ \AA}$  und  $c = 9.9682 \text{ \AA}$  entspricht fast dem Wert eins ( $c/a = 0.9992$ ), somit ist die tetragonale Metrik der kubischen sehr nahe wie auch die Einkristalldaten ( $c/a = 0.9986$ ) bereits gezeigt haben. Die GaS<sub>4</sub>-Tetraeder und die Nb<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Einheiten sind aber etwas stärker verzerrt, als es die Röntgendaten zeigen. Im Gegensatz zur Einkristallstruktur, die eine Verzerrung der Nb<sub>4</sub>-Cluster zeigt, wie sie bereits von den V<sub>4</sub>-Clustern in GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bekannt ist (eine Streckung des Nb<sub>4</sub>-Clusters entlang der Raumdiagonale), zeigen die Neutronendaten Nb<sub>4</sub>-Cluster, die aufgrund der Verzerrung die Form eines Tetraeders besetzen, dessen Spitze (Nb3-Atom) etwas stärker in Richtung der Nb1-Nb1-Kante verschoben ist (Abbildung 3-12, rechts).

Vergleicht man die Röntgen- und Neutronendaten untereinander, so zeigen die Metallabstände innerhalb der Cluster einen maximalen Unterschied von ca. 0.1 Å.

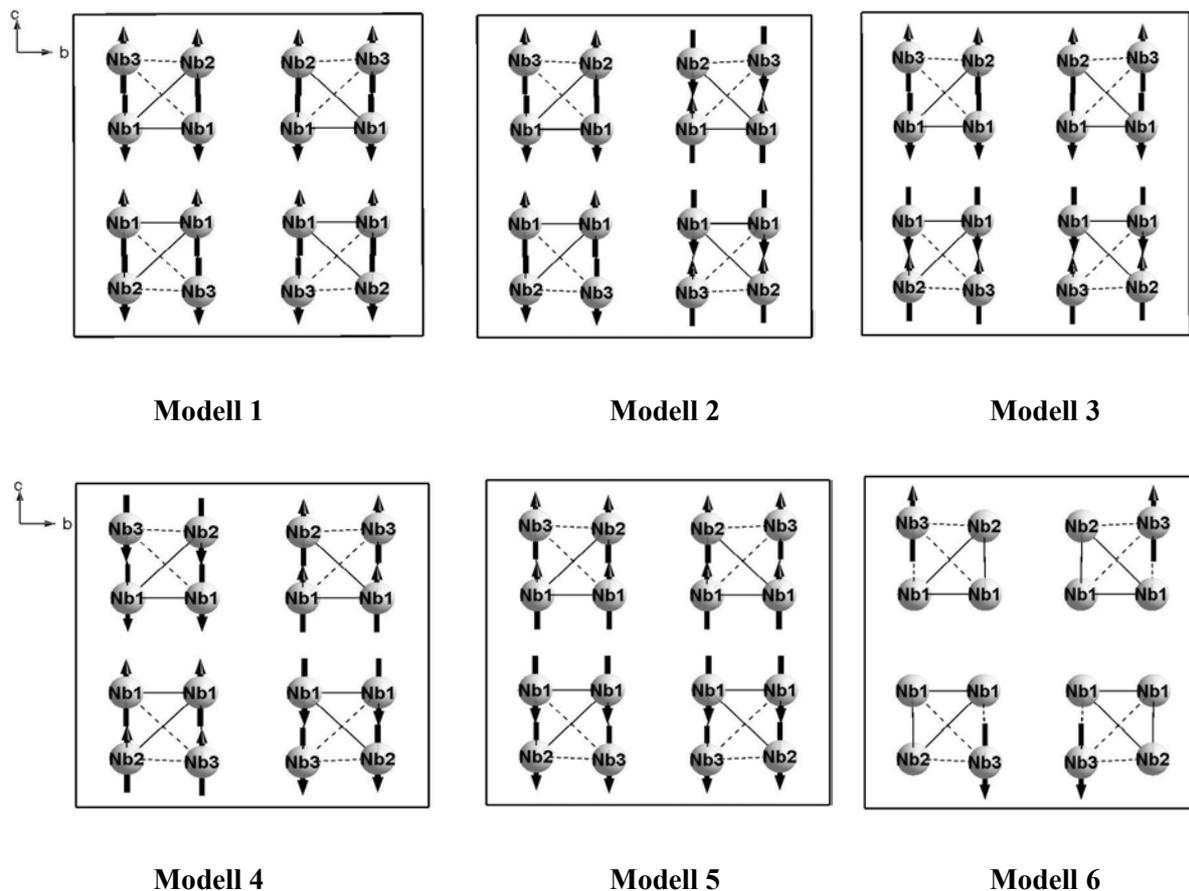


**Abbildung 3-12:** Gegenüberstellung der Atomabstände in den Nb<sub>4</sub>-Cluster aus Röntgeneinkristalldaten (links) und Neutronenpulverdaten (rechts).

Aus den bisher gemessenen Neutronenpulverdiffraktogrammen konnte keine Information über die magnetische Struktur abgeleitet werden, da diese keine magnetischen Reflexe zeigen. Anhand der bisher verfügbaren Messdaten kann die magnetische Struktur nur als Modell ausgehend von der kristallographischen Struktur von LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> hergeleitet werden. Berücksichtigt man den starken Abfall der magnetischen Suszeptibilität bei 31 K und das stark negative Weiss-Theta, so ist von antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Nb<sub>4</sub>-Clustern auszugehen. Die genaue Orientierung der magnetischen Momente in dieser Verbindung wäre dann zu klären.

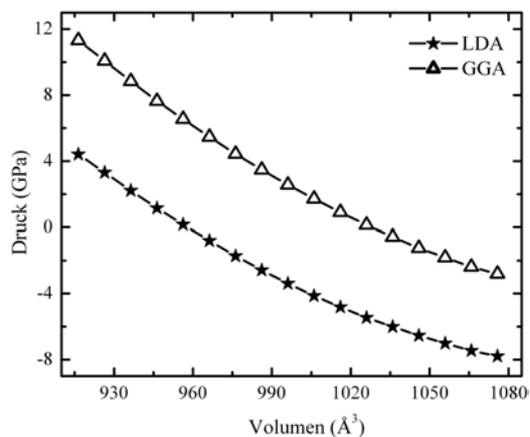
Generell sind zwei unterschiedliche Anordnungen der magnetischen Momente möglich. Zunächst könnten sich die magnetischen Momente innerhalb eines Nb<sub>4</sub>-Clusters antiferromagnetisch orientieren. Dabei können sich Schichten aus Nb-Atomen mit gleicher Spinorientierung in [100], [010] und [001] (Modell 1, Abbildung 3-13) ausbilden. Die magnetischen Momente der Nb-Schichten können sich aber auch entlang der verschiedenen Raumrichtungen abwechseln, z.B. in [001] (Modell 2) oder [010] (Modell 3), einige dieser Möglichkeiten sind in der Abbildung 3-13 dargestellt.

Die zweite Möglichkeit ist eine ferromagnetische Anordnung innerhalb eines Nb<sub>4</sub>-Clusters. Auch hier können Nb<sub>4</sub>-Schichten in [010] (Modell 5, Abbildung 3-13) oder [001] gebildet werden. Die magnetischen Momente der Nb<sub>4</sub>-Cluster können so angeordnet sein, dass sie sich in [100], [010] und [001] aufheben (Modell 4, Abbildung 3-13). Einen Sonderfall stellt das Modell 6 (Abbildung 3-13) dar, da hier wegen den längeren Nb-Nb-Abständen zwischen der Tetraeder-Grundfläche und dem Nb<sub>3</sub>-Atom an der Spitze die gesamte magnetische Spindichte am Nb<sub>3</sub>-Atom lokalisiert werden könnte. Dieses Modell wurde anhand der Elektronenverteilung im V<sub>4</sub>-Cluster der trigonalen Struktur von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub><sup>[80]</sup> entwickelt. Das V<sub>1</sub>-Atom an der Spitze des V<sub>4</sub>-Tetraeders ist etwas von der Basisfläche entfernt, der V<sub>4</sub>-Cluster ist somit wie der Nb<sub>4</sub>-Cluster gestreckt. Beinahe die gesamte Elektronendichte ist am V<sub>1</sub>-Atom des Clusters lokalisiert.



**Abbildung 3-13:** Ausgewählte Modelle der magnetischen Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Zu den gezeigten Modellen (Abbildung 3-13) wurden DFT-Berechnungen durchgeführt, um diese untereinander und mit den experimentellen Daten (Magnetismus und Leitfähigkeit) zu vergleichen. Dazu wurde zuerst die tetragonale Struktur ohne Berücksichtigung der magnetischen Struktur mit der LDA- und der GGA-Methode optimiert. Hier wurde folgende Verfahrensweise gewählt: Das Volumen der Elementarzelle wurde von -8 % bis +8 % variiert, wodurch man 17 verschiedene Volumina erhielt, zu denen die entsprechenden Drücke berechnet wurden. Die Volumen-Druck-Kurve wurde mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Gleichung 2.37) angepasst, um das Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa zu ermitteln (Abbildung 3-14). Durch Rechnungen mit dem optimierten Volumen  $V_0$  wurde schließlich das Verhältnis der tetragonalen Gitterparameter sowie die Ortsparameter ermittelt. Die Gitterparameter, sowie Ortsparameter und Atomabstände der optimierten Struktur sind in den Tabellen 3-7 bis 3-9 zusammengefasst. Die optimierten Daten stimmen gut mit den Einkristall- und Neutronendaten überein.



**Abbildung 3-14:** Volumen-Optimierung der tetragonalen Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

**Tabelle 3-7:** Experimentelle und berechnete Strukturparameter von LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

	experimentell (EK) <sup>[24]</sup>	LDA	GGA
Volumen (Å <sup>3</sup> )	996.1(3)	956.99	1028.64
<i>a</i> (Å)	9.992(1)	9.8551	10.0904
<i>c</i> (Å)	9.978(2)	9.8534	10.1030

**Tabelle 3-8:** Ortsparameter der optimierten Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei tiefen Temperaturen.

Wyck.		LDA			GGA		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ga	2 <i>c</i>	0.75012	0.74988	0.25105	0.75143	0.74857	0.25188
Nb 1	8 <i>f</i>	0.8546	0.85446	0.64297	0.85531	0.84979	0.64285
Nb 2	4 <i>e</i>	0.85748	0.64252	0.85455	0.85704	0.64296	0.84924
Nb 3	4 <i>e</i>	0.64275	0.85725	0.85458	0.64202	0.85798	0.85716
S 1	4 <i>e</i>	0.88546	0.61454	0.61502	0.88646	0.61354	0.61366
S 2	4 <i>e</i>	0.61471	0.88529	0.61506	0.61815	0.88185	0.62109
S 3	8 <i>f</i>	0.88304	0.88286	0.88377	0.87902	0.88050	0.88081
S 4	8 <i>f</i>	0.88392	0.88377	0.38272	0.88549	0.88299	0.38309
S 5	4 <i>e</i>	0.88278	0.61722	0.11608	0.88278	0.61722	0.11316
S 6	4 <i>e</i>	0.61745	0.88255	0.11609	0.61748	0.88252	0.11840

**Tabelle 3-9:** Experimentelle und berechnete Atomabstände in GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Atom 1	Atom 2	experimentell (EK) <sup>[24]</sup>	experimentell (N)	LDA	GGA
Ga	2x S4	2.296(2)	2.299(7)	2.2722	2.3295
	1x S6	2.303(2)	2.287(8)	2.2777	2.3393
	1x S5	2.304(2)	2.345(8)	2.2775	2.3403
Nb1	1x S3	2.394(3)	2.369(8)	2.4054	2.4357
	1x S1	2.420(2)	2.414(4)	2.3998	2.4224
	1x S2	2.424(2)	2.403(4)	2.3996	2.4348
	1x S4	2.632(2)	2.602(6)	2.5967	2.6632
	1x S4	2.657(2)	2.603(6)	2.6066	2.6780
	1x S4	2.662(3)	2.720(3)	2.6068	2.6985
	1x Nb2	2.910(1)	2.970(6)	2.9139	2.9268
	1x Nb1	2.973(2)	2.986(4)	2.9509	2.9502
	1x Nb3	3.032(1)	2.959(3)	2.9512	3.0540
	1x Nb1	4.093(2)	4.070(4)	4.0547	4.2089
	2x Nb1	4.103(1)	4.196(7)	4.0198	4.1460
	Nb2	1x S1	2.412(2)	2.321(8)	2.3922
2x S3		2.431(2)	2.485(12)	2.3993	2.4282
2x S6		2.643(2)	2.565(6)	2.5901	2.6607
1x S5		2.660(3)	2.748(9)	2.6009	2.6916
2x Nb1		2.910(1)	2.970(6)	2.9139	2.9268
1x Nb3		3.003(2)	3.098(5)	2.9928	3.0694
2x Nb3		4.077(2)	4.078(6)	4.0147	4.1312
1x Nb2		4.096(2)	3.881(6)	3.9726	4.0800
Nb3	1x S2	2.404(2)	2.405(6)	2.3923	2.4092
	2x S3	2.418(2)	2.471(10)	2.3988	2.4140
	2x S5	2.622(2)	2.568(5)	2.5905	2.6449
	1x S6	2.621(3)	2.671(8)	2.6007	2.6624
	1x Nb2	3.003(2)	2.959(3)	2.9928	3.0694
	2x Nb1	3.032(1)	3.098(5)	2.9513	3.0540
	1x Nb3	4.034(2)	4.036(3)	3.9791	4.0533
	2x Nb2	4.077(2)	4.078(6)	4.0147	4.1312

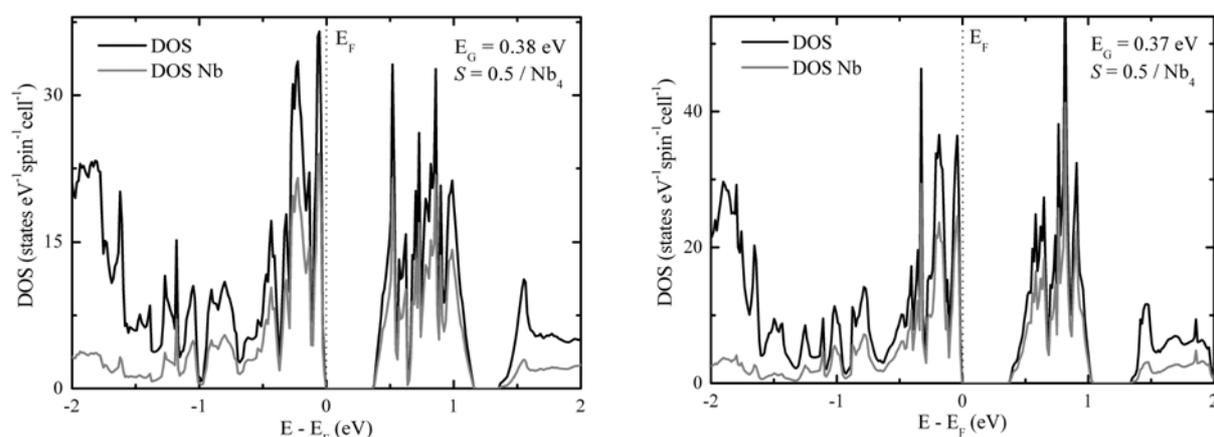
N = Neutronenbeugungsdaten

EK = Einkristallstrukturdaten (Röntgen)

Durch Anwenden der DFT+*U*-Methode auf die in Abbildung 3-13 vorgestellten Modelle ( $2 \text{ eV} < U < 6 \text{ eV}$ ) wurde ein Modell gesucht, dass eine Bandlücke erzeugt. Zunächst wurden hier die Energien der betrachteten Modelle verglichen (Tabelle 3-10), dabei erwies sich das Modell 4 als energetisch günstigstes. Das Modell 4 kann auch als einziges die halbleitenden Eigenschaften der Verbindung beschreiben, denn nur bei dieser Spinstruktur tritt an der Fermi-Kante eine Bandlücke auf (Abbildung 3-15). Die berechneten Bandlücken von 0.38 eV (LDA+*U* = 3 eV) und 0.37 eV (GGA+*U* = 2 eV) stimmen sehr gut mit der gemessenen Bandlücke von 0.28 eV überein.

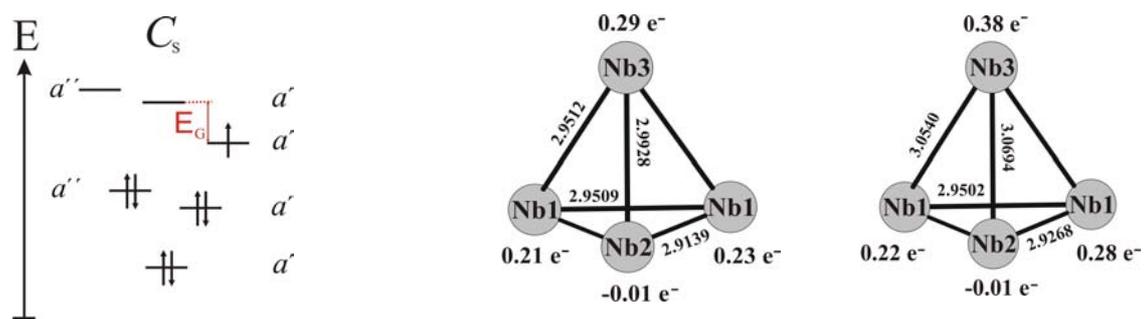
**Tabelle 3-10:** Übersicht über die berechneten Energien von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (die niedrigsten und die höchsten Energiebeiträge sind gekennzeichnet).

	LDA	GGA	LDA+ <i>U</i>	GGA+ <i>U</i>
Modell 1 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	<b>-9603.8370</b>	-8591.8588	<b>-8409.0639</b>	-7836.9691
Modell 2 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-9603.8319	<b>-8589.5670</b>	-8409.0646	-7838.7711
Modell 3 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-9603.8315	-8591.8609	-8409.0879	<b>-7833.3149</b>
<b>Modell 4 (kJ·mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>-9603.8314</b>	<b>-8593.5552</b>	<b>-8417.8867</b>	<b>-7838.7736</b>
Modell 5 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-9603.8342	-8591.8614	-8412.9379	-7836.9688
Modell 6 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-9603.8340	-8591.8604	-8409.0652	-7836.9688
$\Delta E_{\text{MAX/MIN}}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0.006	4.0	8.8	5.5



**Abbildung 3-15:** Elektronische Zustandsdichten von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. LDA+*U*-Methode mit  $U = 2 \text{ eV}$  (links) und GGA+*U*-Methode mit  $U = 1 \text{ eV}$  (rechts).

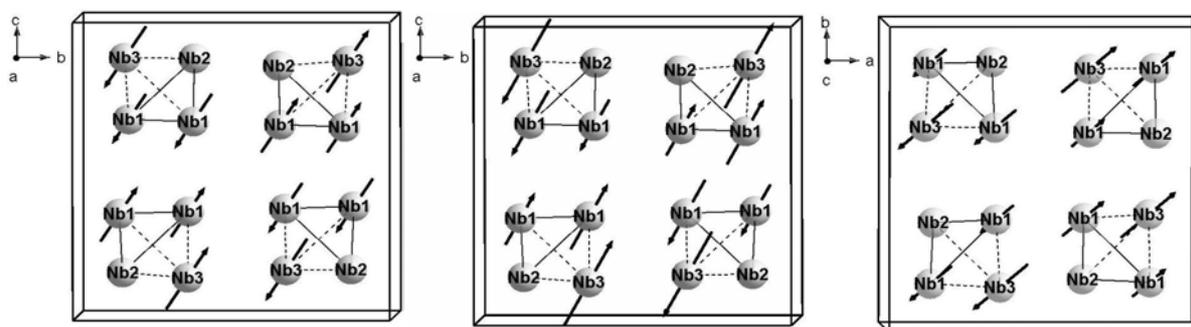
Betrachtet man das MO-Schema des Nb<sub>4</sub>-Clusters, so befindet sich die Bandlücke zwischen den *a'*-Orbitalen des Nb<sub>4</sub>-Clusters (Abbildung 3-16).



**Abbildung 3-16:** MO-Schema der Nb<sub>4</sub>-Cluster (links). Die Verteilung der Spindichte laut LDA+*U*- (mitte) und GGA+*U*-Näherung (rechts) und die optimierten Nb-Abstände in den Nb<sub>4</sub>-Clustern.

Jedes Nb<sub>4</sub>-Cluster besitzt etwa ein ungepaartes Elektron, die magnetischen Momente innerhalb des Clusters sind ferromagnetisch angeordnet, wobei sie sich entlang [100], [010] und [001] aufheben (Abbildung 3-17). Die Verteilung der berechneten magnetischen Momente innerhalb der Nb<sub>4</sub>-Cluster ist mit der Verteilung derselbigen innerhalb der bereits bekannten V<sub>4</sub>-Cluster in der tetragonalen GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur (Abbildung 3-10) vergleichbar. Die Nb<sub>4</sub>-Cluster weisen eine ähnliche Verzerrung wie die V<sub>4</sub>-Cluster auf. Wie auch in V<sub>4</sub>-Cluster liegt der größere Teil der Spindichte auf den Atomen an der Spitze des Clusters, die Nb1-Atome an der Tetraeder-Basis besitzen etwa gleichgroße Spindichteanteile und das Nb2-Atom hat keine signifikante Spindichte (Abbildung 3-16). Diese Anordnung der Nb<sub>4</sub>-Cluster ist mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen hergeleitet worden, denn der halbleitende Charakter der Verbindung ist erst dann rechnerisch reproduzierbar, wenn innerhalb der Elementarzelle nur gleiche Cluster vorliegen<sup>[81]</sup>.

Ausgehend von diesem Modell lässt sich die dreidimensionale magnetische Anordnung der magnetischen Momente berechnen, diese sind maßstabsgerecht in der Abbildung 3-17 und der Tabelle 3-11 zusammengefasst. Alle magnetischen Momente innerhalb eines Nb<sub>4</sub>-Clusters sind entweder in  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  oder in  $[111]$  orientiert, somit heben sie sich in [100], [010] und [001] auf, was den starken Abfall in der magnetischen Suszeptibilität erklären würde.



**Abbildung 3-17:** Räumliche Spinanordnung der Nb-Atome in der tetragonalen GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur, LDA- (links) und GGA-Näherung mit Blick entlang [100] (mitte) und [001] (rechts).

Die Spindichtebeiträge der Nb1-Atome sind in allen Raumrichtungen gleichgroß, beim Nb3-Atom ist der Spindichtebeitrag in z-Richtung etwas größer als in der x- und y-Richtung.

**Tabelle 3-11:** Orientierung der Spinnomente der Nb<sub>4</sub>-Cluster in der tetragonalen Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (angegeben sind nur zwei Nb<sub>4</sub>-Cluster, da gilt: Cluster1 = Cluster3 und Cluster2 = Cluster4).

	LDA				GGA			
	x	y	z	Summe	x	y	z	Summe
Cluster 1	0.38	0.37	0.57	<b>0.78</b>	0.39	0.37	0.68	<b>0.87</b>
Nb1	0.12	0.11	0.17	0.23	0.13	0.12	0.22	0.28
Nb1	0.13	0.12	0.19	0.26	0.10	0.10	0.18	0.22
Nb2	-0.00	-0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
Nb3	0.14	0.14	0.21	0.29	0.17	0.16	0.29	0.38
Cluster 2	-0.38	-0.37	-0.44	<b>-0.69</b>	-0.39	-0.37	-0.69	<b>-0.87</b>
Nb1	-0.12	-0.11	-0.11	-0.23	-0.13	-0.12	-0.23	-0.28
Nb1	-0.13	-0.12	-0.12	-0.26	-0.10	-0.10	-0.18	-0.22
Nb2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Nb3	-0.14	-0.14	-0.21	-0.29	-0.17	-0.16	-0.29	-0.38

### 3.5. Diskussion

Vergleicht man die Verbindungen GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> miteinander, so ist festzustellen, dass der elektronische Einfluss für die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Substanz sicher maßgebend ist. Obwohl diese beide Verbindungen zu den Mott-Isolatoren

gehören und bei Raumtemperatur isotyp sind (Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ), unterscheiden sie sich im magnetischen Verhalten sehr stark. GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> mit elf Elektronen in den Metallclustern ist ferrromagnetisch ( $T_C = 13$  K) und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> mit sieben Elektronen zeigt starke antiferromagnetische Korrelationen auf ( $T_N = 31$  K). Beide Verbindungen weisen eine strukturelle Phasenumwandlung auf. GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> zeigt bei tiefen Temperaturen rhomboedrische Symmetrie (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ). Interessant ist dabei die Geometrie der Mo<sub>4</sub>-Cluster, die auf der dreizähligen Drehachse liegen und entlang dieser leicht gestaucht werden. Hier findet eine Peierls-Verzerrung statt, in Folge derer wird die Entartung der  $t_2$ -Orbitale aufgehoben, so dass zwischen den  $e$ - und  $a_1$ -Orbitalen im Falle der GGA-Näherung eine Bandlücke von 0.15 eV auftritt. Bei der LDA-Näherung ist die Energie  $U$  von 2 eV erforderlich, um eine Bandlücke von 0.27 eV zu erzeugen. Die genaue Analyse der berechneten Zustandsdichte zeigt, dass die Bandlücke zwischen den  $a_1$ -Orbitalen der spin-up- und der spin-down-Richtungen liegt. Die Spindichte von einem ungepaarten Elektron verteilt sich gleichmäßig auf alle Atome des Clusters, somit besitzt jedes Atom etwa  $\frac{1}{4}$  Elektron.

Betrachtet man jedoch die Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei tiefen Temperaturen, so hat diese tetragonale Symmetrie (Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$ ) und die Nb<sub>4</sub>-Cluster nur noch eine Spiegelebene. Die Verzerrung der Nb<sub>4</sub>-Cluster ist ähnlich der bereits bekannten Verzerrung der V<sub>4</sub>-Cluster in GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> mit  $C_{3v}$  Symmetrie in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}m$ . In GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> werden die V<sub>4</sub>-Cluster im Gegensatz zu Mo<sub>4</sub>-Clustern in GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> entlang der dreizähligen Achse gestreckt. Die Nb<sub>4</sub>-Cluster in GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> werden ebenfalls entlang einer pseudo-dreizähligen Drehachse gestreckt, da die Abstände zwischen dem Nb-Atom an der Spitze und der Basisfläche des Tetraeders länger sind als die etwa gleichlangen Abstände zwischen den Nb-Atomen der Basisfläche.

Die Spindichte entsprechend einem ungepaarten Elektron ist innerhalb des Nb<sub>4</sub>-Clusters so aufgeteilt, dass möglichst hohe Spindichte an den am weitesten von einander entfernten Atomen ist, damit liegt hier ebenfalls eine Analogie zu den V<sub>4</sub>-Clustern vor. Die berechneten magnetischen Momente sind jedoch nur als Tendenz aufzufassen, denn die Unterschiede der einzelnen Werte sind relativ gering und liegen im Bereich der Rechengenauigkeit. Die magnetischen Momente sind innerhalb eines Cluster entweder in  $[111]$  oder in  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  orientiert, damit liegen insgesamt nur zwei Cluster-Sorten vor. Diese ordnen sich abwechselnd in  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$  Richtung an, wodurch sich die Spindichte entlang der erwähnten Richtungen zu Null addiert. Diese räumliche Anordnung der magnetischen Vektoren ist nur eine Modellvorstellung, dennoch ist sie in der Lage den starken Abfall der

magnetischen Suszeptibilität zu erklären. Zusätzlich zeigt dieses Modell eine deutliche energetische Stabilität gegenüber anderen Modellen. Die Zustandsdichte von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> weist eine Bandlücke von 0.37 eV zwischen den *a'*-Orbitalen auf, was ebenfalls gut mit der gemessenen Bandlücke von 0.28 eV übereinstimmt.

## 4. GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

Durch die Substitution von Schwefel mit Selen erreicht man in den klassischen Mott-Isolatoren wie NiS und NiSe den Übergang vom halbleitenden in den metallischen Zustand<sup>[82]</sup>. Analog dazu kann in den vorher betrachteten Verbindungen GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> Schwefel durch Selen ausgetauscht werden. Man erhält isotype und isoelektronische Verbindungen, die ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen. Interessant sind jedoch die Unterschiede, die sich aufgrund des Seleneinbaus ergeben.

### 4.1. Elektronische Struktur von GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

Durch den Seleneinbau werden die Volumina der kubischen und der rhomboedrischen Struktur (bei tiefen Temperaturen) erwartungsgemäß größer. Der rhomboedrische Winkel  $\alpha$  ist stärker verzerrt, was zu einer größeren Stauchung des Mo<sub>4</sub>-Clusters führt. Die magnetischen Messungen ergeben ein  $\mu_{\text{eff}}$  von 1.91  $\mu_{\text{B}}$  ( $S = 1/2$ ) und die Ordnungstemperatur  $T_{\text{C}}$  steigt auf 26 K<sup>[83]</sup> (Tabelle 4-1).

**Tabelle 4-1:** Experimentelle Daten<sup>[19,22,23,24,83]</sup> ausgewählter Mott-Isolatoren mit GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur.

Summenformel	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\Theta$ (K)	$T_{\text{C}}, T_{\text{N}}$ (K)	Mag. Ordnung	Bandlücke (eV)
GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	1.84		16	FM	0.26
GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	1.67	-298	31	AFM	0.28
GaV <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	1.7	3.7(1)	10	FM	0.2
GeV <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	2.8	-40(2)	13	AFM	0.3
GaMo <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	1.91(1)	15(1)	26	FM	0.26(5)
GaNb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	1.76(3)	-287(9)	33	AFM	0.22(5)
GaTa <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	1.60	-482(51)	53	AFM	0.15

Die rhomboedrische Struktur wurde zunächst optimiert (Tabelle 4-2 bis 4-4), anschließend wurden die Verteilung der Spindichte und die Zustandsdichte von GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> berechnet.

**Tabelle 4-2:** Experimentelle und berechnete Strukturparameter von GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[83]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	262.21(96)	252.13	271.36
<i>a</i> (Å)	7.1537(3)	7.0489	7.2237
$\alpha$ (°)	60.572(5)	60.800	60.801

**Tabelle 4-3:** Experimentelle und berechnete Ortsparameter von GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

	Wyck.	experimentell <sup>[83]</sup>		LDA		GGA	
		<i>x, y</i>	<i>z</i>	<i>x, y</i>	<i>z</i>	<i>x, y</i>	<i>z</i>
Ga	1 <i>a</i>	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mo 1	1 <i>a</i>	0.4016(11)	0.4016(11)	0.4049	0.4049	0.4059	0.4059
Mo 2	3 <i>b</i>	0.399(1)	0.804(1)	0.3989	0.8061	0.3992	0.8042
Se 1	1 <i>a</i>	0.640(1)	0.640(1)	0.6374	0.6374	0.6353	0.6353
Se 2	3 <i>b</i>	0.640(1)	0.090(2)	0.6418	0.0883	0.6402	0.0937
Se 3	1 <i>a</i>	0.138(1)	0.138(1)	0.1395	0.1395	0.1396	0.1396
Se 4	3 <i>b</i>	0.142(1)	0.593(2)	0.1406	0.5894	0.1405	0.5895

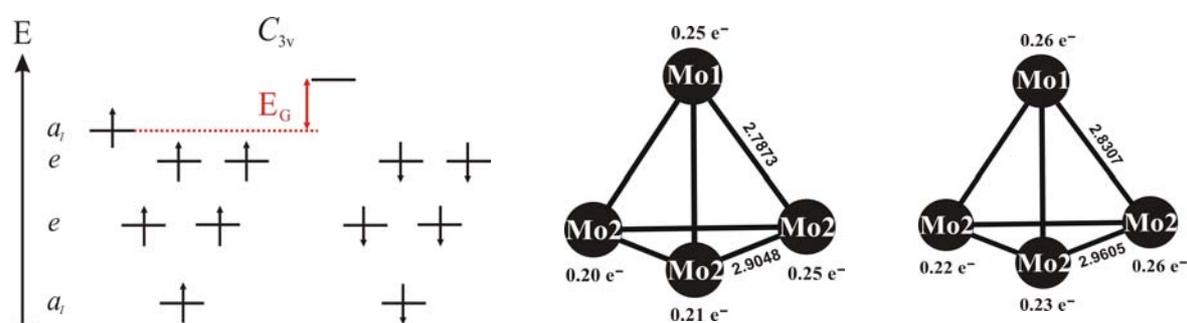
**Tabelle 4-4:** Experimentelle und berechnete Atomabstände in GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

			experimentell	LDA	GGA
Ga1	3x	Se4	2.396(6)	2.3899	2.4488
	1x	Se3	2.408(10)	2.3880	2.4469
Mo1	3x	Se2	2.485(9)	2.4510	2.4821
	3x	Se4	2.677(15)	2.6995	2.7808
	3x	Mo2	2.861(13)	2.7873	2.8307
	3x	Mo2	4.293(13)	4.2626	4.3944
Mo2	2x	Se2	2.460(12)	2.4386	2.4691
	1x	Se1	2.503(12)	2.4346	2.4654
	1x	Se3	2.709(9)	2.6617	2.7333
	2x	Se4	2.752(14)	2.6824	2.7583
	1x	Mo1	2.861(13)	2.7873	2.8307
	2x	Mo2	2.922(7)	2.9048	2.9605
	2x	Mo2	4.293(7)	4.2291	4.3505
	1x	Mo1	4.293(13)	4.2626	4.3944

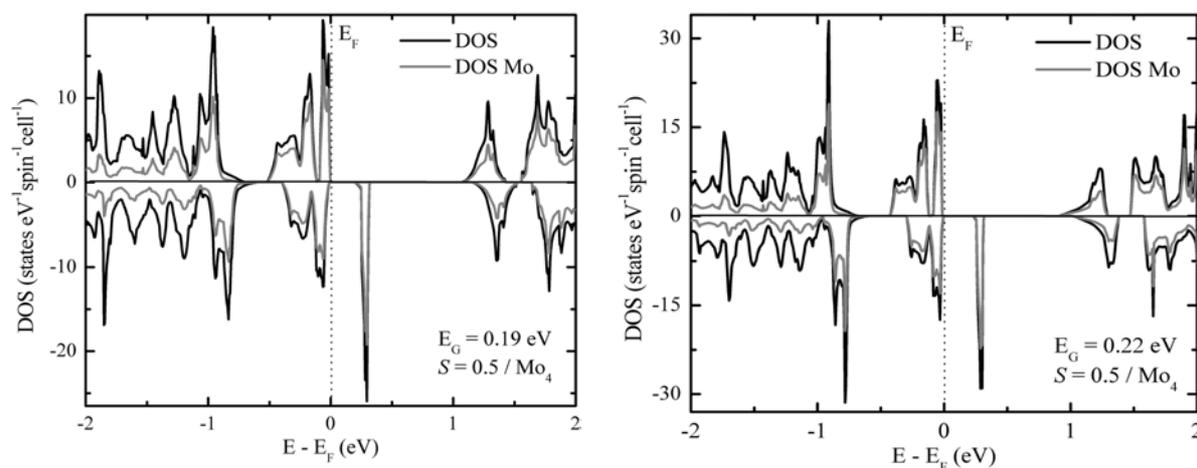
Die mit der LDA-Methode optimierten Strukturparameter unterschätzen die experimentellen

Strukturparameter geringfügig, während die mit der GGA-Methode optimierten Parameter diese etwas überschätzen.

Wie in der Abbildung 4-1 gezeigt ist, verteilt sich die Spindichte von einem ungepaarten Elektron etwa gleichmäßig auf alle Atome innerhalb des Mo<sub>4</sub>-Clusters. Die berechnete Zustandsdichte (GGA-Näherung) weist durch die starke Aufspaltung der  $a_1$ - und  $e$ -Orbitale eine Bandlücke von 0.22 eV auf (Abbildung 4-2, rechts). Bei der LDA-Näherung ist ein  $U$  von 1 eV nötig, um eine Bandlücke von 0.19 eV zu erzeugen (Abbildung 4-2, links). Die Bandlücke befindet sich zwischen den  $a_1$ -Orbitalen in spin-up- und spin-down-Richtung (Abbildung 4-1, links).



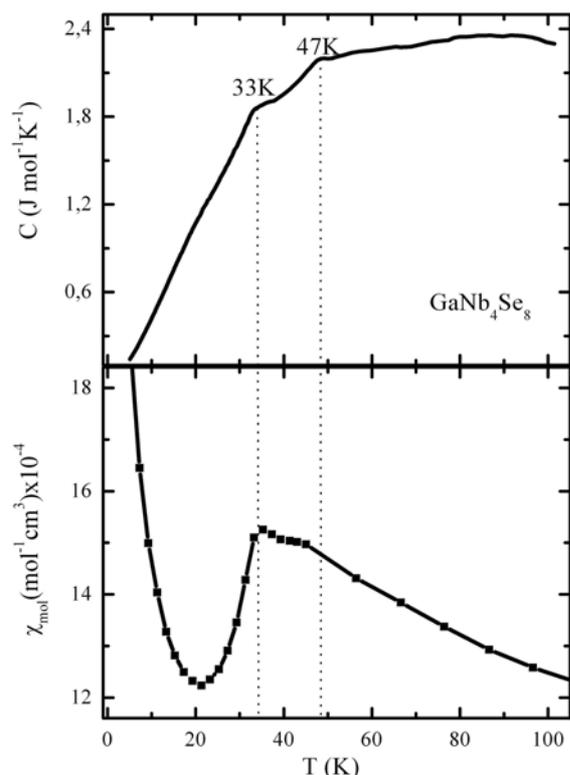
**Abbildung 4-1:** Spinaufgelöstes MO-Schema der Mo<sub>4</sub>-Cluster (links). Die Verteilung der Spindichte laut LDA+ $U$ - (mitte) und GGA-Näherung (rechts) und die optimierten Mo-Abstände in den Mo<sub>4</sub>-Clustern.



**Abbildung 4-2:** Elektronische Zustandsdichten von GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. LDA+ $U$ -Methode mit  $U = 1$  eV (links) und GGA-Methode (rechts). Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

## 4.2. Elektronische Struktur von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> ist isotyp und isoelektronisch zu GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, jedoch unterscheiden sich die beiden Verbindungen in ihrem physikalischen Verhalten. Die in der Abbildung 4-3 gezeigten Messungen der spezifischen Wärme weisen zwei Anomalien auf, einen bei 47 K und einen bei 33 K<sup>[24]</sup>, was eine strukturelle und eine magnetische Phasenumwandlung vermuten lässt.



**Abbildung 4-3:** Aufnahmen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Betrachtet man die magnetische Suszeptibilität, so erfolgt ab 33 K ein starker Abfall, wodurch sich bei dieser Temperatur eine magnetische Phasenumwandlung andeutet. Folglich wird vermutlich bei 47 K eine kristallographische Phasenumwandlung stattfinden<sup>[24]</sup>. Die magnetische Messung liefert ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.76 \mu_{\text{B}}$  ( $S = 1/2$ ) und ein hohes negatives Weiss-Theta von -287 K.

Mit der Annahme, dass hier die gleiche strukturelle Phasenumwandlung wie in GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> vorliegt, konnten die tetragonalen Gitterparameter in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$  optimiert werden.

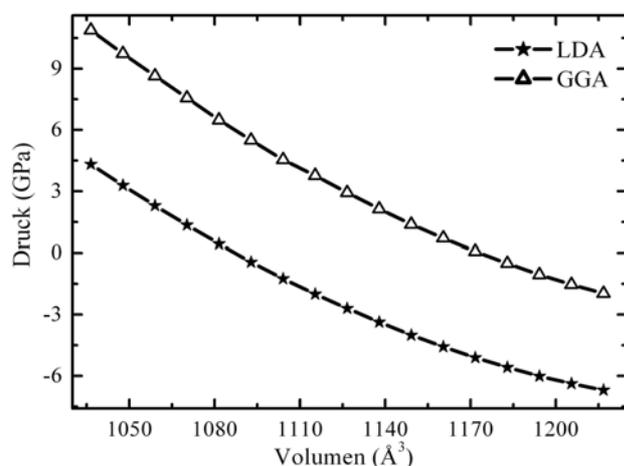
Die beim Übergang von der kubischen zur tetragonalen Symmetrie frei werdende Umwandlungsenergie  $\Delta E_{t1}$  bei 33 K beträgt  $9.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die Umwandlungsenergie  $\Delta E_{t2}$  bei 47 K liegt bei  $5.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[24]</sup>. Somit sind die beiden Energien sehr gering und liegen deutlich

unter den berechneten Umwandlungsenergien (Tabelle 4-5).

**Tabelle 4-5:** Übersicht über die gemessenen<sup>[24]</sup> und die berechneten Umwandlungsenergien von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

	experimentell	LDA	GGA
$P\bar{4}2_1m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-	-8900.493525	-7859.231337
$F\bar{4}3m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-	-8900.125820	-7856.458020
$\Delta E_{t1}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	9.2	367.705	2773.317
$\Delta E_{t2}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	5.5		

Da außer den Gitterparametern keine weiteren Parameter bekannt waren, wurden für die Berechnung der elektronischen Struktur von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> die Ortsparameter von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> verwendet. Dazu wurde zuerst die tetragonale Struktur ohne Berücksichtigung der magnetischen Struktur mit der LDA- und der GGA-Methode optimiert. Im ersten Schritt wurde das Volumen der Elementarzelle optimiert, zu den 17 verschiedenen Volumina zwischen  $-8\% < V_{\text{exp.}} < +8\%$  wurden die jeweiligen Drücke berechnet. Die Volumen-Druck-Kurve wurde mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Gleichung 2.37) angepasst und daraus das Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa ermittelt (Abbildung 4-4). Anhand dieses Volumens  $V_0$  wurden die tetragonalen Gitterparameter und die Ortsparameter optimiert. Die Gitterparameter, Ortsparameter und Atomabstände der optimierten Struktur sind in den Tabellen 4-6 bis 4-8 zusammengefasst.



**Abbildung 4-4:** Volumen-Optimierung der tetragonalen Struktur von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

**Tabelle 4-6:** Experimentelle und berechnete Strukturparameter von LT-GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	1126.69(1)	1086.43	1174.05
<i>a</i> (Å)	10.4070(1)	10.2733	10.5488
<i>c</i> (Å)	10.4021(2)	10.2939	10.5506

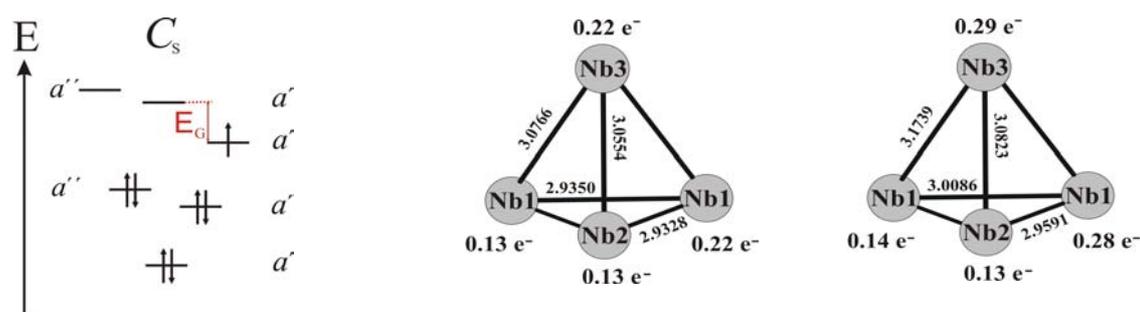
**Tabelle 4-7:** Ortsparameter der optimierten Struktur von LT-GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Wyck.		LDA			GGA		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ga	2 <i>c</i>	0.7516	0.7484	0.2511	0.7514	0.7486	0.2508
Nb 1	8 <i>f</i>	0.8546	0.8475	0.6450	0.8546	0.8471	0.6461
Nb 2	4 <i>e</i>	0.8543	0.6457	0.8466	0.8509	0.6491	0.8447
Nb 3	4 <i>e</i>	0.6441	0.8559	0.8575	0.6446	0.8554	0.8614
Se 1	4 <i>e</i>	0.8914	0.6086	0.6083	0.8882	0.6118	0.6078
Se 2	4 <i>e</i>	0.6138	0.8863	0.6184	0.6160	0.8840	0.6236
Se 3	8 <i>f</i>	0.8843	0.8866	0.8859	0.8821	0.8862	0.8837
Se 4	8 <i>f</i>	0.8872	0.8839	0.3846	0.8867	0.8845	0.3853
Se 5	4 <i>e</i>	0.8839	0.6161	0.1104	0.8838	0.6162	0.1097
Se 6	4 <i>e</i>	0.6156	0.8844	0.1176	0.6137	0.8863	0.1202

**Tabelle 4-8:** Experimentelle und berechnete Atomabstände in GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. Hier sind die experimentellen Atomabstände durch Übernahme der Ortsparameter der tetragonalen Elementarzelle von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und der experimentell ermittelten Gitterparameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> angegeben.

Atom 1	Atom 2	experimentell	LDA	GGA
Ga	2x Se4	2.392(3)	2.4014	2.4707
	1x Se6	2.400(3)	2.4063	2.4735
	1x Se5	2.400(3)	2.4067	2.4740
Nb1	1x Se3	2.496(3)	2.5115	2.5396
	1x Se1	2.521(2)	2.5207	2.5574
	1x Se2	2.525(2)	2.5306	2.5581
	1x Se4	2.741(2)	2.7277	2.8008
	1x Se4	2.768(2)	2.7345	2.8038
	1x Se4	2.775(3)	2.7595	2.8451
	1x Nb2	3.033(1)	2.9328	2.9591
	1x Nb1	3.097(9)	2.9350	3.0086
	1x Nb3	3.160(1)	3.0766	3.1739

Atom 1	Atom 2	experimentell	LDA	GGA
Nb2	1x Nb1	4.263(9)	4.2767	4.4061
	2x Nb1	4.275(1)	4.3306	4.4519
	1x Se1	2.515(2)	2.5116	2.5559
	2x Se3	2.532(2)	2.5261	2.5615
	2x Se6	2.752(2)	2.7278	2.8215
	1x Se5	2.772(3)	2.7499	2.8382
Nb3	2x Nb1	3.033(1)	2.9328	2.9591
	1x Nb3	3.127(1)	3.0554	3.0823
	2x Nb3	4.248(1)	4.2344	4.3834
	1x Nb2	4.266(9)	4.2597	4.4484
	1x Se2	2.506(2)	2.5009	2.5367
	2x Se3	2.518(2)	2.5046	2.5449
	2x Se5	2.731(2)	2.7090	2.7688
	1x Se6	2.733(3)	2.7091	2.7841
	1x Nb2	3.127(1)	3.0554	3.0823
	2x Nb1	3.160(1)	3.0766	3.1739
	1x Nb3	4.201(1)	4.1877	4.3153
	2x Nb2	4.248(1)	4.2597	4.3834



**Abbildung 4-5:** MO-Schema der Nb<sub>4</sub>-Cluster (links). Die Verteilung der Spindichte laut LDA+U- (mitte) und GGA+U-Näherung (rechts) und die optimierten Nb-Abstände in den Nb<sub>4</sub>-Clustern.

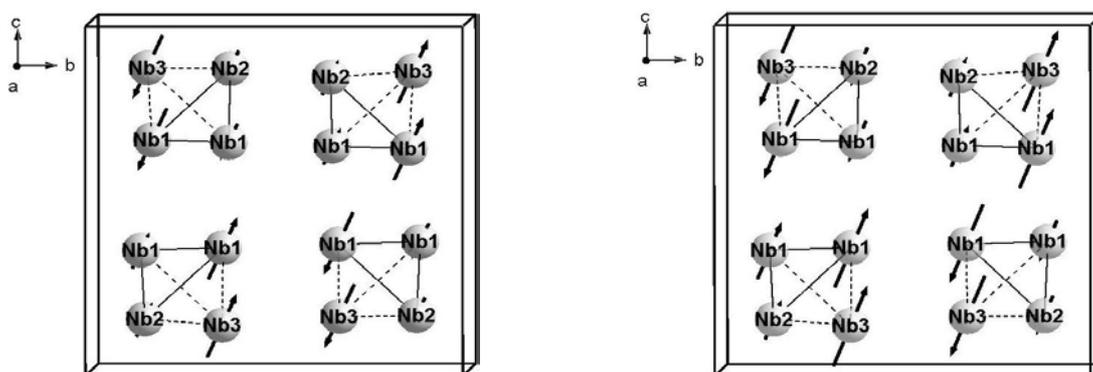
Bemerkenswert sind die mit der LDA-Methode optimierten Nb-Abstände innerhalb der Metall-Cluster: Die drei Nb-Atome (Nb1, Nb1, Nb2) haben drei fast gleiche Abstände und bilden damit die Basis (Abbildung 4-5). Das Nb3-Atom an der Spitze des Clusters ist etwas weiter von der Basisfläche entfernt, damit ist der Nb<sub>4</sub>-Cluster gestreckt und analog zu den bereits beschriebenen Nb<sub>4</sub>-Clustern in GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und den V<sub>4</sub>-Clustern in GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (Abbildung 3-10, mitte).

Die GGA-Methode liefert einen Cluster mit zwei kurzen Nb1-Nb2, zwei mittleren (Nb1-Nb1, Nb2-Nb3) und zwei langen Nb1-Nb3 Abständen, somit ist der Nb<sub>4</sub>-Cluster entlang der Raumdiagonale stärker gestreckt ( $\Delta$  Nb1-Nb3/Nb1-Nb2  $\approx$  0.21 Å).

Aufgrund des gleichen magnetischen Verhaltens von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> kann von der gleichen magnetischen Struktur der beiden Verbindungen ausgegangen werden. Deshalb wurde bei der Beschreibung der magnetischen Struktur von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> das in Kapitel 3 erarbeitete Modell 4 der magnetischen Struktur von GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> verwendet.

Die berechnete Spindichte von einem ungepaarten Elektron verteilt sich innerhalb des Nb<sub>4</sub>-Clusters so, dass Nb3- und einer der Nb1-Atome gleichgroße Anteile an der Spindichte besitzen. Das zweite Nb1- und das Nb2-Atom besitzen auch gleichgroße Anteile an der Spindichte, diese ist jedoch fast um die Hälfte geringer als die des Nb3- und des ersten Nb1-Atoms (Abbildung 4-5). Die kristallographische und die magnetische Strukturen sind nicht an einander gekoppelt, deswegen besitzen die Nb<sub>4</sub>-Cluster der magnetischen Struktur keine Symmetrie mehr.

Die räumliche Anordnung der magnetischen Momente für GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> lässt sich anhand des vorgestellten Modells berechnen, die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-6 und der Tabelle 4-9 zusammengefasst.

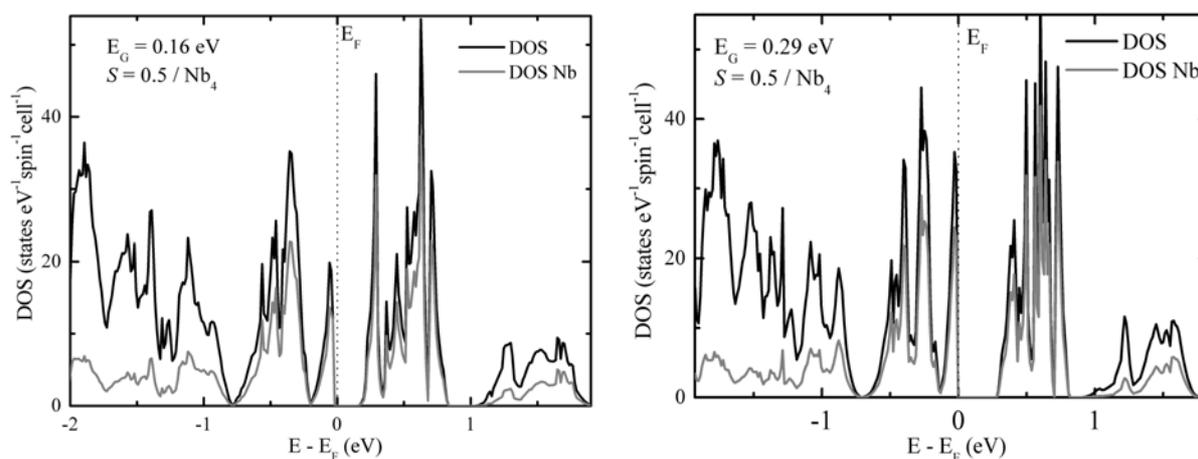


**Abbildung 4-6:** Maßstabgerechte Darstellung der tetragonalen Struktur von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, LDA- (links) und GGA-Näherung (rechts).

**Tabelle 4-9:** Orientierung der Spinnomente der Nb<sub>4</sub>-Cluster in der tetragonalen GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>-Struktur (angegeben sind nur zwei Nb<sub>4</sub>-Cluster, da gilt: Cluster 1 = Cluster3 und Cluster 2 = Cluster 4).

	LDA				GGA			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Summe	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Summe
Cluster 1	0.32	0.26	0.58	<b>0.71</b>	0.39	0.29	0.66	<b>0.82</b>
Nb1	0.10	0.08	0.18	0.22	0.13	0.09	0.23	0.28
Nb1	0.06	0.05	0.11	0.13	0.07	0.05	0.12	0.14
Nb2	0.06	0.05	0.10	0.13	0.06	0.05	0.11	0.13
Nb3	0.10	0.08	0.19	0.23	0.13	0.10	0.23	0.29
Cluster 2	-0.32	-0.26	-0.58	<b>-0.71</b>	-0.39	-0.29	-0.66	<b>-0.82</b>
Nb1	-0.10	-0.08	-0.18	-0.22	-0.13	-0.09	-0.23	-0.28
Nb1	-0.06	-0.05	-0.11	-0.13	-0.07	-0.05	-0.12	-0.14
Nb2	-0.06	-0.05	-0.10	-0.12	-0.06	-0.05	-0.11	-0.13
Nb3	-0.10	-0.08	-0.19	-0.23	-0.13	-0.10	-0.23	-0.29

Alle magnetischen Momente innerhalb eines Clusters sind entlang  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  oder  $[111]$  orientiert, wobei sie sich abwechselnd in  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$  anordnen, so dass die Summe der Spindichte in alle drei Raumrichtungen Null ist, was den starken Abfall der magnetischen Suszeptibilität erklärt. Der Spindichtebeitrag von einem der Nb1- und dem Nb3-Atome ist in die *z*-Richtung fast um die Hälfte größer als in die *x*- und *y*-Richtung. Die räumlichen Beiträge des zweiten Nb1- und des Nb2-Atome sind in allen drei Raumrichtungen annähernd gleichgroß.

**Abbildung 4-7:** Elektronische Zustandsdichten von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. LDA+*U*-Methode mit *U* = 1.5 eV (links) und GGA+*U*-Methode mit *U* = 1 eV (rechts).

Die Zustandsdichte von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> zeigt Bandlücken von 0.29 eV (GGA-Näherung, Abbildung 4-7, rechts) und 0.16 eV (LDA-Näherung, Abbildung 4-8, links), die recht gut mit der experimentell bestimmten Bandlücke von 0.19 eV<sup>[75]</sup> übereinstimmt. Die Bandlücke befindet sich zwischen den *a'*-Orbitalen der Nb<sub>4</sub>-Cluster, wie das MO-Schema in der Abbildung 4-5 links zeigt.

### 4.3. Diskussion

Beim Vergleich von GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> mit der isotypen und isoelektronischen Verbindung GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> fällt auf, dass GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> eine etwas stärkere Verzerrung des rhomboedrischen Winkels bei der LT-Struktur aufweist. Damit werden die Mo<sub>4</sub>-Cluster stärker gestaucht, was zu einer größeren Aufspaltung der *e*- und *a<sub>1</sub>*-Orbitale führt. So ist eine theoretisch berechnete Bandlücke von 0.22 eV unter Verwendung der GGA-Näherung zu finden. Bei der Anwendung der LDA-Näherung ist eine Energie *U* von 1 eV notwendig, um eine Bandlücke von 0.19 eV zu erzeugen. Beide Werte stimmen gut mit der experimentell ermittelten Bandlücke von 0.26 eV überein. Die Verteilung der Spindichte entsprechend einem ungepaarten Elektron innerhalb der Mo<sub>4</sub>-Cluster erfolgt beinahe gleichmäßig auf alle Atome des Clusters. Auch hier liegt eine Analogie zu den Metall-Clustern in GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> vor. Die berechneten elektronischen Strukturen von GaMo<sub>4</sub>(S,Se)<sub>8</sub> stehen im Einklang mit den experimentell ermittelten Daten, wie elektrische Leitfähigkeit und Magnetismus. Die berechneten Zustandsdichten von LT-GaMo<sub>4</sub>(S,Se)<sub>8</sub> weisen Bandlücken auf, die gut mit den experimentellen Bandlücken übereinstimmen. Für die Mo<sub>4</sub>-Cluster lässt sich die Spindichte von einem ungepaarten Elektron berechnen, was auch gut mit den experimentellen Werten von 1.8-1.9 μ<sub>B</sub> (*S* = ½) übereinstimmt.

Stellt man jedoch GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> gegenüber, so fällt sofort auf, dass die spezifische Wärme der Selenverbindung zwei Unstetigkeiten bei 33 K und bei 47 K zeigen, während bei GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> nur eine Anomalie bei 31 K auftritt. Dies kann als ein Hinweis auf eine strukturelle und eine magnetische Phasenumwandlung gedeutet werden, die nicht zusammen wie bei dem Sulfid, sondern getrennt voneinander auftreten. Unter der Voraussetzung, dass die Struktur von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei tiefen Temperaturen isotyp zu der LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ist, konnte sie optimiert werden. Die berechnete Clusterverzerrung ist bei dem Selenid etwas stärker als die Verzerrung der Cluster bei dem Sulfid. Die stärkere Verzerrung der Selenidverbindung erscheint plausibel, da auch GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> eine stärkere Verzerrung der Mo<sub>4</sub>-Cluster zeigt als

GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. Die berechneten magnetischen Momente der beiden Verbindungen sind unterschiedlich, so sind in der Selenidverbindung zwei Nb-Atome mit geringer und zwei mit fast doppelt so hoher Spindichte zu finden, während in der Sulfidverbindung drei Nb-Atome beinahe gleiche und das vierte keine Spindichte besitzen. Diese Unterschiede sind angesichts der kleinen magnetischen Momente kritisch zu betrachten, erfahrungsgemäß liegen die Fehler der berechneten Werte im Bereich von 0.1 Elektron/Atom. Damit erscheinen die berechneten Differenzen der magnetischen Momente nicht mehr so signifikant. Außerdem konnten bis jetzt weder magnetische Messungen noch Neutronenbeugungsexperimente die Verteilung der magnetischen Momente klären. Die Orientierung der berechneten magnetischen Momente ist in beiden Verbindungen (GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>) sehr ähnlich, was auch plausibel erscheint, da beide bei etwa 30 K einen Einbruch der magnetischen Suszeptibilität zeigen.

Die Zustandsdichte zeigt je nach angewandeter Näherungsmethode eine Bandlücke von 0.16 eV (LDA+*U*) oder 0.29 eV (GGA+*U*), was gut mit dem experimentellen Wert von 0.19 eV übereinstimmt.

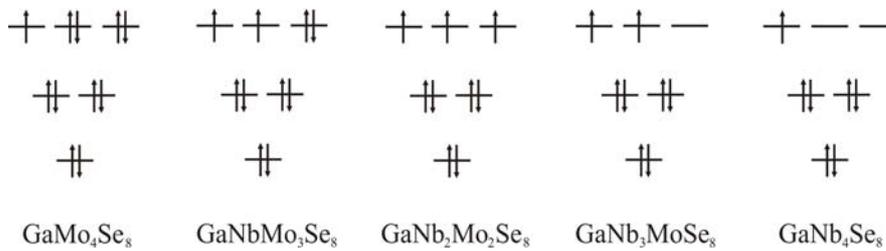
## 5. Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Die Eigenschaften von  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  unterscheiden sich sehr stark von einander, was nicht weiter überraschend ist, da die Anzahl der Elektronen in den Clustern sehr unterschiedlich ist. Wie verhalten sich aber die Verbindungen, wenn man die Mo-Atome sukzessiv durch Nb-Atome substituiert und dadurch die Elektronenzahl in den Metallclustern schrittweise von elf in  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$  auf sieben in  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  verringert. Bereits 1984<sup>[20]</sup> wurde eine Substitutionsreihe der Zusammensetzung  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  publiziert. Die Arbeit zeigte, dass der Einbau größerer Mengen von Mo zur Abnahme der inversen magnetischen Suszeptibilität führte. Es erfolgte jedoch keine nähere Charakterisierung der erwähnten Verbindungen. Unsere Arbeitsgruppe ging der o.g. Fragestellung strukturell sowie mit magnetischen Messungen nach, indem eine Verbindungsreihe der Zusammensetzung  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  hergestellt und charakterisiert wurde<sup>[24]</sup>.

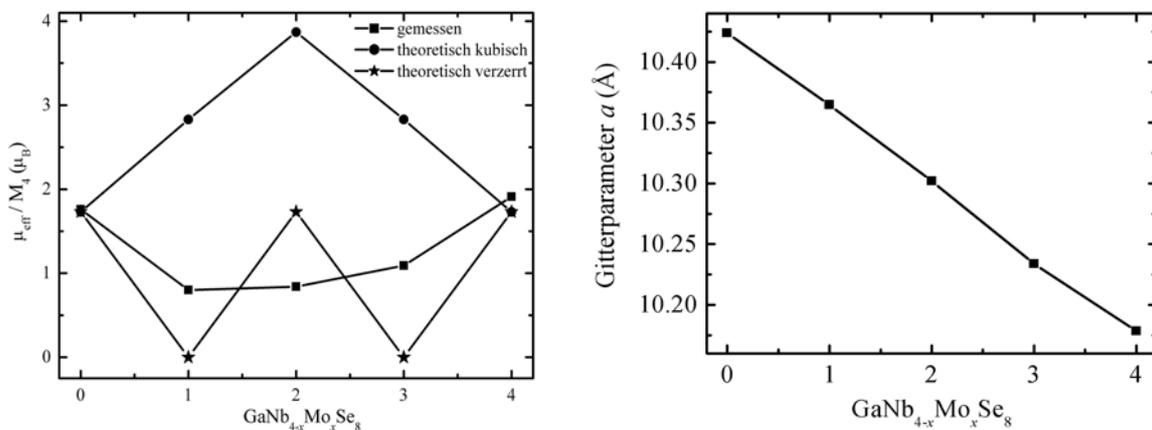
### 5.1. Experimentelle Daten der Reihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Durch die Substitution von Mo- durch Nb-Atome sinkt die Anzahl der Elektronen in den Metallclustern von elf auf sieben. Laut Summenformel sind Zwischenschritte mit ganzzahligen Elektronenzahlen denkbar:  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  mit zehn Elektronen,  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  mit neun Elektronen und  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  mit acht Elektronen (Abbildung 5-1). Beim Erhalt der kubischen Symmetrie der Cluster würde man einen kontinuierlichen Anstieg der  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte mit steigendem Mo-Gehalt erwarten, bis schließlich bei der Zusammensetzung  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  ein Maximum von drei ungepaarten Elektronen erreicht würde und die  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte wegen der Spinpaarung wieder abnehmen sollten (Abbildung 5-2). Spinpaarung könnte in Folge einer Strukturverzerrung auch bereits bei  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  und  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  auftreten, so könnten die Verbindungen mit acht und zehn Elektronen effektive magnetische Momente von  $0 \mu_B$  ( $S = 0$ ) zeigen. Die Verbindung mit der Summenformel  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  sollte wegen der ungeraden Elektronenzahl auch bei nicht-kubischer Symmetrie mit  $S = \frac{1}{2}$  einen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.73 \mu_B$  liefern (Tabelle 5-1 und Abbildung 5-2, links).

Die magnetischen Messungen zeigen jedoch ein anderes Ergebnis: Durch den Mo-Einbau sinken die  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte, nehmen jedoch nicht den Wert Null an, sondern bewegen sich bei allen Nb-Mo-Verbindungen im Bereich von  $1.1$  bis  $0.8 \mu_B$ <sup>[24]</sup>.



**Abbildung 5-1:** Schematische Darstellung der Elektronenbesetzung der Metallcluster in der Verbindungsreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  (nur die Verbindungen mit ganzzahliger Stöchiometrie sind aufgeführt).



**Abbildung 5-2:** Vergleich der gemessenen und der erwarteten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte beim Erhalt der kubischen Symmetrie und bei einer Verzerrung der Metallcluster (links). Abhängigkeit des Gitterparameters  $a$  vom Mo-Gehalt (rechts).

**Tabelle 5-1:** Experimentelle Daten<sup>1</sup> der Verbindungsreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ <sup>[24]</sup>.

Summenformel	$a$ (Å)	$\mu_{\text{eff}1}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}2}$ ( $\mu_B$ )	$\Theta$ (K)	$T_C, T_N$ (K)	Mag. Ord.	Bandlücke (eV)
$\text{GaMo}_4\text{Se}_8$	10.1785(1)	1.73	1.91(1)	15(1)	26	FM	0.26(5)
$\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$	10.2338(1)	2.83 / 0 *	1.09(1)	12(1)	14	FM	0.24(5)
$\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	10.3019(1)	3.87 / 1.73*	0.84(1)	7(2)	-	FM	0.31(5)
$\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$	10.3647(2)	2.83 / 0 *	0.80(1)	-8(3)	-	FM	0.27(5)
$\text{GaNb}_4\text{Se}_8$	10.4238(1)	1.73	1.76(3)	-287(9)	33	AFM	0.22(5)

\*erwarteter Wert bei einer Verzerrung der tetraedrischen Metallcluster

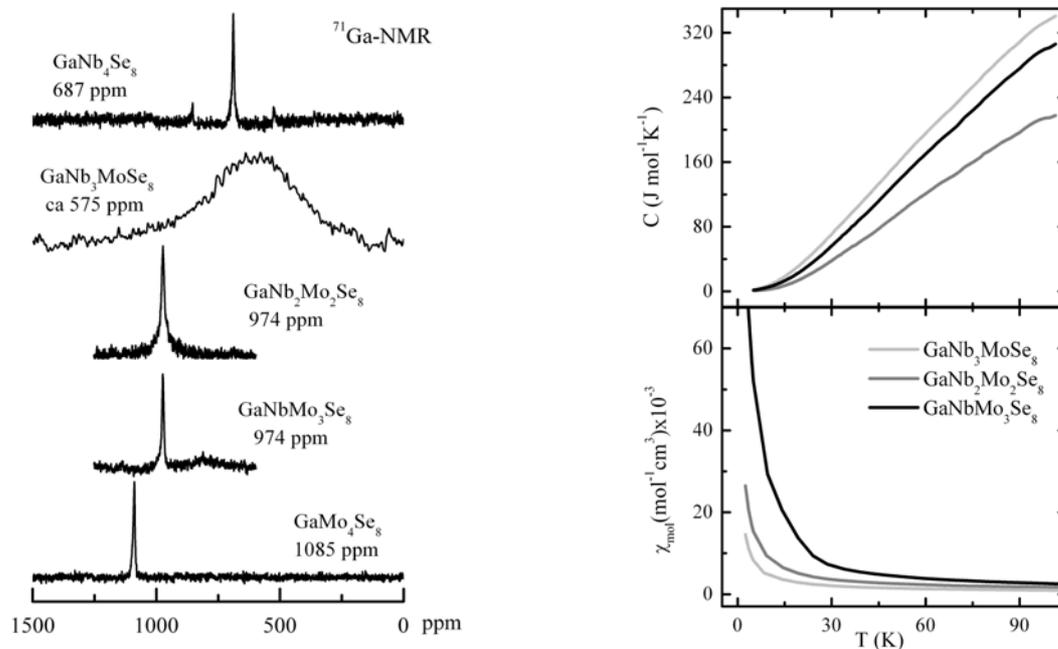
$\mu_{\text{eff}1}$ : der erwartete  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert

$\mu_{\text{eff}2}$ : der gemessene  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert

<sup>1</sup> Da die verwendeten DFT-Methoden nur ganzzahlige Stöchiometrien berücksichtigen können, werden die experimentellen Daten nur für berechnete Verbindungen angegeben.

Die bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogramme dieser Verbindungen lassen sich alle unter Verwendung der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  verfeinern<sup>[24]</sup>. Die Gitterparameter der kubischen Elementarzellen verringern sich linear mit steigendem Mo-Gehalt, so wie es von der Vegard'schen Regel<sup>[84]</sup> für kubische Mischkristallreihen vorhersagt wird (Abbildung 5-2, rechts).

Da die Messungen der spezifischen Wärme sowie der magnetischen Suszeptibilität keine Anomalien zeigen, ist davon auszugehen, dass die drei Nb-Mo-Verbindungen weder strukturelle noch magnetische Phasenumwandlungen aufweisen (Abbildung 5-3, rechts).



**Abbildung 5-3:** FK-NMR-Spektren (links), Aufnahmen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität (rechts) von Verbindungen der Reihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ .

Die Festkörper-NMR-Messungen der  $^{71}\text{Ga}$ -Kerne zeigen vier verschiedene Phasen für die Nb-Mo-Reihe (Abbildung 5-3, links). Zwei sind die beiden Randverbindungen  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$ , die deutlich unterschiedliche Verschiebungen von 687 ppm und 1085 ppm aufweisen. Die Verbindungen mit der Summenformel  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  und  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  zeigen die gleiche Verschiebung von 974 ppm, was auf die gleiche chemische Umgebung der Ga-Atome zurückzuführen ist. Zusätzlich stellt man fest, dass die Verbindung der Zusammensetzung  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  vermutlich aus zwei Phasen besteht, da diese zwei Signale aufweist. Die Verbindung  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  zeigt ein sehr breites Signal. Diese Verbreiterung

kann aufgrund von Realkristalleffekten oder der großen magnetischen Suszeptibilitäten zustande kommen. Im Allgemeinen verdeutlichen die FK-NMR-Aufnahmen eine Veränderung in der lokalen Umgebung der Ga-Atome, die durch den steigenden Gehalt an Mo zustande kommt. Da die Halbwertsbreite der meisten Signale sehr klein ist, befinden sich die Ga-Atome in hochsymmetrischer Umgebung, wie z.B.  $\bar{4}3m$  in  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$ .

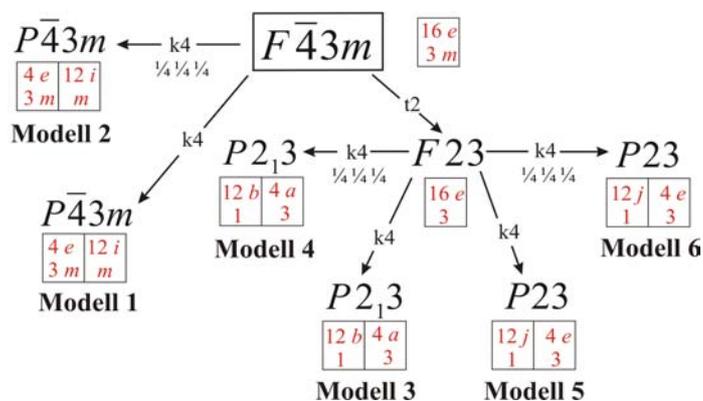
Alle bisherigen Experimente mit der Nb-Mo-Verbindungsreihe zeigen Veränderungen der magnetischen und strukturellen Eigenschaften, somit kann von tatsächlicher Substitution der Nb- durch Mo-Atome ausgegangen werden. Die Symmetrie der Verbindungen bleibt jedoch offenbar kubisch (RG  $F\bar{4}3m$ ): während die Randphasen  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$  bei tiefen Temperaturen strukturelle und magnetische Phasenumwandlungen zeigen, bleiben diese Umwandlungen bei den Mischkristallen der Nb-Mo-Reihe aus. Die physikalischen Eigenschaften dieser Mischkristalle können in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  nicht verstanden werden. Betrachtet man die kubische Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , so besitzt diese nur eine Metallage  $16e (x,x,x)$ . Liegen aber zwei unterschiedliche Atome wie Nb und Mo geordnet in der Elementarzelle geordnet vor, so muss die Raumgruppe mindestens zwei kristallographisch unterschiedliche Metallagen besitzen. Die experimentell ermittelte Raumgruppe ist für die Beschreibung der geordneten Nb- und Mo-Verteilung nicht geeignet. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die röntgenographisch ermittelte Struktur eine gemittelte Struktur der Verbindung zeigt, während die lokale Struktur nur mit lokalen Messmethoden, wie NMR aufgeklärt werden kann.

Eine Vorstellung über die geordnete Verteilung von Nb- und Mo-Atomen innerhalb einer Elementarzelle soll mit Hilfe von Modellen erarbeitet werden. Die Plausibilität dieser kann durch den Vergleich von berechneten und gemessenen Daten der Verbindungen  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ,  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  und  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  geprüft werden.

## 5.2. Symmetrieabbau zu kubischen Untergruppen

Ausgehend von der Überlegung, dass die Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  und  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  ein umgekehrtes Nb-Mo-Verhältnis von 1 zu 3 oder 3 zu 1 zeigen, könnten diese beiden Verbindungen mit einem geordneten Modell beschrieben werden. Zuerst wurde ein Modell für die Zusammensetzung  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  entwickelt und dann für  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  verwendet, indem die Nb- und Mo-Positionen vertauscht wurden.

Da die FK-NMR-Aufnahmen eine kubische Umgebung für die Ga-Atome zeigen und die Pulveraufnahmen in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  indiziert werden konnten, wurden zuerst nur kubische Raumgruppen als mögliche Modellkandidaten betrachtet. Davon gibt es insgesamt 21 Raumgruppen von  $P\bar{4}3m$  bis  $P23$ , sieben sind Hettotypen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Nur drei dieser Hettotypen weisen mindestens zwei kristallographisch unterschiedliche Metallagen auf, die genauen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen<sup>[76]</sup> sind in der Abbildung 5-4 aufgeführt.

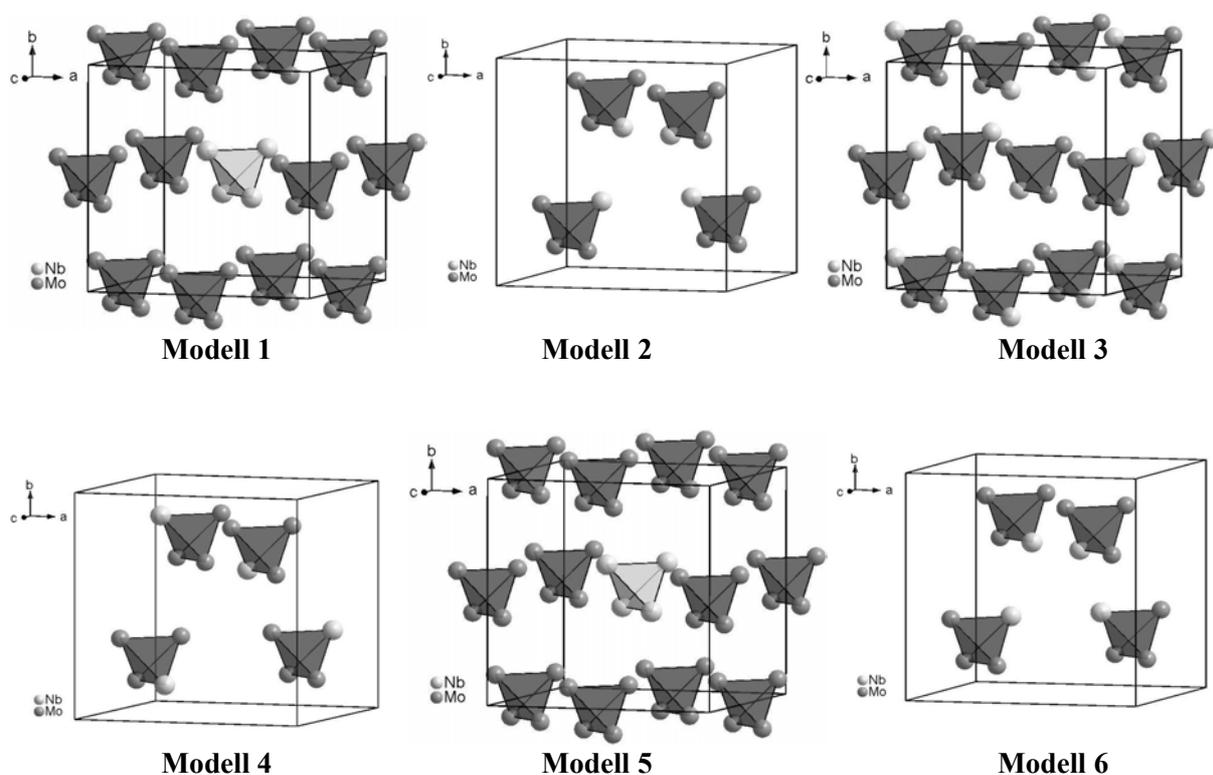


**Abbildung 5-4:** Symmetrieabbau der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , nur kubische Untergruppen sind aufgeführt. Die Wyckoff-Positionen sowie die Lagesymmetrie der Metallpositionen sind angegeben.

Aus Symmetriebetrachtungen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ergeben sich sechs kubische Modelle, die die oben geforderten Bedingungen erfüllen. Bei näherer Betrachtung der Metallatome in den Clustern der Elementarzellen dieser Modelle (Abbildung 5-5), fällt auf, dass die Modelle 1 und 5 sowie die Modelle 2 und 6 identische Clusteranordnungen besitzen, somit ist es ausreichend die Modelle 1 bis 4 zu betrachten. Die Modelle können in zwei Gruppen unterteilt werden, wobei eine Gruppe aus heteronuklearen Nb-Mo-Clustern besteht (Modelle 2, 3 und 4) und die andere aus homonuklearen Nb- und Mo-Clustern (Modell 1). Die Modelle 1 und 2 unterscheiden sich nicht nur in den homo- und heteronuklearen Metallclustern, sondern auch in der Anzahl der Ga-Positionen. Das homonukleare Modell (Modell 1) verfügt über zwei kristallographisch unterschiedliche Ga-Lagen mit  $1a$  ( $\bar{4}3m$ )- und  $3c$  ( $\bar{4}2m$ )-Symmetrie, während das heteronukleare Modell (Modell 2) nur über eine kristallographische Ga-Lage mit  $4a$  ( $3$ )-Symmetrie verfügt. Die Atome der Modelle 1 bis 4 mit den Wyckoff-Positionen und Symmetrien der Atomlagen sind in der Tabelle 5-2 dargestellt.

**Tabelle 5-2:** Die Atome der Modelle 1 bis 4 mit Wyckoff-Positionen und Symmetrien der Atomlagen.

$F\bar{4}3m$		Modell 1 $P\bar{4}3m$		Modell 2 $P\bar{4}3m$		Modell 3 $P2_13$		Modell 4 $P2_13$						
Ga	$4a$	$\bar{4}3m$	Ga 1 $1a$	$\bar{4}3m$	Ga 2 $3c$	$\bar{4}2m$	Ga	$4a$	3	Ga	$4a$	3		
Mo	$16e$	$3m$	Mo 1 $12i$	$m$	Mo 2 $12i$	$m$	Mo	$12b$	1	Mo	$12b$	1		
			Nb	$4e$	$3m$	Nb	$4e$	$3m$	Nb	$4a$	3	Nb	$4a$	3
Se 1	$16e$	$3m$	Se 1 $4e$	$3m$	Se 2 $12i$	$m$	Se 1	$4a$	3	Se 1	$4a$	3		
			Se 2	$12i$	$m$	Se 2	$12b$	1	Se 2	$12b$	1			
Se 2	$16e$	$3m$	Se 3 $4e$	$3m$	Se 3 $4e$	$3m$	Se 3	$4a$	3	Se 3	$4a$	3		
			Se 4	$12i$	$m$	Se 4	$12b$	1	Se 4	$12b$	1			

**Abbildung 5-5:** Verteilung der Metallcluster in den kubischen Modellen der Zusammensetzung  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ .

### 5.3. Vergleich der Modelle für $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$

$\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  wurde in allen vier Struktur-Modellen (Modell 1 bis 4) optimiert, die Energien, Magnetismus und NQCC (Nuclear Quadrupole Coupling Constant)-Werte wurden berechnet und sowohl miteinander als auch mit den experimentellen Werten verglichen. Die Modelle 2 und 4 sind energetisch äquivalent. Der Energievergleich der Modelle 1, 2 und 3 (Tabelle 5-3)

zeigt eine deutliche Differenz zwischen den Modellen, energetisch bevorzugt ist die homonukleare Clusteranordnung in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ , also das Modell 1.

**Tabelle 5-3:** Energievergleich in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  der verschiedenen Modelle für GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> (Werte sind auf eine Formeleinheit normiert, die niedrigsten Energiewerte sind hervorgehoben).

	LDA	GGA
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215, Model 1)	<b>-9010.30</b>	<b>-7890.58</b>
$P\bar{4}3m'$ (Nr. 215, Model 2)	-9000.81	-7872.94
$P2_13$ (Nr. 198, Modell 3)	-8990.81	-7880.68
$\Delta E_1$ ( $P\bar{4}3m / P\bar{4}3m'$ )	9.50	17.64
$\Delta E_2$ ( $P\bar{4}3m / P2_13$ )	19.49	9.90

mit  $P\bar{4}3m'$  sind die heteronuklearen Cluster der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  (Modell 2) gekennzeichnet

Die Zahl der berechneten ungepaarten Elektronen in der Elementarzelle liegt je nach Modell bei null, zwei und acht (Tabelle 5-4). Das Modell 2 (RG  $P\bar{4}3m'$ , heteronukleare Cluster) besitzt laut LDA-Näherung keine ungepaarten Elektronen somit wäre  $\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_{\text{B}}$ . Laut GGA-Näherung sind acht ungepaarte Elektronen auf die vier Cluster der Elementarzelle verteilt, so dass jedes Cluster zwei ungepaarte Elektronen besitzt ( $S = 1/\text{Cluster}$ ), hier wäre  $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$ . Beide Fälle widersprechen dem  $\mu_{\text{eff}}$ -Messwert von  $1.09 \mu_{\text{B}}$ . Da das Modell 3 (Raumgruppe  $P2_13$ ) auch acht ungepaarte Elektronen vorhersagt, kann dieses auch außer Acht gelassen werden, da die Vorhersage der Messung widerspricht. Geeignet erscheint nur das Modell 1 (Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ , homonukleare Cluster), da dieses nur zwei ungepaarte Elektronen bei vier Metallclustern der Elementarzelle besitzt ( $S = 1/EZ$ ). Somit ergibt sich ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.22 \mu_{\text{B}}^*$ , was eine gute Übereinstimmung mit dem Messwert von  $1.09 \mu_{\text{B}}$  liefert (der experimentelle Wert weicht nur um 11 % vom berechneten ab), weshalb das Modell mit den homonuklearen Clustern gut geeignet ist, um das gemessene magnetische Moment zu erklären.

$$*\mu_{\text{eff}} = (\mu_{\text{eff(M)}} \cdot (n_{\text{M}})^{1/2}) / (n_{\text{GES}})^{1/2} = (1.73 \cdot (2)^{1/2}) / (4)^{1/2} = 1.22 \mu_{\text{B}} \text{ mit}$$

$\mu_{\text{eff(M)}}$  dem effektiven magnetischen Moment eines magnetischen Clusters,

$n_{\text{M}}$  Anzahl der magnetischen Cluster und

$n_{\text{GES}}$  Anzahl der gesamten Cluster<sup>[72]</sup>.

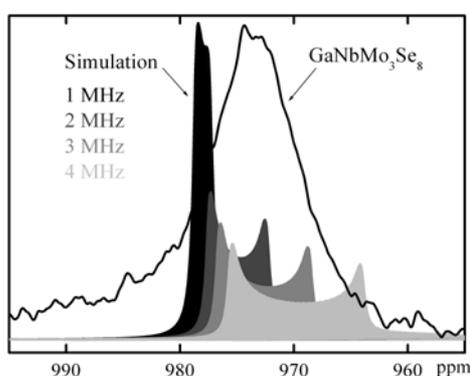
**Tabelle 5-4:** Anzahl der ungepaarten Elektronen pro Elementarzelle für die Modelle von  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ .

	LDA	GGA
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215, Modell 1)	2.00	2.00
$P\bar{4}3m'$ (Nr. 215, Modell 2)	0.0	8.00
$P2_13$ (Nr. 198, Modell 3)	8.00	8.00

Das  $^{71}\text{Ga}$ -FK-NMR-Spektrum (Abbildung 5-2, links), zeigt ein Signal mit geringer Halbwertsbreite, was auf mindestens eine hochsymmetrische Ga-Lage deutet. Mit Hilfe der berechneten NQCC-Werte für die Ga-Atome der drei betrachteten Modelle können  $^{71}\text{Ga}$ -Spektren simuliert werden. Der Vergleich der Halbwertsbreiten simulierter und gemessener Signale gibt Information über die Güte des jeweiligen Modells. Wie in der Tabelle 5-5 gezeigt sind die NQCC-Werte für alle Modelle relativ klein, der Vergleich des gemessenen und der für 1, 2, 3 und 4 MHz simulierten Spektren verdeutlicht, dass alle NQCC-Werte unter 4 MHz Signale mit geringer Halbwertsbreite liefern (Abbildung 5-6). Deshalb ist keine Auswahl eines bestimmten Modells aufgrund der NQCC-Werte möglich.

**Tabelle 5-5:** NQCC-Werte in MHz für die verschiedenen Modelle von  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  (bei allen Modellen gilt  $\eta$  (Assymetrieparameter) = 0).

	LDA		GGA	
	Ga1	Ga2	Ga1	Ga2
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215, Modell 1)	0.0	1.85	0.0	1.23
$P\bar{4}3m'$ (Nr. 215, Modell 2)	1.39	-	0.18	-
$P2_13$ (Nr. 198, Modell 3)	1.52	-	1.17	-

**Abbildung 5-6:**  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektrum in Vergleich mit Simulationen anhand der NQCC-Werte für 1, 2, 3 und 4 MHz.

Die Vergleiche zwischen den berechneten Energien, sowie zwischen dem gemessenen und dem berechneten Magnetismus heben deutlich das Modell 1 (homonukleare Metallcluster in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ ) hervor. Der Vergleich der gemessenen und der simulierten  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektren, zeigt dass alle drei Modelle geeignet sind, um die NMR-Messung zu erklären.

Im Weiteren wird das Modell mit den homonuklearen Clustern genauer untersucht. Die Tabellen 5-6 bis 5-8 und die Abbildung 5-7 bieten eine Übersicht der optimierten Strukturparameter. Interessant sind die Metallabstände in den  $\text{Nb}_4$ - und  $\text{Mo}_4$ -Clustern, denn die  $\text{Nb}_4$ -Cluster sind größer als die  $\text{Mo}_4$ -Cluster. Da der  $\text{Nb}_4$ -Cluster aufgrund seiner kristallographischen Lage  $T_d$ -Symmetrie besitzt, sind auch alle Atomabstände innerhalb des Clusters gleich. Die  $\text{Mo}_4$ -Cluster haben  $D_{2d}$ -Symmetrie, sind geringfügig kleiner und verzerrt, da sie zwei unterschiedlich lange Abstände aufweisen.

**Tabelle 5-6:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ .

	experimentell <sup>[20]</sup>	LDA	GGA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	1071.78(1)	1027.64	1106.67
$a$ ( $\text{\AA}$ )	10.2338(1)	10.0913	10.3436

**Tabelle 5-7:** Experimentelle und berechnete Ortsparameter von  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ . Die experimentellen Ortsparameter sind in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und die optimierten in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  angegeben.

experimentell <sup>[24]</sup>			LDA			GGA		
	Wyck.	$x, x, x$		Wyck.	$x, y$	$z$	$x, y$	$z$
Ga	$4a$	0	Ga 1	$1a$	0	0	0	0
			Ga 2	$3c$	0, 0.5	0.5	0, 0.5	0.5
Nb	$16e$	0.60055(8)	Nb	$4e$	0.60588	0.60588	0.60546	0.60546
			Mo	$12i$	0.90079	0.60086	0.902	0.60076
Se 1	$16e$	0.3644(1)	Se 1	$4e$	0.36155	0.36155	0.36358	0.36358
Se 2	$16e$	0.8639(1)	Se 2	$12i$	0.86295	0.36467	0.86451	0.36714
			Se 3	$4e$	0.86302	0.86302	0.86323	0.86323
			Se 4	$12i$	0.36009	0.86973	0.36015	0.86913

**Tabelle 5-8:** Atomabstände der experimentellen Struktur von GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}3m$ .

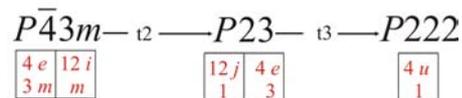
Atom 1		Atom 2	experimentell	Atom 1		Atom 2	LDA	GGA
Ga	4x	Se2	2.412(1)	Ga1	4x	Se3	2.3942	2.4503
				Ga2	4x	Se4	2.3906	2.4530
Nb	3x	Se1	2.469(1)	Nb	3x	Se1	2.5091	2.5425
		Se2	2.744(1)		3x	Se4	2.7065	2.7733
		Nb	2.911(1)		3x	Nb	3.0222	3.0854
		Nb	4.326(1)		3x	Mo	4.2090	4.3381
				Mo	2x	Se2	2.4395	2.4685
					1x	Se2	2.4439	2.4779
					2x	Se4	2.6804	2.7626
					1x	Se3	2.6999	2.7735
					1x	Mo	2.8316	2.8671
					2x	Mo	2.8553	2.9077
					1x	Nb	4.2090	4.3381
					2x	Mo	4.2805	4.4066

Mit Hilfe der optimierten Strukturparameter kann für die kubische Elementarzelle in der RG  $P\bar{4}3m$  ein Pulverdiffraktogramm simuliert werden (hierfür wurde das Programmpaket PowderCell 2.4<sup>[85]</sup> verwendet). Im Pulverdiffraktogramm sind zusätzliche Reflexe zu beobachten, welche die  $F$ -Zentrierung durchbrechen (für diese gilt  $h + k, h + l, k + l = 2n$ ), wie z.B. der Reflex (100) bei  $2\theta$   $8.5^\circ$  mit mit der relativen Intensität von 0.9 %. Das ist gleichzeitig der intensivste Reflex, der bei Aufhebung der Zentrierung entsteht (Abbildung B-2, Anhang B). Das gemessene Pulverdiffraktogramm<sup>[24]</sup> zeigt keine zusätzlichen Reflexe, denkbar wäre, dass diese wegen der geringen Intensität und des starken Rauschens bei kleinen 2-Theta-Winkeln nicht zu sehen sind. Eine bessere Qualität der Pulverdiffraktogramme könnte mit Synchrotron-Messungen erreicht werden.

Anhand der simulierten Pulverdiffraktogramme kann das erarbeitete Modell (homonukleare Cluster) zwar nicht eindeutig bewiesen werden, der Vergleich der Simulation und der Messung widerlegt dieses Modell aber auch nicht.

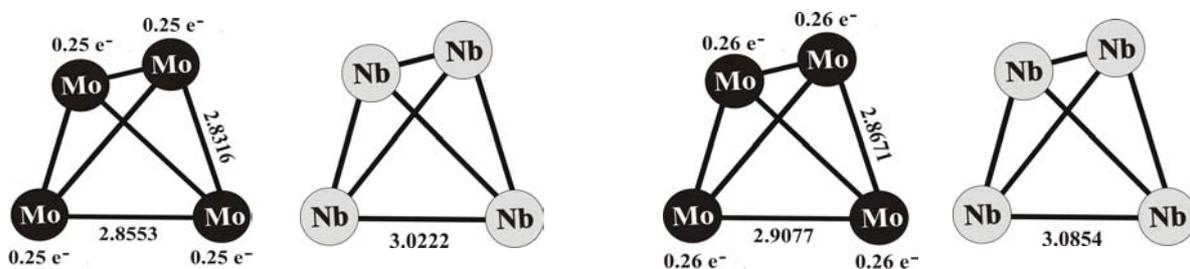
Im Weiteren folgt die Analyse der elektronischen Struktur des beschriebenen homonuklearen Modells von GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>. Die Zustandsdichte zeigt dann eine Bandlücke, wenn jedes der drei Mo<sub>4</sub>-Cluster eine eigene kristallographische Lage besitzt. Dafür wurde die kubische

Symmetrie der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  zu der orthorhombischen Raumgruppe  $P222$  abgebaut (Abbildung 5-7). Aus der  $12i$  Mo-Lage werden drei  $4u$  Mo-Lagen erzeugt. Die orthorhombische Struktur wurde optimiert, dann wurden die Zustandsdichte und die Spindichte berechnet.



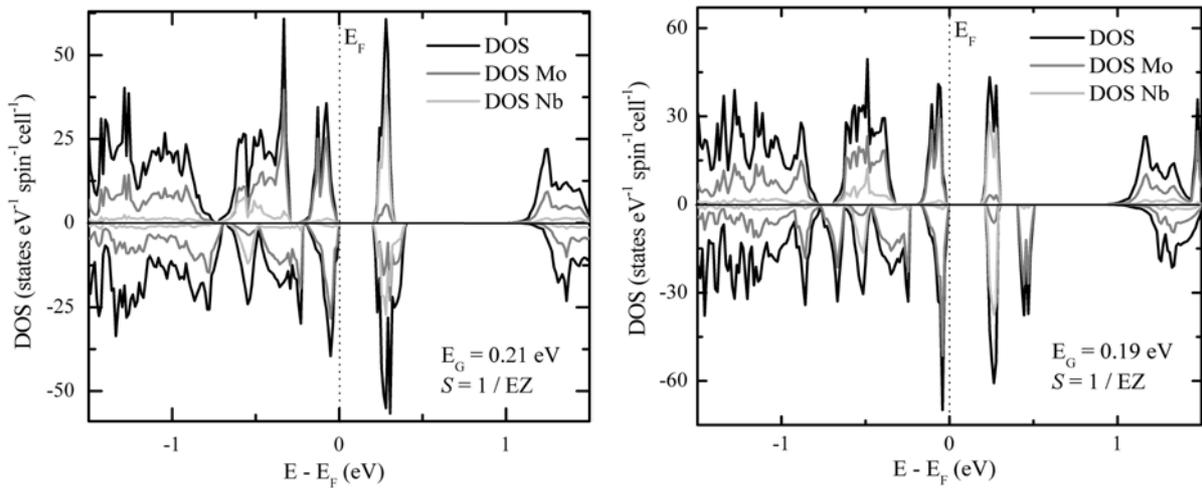
**Abbildung 5-7:** Symmetrieabbau der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  zur orthorhombischen Untergruppe  $P222$ . Die Wyckoff-Positionen und die Lagesymmetrie der Metallatome sind angegeben.

Die Verteilung der Spindichte von zwei ungepaarten Elektronen in den Metallclustern der Elementarzelle zeigt sehr interessante Ergebnisse, so besitzt der  $\text{Nb}_4$ -Cluster und einer der  $\text{Mo}_4$ -Cluster keine ungepaarte Elektronen. In beiden anderen  $\text{Mo}_4$ -Cluster ist die Spindichte von jeweils einem Elektron gleichmäßig auf alle Mo-Atome innerhalb des Clusters verteilt (Abbildung 5-8).



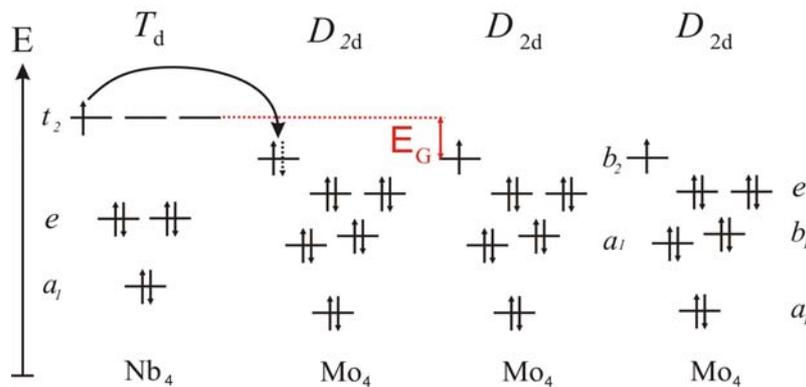
**Abbildung 5-8:** Verteilung der Spindichte laut LDA+ $U$ - (links) und GGA+ $U$ -Näherung (rechts) und die optimierten Nb- und Mo-Abstände in den Metallclustern von  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ .

Die berechneten Bandlücken von 0.19 eV (GGA+ $U$ ) und 0.21 eV (LDA+ $U$ ) stimmen gut mit der gemessenen Bandlücke von 0.24 eV<sup>[24]</sup> überein (Abbildung 5-9).



**Abbildung 5-9:** Zustandsdichten von  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ , LDA+ $U$ - (links) und GGA+ $U$ -Näherung (rechts) mit  $U = 3.0$  eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Besteht eine Elementarzelle aus einem  $\text{Nb}_4$ - und drei  $\text{Mo}_4$ -Clustern, so würde man darin vier ungepaarte Elektronen erwarten, da der  $\text{Nb}_4$ -Cluster sieben und der  $\text{Mo}_4$ -Cluster elf Elektronen besitzt. Die Berechnung der elektronischen Zustandsdichte zeigt, dass die Zustände der  $\text{Mo}_4$ -Cluster energetisch tiefer liegen als die Zustände der  $\text{Nb}_4$ -Cluster (Abbildung 5-9). Damit kann der  $\text{Nb}_4$ -Cluster sein ungepaartes Elektron an einen der  $\text{Mo}_4$ -Cluster abgeben. Die Elementarzelle beinhaltet dann einen  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit  $T_d$ -Symmetrie besetzt mit sechs Elektronen und einen  $\text{Mo}_4$ -Cluster mit zwölf Elektronen und  $D_{2d}$ -Symmetrie. Außerdem gibt es zwei  $\text{Mo}_4$ -Cluster mit  $D_{2d}$ -Symmetrie, besetzt mit jeweils elf Elektronen, von denen eines ungepaart vorliegt, wodurch insgesamt nur zwei ungepaarte Elektronen ( $S = 1/EZ$ ) in der Elementarzelle vorliegen (Abbildung 5-10).



**Abbildung 5-10:** MO-Schema von  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  mit den homonuklearen Metallclustern in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ .

Mit  $S = 1$  pro Elementarzelle lässt sich ein  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.22 \mu_{\text{B}}$  (Berechnung siehe Fußzeile Seite 55) berechnen, was gut mit dem experimentell ermittelten  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.09 \mu_{\text{B}}$  übereinstimmt. Laut dem beschriebenen MO-Schema liegt hier eine Art Redox-System vor, wobei Mo als Oxidations- und Nb als Reduktionsmittel fungieren. Dies ist nicht weiter überraschend, da Nb mit der Elektronegativität 1.2 gegenüber Mo mit der Elektronegativität 1.3 etwas elektropositiver ist. Auch das Auftreten der homonuklearen Cluster erscheint plausibel, da die Bildung von  $\text{Mo}_4$ -Clustern mit starken Mo-Mo-Bindungen energetisch günstiger ist als die Bildung der Nb-Mo-Bindungen in den  $\text{NbMo}_3$ - oder  $\text{Nb}_3\text{Mo}$ -Clustern. In der Festkörperchemie sind zahlreiche Beispiele für Verbindungen mit homonuklearen Clustern bekannt<sup>[86,87,88]</sup>, während die heteronuklearen Cluster relativ selten auftreten<sup>[89,90,91]</sup>. Donor-Acceptor-Bindungen sind schon von *Chevrel-Phasen* bekannt<sup>[92,93,94,95]</sup>, diese treten allerdings zwischen Mo- und X-Atomen in  $\text{Mo}_6(\text{X}, \text{X}')_8$ -Einheiten (mit X = Chalkogenid-, X' = Halogenidionen) auf.

#### 5.4. Vergleich der Modelle für $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$

Auch die Verbindung der Zusammensetzung  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  kann anhand der Modelle und DFT-Rechnungen analysiert werden. Vergleicht man die Energien der drei kubischen Modelle, so geht erneut das Modell 1 (homonukleare Metallcluster) als stabileres hervor (Tabelle 5-9).

**Tabelle 5-9:** Energievergleich in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  der verschiedenen Modelle für  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  (Werte sind auf eine Formeleinheit normiert, die niedrigsten Energiewerte sind gekennzeichnet).

	LDA	GGA
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215, Modell 1)	<b>-8939.27</b>	<b>-7870.97</b>
$P\bar{4}3m'$ (Nr. 215, Modell 2)	-8934.78	-7867.48
$P2_13$ (Nr. 198, Modell 3)	-8932.68	-7848.41
$\Delta E_1$ ( $P\bar{4}3m / P\bar{4}3m'$ )	4.49	3.49
$\Delta E_2$ ( $P\bar{4}3m / P2_13$ )	6.59	22.56

Die Berechnung der magnetischen Momente zeigt (Tabelle 5-10), dass die heteronuklearen Metallcluster null bis acht ungepaarte Elektronen aufweisen würden und diese Modelle damit den gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $0.8 \mu_{\text{B}}$  nicht erklären können. Das homonukleare Modell in der

Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  weist insgesamt nur zwei ungepaarte Elektronen auf, was ein  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.22 \mu_B$  liefert (Berechnung siehe Seite 55) und gut mit dem Messwert übereinstimmt.

**Tabelle 5-10:** Anzahl der ungepaarten Elektronen pro Elementarzelle für die kubischen Modelle von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ .

	LDA	GGA
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215, Modell 1)	2.0	2.0
$P\bar{4}3m'$ (Nr. 215, Modell 2)	0.0	3.0
$P2_13$ (Nr. 198, Modell 3)	8.0	8.0

Da das  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektrum von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  ein Signal mit großer Halbwertsbreite aufweist (Abbildung 5-3), kann durch Vergleich der simulierten Spektren (Abbildung 5-6) mit den NQCC-Werten der drei Modelle keine eindeutige Unterscheidung zwischen diesen Modellen vorgenommen werden.

**Tabelle 5-11:** NQCC-Werte in MHz für die verschiedenen Modelle von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  (bei allen Modellen gilt  $\eta = 0$ ).

	LDA		GGA	
	Ga1	Ga2	Ga1	Ga2
$P\bar{4}3m$ (Nr. 215, Modell 1)	0.0	2.64	0.0	2.05
$P\bar{4}3m'$ (Nr. 215, Modell 2)	3.15	-	3.32	-
$P2_13$ (Nr. 198, Modell 3)	2.36	-	1.28	-

Der Vergleich der Energien und der magnetischen Momente für die drei kubischen Modelle der Zusammensetzung  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  zeigt, dass das Modell 1 (homonukleare Metallcluster) nicht nur energetisch bevorzugt ist, sondern auch die kleinen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert der magnetischen Messungen erklären kann.

Die optimierten Strukturparameter für das homonukleare Clustermodell in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  sind in den Tabellen 5-12 bis 5-14 und in der Abbildung 5-11 zusammengefasst. Bemerkenswert sind dabei die Metallabstände; da jetzt das  $\text{Mo}_4$ -Cluster  $T_d$ -Symmetrie besitzt, sind alle Abstände innerhalb des Clusters gleichgroß. Die  $\text{Nb}_4$ -Cluster haben wegen der  $D_{2d}$ -Symmetrie zwei längere und vier kürzere Atomabstände, hierbei sind die  $\text{Nb}_4$ -Cluster erneut größer als das  $\text{Mo}_4$ -Cluster.

**Tabelle 5-12: Experimentelle und optimierte Strukturparameter von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ .**

	experimentell <sup>[20]</sup>	LDA	GGA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	1113.43(1)	1067.61	1148.94
$a$ ( $\text{\AA}$ )	10.3647(2)	10.2205	10.4737

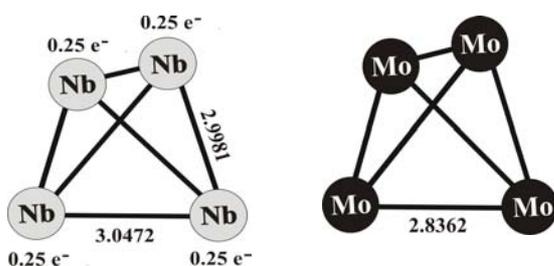
**Tabelle 5-13: Experimentelle und berechnete Ortsparameter von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ . Die experimentellen Ortsparameter sind in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und die optimierten Ortsparameter in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  angegeben.**

		experimentell <sup>[20]</sup>		LDA			GGA	
	Wyck.	$x, x, x$	Wyck.	$x, y$	$z$	$x, y$	$z$	
Ga	$4a$	0	Ga 1	$1a$	0	0	0	0
			Ga 2	$3c$	0, 0.5	0.5	0, 0.5	0.5
Mo	$16e$	0.6025(1)	Mo	$4e$	0.59811	0.59811	0.59701	0.59701
			Nb	$12i$	0.89459	0.60199	0.89513	0.63156
Se 1	$16e$	0.3657(1)	Se 1	$4e$	0.36479	0.36479	0.36651	0.36651
Se 2	$16e$	0.8650(2)	Se 2	$12i$	0.13631	0.36091	0.1344	0.36309
			Se 3	$4e$	0.86487	0.86487	0.8646	0.8646
			Se 4	$12i$	0.63208	0.85738	0.36744	0.85782

**Tabelle 5-14:** Atomabstände der experimentellen Struktur von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}3m$ .

Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA	GGA
Ga	4x	Se2	Ga1	Se3	2.3922	2.4564
			Ga2	Se4	2.4020	2.4644
Mo	3x	Se1	Mo	Se1	2.4443	2.4739
			3x	Se2	2.6949	2.7819
			3x	Mo	2.8362	2.8739
			3x	Mo	4.2855	4.4160
Nb	1x	Se2	Nb	Se2	2.5040	2.5357
			2x	Se2	2.5193	2.5521
			1x	Se3	2.7209	2.7918
			2x	Se4	2.7272	2.7966
			2x	Nb	2.9981	3.0581
			1x	Nb	3.0472	3.1067
			2x	Nb	4.2293	4.3483
			1x	Mo	4.2855	4.4160

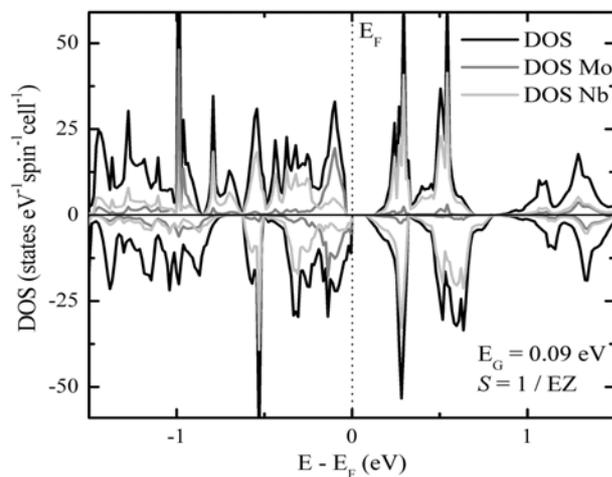
Für  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  wurde mit Hilfe der optimierten kubischen Strukturparameter in der RG  $P\bar{4}3m$  und des Programms PowderCell<sup>[84]</sup> ein Pulverdiffraktogramm simuliert. Dieses zeigt zusätzliche Reflexe, die durch die primitive Elementarzelle erzeugt wurden, wie z.B. (100) bei  $2\theta$   $8.6^\circ$  oder (110) bei  $2\theta$   $12.2^\circ$  allerdings sind diese mit den relativen Intensitäten von 0.4 % und 0.3 % sehr schwach. Das gemessene Pulverdiffraktogramm<sup>[24]</sup> zeigt keine Reflexe, die die  $F$ -Zentrierung durchbrechen, dies würde in Anbetracht der schwachen simulierten Intensitäten plausibel erscheinen.

**Abbildung 5-11:** Verteilung der Spindichte laut LDA+ $U$ -Näherung und die optimierten Nb- und Mo-Abstände in den Metallclustern von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ .

Die Berechnung der Zustandsdichte zeigt eine Bandlücke von 0.09 eV (Abbildung 5-12), wenn die Entartung der  $\text{Nb}_4$ -Cluster aufgehoben und die kubische Symmetrie zur

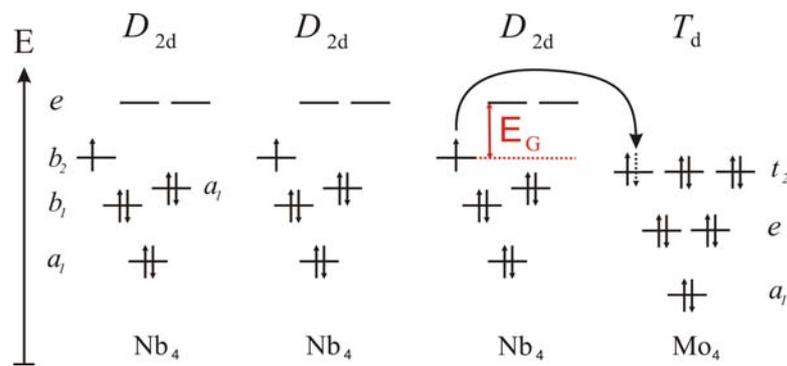
orthorhombischen Symmetrie abgebaut wird (Abbildung 5-7). Bemerkenswert ist, dass die Zustände des  $\text{Mo}_4$ -Clusters energetisch tiefer als die meisten Zustände der  $\text{Nb}_4$ -Cluster liegen.

Die Verteilung der Spindichte innerhalb der Metallcluster zeigt, dass das  $\text{Mo}_4$ -Cluster sowie ein  $\text{Nb}_4$ -Cluster nicht magnetisch sind. In den beiden anderen  $\text{Nb}_4$ -Clustern wird jeweils ein ungepaartes Elektron auf die vier Atome des Clusters gleichmäßig aufgeteilt.



**Abbildung 5-12:** Zustandsdichte von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ , LDA+ $U$ -Näherung mit  $U = 4.0$  eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Anhand dieser Berechnungen lässt sich ein MO-Schema für die Metallcluster der Elementarzelle aufstellen. Der  $\text{Mo}_4$ -Cluster mit  $T_d$ -Symmetrie nimmt ein Elektron von einem der  $\text{Nb}_4$ -Cluster auf, damit besitzen beide Metallcluster keine ungepaarten Elektronen ( $\text{Mo}_4$ -Cluster mit zwölf und  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit sechs Elektronen). Die restlichen zwei  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit der  $D_{2d}$ -Symmetrie haben jeweils sieben Elektronen, davon ist eines nicht gepaart (Abbildung 5-13). Also sind in der gesamten Elementarzelle zwei ungepaarte Elektronen zu finden ( $S = 1/EZ$ ), was ein  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.22 \mu_B$  liefert (Berechnung siehe Seite 55) und in der Größenordnung des Messwertes von  $0.8 \mu_B$  liegt.



**Abbildung 5-13:** MO-Schema von  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  mit den homonuklearen Metallclustern in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ .

Das vorgestellte MO-Schema erlaubt für diese Verbindung die Summenformel  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  aufzustellen. Also handelt es sich hier formal auch um ein Redox-System mit Mo als Oxidations- und Nb als Reduktionsmittel.

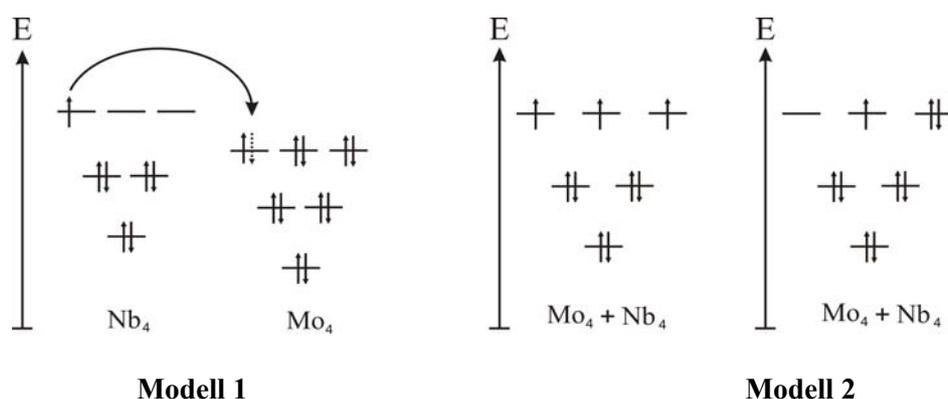
### 5.5. Modelle für die Verbindung $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$

Für die Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  wurde zuerst ein kubisches Modell gesucht. Dafür wurde die kubische Elementarzelle in  $P\bar{4}3m$  mit homonuklearen Metallclustern (Modell 1) verwendet. Diese wurde in  $[100]$  verdreifacht und die Metallcluster so verteilt, dass die erste Elementarzelle die Zusammensetzung  $(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3$ , die dritte die Zusammensetzung  $(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)$  und die Elementarzelle dazwischen die Zusammensetzung  $(\text{Nb}_4)_2(\text{Mo}_4)_2$  enthielten. Die Summenformel für diese Überstruktur ist  $\text{Ga}_{12}(\text{Nb}_4)_6(\text{Mo}_4)_6\text{Se}_{96}$ , die Symmetrie ist jedoch nicht mehr kubisch, sondern monoklin. Da die röntgenographischen Pulveraufnahmen<sup>[24]</sup> keine Hinweise auf eine so niedersymmetrische Struktur geben, wurde dieses Modell verworfen.

Weitere Möglichkeiten die Zusammensetzung  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  zu realisieren ergeben sich bei tetragonalen Symmetrie. Dazu wurde Symmetrieabbau von der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zu der tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}m2$  durchgeführt (Abbildung 5-14).



sukzessive Auffüllen der Molekülorbitale und liefert drei ungepaarte Elektronen ( $S = 3/2$ ) (Abbildung 5-16, mitte) und einen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $3.87 \mu_{\text{B}}$ . Falls Spinpaarung eintritt, treten Metallcluster mit einem ungepaarten Elektron auf ( $S = 1/2$ ) (Abbildung 5-15, rechts), daraus resultiert ein  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.73 \mu_{\text{B}}$ .



**Abbildung 5-16:** MO-Schema der homonuklearen (links) und heteronuklearen (mitte und rechts) Metallcluster von  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  in der Raumgruppe  $P\bar{4}m2$ .

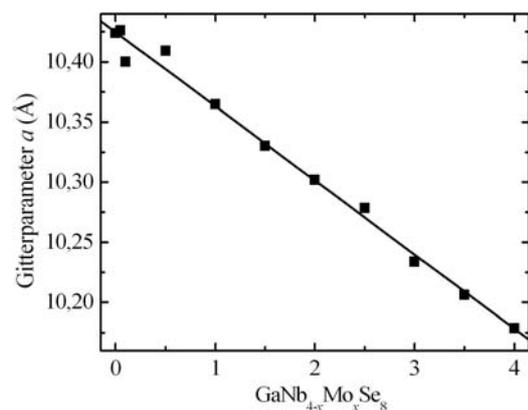
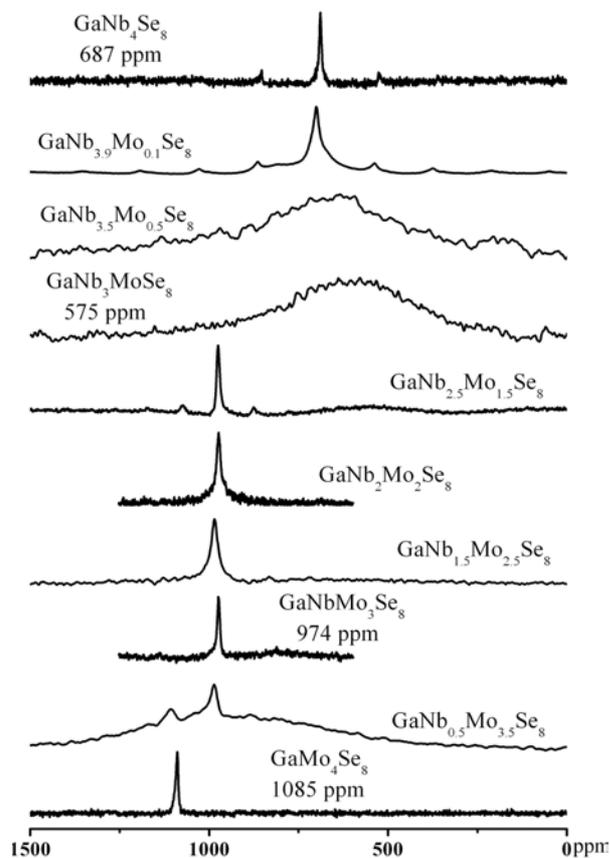
Alle theoretisch erwarteten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte von 0,  $3.87$  und  $1.73 \mu_{\text{B}}$  stimmen mit dem Experimentellen von  $0.84 \mu_{\text{B}}$  nicht überein.

Auch für  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  konnte bis jetzt nur ein  $^{71}\text{Ga}$ -Signal im NMR-Spektrum detektiert werden, dessen chemische Verschiebung mit  $974 \text{ ppm}$  mit der von  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  gleich ist (Abbildung 5-3), was auf die gleiche chemische Umgebung der Ga-Atome hindeutet. Somit liegt hier vermutlich die  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$ -Phase vor. Da aber die magnetischen Momente und die Pulverdiffraktogramme<sup>[24]</sup> von  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  bezüglich Gitterparameter unterschiedlich sind, liegt vermutlich neben  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  noch eine weitere Phase vor. Die magnetischen Messungen unterstützen diese Vermutung, da der  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  mit  $0.84 \mu_{\text{B}}$  zwischen den  $\mu_{\text{eff}}$ -Werten von  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  mit  $1.09 \mu_{\text{B}}$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  mit  $0.80 \mu_{\text{B}}$  liegt.

Betrachtet man die Gitterparameter aller bisher bekannten Verbindungen dieser Mischkristallreihe (Abbildung 5-17, rechts), so gehorchen die meisten der Vegard'schen Regel<sup>[84]</sup>, obwohl bei einigen keine einzelne Verbindung, sondern ein Gemenge aus zwei verschiedenen Verbindungen vorliegt, z.B.  $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$ . Interessant sind die  $^{71}\text{Ga}$ -FK-NMR-Spektren von  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  (Abbildung 5-17, links). Bei nichtstöchiometrischen Verbindungen wie  $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$  sind zwei Ga-Signale detektiert worden, die aufgrund

ihrer chemischen Verschiebung  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  zugeordnet werden können. Auch bei  $\text{GaNb}_{2,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Se}_8$  handelt es sich eher um ein Gemenge aus  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$ , was die chemische Verschiebung und die Signalform belegen, obwohl auch hier der Gitterparameter der Vegard'schen Regel<sup>[83]</sup> folgt. Für  $\text{GaNb}_{1,5}\text{Mo}_{2,5}\text{Se}_8$  wurde nur ein Ga-Signal mit sehr kleinen Halbwertsbreite detektiert, was auf das Vorliegen einer Phase mit hochsymmetrischer Ga-Lage hindeutet, obwohl die nichtstöchiometrische Zusammensetzung ein Gemenge aus  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  vermuten lässt. Die chemische Verschiebung dieses Signals hat den gleichen Wert wie in  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$ .

Wie die Vergleiche der  $^{71}\text{Ga}$ -Spektren für die verschiedenen Verbindungen der  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ -Reihe zeigen, liegen vermutlich nur vier verschiedene Phasen vor, die als  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ ,  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  charakterisiert werden können.



**Abbildung 5-17:** FK-NMR-Spektren (links) und die Abhängigkeit des Gitterparameters  $a$  von der Zusammensetzung der Verbindungsreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ .

## 5.6. Diskussion

Bei den Betrachtungen der Verbindungen mit nur einer Übergangsmetallsorte, wie  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$ , fallen die Unstetigkeiten im magnetischen Verhalten und/oder strukturelle Phasenumwandlungen auf. In den Mischkristallen werden sowohl strukturelle als auch magnetische Phasenumwandlungen unterdrückt. Diese gemischten Verbindungen zeigen ein unerwartetes magnetisches Verhalten, das zunächst nicht erklärt werden konnte, da die kubische Struktur mit der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , die anhand Pulveraufnahmen ermittelt wurde, nur über eine einzige Metallage verfügt.

Mit Hilfe der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  wurden zuerst drei kubische Modelle entwickelt, anschließend wurden die elektronischen Strukturen dieser Modelle berechnet. Die berechneten Energiewerte, Magnetismus und die NQCC-Werte der  $^{71}\text{Ga}$ -Kerne wurden miteinander und mit den experimentellen Daten verglichen, um ein Modell herzuleiten, welches die experimentelle Ergebnisse erklären kann.

Wählt man die Verbindung  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ , die formal  $\text{NbMo}_3$ -Cluster mit zehn Elektronen beinhaltet, so ist das Ergebnis überraschend, denn die Rechnungen zeigen, dass die homonukleare Anordnung der  $\text{Nb}_4$ - und  $\text{Mo}_4$ -Cluster in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  bezüglich ihrer Energie die günstigste ist. Die elektronische Struktur dieses Modells ist in der Lage, alle bisherigen Messergebnisse gut zu erklären. Das  $\text{Nb}_4$ -Cluster (formal mit sieben Elektronen) gibt sein ungepaartes Elektron an einen der  $\text{Mo}_4$ -Cluster (formal mit elf Elektronen) ab, somit bleiben in der Elementarzelle noch zwei  $\text{Mo}_4$ -Cluster mit je einem ungepaarten Elektron, d.h.  $S = 1$  pro Elementarzelle und  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.22 \mu_{\text{B}}$ , was gut mit dem experimentellen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.09 \mu_{\text{B}}$  übereinstimmt. Die berechnete Bandlücke von  $0.19 \text{ eV}$  zwischen den gefüllten Orbitalen der  $\text{Mo}_4$ -Cluster und den leeren Orbitalen der  $\text{Nb}_4$ -Clusters stimmt mit der experimentellen Bandlücke von  $0.24 \text{ eV}$  gut überein.

Die Verbindung  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  kann mit demselben Modell beschrieben werden. Hier zeigen die Rechnungen zwei  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit jeweils einem ungepaarten Elektron, da einer der  $\text{Nb}_4$ -Cluster sein ungepaartes Elektron an den  $\text{Mo}_4$ -Cluster abgibt. Somit resultiert auch hier  $S = 1$  pro Elementarzelle und ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.22 \mu_{\text{B}}$ , was in der Größenordnung des experimentellen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $0.80 \mu_{\text{B}}$  liegt. Auch die berechnete Bandlücke von  $0.09 \text{ eV}$  zwischen den gefüllten und den leeren Orbitalen der  $\text{Nb}_4$ -Cluster, liegt noch in der Größenordnung der experimentellen Bandlücke von  $0.27 \text{ eV}$ . Die experimentellen Daten von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  weichen stärker von den berechneten ab als bei  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ , diese Abweichungen liegen

noch in den Fehlerbereichen der Meßwerte (für magnetische Momente bis  $0.2 \mu_B$  und für Bandlücken bis  $0.1 \text{ eV}$ ).

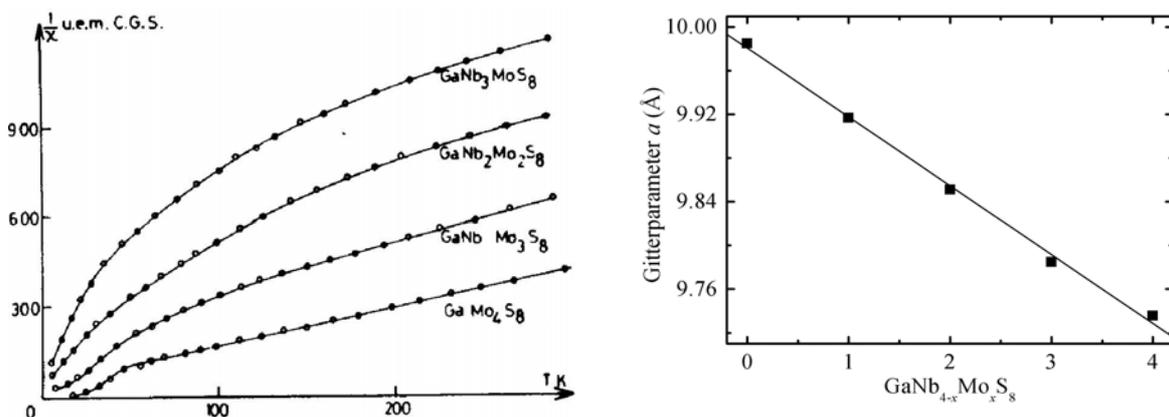
Zum ersten Mal konnte gezeigt werden, dass diese gemischten Verbindungen mit den Summenformeln  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  gut beschrieben werden. Es handelt sich nach diesen Modellen um Redox-Systeme, wobei Mo als Oxidations- und Nb als Reduktionsmittel fungieren. Bei der Verbindung der Zusammensetzung  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ , handelt es sich wahrscheinlich um ein Gemenge aus  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$ ; diese These wird durch die experimentelle Daten und DFT-Rechnungen unterstützt.

Die Modelle mit den homonuklearen Metallclustern mögen recht ungewöhnlich erscheinen, da die Metallatome in  $\text{Nb}_4$ - und  $\text{Mo}_4$ -Clustern angeordnet sind, diese Anordnung ist für die Zusammensetzung  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  und  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  jedoch plausibel, da hier die experimentellen magnetischen Daten besser verstanden werden können, als im Falle der heteronuklearen Clusteranordnung. In der Literatur sind derartige Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen nur zwischen den Metall- und Nichtmetallatomen bekannt. Eine derartige Anordnung der Metallatome erscheint unerwartet, da sie dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik (der maximalen Entropie) widerspricht. Die Synthese von den Verbindungen dieser Mischkristallreihe findet bei über  $1000^\circ\text{C}$  statt, deshalb ist eine größtmögliche Verteilung der Metallatome innerhalb der Elementarzelle zu erwarten, somit würden heteronukleare Nb-Mo-Cluster entstehen. Die entwickelten homonuklearen Modelle für die 3:1- und 1:3-Verteilung von Nb- und Mo-Atomen stehen scheinbar im Widerspruch zu dieser Erwartung. Betrachtet man aber den energetischen Aspekt dieser Modelle, so zeigen die Rechnungen größere Stabilität der homonuklearen Modelle. Die Energie dirigiert die Clusterbildung, was bei thermodynamisch kontrollierten Reaktionen nicht ungewöhnlich erscheint.

## 6. Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$

### 6.1. Experimentelle Daten der Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$

Die Mischkristallreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$  ist seit 1984 bekannt, die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen dieser Reihe wurden aber nicht so intensiv untersucht wie die der Mischkristallreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  (Kapitel 5). Die von Ben Yaich et al.<sup>[20]</sup> veröffentlichten inversen magnetischen Suszeptibilitäten (Abbildung 6-1), zeigen einen kontinuierlichen Anstieg mit steigendem Nb-Gehalt, was auf einen Abfall der  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte hindeutet. Die genauen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte für die jeweiligen Verbindungen sind nicht angegeben, es ist aber anzunehmen, dass sich die  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte von  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  analog zu  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  verhalten. Der Gitterparameter  $a$  folgt der Vegard'schen Regel<sup>[84]</sup>, d.h. nimmt mit steigendem Nb-Gehalt linear zu (Tabelle 6-1, Abbildung 6-1). Diese Gemeinsamkeiten erlauben, die für  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  entwickelten Strukturmodelle auch für  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  zu verwenden. Besonders hervorgehoben werden die Verbindungen  $\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$  (formal zehn Elektronen pro Metallcluster) und  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$  (formal acht Elektronen pro Metallcluster).



**Abbildung 6-1:** Inverse magnetische Suszeptibilität der  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ -Reihe und die Gitterparameter in Abhängigkeit vom Mo-Gehalt<sup>[20]</sup>.

**Tabelle 6-1:** Experimentelle Daten<sup>1</sup> der Verbindungsreihe GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>S<sub>8</sub> [20,34].

Summenformel	$a$ (Å)	$\mu_{\text{eff}1}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}2}$ ( $\mu_B$ )	$\Theta$ (K)	$T_C, T_N$ (K)	Mag. Ord.	Bandlücke (eV)
GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	9.7356(2)	1.73	1.84		16	FM	0.26
GaMo <sub>3</sub> NbS <sub>8</sub>	9.7848	2.83 / 0 *				FM	
GaMo <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	9.8512	3.87/1.73*				FM	
GaMoNb <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	9.9168	2.83 / 0 *				FM	
GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	9.985(2)	1.73	1.67	-298	31	AFM	0.28

\*erwarteter Wert bei einer Verzerrung der tetraedrischen Metallcluster

 $\mu_{\text{eff}1}$ : der erwartete  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert $\mu_{\text{eff}2}$ : der gemessene  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert

## 6.2. Elektronische Strukturen von GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>3</sub>MoS<sub>8</sub>

Betrachtet man zunächst die Verbindung GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, so ist von Ben Yaich<sup>[20]</sup> nur der kubische Gitterparameter der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  angegeben. Da die Selen- und die Schwefelverbindungen isotyp sind, wurde als Strukturmodell die kubische Elementarzelle mit homonuklearen Metallclustern in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  verwendet (Abbildung 5-5, Kapitel 5). Die experimentelle Struktur wurde anhand des Gitterparameters von GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub><sup>[20]</sup> und der Ortsparameter von GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub><sup>[20]</sup> zusammengesetzt und optimiert. Die Tabellen 6-2 bis 6-4 und Abbildung 6-2 geben eine Übersicht über die experimentellen und die optimierten Struktur-, Ortsparameter und Atomabstände von GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub>. Der Nb<sub>4</sub>-Cluster besitzt  $T_d$ -Symmetrie und ist etwas größer als die Mo<sub>4</sub>-Cluster, die wegen der  $D_{2d}$ -Symmetrie zwei kurze und vier lange Abstände aufweisen.

**Tabelle 6-2:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[20]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	936.83	899.13	963.57
$a$ (Å)	9.7848	9.6518	9.8771

<sup>1</sup> Da die verwendeten DFT-Methoden nur ganzzahlige Stöchiometrie berücksichtigen können, werden die experimentellen Daten nur für berechnete Verbindungen angegeben.

**Tabelle 6-3:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub>. Die experimentelle Ortsparameter sind in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , die optimierten in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  angegeben.

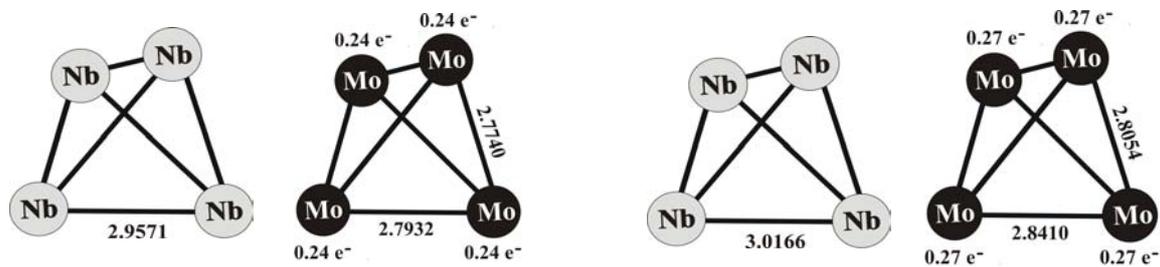
		experimentell <sup>[20]</sup>		LDA			GGA	
	Wyck.	$x, x, x$	Wyck.	$x, y$	$z$	$x, y$	$z$	
Ga1	4a	0	Ga1	1a	0	0	0	0
			Ga2	3c	0, 0.5	0.5	0, 0.5	0.5
Nb	16e	0.60055	Nb	4e	0.6083	0.6083	0.6080	0.6080
			Mo	12i	0.8984	0.6030	0.8996	0.6029
S1	16e	0.3644	S1	4e	0.3636	0.3636	0.3659	0.3659
S2	16e	0.8639	S2	12i	0.1352	0.3664	0.1332	0.3691
			S3	4e	0.8641	0.8641	0.8644	0.8644
			S4	12i	0.6387	0.8714	0.6385	0.8709

**Tabelle 6-4:** Die Atomabstände der experimentellen Struktur von GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub> in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}3m$ .

Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA	GGA		
Ga	4x	S2	Ga1	4x	S3	2.2718	2.3192	
			Ga2	4x	S4	2.2640	2.3174	
Nb	3x	S1	Nb	3x	S1	2.3931	2.4186	
				S2	3x	S4	2.5724	2.6313
				Nb	3x	Nb	2.9571	3.0166
				Nb	3x	Mo	3.9596	4.0734
Mo			Mo	2x	S2	2.3269	2.3469	
			1x	S2	2.3289	2.3548		
			2x	S4	2.5434	2.6178		
			1x	S3	2.5631	2.6289		
			1x	Mo	2.7740	2.8054		
			2x	Mo	2.7932	2.8410		
			1x	Nb	3.9596	4.0734		
	2x	Mo	4.0317	4.1434				

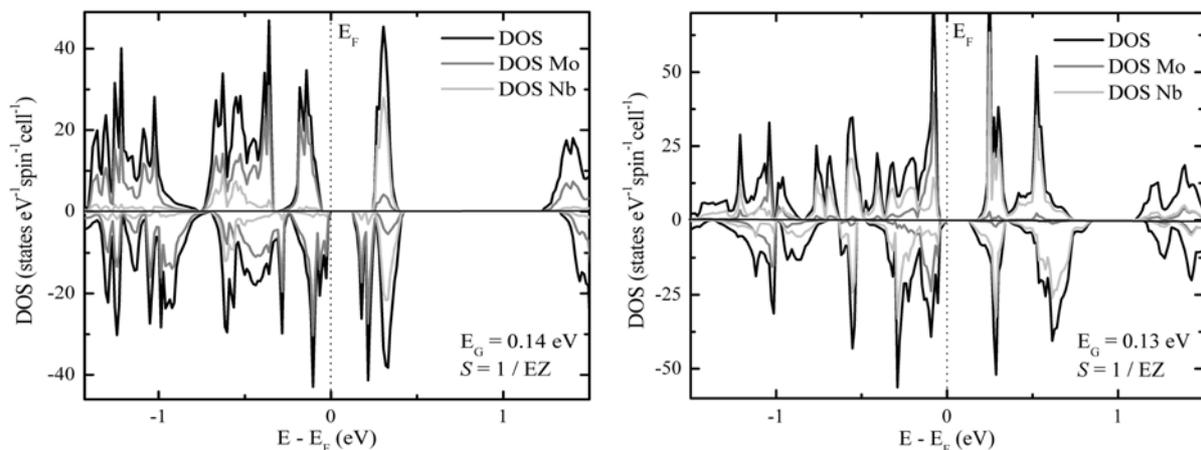
Die berechnete Spindichte von zwei ungepaarten Elektronen pro Elementarzelle ( $S = 1/EZ$ ) in GaNbMo<sub>3</sub>S<sub>8</sub> verteilt sich folgendermaßen: Der Nb<sub>4</sub>- und einer der Mo<sub>4</sub>-Cluster sind unmagnetisch und die beiden anderen Mo<sub>4</sub>-Cluster besitzen jeweils ein ungepaartes Elektron pro Cluster. Die Spindichte innerhalb dieser Mo<sub>4</sub>-Cluster verteilt sich gleichmäßig auf alle

Atome des Clusters (Abbildung 6-2).



**Abbildung 6-2:** Verteilung der Spindichte laut LDA+U- (links) und GGA+U-Näherung (rechts) und die optimierten Nb- und Mo-Abstände in den Metallclustern von  $\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$ .

Die Zustandsdichte von  $\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$  zeigt eine Bandlücke von 0.14 eV (LDA+U) oder 0.24 eV (GGA+U), wobei die meisten Zustände der Mo-Atome unter und die Zustände der Nb-Atome oberhalb der Fermi-Energie liegen (Abbildung 6-3).



**Abbildung 6-3:** Elektronische Zustandsdichten von  $\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$ , LDA+U- (links) und GGA+U-Methode (rechts) mit  $U = 3.0$  eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Der  $\text{Nb}_4$ -Cluster gibt ein Elektron an einen der  $\text{Mo}_4$ -Cluster ab und besitzt dadurch nur sechs Elektronen, wobei in dem  $\text{Mo}_4$ -Cluster jetzt mit zwölf Elektronen alle bindenden Molekülorbitale des Metallclusters vollständig gefüllt sind (Abbildung 5-10, Kapitel 5). Es handelt sich hier um ein Redox-System, wobei Nb das Reduktions- und Mo das Oxidationsmittel ist. Die Summenformel der Verbindung lautet dann gemäß der elektronischen Struktur  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{S}_{32}$ .

Für die Beschreibung der elektronischen Struktur von  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$  kann ebenfalls das Modell

mit den homonuklearen Metallclustern in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  verwendet werden. Die experimentelle Struktur wurde anhand des Gitterparameters von  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$ <sup>[20]</sup> und der Ortsparameter von  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ <sup>[24]</sup> zusammengesetzt und optimiert, die optimierten und die experimentellen Strukturparameter sind in den Tabellen 6-5 bis 6-7 und in der Abbildung 6-4 zusammengefasst. Die  $\text{Nb}_4$ -Cluster sind etwas größer als die  $\text{Mo}_4$ -Cluster und weisen zwei kurze und vier lange Abstände auf, da sie  $D_{2d}$ -Symmetrie besitzen. Die  $\text{Mo}_4$ -Cluster besitzen wegen der  $T_d$ -Symmetrie gleichlange Abstände.

**Tabelle 6-5:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$ .

	experimentell <sup>[20]</sup>	LDA	GGA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	975.24	938.18	1005.51
$a$ ( $\text{\AA}$ )	9.9168	9.7896	10.0183

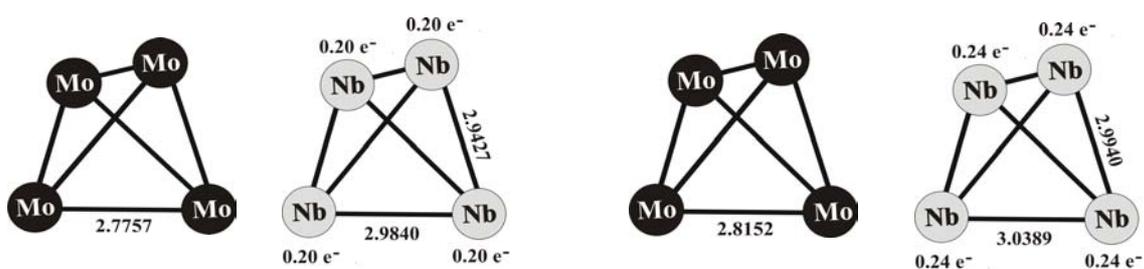
**Tabelle 6-6:** Experimentelle und berechnete Ortsparameter von  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$ . Die experimentellen Atompositionen sind in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , die optimierten in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  angegeben.

experimentell <sup>[24]</sup>			LDA			GAA		
	Wyck.	$x, x, x$		Wyck.	$x, y$	$z$	$x, y$	$z$
Ga	$4a$	0	Ga1	$1a$	0	0	0	0
			Ga2	$3c$	0, 0.5	0.5	0, 0.5	0.5
Mo	$16e$	0.6025	Mo	$4e$	0.6002	0.6002	0.5993	0.5993
			Nb	$12i$	0.8922	0.6048	0.8928	0.6041
S1	$16e$	0.3657	S1	$4e$	0.3668	0.3668	0.3690	0.3690
S2	$16e$	0.8650	S2	$12i$	0.1340	0.3636	0.1316	0.3656
			S3	$4e$	0.8665	0.8665	0.8662	0.8662
			S4	$12i$	0.6305	0.8586	0.6309	0.8593

**Tabelle 6-7:** Atomabstände der experimentellen Struktur von  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$  in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P43m$ .

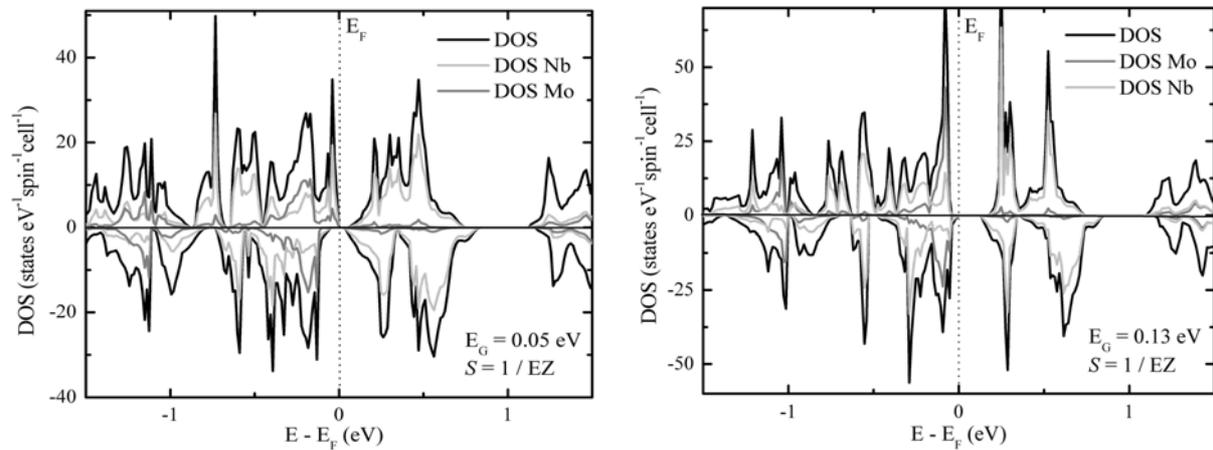
Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA	GGA
Ga	4x	S3	Ga1	S3	2.2628	2.3216
			Ga2	S4	2.2756	2.3289
Mo	3x	S1	Mo	S1	2.3299	2.3503
			3x	S4	2.5641	2.6426
	3x	Mo	3x	Mo	2.7757	2.8152
			3x	Nb	4.0427	4.1573
Nb	1x	S2	1x	S2	2.3890	2.4139
			2x	S2	2.4012	2.4245
	1x	S3	1x	S3	2.5873	2.6531
			2x	S4	2.5956	2.6586
	2x	Nb	2x	Nb	2.9427	2.9940
			1x	Nb	2.9840	3.0388
	2x	Nb	3.9798	4.0903		
1x	Mo	4.0427	4.1573			

Die Berechnung der Spindichte zeigt zwei ungepaarte Elektronen in der Elementarzelle ( $S = 1/EZ$ ), der  $\text{Mo}_4$ - und einer der  $\text{Nb}_4$ -Cluster haben keine ungepaarten Elektronen. Die beiden anderen  $\text{Nb}_4$ -Cluster besitzen je ein ungepaartes Elektron, die Spindichte verteilt sich dabei gleichmäßig auf alle Atome des Metallclusters (Abbildung 6-4).

**Abbildung 6-4:** Verteilung der Spindichte laut LDA+ $U$ - (links) und GGA+ $U$ -Näherung (rechts) und die optimierten Nb- und Mo-Abstände in den Metallclustern von  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$ .

Die Zustandsdichte zeigt eine kleine Bandlücke von 0.05 eV (LDA+ $U$ ) oder 0.13 eV (GGA+ $U$ ), wobei sich die meisten Zustände der Mo-Atome unter der Fermi-Kante befinden. Die Zustände der Nb-Atome sind sowohl unter als auch über der Fermi-Kante zu finden. Das in der Abbildung 5-12 (Kapitel 5) dargestellte MO-Schema für die Metallcluster gibt eine Übersicht über die elektronische Struktur die auch für  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{S}_{32}$  gilt. Nb dient hier

als Reduktionsmittel und Mo als Oxidationsmittel.



**Abbildung 6-5:** Zustandsdichten von  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$ , LDA+ $U$ - (links) und GGA+ $U$ -Methode (rechts) mit  $U = 3.0$  eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Das kubische Strukturmodell mit homonuklearen Metallclustern für  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$  und  $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$  wurde auch anhand von  $\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$  und  $\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$  bestätigt. Die Schwefel- und die Selenverbindungen verhalten sich analog, sie sind isoelektronisch und isotyp und weisen ein ähnliches magnetisches Verhalten auf. Wie die optimierten Daten zeigen, sind die Metallabstände in der Schwefelverbindung kürzer als in der Selenverbindung. Die Radien<sup>[96]</sup> der  $\text{S}^{2-}$ -Ionen (1.84 Å) sind kleiner als die der  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen (1.98 Å), damit sind die  $\text{M}_4\text{S}_4$ -Einheiten ( $M = \text{Nb}, \text{Mo}$ ) und  $\text{GaS}_4$ -Tetraeder kleiner als die  $\text{M}_4\text{Se}_4$ -Einheiten und  $\text{GaSe}_4$ -Tetraeder.

## 7. GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und die Mischkristallreihe GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>

In vorhergehenden Kapiteln wurden Mott-Isolatoren untersucht, deren korrelierte Cluster-Einheiten aus einem oder zwei *4d*-Metallen aufgebaut sind. Die Reihe GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> wurde synthetisiert, weil Ta- und Mo-Atome im Gegensatz zu Nb- und Mo-Atomen röntgenographisch unterscheidbar sind, so dass Überstrukturreflexe entstehen sollten, falls es zur Ausordnung kommt. Es wurden allerdings keine beobachtet.

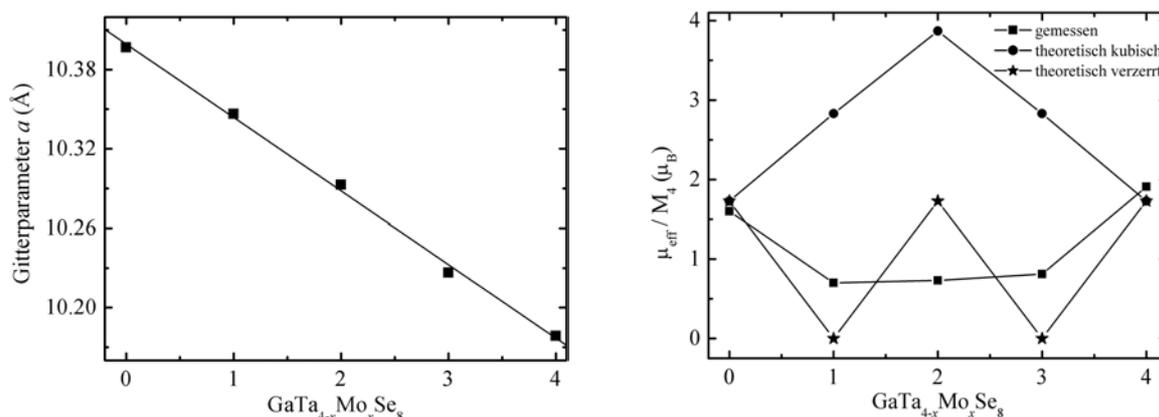
### 7.1. Experimentelle Daten der Mischkristallreihe GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>

In diesem Kapitel werden die Mott-Isolatoren der Zusammensetzung GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub>, GaTa<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> und GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> untersucht. Diese Verbindungen sind isoelektronisch zu den bereits beschriebenen Niob-Verbindungen und zeigen ein sehr ähnliches physikalisches Verhalten, wie die experimentelle Daten in der Tabelle 7-1 belegen. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind bei RT isotyp und wurden anhand von Pulverdaten in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  verfeinert. Die Gitterparameter der Ta/Mo-Mischkristalle verhalten sich entsprechend der Vegard'schen Regel<sup>[84]</sup> und nehmen mit steigendem Ta-Gehalt linear zu (Abbildung 7-1, links). Als einzige Verbindung der betrachteten Reihe ordnet GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> unter 53 K antiferromagnetisch und zeigt eine Phasenumwandlung, was die Messungen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität belegen (Abbildung 7-2). Alle anderen betrachteten Verbindungen ordnen ferromagnetisch, wobei das effektive magnetische Moment sowie die Ordnungstemperatur mit steigendem Ta-Gehalt abnehmen (Tabelle 7-1, Abbildung 7-1, rechts). Die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität zeigen wie auch bei den isoelektronischen Verbindungen von GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> keine Anomalien (Abbildung 7-9).

**Tabelle 7-1:** Experimentelle Daten<sup>1</sup> der Mischkristallreihe GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub><sup>[24,22,15]</sup>.

Summenformel	$a$ (Å)	$\mu_{\text{eff}1}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{\text{eff}2}$ ( $\mu_B$ )	$\Theta$ (K)	$T_C, T_N$ (K)	Mag. Ord.	Bandlücke (eV)
GaMo <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	10.1785(1)	1.73	1.91(1)	15(1)	26	FM	0.26(5)
GaTaMo <sub>3</sub> Se <sub>8</sub>	10.2265(1)	2.83 / 0 *	0.81(1)	24(2)	21	FM	0.079(1)
GaTa <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	10.2927(1)	3.87/1.73*	0.73(1)	13(2)	-	FM	0.142(1)
GaTa <sub>3</sub> MoSe <sub>8</sub>	10.3463(1)	2.83 / 0 *	0.70(1)	-22(1)	-	FM	0.147(1)
GaTa <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	10.3969(1)	1.73	1.6(1)	-482(51)	53	AFM	0.153(1)

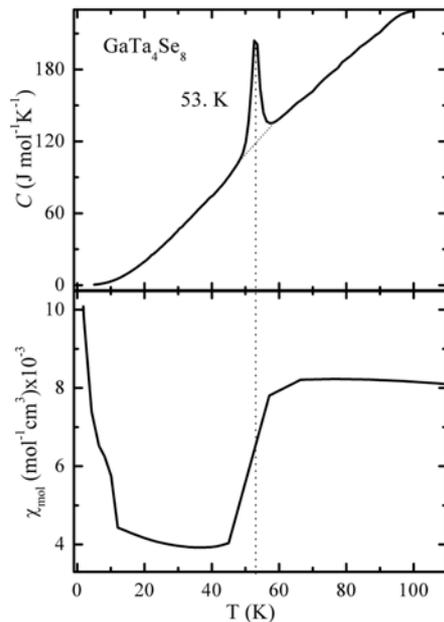
\*erwarteter Wert bei einer Verzerrung der tetraedrischen Metallcluster

 $\mu_{\text{eff}1}$ : der erwartete  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert $\mu_{\text{eff}2}$ : der gemessene  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert**Abbildung 7-1:** Die Gitterparameter sowie die erwarteten und die gemessenen effektiven magnetischen Momente der GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>-Reihe.

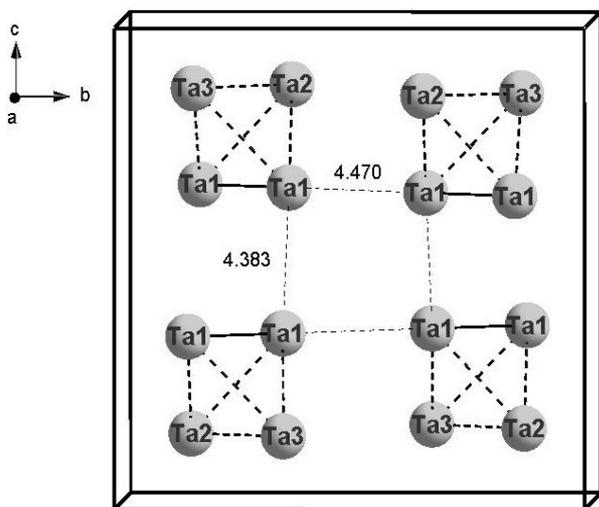
## 7.2. Elektronische Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

Die Verbindung GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> ist bei RT in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zu beschreiben. Die Phasenumwandlung und die Anomalie des magnetischen Verhaltens sind bereits bei isotypen Verbindungen wie GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> aufgetreten. Deshalb konnte die LT-Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> anhand von Pulverdiffraktogrammen unter Annahme tetragonaler Symmetrie in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$  verfeinert werden<sup>[24]</sup>. Die Punktgruppe der Ta<sub>4</sub>-Cluster wird von  $T_d$  ( $\bar{4}3m$ ) zu  $C_s$  ( $m$ ) reduziert, da diese nur eine Spiegelebene besitzen.

<sup>1</sup> Da die verwendeten DFT-Methoden nur ganzzahlige Stöchiometrie berücksichtigen können, werden die experimentelle Daten nur für berechnete Verbindungen angegeben.

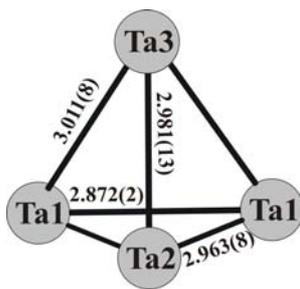


**Abbildung 7-2:** Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.



**Abbildung 7-3:** Die Elementarzelle der tetragonalen Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>; aus Übersichtsgründen sind nur die Ta<sub>4</sub>-Cluster dargestellt und die kurzen Ta1-Ta1- sowie die Intercluster-Abstände gekennzeichnet.

Die Metallcluster verzerren sich (Abbildung 7-4) und weisen jetzt fünf etwa gleichlange Metallabstände und einen deutlich kürzeren Ta1-Ta1-Abstand auf, Tabelle 7-2 zeigt die Differenzen der einzelnen Bindungslängen, die Basisfläche der Ta<sub>4</sub>-Cluster ist geringfügig verzerrt.



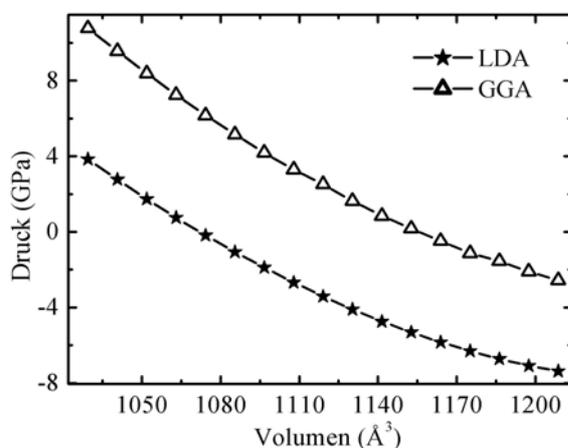
**Abbildung 7-4:** Verzerrung der Ta<sub>4</sub>-Cluster der tetragonalen Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

**Tabelle 7-2:** Die Differenzen der Bindungsabstände im Ta<sub>4</sub>-Cluster der LT-Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

$\Delta_1$ (Ta1-Ta3 / Ta1-Ta2) (Å)	0.048
$\Delta_2$ (Ta1-Ta3 / Ta2-Ta3) (Å)	0.03
$\Delta_3$ (Ta1-Ta3 / Ta1-Ta1) (Å)	0.139

Diese Verzerrungsform ist sehr ungewöhnlich, denn sie wurde bei dieser Verbindungsklasse noch nicht beobachtet. Die Bindungsabstände innerhalb der Ta<sub>4</sub>-Cluster liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Nb<sub>4</sub>-Cluster in LT-GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, aber die Abstände zwischen den Ta<sub>4</sub>-Clustern nehmen deutlich zu (Abbildung 7-3). Die Abstände zwischen den Clustern bewegen sich zwischen 4.383 Å und 4.470 Å, wegen den kürzeren Ta1-Ta1-Abständen sind die Cluster entlang [010] weiter von einander entfernt als entlang [001]. Die GaSe<sub>4</sub>-Tetraeder sind leicht verzerrt, die Ta<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Einheiten zeigen jedoch eine stärkere Verzerrung der kubanartigen Geometrie.

Bei der Strukturoptimierung von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> wurde zuerst das Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa ermittelt (Abbildung 7-5, Tabelle 7-3) und anschließend die Gitter- und Ortsparameter. Die optimierten Gitterparameter zeigen eine längere  $c$ -Achse im Gegensatz zu den experimentellen Daten, die eine längere  $a$ -Achse aufweisen. Diese Unterschiede sind kritisch zu betrachten, da die Abweichungen zwischen den optimierten und den experimentellen Daten so gering sind, dass diese im Bereich der Fehlergrenzen liegen.



**Abbildung 7-5:** Volumen-Optimierung der tetragonalen Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Die optimierten Metallabstände in den Ta<sub>4</sub>-Clustern zeigen eine Elongation entlang der Raumdiagonalen (Abbildung 7-6) und somit eine Verzerrungsform, die bereits bei den Nb<sub>4</sub>-Clustern in LT-GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> aufgetreten ist. Die experimentelle Struktur zeigt diese Verzerrung nicht, die Strukturverfeinerung wurde anhand von Pulverdaten durchgeführt und ist vermutlich nicht so genau wie die Strukturoptimierung.

**Tabelle 7-3:** Experimentelle und berechnete Strukturparameter von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> (RG  $P\bar{4}2_1m$ ).

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	1119.06(1)	1071.30	1156.65
<i>a</i> (Å)	10.3839(2)	10.2216	10.4955
<i>c</i> (Å)	10.3786(1)	10.2536	10.5001
<i>c/a</i>	0.9995	1.0031	1.0004

**Tabelle 7-4:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> (RG  $P\bar{4}2_1m$ ).

Wyck.	experimentell <sup>[24]</sup>			LDA			GGA		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ga 2 <i>c</i>	0.746(2)	0.754(2)	0.252(2)	0.7519	0.7481	0.2513	0.7515	0.7485	0.2512
Ta 1 8 <i>f</i>	0.849(1)	0.847(1)	0.6460(6)	0.8541	0.8454	0.6457	0.8534	0.8457	0.6468
Ta 2 4 <i>e</i>	0.8488(9)	0.6512(9)	0.8544(1)	0.8534	0.6466	0.8442	0.8505	0.6496	0.8429
Ta 3 4 <i>e</i>	0.6458(9)	0.8542(9)	0.853(2)	0.6445	0.8555	0.8586	0.6449	0.8551	0.8588
Se 1 4 <i>e</i>	0.895(2)	0.605(2)	0.601(3)	0.8930	0.6070	0.6072	0.8892	0.6108	0.6065
Se 2 4 <i>e</i>	0.607(2)	0.893(2)	0.604(3)	0.6136	0.8864	0.6201	0.6151	0.8849	0.6241
Se 3 8 <i>f</i>	0.868(2)	0.881(2)	0.8868(8)	0.8841	0.8870	0.8860	0.8819	0.8864	0.8842
Se 4 8 <i>f</i>	0.891(2)	0.886(2)	0.380(1)	0.8882	0.8845	0.3858	0.8874	0.8853	0.3862
Se 5 4 <i>e</i>	0.880(2)	0.620(2)	0.123(3)	0.8846	0.6154	0.1086	0.8847	0.6153	0.1081
Se 6 4 <i>e</i>	0.611(2)	0.889(2)	0.118(3)	0.6145	0.8855	0.1178	0.6128	0.8872	0.1198

**Tabelle 7-5:** Experimentelle und optimierte Atomabstände in GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Atom 1	Atom 2	experimentell	LDA	GGA
Ga	1x Se5	2.378(3)	2.4124	2.4828
	1x Se6	2.392(3)	2.4129	2.4780
	2x Se4	2.448(3)	2.4051	2.4711
Ta 1	1x Se3	2.527(10)	2.5187	2.5471
	1x Se2	2.566(3)	2.5080	2.5458
	1x Se1	2.617(3)	2.4998	2.5293
	1x Se4	2.778(2)	2.7175	2.7904
	1x Se4	2.789(2)	2.7273	2.7983
	1x Se4	2.825(6)	2.7602	2.8429
	1x Ta1	2.872(2)	2.8834	2.9548
Ta 1	1x Ta2	2.963(8)	2.8754	2.9119
	1x Ta3	3.011(8)	3.0604	3.1235
	2x Ta1	4.383(6)	4.2868	4.4141
	1x Ta1	4.470(2)	4.3462	4.4681
Ta 2	2x Se3	2.405(9)	2.5136	2.5451
	1x Se1	2.723(4)	2.4970	2.5489
	2x Se6	2.784(9)	2.7170	2.8081
	1x Se5	2.839(4)	2.7481	2.8302
	2x Ta1	2.963(8)	2.8754	2.9119
	1x Ta3	2.981(13)	3.0235	3.0556
	2x Ta3	4.329(9)	4.2592	4.3998
	1x Ta2	4.441(13)	4.2392	4.4396
Ta 3	2x Se3	2.342(9)	2.4866	2.5231
	1x Se2	2.638(4)	2.4859	2.5037
	2x Se5	2.770(9)	2.6938	2.7704
	1x Se6	2.783(4)	2.6934	2.7815
	1x Ta2	2.981(13)	3.0235	3.0556
	2x Ta1	3.011(8)	3.0604	3.1235
	1x Ta3	4.282(13)	4.1765	4.3012
	2x Ta2	4.329(9)	4.2592	4.3998

Der Vergleich der gemessenen und der berechneten Umwandlungsenergien  $\Delta E_t$  zeigt mit 311 J·mol<sup>-1</sup> relativ kleine experimentelle Umwandlungsenergie. Die Rechnungen sagen mit

zwei bis drei kJ·mol<sup>-1</sup> eine viel höhere Umwandlungsenergie voraus (Tabelle 7-6).

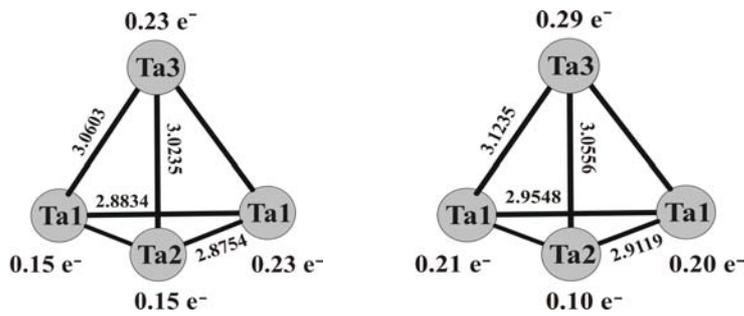
**Tabelle 7-6:** Gemessene<sup>[24]</sup> und berechnete Umwandlungsenergien von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

	experimentell	LDA	GGA
$P\bar{4}2_1m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-	-9510.6857	-8463.4582
$F\bar{4}3m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-	-9508.6654	-8460.1473
$\Delta E_t$ (J·mol <sup>-1</sup> )	311	2020	3311

Im Weiteren soll die magnetische Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> untersucht werden. Da alle drei Verbindungen vergleichbares physikalisches Verhalten bezüglich Leitfähigkeit, Magnetismus und spezifischer Wärme aufweisen und 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> bei RT und bei tiefen Temperaturen isotyp sind, ist anzunehmen, dass auch die magnetischen Strukturen dieser Verbindungen analog sind. Da bis jetzt keine experimentellen Daten über die magnetische Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> vorliegen wurde als Ausgangspunkt der Betrachtungen das für GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> entwickelte Modell der magnetischen Struktur gewählt.

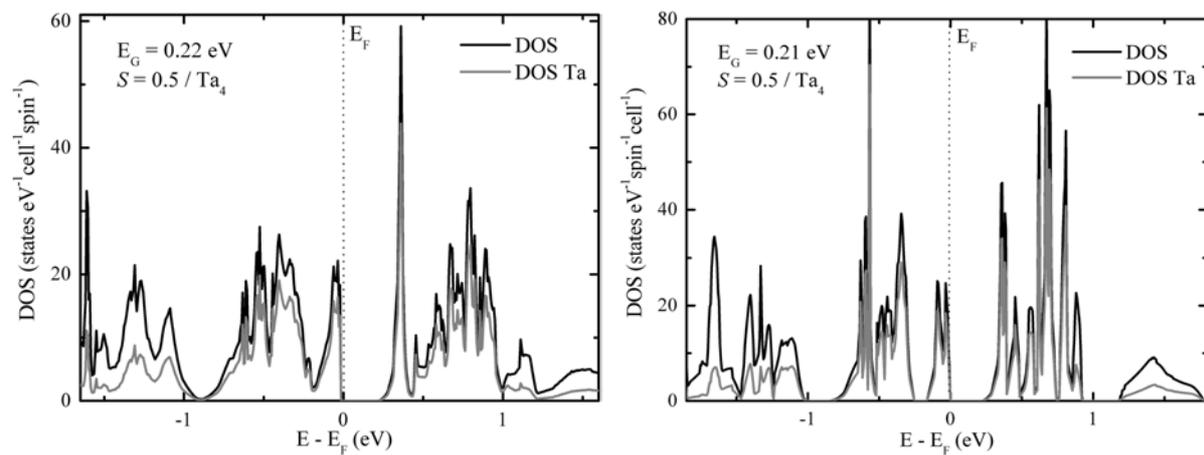
Zunächst geht man von der optimierten Kristallstruktur von LT-GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> aus, hier werden die magnetischen Momente innerhalb der Metallcluster ferromagnetisch und zwischen den Clustern antiferromagnetisch verteilt, so dass sie sich in [100], [010] und [001] aufheben (Kapitel 3, Abbildung 3-13, Modell 4).

Die berechneten magnetischen Momente innerhalb der Ta<sub>4</sub>-Cluster sind wie folgt verteilt: Die LDA-Näherung sagt ein etwas höheres magnetisches Moment für Ta<sub>3</sub>- und eines der Ta<sub>1</sub>-Atome voraus. Eine solche Spindichteverteilung wurde bereits für die Nb<sub>4</sub>-Cluster in GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> berechnet. Die GGA-Näherung zeigt für Ta<sub>3</sub>- und die beiden Ta<sub>1</sub>-Atome eine in etwa gleich große Spindichte (Abbildung 7-6), diese Aufteilung wurde bereits für die Nb<sub>4</sub>-Cluster von LT-GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> berechnet (Kapitel 3, Abbildung 3-16). Insgesamt besitzt jedes Ta<sub>4</sub>-Cluster ca. ein ungepaartes Elektron, was mit dem gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 1.73  $\mu_B$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) gut übereinstimmt.



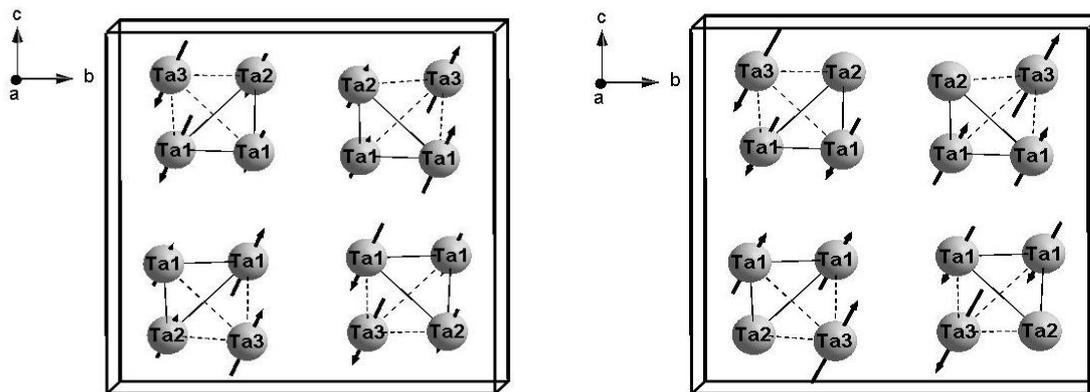
**Abbildung 7-6:** Die Verteilung der Spindichte laut LDA+*U*- (links) und GGA+*U*-Näherung (rechts) und die optimierten Ta-Abstände in den Ta<sub>4</sub>-Clustern.

Die berechnete Zustandsdichte zeigt eine Bandlücke in der Größenordnung von 0.21 eV, die gut mit der gemessenen Bandlücke von 0.15 eV übereinstimmt (Abbildung 7-7).



**Abbildung 7-7:** Elektronische Zustandsdichten von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. LDA+*U*-Methode (links) und GGA+*U*-Methode (rechts) mit  $U = 2.0$  eV.

Ausgehend von dem oben vorgestellten magnetischen Modell wurde die räumliche Orientierung der magnetischen Momente berechnet, deren Größe in der Abbildung 7-8 maßstabsgerecht dargestellt und in der Tabelle 7-7 aufgeführt ist. Die magnetischen Vektoren der Ta<sub>4</sub>-Cluster sind abwechselnd in [100], [010] und [001] orientiert, wodurch in diese Raumrichtungen ein magnetisches Moment von Null resultiert, was den starken Abfall der magnetischen Suszeptibilität erklärt. Die Beiträge der magnetischen Momente der Ta-Atome in z-Richtung sind fast doppelt so groß wie die etwa gleichgroße Beträge in x- und y-Richtung.



**Abbildung 7-8:** Spinanordnung der Ta-Atome in der tetragonalen Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, LDA- (links) und GGA-Näherung (rechts) mit Blick entlang [100].

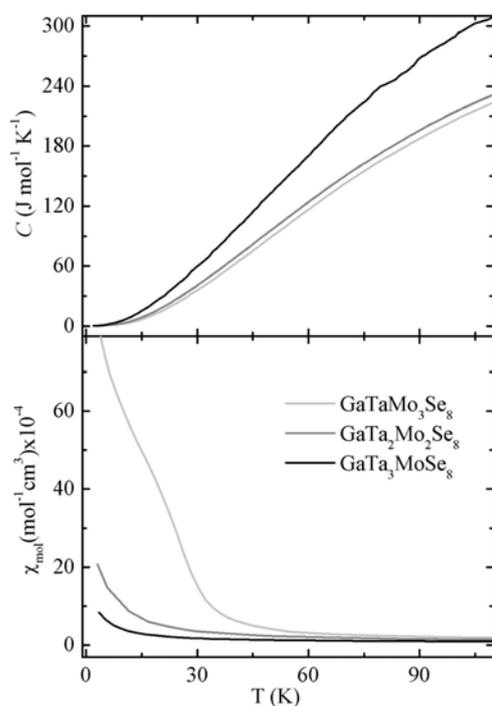
**Tabelle 7-7:** Orientierung der Spinnmomente der Ta<sub>4</sub>-Cluster der tetragonalen GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>-Struktur (nur die Werte für Cluster1 und Cluster2 sind angegeben, da gilt: Cluster1 = Cluster3, Cluster2 = Cluster4).

	LDA				GGA			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Summe	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Summe
Cluster 1	0.33	0.30	0.62	<b>0.76</b>	0.33	0.34	0.65	<b>0.80</b>
Ta1	0.10	0.09	0.19	0.23	0.08	0.09	0.16	0.20
Ta1	0.06	0.06	0.12	0.15	0.09	0.09	0.17	0.21
Ta2	0.07	0.06	0.12	0.15	0.04	0.04	0.08	0.10
Ta3	0.10	0.09	0.19	0.23	0.12	0.12	0.23	0.28
Cluster 2	-0.33	-0.29	-0.62	<b>-0.76</b>	-0.33	-0.34	-0.65	<b>-0.80</b>
Ta1	-0.10	-0.09	-0.19	-0.23	-0.08	-0.09	-0.16	-0.20
Ta1	-0.06	-0.05	-0.12	-0.15	-0.09	-0.09	-0.17	-0.21
Ta2	-0.07	-0.06	-0.12	-0.15	-0.04	-0.04	-0.08	-0.10
Ta3	-0.10	-0.09	-0.19	-0.23	-0.12	-0.12	-0.23	-0.29

### 7.3. Elektronische Struktur von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub>

Mit der Substitution eines Ta- gegen ein Mo-Atom steigt entsprechend der Summenformel GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> die Anzahl der Clusterelektronen von sieben auf acht. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung ändern sich dadurch drastisch, denn sowohl die Phasenumwandlung als auch die Anomalie des magnetischen Verhaltens werden unterdrückt (Abbildung 7-9). Die Verbindung ordnet ferromagnetisch und der  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert sinkt drastisch auf  $0.7 \mu_{\text{B}}$  ab, nur die Größe der Bandlücke mit 0.15 eV ändert sich kaum. Somit verhält sich

GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> analog zu der isoelektronischen Verbindung der Reihe GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>.



**Abbildung 7-9:** Die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität der Verbindungen GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub>, GaTa<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> und GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub><sup>[24]</sup>.

Anhand von Pulverdaten konnte die Kristallstruktur von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  verfeinert werden<sup>[24]</sup>. Wenn die Ta- und Mo-Atome innerhalb der Elementarzelle geordnet vorliegen, kann die Kristallstruktur nur in einer Raumgruppe beschrieben werden, die zwei kristallographische Metallagen bei kubischer Metrik der Elementarzelle besitzt. Hier tritt also dasselbe Problem auf wie bei den isoelektronischen Verbindungen der Reihe GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>. In der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ist nur eine Metallage (16e) vorhanden, mit dieser können keine zwei Atome (Mo und Ta) beschrieben werden. So bietet sich das bereits für GaNb<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> und GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> entwickelte Strukturmodell in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  mit homonuklearer Clusterverteilung auch für GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> an.

Anhand der Gruppe-Untergruppe-Beziehung wurden die experimentellen Strukturparameter in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  aufgestellt und optimiert. Die Tabellen 7-8 bis 7-10 geben eine Übersicht über die experimentellen und die optimierten Strukturparameter.

**Tabelle 7-8:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	1107.52(1)	1055.74	1135.68
<i>a</i> (Å)	10.3463(1)	10.1824	10.4332

**Tabelle 7-9:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub>. Die experimentellen Ortsparameter sind in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und die optimierten in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  angegeben.

	experimentell <sup>[24]</sup>		LDA			GGA	
	Wyck.	<i>x, x, x</i>	Wyck.	<i>x, y</i>	<i>z</i>	<i>x, y</i>	<i>z</i>
Ga 1	4 <i>a</i>	0	1 <i>a</i>	0	0	0	0
Ga 2			3 <i>c</i>	0, 0.5	0.5	0, 0.5	0.5
Mo	16 <i>e</i>	0.60246(7)	4 <i>e</i>	0.5982	0.5982	0.5972	0.5972
Ta			12 <i>i</i>	0.8956	0.6013	0.8961	0.6008
Se 1	16 <i>e</i>	0.3612(2)	4 <i>e</i>	0.3643	0.3643	0.3660	0.3660
Se 2	16 <i>e</i>	0.8652(1)	12 <i>i</i>	0.8634	0.3609	0.8652	0.3628
Se 3			4 <i>e</i>	0.8640	0.8640	0.8636	0.8636
Se 4			12 <i>i</i>	0.3664	0.8587	0.3660	0.8591

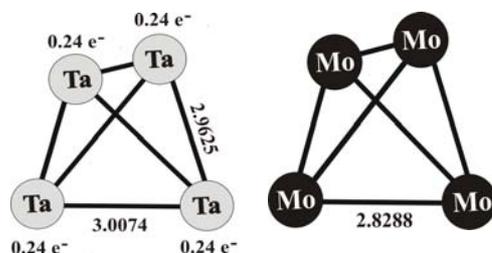
**Tabelle 7-10:** Atomabstände der experimentellen Struktur von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}3m$ .

Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA	GGA
Ga1	4x	Se3	Ga1	Se3	2.4640	2.3988
			Ga2	Se4	2.4641	2.4023
Mo	3x	Se1	Mo	Se1	2.4731	2.4426
		Se4	3x	Se4	2.7858	2.7014
	Mo	3x	Mo	2.8694	2.8288	
	Ta	3x	Ta	4.4094	4.2821	
Ta	2x	Se2	2x	Se2	2.5237	2.4906
		Se2	1x	Se2	2.5395	2.5051
	Se4	2x	Se4	2.7826	2.7134	
	Se3	1x	Se3	2.7841	2.7136	
	Ta	1x	Ta	3.0206	2.9625	
	Ta	2x	Ta	3.0669	3.0074	
Mo	1x	Mo	1x	Mo	4.3571	4.2379
	Ta	2x	Ta	Ta	4.4094	4.2821

Wie die optimierten Daten zeigen, sind die Ta<sub>4</sub>-Cluster leicht verzerrt und etwas größer als das Mo<sub>4</sub>-Cluster.

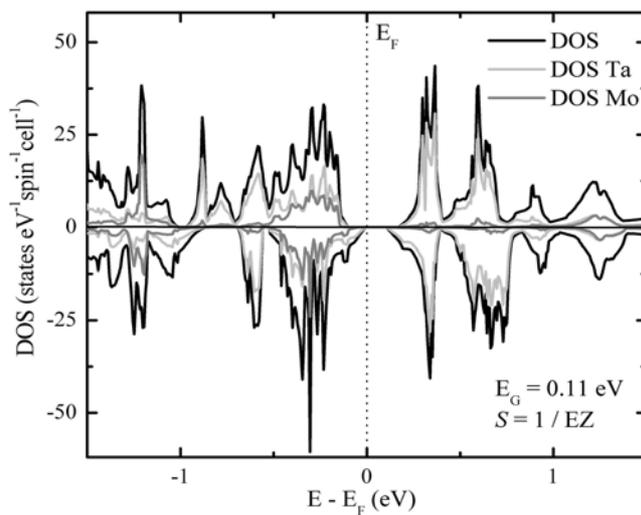
Für dieses kubische Strukturmodell wurde anhand der optimierten Ortsparameter das Pulverdiffraktogramm<sup>[85]</sup> simuliert, das stärkste Reflex mit den Indizes (110) bei  $2\theta$  12.0° hat die relative Intensität von 5.3 % (Abbildung B-3, Anhang B). Das gemessene Pulverdiffraktogramm<sup>[24]</sup> zeigt im  $2\theta$ -Bereich um 12° keine Reflexe, was durch den höheren Untergrund bei den kleinen  $2\theta$ -Werten zu erklären wäre. Die erwarteten Reflexe wären auch dann nicht zu sehen, falls eine statistische Verteilung der homonuklearen Ta<sub>4</sub>- und der Mo<sub>4</sub>-Cluster innerhalb der Struktur vorliegt.

Die Berechnungen der Spindichte zeigen, dass zwei Ta<sub>4</sub>-Cluster je ein ungepaartes Elektron besitzen, die Spindichte verteilt sich dabei gleichmäßig auf alle Atome des Ta<sub>4</sub>-Clusters. Das Mo<sub>4</sub>-Cluster und ein Ta<sub>4</sub>-Cluster besitzen keine ungepaarten Elektronen (Abbildung 7-10). Die Elementarzelle von GaMoTa<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> enthält also nur zwei ungepaarte Elektronen ( $S = 1/EZ$ ), was ein  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 1.22  $\mu_B$  ergibt und in der Größenordnung des experimentellen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 0.7  $\mu_B$  liegt.



**Abbildung 7-10:** Verteilung der Spindichte und optimierte Ta- und Mo-Abstände in den Metallclustern von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> (LDA+U-Näherung).

Die berechnete Zustandsdichte ist in der Abbildung 7-11 dargestellt, die Bandlücke von 0.11 eV stimmt gut mit dem Messwert von 0.15 eV überein. Bemerkenswert ist, dass man unter der Fermi-Kante sowohl Ta- als Mo-Zustände findet, oberhalb der Fermi-Kante aber vorwiegend nur die Ta-Zustände.



**Abbildung 7-11:** Zustandsdichte von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub>. LDA+*U*-Methode mit *U* = 4.0 eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Die durchgeführten Berechnungen erlauben, ein MO-Schema für die Elementarzelle von GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> aufzustellen. Demnach nimmt das Mo<sub>4</sub>-Cluster formal ein Elektron von einem der drei Ta<sub>4</sub>-Cluster auf. Das Mo<sub>4</sub>-Cluster ist mit zwölf Elektronen vollständig gefüllt und besitzt wegen seiner kristallographischen Lage *T<sub>d</sub>*-Symmetrie. Alle Ta<sub>4</sub>-Cluster weisen *D<sub>2d</sub>*-Symmetrie auf, einer der Ta<sub>4</sub>-Cluster hat nur sechs Elektronen, die gepaart vorliegen. Die beiden anderen Ta<sub>4</sub>-Cluster haben außer den jeweils drei besetzten ein halbbesetztes und zwei unbesetzte entartete Orbitale, deshalb sind in der Elementarzelle zwei ungepaarte Elektronen zu finden. Die Bandlücke entsteht zwischen den halbbesetzten und leeren Ta-Orbitalen. Das MO-Schema in der Abbildung 5-13 (Kapitel 5) kann hier zur Beschreibung herangezogen werden, wenn die Nb<sub>4</sub>-Cluster durch die Ta<sub>4</sub>-Cluster ersetzt werden.

#### 7.4. Elektronische Struktur von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>

Diese Verbindung zeigt ebenfalls keine Anomalien der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 7-9). GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> ordnet bei 21 K ferromagnetisch und hat mit 0.81 μ<sub>B</sub> ein relativ kleines effektives magnetisches Moment, obwohl laut der Summenformel Ga<sup>+3</sup>Ta<sup>+4</sup>(Mo<sup>+3</sup>)<sub>3</sub>(Se<sup>-2</sup>)<sub>8</sub> zehn Elektronen pro Metallcluster (davon zwei ungepaart) zu erwarten wären. Die Bandlücke ist mit 0.08 eV sehr klein. Das kubischen Strukturmodell mit der Raumgruppe *P $\bar{4}3m$*  und homonuklearen Metallclustern eignet sich auch für die Beschreibung dieser Verbindung, hier besetzt das Ta-Atom die 4e und das Mo-Atom die 12e Lage. Die Kristallstruktur wurde in der Raumgruppe *P $\bar{4}3m$*  aufgestellt und optimiert, ein Vergleich der experimentellen und der optimierten Strukturdaten ist in den

Tabellen 7-11 bis 7-13 zu finden.

**Tabelle 7-11:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	1069.50(1)	1024.04	1102.18
<i>a</i> (Å)	10.2265(1)	10.0795	10.3296

**Tabelle 7-12:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>. Die experimentellen Ortsparameter sind in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und die optimierten Ortsparameter in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  angegeben.

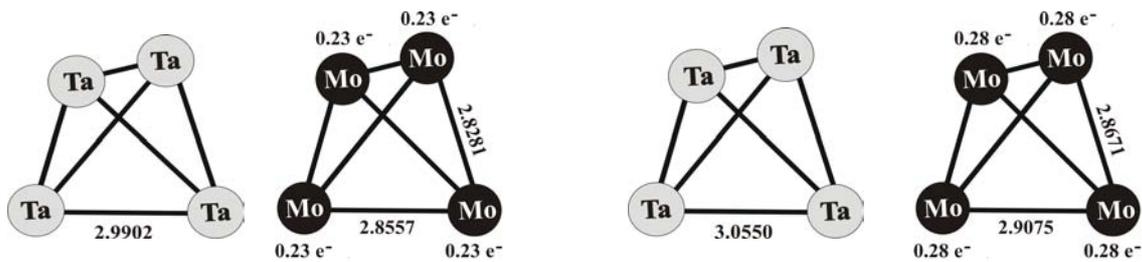
	experimentell <sup>[24]</sup>		LDA			GGA		
	Wyck.	<i>x, x, x</i>	Wyck.	<i>x, y</i>	<i>z</i>	<i>x, y</i>	<i>z</i>	
Ga	4 <i>a</i>	0	Ga 1	1 <i>a</i>	0	0	0	0
			Ga 2	3 <i>c</i>	0, 0.5	0.5	0, 0.5	0.5
Ta	16 <i>e</i>	0.60015(7)	Ta	4 <i>e</i>	0.6049	0.6049	0.6046	0.6046
			Mo	12 <i>i</i>	0.9008	0.6011	0.9019	0.6009
Se1	16 <i>e</i>	0.3653(1)	Se 1	4 <i>e</i>	0.3617	0.3617	0.3636	0.3636
Se2	16 <i>e</i>	0.8629(1)	Se 2	12 <i>i</i>	0.8628	0.3645	0.8645	0.3668
			Se 3	4 <i>e</i>	0.8630	0.8630	0.8631	0.8631
			Se 4	12 <i>i</i>	0.3607	0.8677	0.3608	0.8672

**Tabelle 7-13:** Atomabstände der experimentellen Struktur von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}3m$ .

Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA	GGA
Ga	4x	2.428(1)	Ga1	4x Se3	2.3918	2.4485
			Ga2	4x Se4	2.3916	2.4533
Ta	3x	2.453(1)	Ta	3x Se1	2.4967	2.5319
	3x	2.740(1)		3x Se4	2.6937	2.7597
	3x	2.897(1)		3x Ta	2.9902	3.0550
	3x	4.334(1)		3x Mo	4.2183	4.3432
			Mo	2x Se2	2.4379	2.4669
				1x Se2	2.4454	2.4789
				2x Se4	2.6849	2.7650
				1x Se3	2.6940	2.7675
				1x Mo	2.8281	2.8671
				2x Mo	2.8557	2.9075
				1x Ta	4.2183	4.3432
				2x Mo	4.2717	4.3969

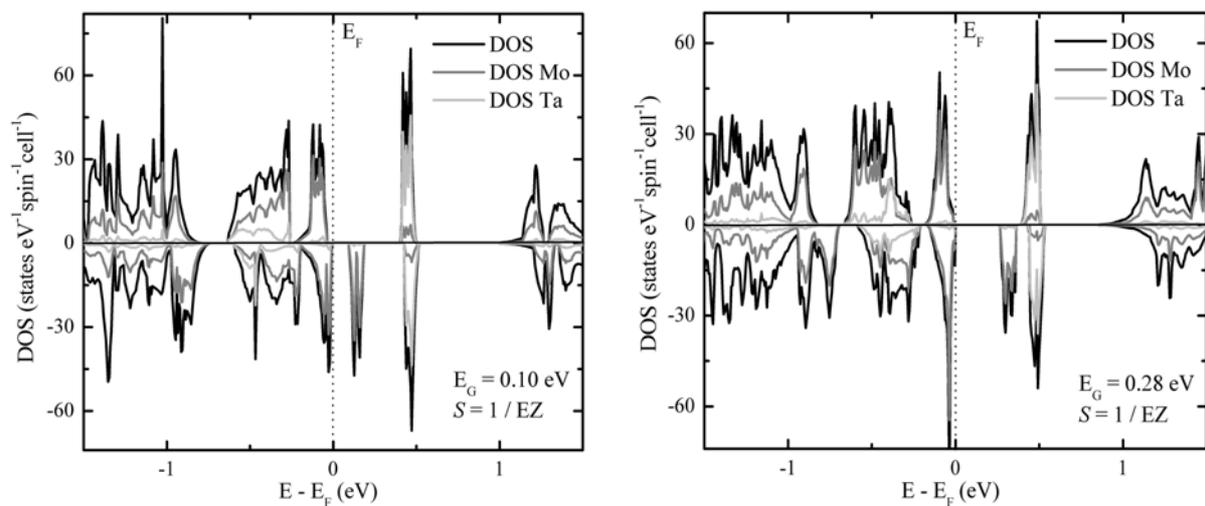
Mit Hilfe der optimierten Strukturparameter für dieses kubisch-primitive Strukturmodell wurde ein Pulverdiffraktogramm simuliert<sup>[85]</sup> und mit dem gemessenen<sup>[24]</sup> verglichen. Bei 12.4° findet man den intensivsten Reflex mit dem Index (110) (5.0% relative Intensität), der die Flächenzentrierung der kubischen Elementarzelle durchbricht. Dieses konnte jedoch im gemessenen Pulverdiffraktogramm nicht beobachtet werden, die Ursachen könnten die selben sein wie bei der Verbindung der Zusammensetzung GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub>.

Die Mo<sub>4</sub>-Cluster sind kleiner als die Ta<sub>4</sub>-Cluster und verzerren sich geringfügig (Abbildung 7-12), zwei der Mo<sub>4</sub>-Cluster haben je einen ungepaarten Elektron, die Spindichte von einem Elektron verteilt sich gleichmäßig auf alle Atome dieser Cluster. Der Ta<sub>4</sub>-Cluster und einer der Mo<sub>4</sub>-Cluster weisen keine ungepaarten Elektronen auf. Damit resultieren zwei ungepaarte Elektronen pro Elementarzelle ( $S = 1/EZ$ ) von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> und ein  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 1.22  $\mu_B$  (Berechnung siehe Seite 55), dieser Wert liegt in der Größenordnung des experimentellen Wertes von 0.81  $\mu_B$ .



**Abbildung 7-12:** Verteilung der Spindichte laut LDA+ $U$ - (links) und GGA+ $U$ -Näherung (rechts) und die optimierten Ta- und Mo-Abstände in den Metallclustern von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>.

Die berechnete Zustandsdichte weist eine Bandlücke zwischen 0.10 eV (LDA+ $U$ ) und 0.28 eV (GGA+ $U$ ) auf, der experimentelle Wert beträgt 0.08 eV. Die Bandlücke entsteht zwischen den Mo-Orbitalen in der spin-up- und spin-down-Richtung. Es sind kaum Zustände der Ta-Atome an der Fermi-Kante zu finden, da diese energetisch tiefer bzw. höher als die der Mo-Zustände liegen (Abbildung 7-13).



**Abbildung 7-13:** Elektronische Zustandsdichten von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>. LDA+ $U$ -Methode mit  $U = 2.0$  eV (links) und GGA+ $U$ -Methode mit  $U = 2.5$  eV (rechts). Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Das MO-Schema von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> setzt sich wie folgt zusammen: Das Ta<sub>4</sub>-Cluster mit sieben Elektronen im Zentrum der Elementarzelle gibt das ungepaarte Elektron an ein von drei Mo<sub>4</sub>-Cluster ab, bei dem mit zwölf Elektronen alle bindenden Orbitale vollständig aufgefüllt sind. Die besetzten Orbitale werden energetisch abgesenkt und die leeren Orbitale energetisch angehoben, an der Fermi-Kante verbleiben die halbbesetzten  $b_2$ -Orbitale der beiden anderen Mo<sub>4</sub>-Cluster. Zwischen den spin-up- und spin-down-Bändern der Mo<sub>4</sub>-Cluster entsteht die

Bandlücke. Da zwei der Mo<sub>4</sub>-Cluster elf Elektronen besitzen, sind insgesamt in der Elementarzelle von GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> zwei ungepaarte Elektronen zu finden. Das in der Abbildung 5-10 (Kapitel 5) dargestellte MO-Schema beschreibt auch die elektronische Struktur von Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)(Mo<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>32</sub>, wenn der Nb<sub>4</sub>-Cluster durch den Ta<sub>4</sub>-Cluster ersetzt wird.

## 7.5. Diskussion

Die 4*d*-5*d*- und die 5*d*-Systeme der Mott-Isolatoren mit GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur verhalten sich analog zu ihren isoelektronischen 4-*d*-Verbindungen, wie an den Beispielen von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> und GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> gezeigt wurde.

GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> mit sieben Elektronen pro Ta<sub>4</sub>-Cluster hat ähnliche physikalische Eigenschaften wie GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, denn auch bei dieser Verbindung findet eine Phasenumwandlung von der kubischen zur tetragonalen Struktur statt. Strukturoptimierungen zeigen, dass die Ta<sub>4</sub>-Cluster der tetragonalen  $P\bar{4}2_1m$  Struktur ähnlich verzerren wie die Nb<sub>4</sub>-Cluster in GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und Bindungslängen innerhalb der Metallcluster besitzen, die in der Größenordnung der Nb<sub>4</sub>-Cluster liegen. Die Intercluster-Abstände sind in [001] länger als in [100] und [010]. Die LDA-Näherung zeigt eine andere Verteilung der berechneten magnetischen Momente in den Ta<sub>4</sub>-Clustern als die GGA-Näherung. Die magnetischen Momente der Ta<sub>4</sub>-Cluster sind abwechselnd in [100], [010] und [001] orientiert, was antiferromagnetische Ordnung belegt und den starken Abfall der magnetischen Suszeptibilität erklärt. Die experimentellen Werte zur Verteilung und genauen Orientierung der magnetischen Momente liegen noch nicht vor. Die berechneten Unterschiede der magnetischen Momente innerhalb der Ta<sub>4</sub>-Cluster sind relativ klein (0.1 bzw. 0.2 Elektronen pro Atom) und würden in den Bereich der Rechengenauigkeit fallen. Die Orientierung der magnetischen Momente ist allerdings mit der der Nb<sub>4</sub>-Cluster in GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> konsistent und kann das gemessenen magnetische Verhalten von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> plausibel erklären.

Bei den Verbindungen die sowohl Ta- als auch Mo-Atome enthalten, wurde ein physikalisches Verhalten beobachtet, dass bereits von den isoelektronischen Verbindungen der Nb-Mo-Reihen bekannt war. Geht man von der Ta-reichen Seite aus, so ändern sich die physikalischen Eigenschaften der Verbindung bereits bei der Substitution eines Ta- durch ein Mo-Atom. GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> zeigt keine Phasenumwandlung oder Unstetigkeiten im magnetischen Verhalten, dafür ist das effektive magnetische Moment deutlich geringer. Auch bei weiterer

Substitution von Ta- durch Mo-Atome treten keine Anomalien im physikalischen Verhalten auf. Wegen den Ähnlichkeiten im physikalischen Verhalten der beiden Mischkristallreihen kann für die Beschreibung der Verbindungen GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> und GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> das kubische Modell in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  mit den homonuklearen Ta<sub>4</sub>- bzw. Mo<sub>4</sub>-Clustern verwendet werden. Wie die Rechnungen zeigen findet in GaTa<sub>3</sub>MoSe<sub>8</sub> formal ein Elektronentransfer von einem der Ta<sub>4</sub>-Cluster zum Mo<sub>4</sub>-Cluster statt, damit sind nur zwei Ta<sub>4</sub>-Cluster mit je einem ungepaarten Elektron pro Elementarzelle zu finden, was die Abnahme des effektiven magnetischen Moments erklärt. In GaTaMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> sind auch zwei ungepaarte Elektronen zu finden, da hier durch den Elektronentransfer vom Ta<sub>4</sub>- zu einem der Mo<sub>4</sub>-Cluster noch zwei Mo<sub>4</sub>-Cluster mit je elf Elektronen vorliegen. Beide Verbindungen stellen ein Redox-System dar, in dem Ta<sub>4</sub>-Cluster als Reduktions- und Mo<sub>4</sub>-Cluster als Oxidationsmittel fungieren. Die Summenformeln der Verbindungen lauten dann Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Mo<sub>4</sub>)Se<sub>32</sub> und Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)(Mo<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>32</sub>. Die berechneten magnetischen Momente von 1.22 μ<sub>B</sub> ( $S = 1/EZ$ ) liegen noch in der Größenordnung der gemessenen magnetischen Momente von 0.81 μ<sub>B</sub> für Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)(Mo<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>32</sub> und 0.70 μ<sub>B</sub> für Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Mo<sub>4</sub>)Se<sub>32</sub>. Die Abweichungen sind jedoch etwas größer als bei den entsprechenden Verbindungen der GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>-Mischkristallreihe. Die homonuklearen Clustermodelle können den schwachen Magnetismus dieser Verbindungen besser erklären als die erwarteten gemischten Ta-Mo-Cluster. Auch die gemessenen magnetischen Momente der diskutierten Verbindungen der beiden Mischkristallreihen (GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>) zeigen deutliche Unterschiede (Tabelle 5-1 und Tabelle 7-1), was zum Teil durch die Messgenauigkeit verursacht werden kann.

Die Verbindung Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Mo<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>32</sub> ist isoelektronisch zu der Verbindung Ga<sub>4</sub>(Nb<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Mo<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>32</sub> (Kapitel 5). Vermutlich handelt es sich bei dieser Verbindung auch um ein Gemenge aus Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Mo<sub>4</sub>)Se<sub>32</sub> und Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)(Mo<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>32</sub>, da das effektive magnetische Moment und der Gitterparameter von Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Mo<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>32</sub> zwischen den effektiven magnetischen Momenten und Gitterparametern von Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Mo<sub>4</sub>)Se<sub>32</sub> und Ga<sub>4</sub>(Ta<sub>4</sub>)(Mo<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>32</sub> liegen.

## 8. Mischkristallreihe $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$

### 8.1. Experimentelle Daten der Mischkristallreihe $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$

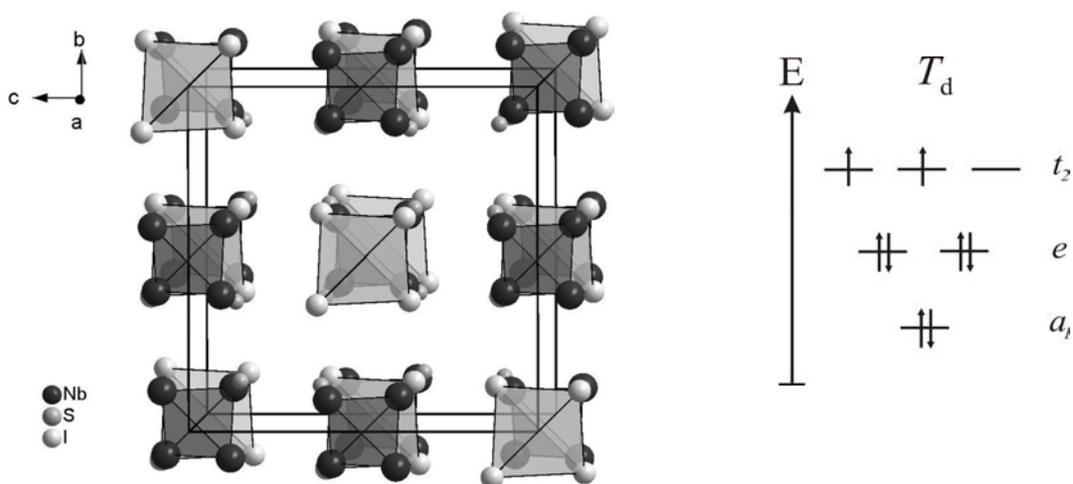
Die Anzahl der Elektronen innerhalb der Metallcluster lässt sich nicht nur durch Austausch der Metallatome, sondern auch durch Substitution der Chalkogenid- durch Halogenidatome verändern. Würde man die Hälfte der Schwefelatome in  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  durch Iodatome ersetzen, so wäre die entstehende Verbindung  $(\text{Ga}^{+3})(\text{Mo}^{+2.25})_4(\text{S}^{-2})_4(\text{I}^{-1})_4$  mit fünfzehn Elektronen pro  $\text{Mo}_4$ -Cluster elektronisch instabil. Ohne Ga-Atome ist  $(\text{Mo}^{+3})_4(\text{S}^{-2})_4(\text{I}^{-1})_4$  mit zwölf Elektronen pro  $\text{Mo}_4$ -Cluster eine elektronisch stabile Verbindung mit diamagnetischen Eigenschaften. Durch Substitution der Mo- durch Nb-Atome, wie bereits in den vorher betrachteten Mischkristallreihen kann die Anzahl der Clusterelektronen zwischen zwölf in  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  und acht in  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  variiert werden (Abbildung 8-2). Im Folgenden werden die Verbindungen  $(\text{Nb}^{+3})_4(\text{S}^{-2})_4(\text{I}^{-1})_4$  (formal acht Elektronen pro Metallcluster),  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  (neun Elektronen pro Metallcluster),  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$  (zehn Elektronen pro Metallcluster),  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  (elf Elektronen pro Metallcluster) und  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  (zwölf Elektronen pro Metallcluster) betrachtet.

Alle Verbindungen dieser Reihe wurden synthetisiert und anhand von Pulveraufnahmen in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beschrieben<sup>[24]</sup>. Die Kristallstruktur von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  kann von der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur abgeleitet werden, dabei sind die Ga-Plätze unbesetzt, so dass neben den  $\text{Nb}_4\text{S}_4$ -Einheiten nur die  $\text{I}_4$ -Tetraeder vorliegen (Abbildung 8-1, links). Die  $\text{Nb}_4\text{S}_4$ -Einheiten wechseln sich mit den  $\text{I}_4$ -Tetraedern ab. Wegen des größeren Ionenradius von Iodidionen sind die Metallcluster weiter von einander entfernt als in den Ga-haltigen Mischkristallreihen, was zu einer stärkeren Lokalisierung der Clusterelektronen führen sollte. Die Gitterparameter nehmen mit steigendem Mo-Gehalt entsprechend der Vegard'schen Regel<sup>[84]</sup> linear ab (Abbildung 8-5, links). Die magnetischen Messungen zeigen für die Verbindungen  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ,  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$  und  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  ein schwach paramagnetisches und für  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  diamagnetisches Verhalten. Die Messungen zeigen keine Anomalien im magnetischen Verhalten dieser Mischkristallreihe (Abbildung 8-4)<sup>[20]</sup>.  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  zeigt mit  $0.22 \mu_B$  ein viel kleineres effektives magnetisches Moment als für eine Verbindung mit acht Elektronen (zwei ungepaarte Elektronen) in einem Metallcluster mit  $T_d$ -Symmetrie zu erwarten wäre (Abbildung 8-1, rechts). Für  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  sind drei ungepaarte Elektronen und damit der höchste  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert zu erwarten, mit weiterem Substitutionsgrad sollte das effektive magnetische Moment abnehmen, da dann Spinpaarung vorliegen sollte (Abbildung 8-2).

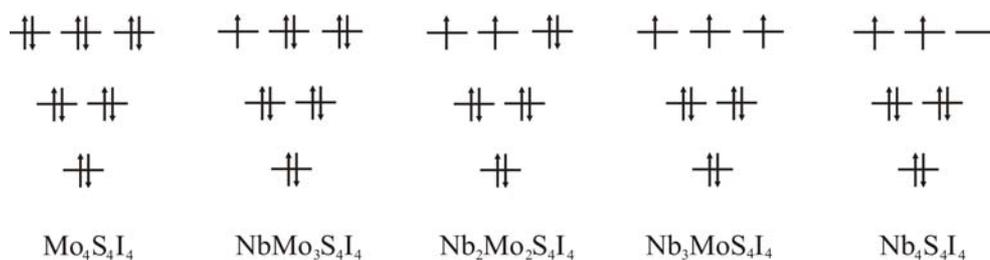
Magnetische Messungen zeigen, dass mit steigendem Mo-Gehalt das effektive magnetische Moment zunimmt, es bleibt aber deutlich unter den Werten, die man erwarten würde, falls die  $T_d$ -Symmetrie der Metallcluster beibehalten wird (Tabelle 8-1, Abbildung 8-5, rechts).

Die elektrische Leitfähigkeit von Verbindungen dieser Mischkristallreihe zeigt unerwartetes Verhalten (Abbildung 8-3). Die Auftragung des elektrischen Widerstandes gegen die Temperatur für  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  zeigt ein Verhalten, dass eindeutig weder einem Halbleiter noch einem Metall zugeordnet werden kann. Die Größe der Bandlücke mit 0.01 eV spricht eher für ein metallisches Verhalten, so dass  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  als ein schlechtes Metall<sup>[97,98]</sup> bezeichnet werden kann.  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  und  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$  zeigen ähnlich geringe elektrische Widerstände, wobei die Größe der Bandlücke mit 0.08 eV für  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  und 0.21 eV für  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$  eher für ein halbleitendes Verhalten sprechen.  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  kann aufgrund des elektrischen Verhaltens als Halbleiter und  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  als normaler Bandhalbleiter (die Bandlücke befindet sich zwischen den bindenden und antibindenden Molekülorbitalen) klassifiziert werden.

Damit tritt bei den meisten Verbindungen dieser Mischkristallreihe eine ähnliche Problematik wie bei den Mischkristallreihen  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  auf, in der kubischen Kristallstruktur der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  können die physikalischen Eigenschaften nicht verstanden werden.



**Abbildung 8-1:** Kubische Struktur von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (links), MO-Schema des  $\text{Nb}_4$ -Clusters mit  $T_d$ -Symmetrie (rechts).



**Abbildung 8-2:** Schematische Darstellung der Elektronenbesetzung der Metallcluster in der Mischkristallreihe  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  (nur die Verbindungen mit ganzzahliger Stöchiometrie sind aufgeführt)

**Tabelle 8-1:** Experimentelle Daten<sup>1</sup> der Mischkristallreihe  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ <sup>[24,21,99]</sup>.

Summenformel	$a$ (Å)	$\mu_{\text{eff}1}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\mu_{\text{eff}2}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$\Theta$ (K)	Mag.Ord.	Bandlücke (eV)
$\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$	10.3294(1)	0	0	-	DM	0.319(9)
$\text{Mo}_3\text{NbS}_4\text{I}_4$	10.3693(1)	1.73	1.34(1)	-3(2)	PM	0.269(8)
$\text{Mo}_2\text{Nb}_2\text{S}_4\text{I}_4$	10.4634(1)	2.83 / 0 *	1.30(1)	-2(2)	PM	0.207(2)
$\text{MoNb}_3\text{S}_4\text{I}_4$	10.5721(1)	3.87/1.73*	1.10(1)	-3(1)	PM	0.081(1)
$\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$	10.6619(1)	2.83 / 0 *	0.22(1)	92(3)	PM	0.011(1)

\*erwarteter Wert bei einer Verzerrung der tetraedrischen Metallcluster

$\mu_{\text{eff}1}$ : der erwartete  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert;

$\mu_{\text{eff}2}$ : der gemessene  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert

<sup>1</sup> Da die verwendeten DFT-Methoden nur ganzzahlige Stöchiometrie berücksichtigen können, werden die experimentelle Daten nur für berechnete Verbindungen angegeben.

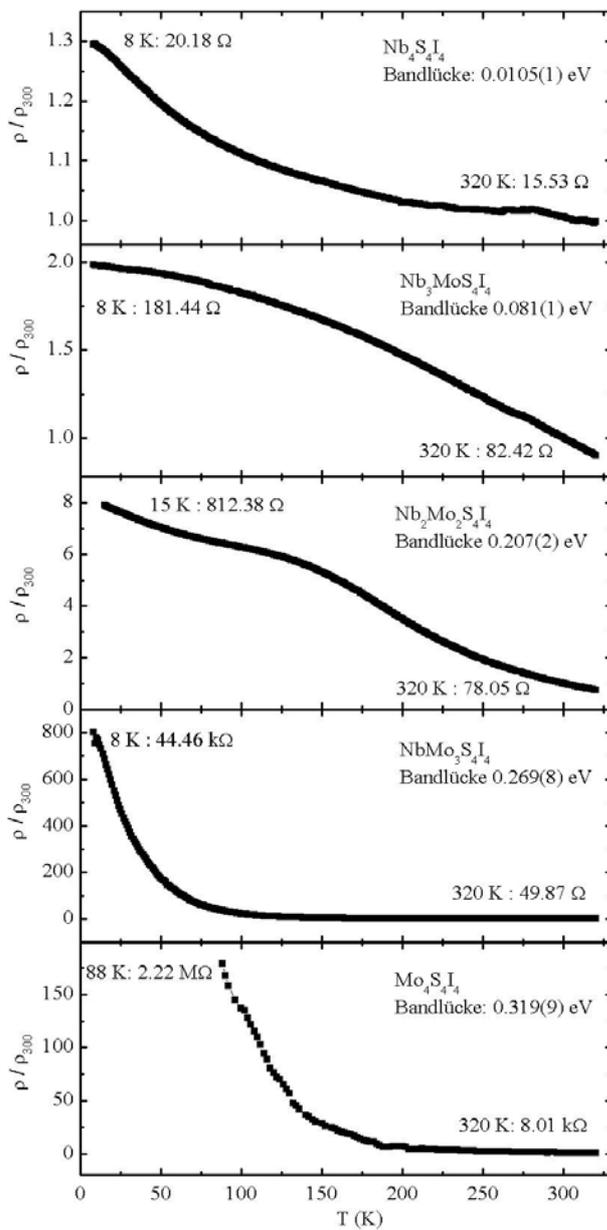


Abbildung 8-3: Elektrische Leitfähigkeit der  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ -Reihe.

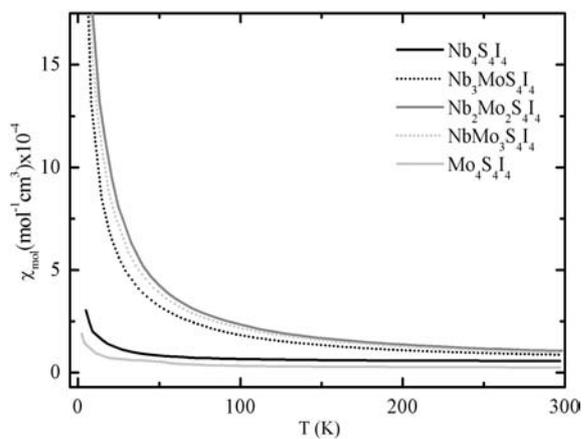
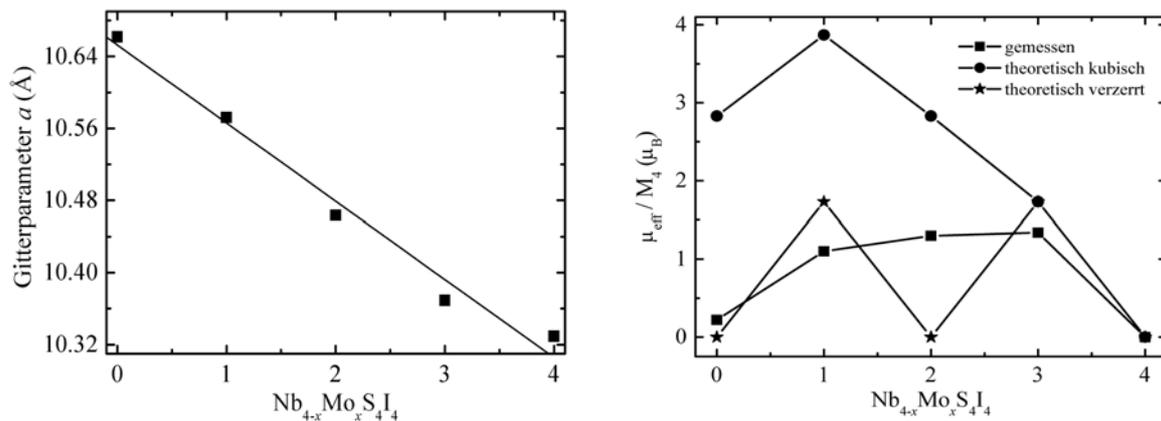


Abbildung 8-4: Magnetische Suszeptibilität der  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ -Reihe.



**Abbildung 8-5:** Gitterparameter (links) sowie die erwarteten und die gemessenen effektiven magnetischen Momente (rechts) von  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ .

## 8.2. Elektronische Struktur von $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen ein schlechtes metallisches Verhalten. Da auch das effektive magnetische Moment mit  $0,22 \mu_B$  deutlich unter dem erwarteten  $2,83 \mu_B$  (bei  $S = 1$  bzw. zwei ungepaarten Elektronen) liegt, kann das Modell der  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit kubischer Symmetrie ( $RG F\bar{4}3m$ ) für die Beschreibung der elektronischen Struktur nicht verwendet werden, obwohl die  $\text{Nb}_4$ -Cluster in  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  mit  $4,601 \text{ \AA}$  noch weiter von einander entfernt sind als die Cluster in  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  mit  $4,085 \text{ \AA}$ , was eher eine stärkere Lokalisierung der Elektronen in den Metallclustern erwarten lässt. Für die Beschreibung der elektronischen Struktur wurde die Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  gewählt, in dieser RG ist unterschiedliche Verzerrung der  $\text{Nb}_4$ -Cluster möglich. Durch die Verzerrung kann eine Bandlücke erzeugt werden. Nach der Optimierung der Kristallstruktur (Tabelle 8-2 bis 8-4) wurde die Spindichte sowie die Zustandsdichte berechnet und ein MO-Schema der  $\text{Nb}_4$ -Cluster aufgestellt. Im Folgenden sind nur die Ergebnisse der LDA-Methode dargestellt, da die GGA-Methode physikalisch nicht sinnvolle Ergebnisse lieferte.

**Tabelle 8-2:** Experimentelle und der optimierte Strukturparameter von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	1211.99(1)	1144.25
$a$ ( $\text{\AA}$ )	10.6619(1)	10.4594

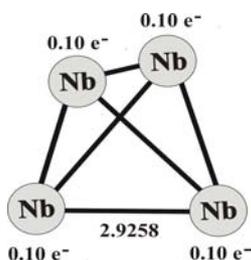
**Tabelle 8-3:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ .

experimentell <sup>[24]</sup>			LDA		
	Wyck.	$x, x, x$		Wyck.	$x, y, z$
Nb	16e	0.59744(9)	Nb	4e	0.5989, 0.5989
			Nb	12i	0.9011, 0.5989
S	16e	0.3718(2)	S1	4e	0.3725, 0.3725
			S2	12i	0.1275, 0.3725
I	16e	0.87430(6)	I1	4e	0.8755, 0.8755
			I2	12i	0.6245, 0.8755

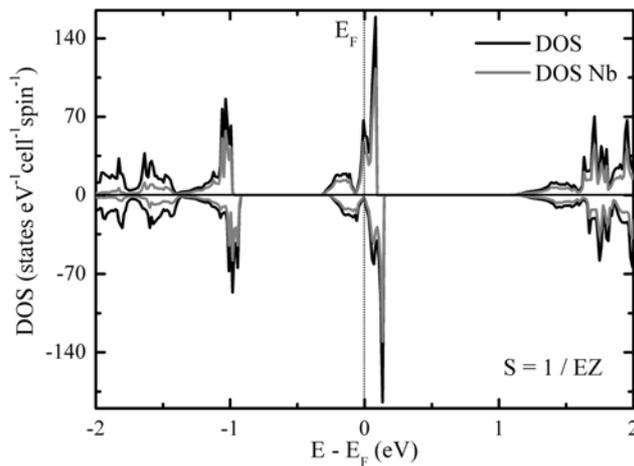
**Tabelle 8-4:** Experimentelle und optimierte Atomabstände von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ .

Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom1	Atom2	LDA
Nb	3x S	2.450(2)	Nb1	3x S1	2.4055
	3x Nb	2.938(1)		3x I1	2.9177
	3x I	2.983(1)		3x Nb1	2.9258
	3x Nb	4.601(1)		3x Nb2	4.4701
		Nb2		3x S2	2.4055
				2x I1	2.9177
				1x I2	2.9177
				3x Nb2	2.9258
				1x Nb1	4.4701
				2x Nb2	4.4701

Die Strukturoptimierung zeigt keine Verzerrung der  $\text{Nb}_4$ -Cluster. Die Berechnungen der magnetische Spindichte für die kubische Struktur in  $P\bar{4}3m$  zeigen, dass in jeder Elementarzelle zwei ungepaarte Elektronen zu finden sind. Diese sind auf alle 16 Nb-Atome der Elementarzelle gleichmäßig verteilt, die zwei ungepaarte Elektronen sind also delokalisiert.

**Abbildung 8-6:** Verteilung der Spindichte, sowie die optimierten Nb-Abstände in den  $\text{Nb}_4$ -Clustern von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  (LDA-Näherung).

Die berechnete Zustandsdichte zeigt keine Bandlücke an der Fermi-Kante, wodurch das metallische Verhalten der Verbindung erklärt werden kann.



**Abbildung 8-7:** Elektronische Zustandsdichte von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  (LDA-Methode). Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Anhand der Berechnungen kann für  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  folgende Aussage getroffen werden: Das Modell der lokalisierten Elektronen kann verworfen werden, da sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Zustandsdichte auf ein metallisches Verhalten hinweisen. Das berechnete magnetische Moment von  $1.22 \mu_B$  ist viel größer als der Meßwert von  $0.22 \mu_B$ , der Magnetismus von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  kann nicht verstanden werden. Das verwendete kubische Modell kann nicht alle physikalischen Eigenschaften der Verbindung erklären und muss deshalb verworfen werden.

### 8.3. Elektronische Struktur von $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$

Durch die Substitution eines Nb- durch ein Mo-Atom erhält man  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ , eine Verbindung mit formal neun Elektronen. Die Verteilung der Metallatome von drei Nb- zu einem Mo-Atom erlaubt die Anwendung des kubischen Modells in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ . Hierbei hat sich das Modell mit den homonuklearen Clustern als das energetisch günstigste erwiesen. Die aus Pulverdaten ermittelte kubische Kristallstruktur in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  wurde in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  aufgestellt und optimiert, ein Vergleich der optimierten und der experimentellen Strukturparameter ist in den Tabellen 8-5 bis 8-7 dargestellt.

**Tabelle 8-5:** Experimentelle und der optimierte Strukturparameter von  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ 

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	1181.64(1)	1121.46
$a$ ( $\text{\AA}$ )	10.5721(1)	10.3895

**Tabelle 8-6:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ .

experimentell <sup>[24]</sup>			LDA		
	Wyck.	$x, x, x$		Wyck.	$x, y, z$
Mo	16e	0.59685(7)	Mo	4e	0.5937, 0.5937
			Nb	12i	0.8995, 0.5978
S	16e	0.3724(2)	S1	4e	0.3734, 0.3734
			S2	12i	0.1275, 0.3696
I	16e	0.87469(6)	I1	4e	0.8751, 0.8751
			I2	12i	0.6216, 0.8680

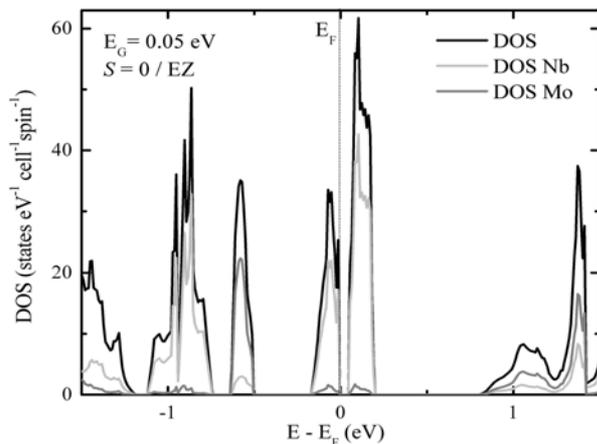
**Tabelle 8-7:** Atomabstände der experimentellen Struktur von  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}3m$ .

Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA		
Mo	3x	S	Nb	1x	S2	2.4038	
				2x	S2	2.4093	
	3x	I		1x	I1	2.9032	
				2x	I2	2.9162	
	3x	Mo		2x	Nb	2.9139	
				1x	Nb	2.9533	
				2x	Nb	4.4329	
	Mo	3x		Mo	1x	Mo	4.4933
					3x	S1	2.3393
					3x	Mo	2.7535
3x			I2		2.8792		
3x			Nb		4.4933		

Die optimierten Daten zeigen eine geringe Verzerrung der  $\text{Nb}_4$ -Cluster. Diese sind erwartungsgemäß etwas größer als das  $\text{Mo}_4$ -Cluster. Anhand der berechneten Spindichte ergeben sich keine ungepaarten Elektronen, deshalb ist ein  $\mu_{\text{eff}}$  von 0  $\mu_B$  zu erwarten. Tatsächlich ist ein  $\mu_{\text{eff}}$  von 1.34  $\mu_B$  gemessen worden, d.h. in dieser Verbindung liegen

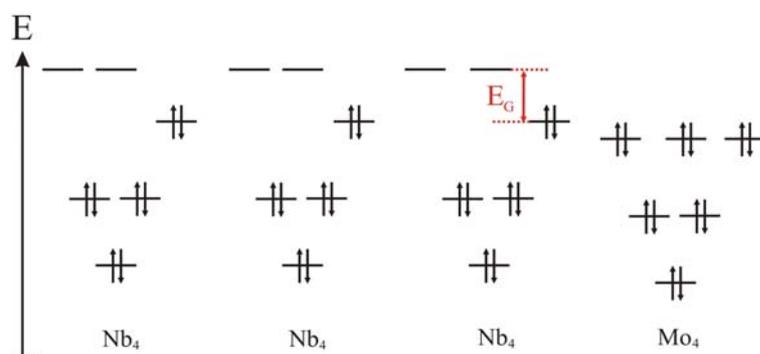
ungepaarte Elektronen vor.

Die berechnete Zustandsdichte weist eine kleine Bandlücke von 0.05 eV zwischen den Nb-Zuständen an der Fermi-Kante auf (Abbildung 8-8). Interessant ist, dass die elektronische Struktur eines Halbleiters bereits mit der DFT-Näherung beschrieben wird (also kein  $U$  notwendig), was auf geringe Elektronenkorrelation dieser Verbindung hindeutet.



**Abbildung 8-8:** Elektronische Zustandsdichte von  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  (LDA).

Diese beiden Feststellungen erlauben es, folgendes MO-Schema für die betrachtete Verbindung aufzustellen: ein  $\text{Mo}_4$ -Cluster mit zwölf Elektronen, die alle bindenden Orbitale des Metallclusters besetzen, ist elektronisch abgesättigt. Auch die drei verzerrten  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit je acht Elektronen weisen nur gepaarte Elektronen auf, was dazu führt, dass in der gesamten Elementarzelle keine ungepaarten Elektronen vorliegen. Aus den magnetischen Messungen folgt jedoch ein effektives magnetisches Moment von  $1.34 \mu_B$  pro Metallcluster, das nur durch Vorhandensein von ungepaarten Elektronen zu erklären ist. Auch hier versagt das Modell die Erklärung der magnetischen Eigenschaften und ist deshalb als nicht richtig zu beurteilen.



**Abbildung 8-9:** MO-Schema der Elementarzelle von  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ .

### 8.4. Elektronische Struktur von Nb<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub>

Substituiert man ein weiteres Nb-Atom durch ein Mo-Atom, so erhält man eine Verbindung, die genauso viel Nb wie Mo enthält, formal würde jedes Metallcluster zehn Elektronen enthalten, von denen zwei ungepaart wären. Das gemessene effektive magnetische Moment liegt mit  $1.30 \mu_B$  unter dem erwarteten Wert von  $2.83 \mu_B$ . Anhand der Gruppe-Untergruppe-Beziehung wurde ausgehend von der kubischen Kristallstruktur ( $F\bar{4}3m$ ) ein tetragonales Modell zur Beschreibung der elektronischen Struktur entwickelt (Kapitel 5 Abbildung 5-14). Die Elementarzelle des tetragonalen Modells in der Raumgruppe  $P\bar{4}m2$  mit homonuklearen Clustern wurde zuerst optimiert, anschließend wurden die Spindichte und die Zustandsdichte berechnet. Die optimierten Strukturparameter sind in den Tabellen 8-8 bis 8-10 zusammengefasst.

**Tabelle 8-8:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von Nb<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub>

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA
Vol (Å <sup>3</sup> )	572.77(1)	549.19
<i>a</i> (Å)	7.3987(1)	7.2992
<i>c</i> (Å)	10.4634(1)	10.3080

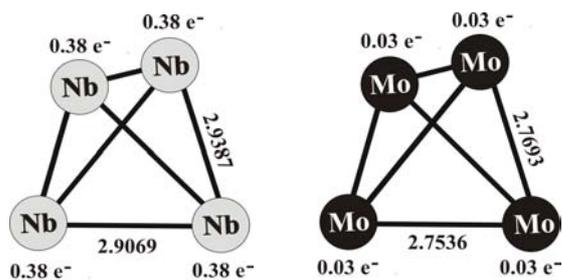
**Tabelle 8-9:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von Nb<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub>.

	experimentell <sup>[24]</sup>			LDA			
	Wyck.	<i>x, x, x</i>	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Nb	16 <i>e</i>	0.59646(3)	Nb	4 <i>j</i>	0.2013	0	0.4014
			Mo	4 <i>k</i>	0.6897	0.5	0.9061
S	16 <i>e</i>	0.37216(9)	S 1	4 <i>j</i>	0.7421	0	0.6306
			S 2	4 <i>k</i>	0.2461	0.5	0.1281
I	16 <i>e</i>	0.87444(2)	I 1	4 <i>j</i>	0.7425	0	0.1200
			I 2	4 <i>k</i>	0.2567	0.5	0.6311

**Tabelle 8-10:** Atomabstände der experimentellen Struktur von  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$  in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}m2$ .

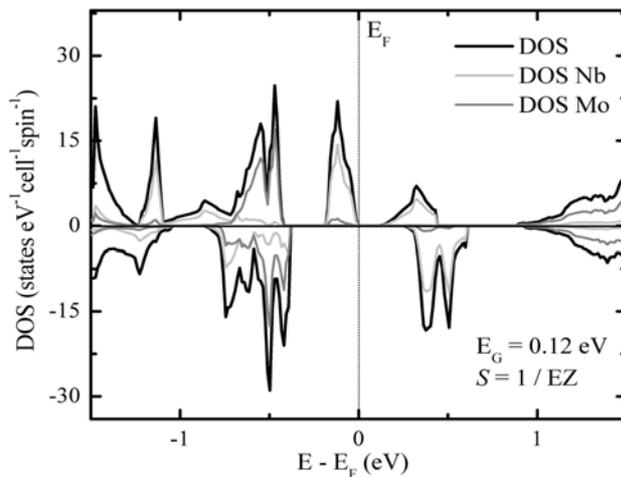
Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA
Nb	3x S	2.3924(10)	Nb	1x S1	2.3984
	3x Mo	2.8547(4)		2x S1	2.4107
	3x I	2.9403(4)		2x I2	2.8942
	3x Mo	4.5440(4)		2x Nb	2.9069
			1x I1	2.9295	
			1x Nb	2.9387	
			1x Nb	4.3605	
			2x Mo	4.4644	
			Mo	1x S2	2.3359
				2x S2	2.3401
				2x Mo	2.7536
				1x Mo	2.7693
				1x I2	2.8616
				2x I1	2.8871
				2x Nb	4.4644
				1x Mo	4.5299

Die tetragonale Elementarzelle beinhaltet ein  $\text{Nb}_4$ - und ein  $\text{Mo}_4$ -Cluster, diese sind geringfügig verzerrt und zeigen zwei kurze und vier lange Abstände (Abbildung 8-10). Im  $\text{Mo}_4$ -Cluster mit zwölf Elektronen sind alle bindenden Orbitale besetzt, im  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit acht Elektronen sind zwei Elektronen ungepaart, also sind in der gesamten Elementarzelle zwei ungepaarte Elektronen zu finden ( $S = 1/EZ$ ). Deshalb ist ein effektives magnetisches Moment von  $1.22 \mu_B$  zu erwarten (Berechnung siehe Seite 55), was gut mit dem Meßwert von  $1.30 \mu_B$  übereinstimmt. Die Berechnungen zeigen, dass die Spindichte hauptsächlich innerhalb der  $\text{Nb}_4$ -Cluster lokalisiert ist, der berechnete Beitrag des  $\text{Mo}_4$ -Clusters ist dagegen zu vernachlässigen (Abbildung 8-10).



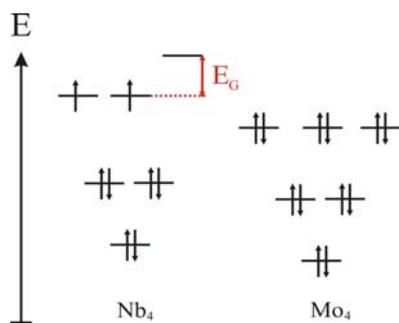
**Abbildung 8-10:** Verteilung der Spindichte und die optimierten Metallabstände in  $\text{Nb}_4$ - und  $\text{Mo}_4$ -Clustern der  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ -Struktur (LDA+ $U$ -Methode).

Die berechnete Zustandsdichte zeigt eine Bandlücke von 0,12 eV zwischen den Nb-Zuständen, die in der Größenordnung der experimentell ermittelten Bandlücke von 0,21 eV liegt (Abbildung 8-11).



**Abbildung 8-11:** Elektronische Zustandsdichte von  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$  (LDA+ $U$ -Methode mit  $U = 2.0$  eV). Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Für die Verbindung  $(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)\text{S}_8\text{I}_8$  kann das in der Abbildung 8-12 gezeigte MO-Schema aufgestellt werden. Im  $\text{Mo}_4$ -Cluster sind alle bindenden Clusterorbitale besetzt und es liegen keine ungepaarten Elektronen vor; im  $\text{Nb}_4$ -Cluster sind drei Clusterorbitale voll-, zwei Clusterorbitale halbbesetzt und ein Clusterorbital ist leer. Die Elementarzelle enthält zwei ungepaarte Elektronen, die Bandlücke liegt zwischen den halbbesetzten und leeren Orbitalen des  $\text{Nb}_4$ -Clusters.



**Abbildung 8-12:** MO-Schema der Metallcluster in der tetragonalen Elementarzelle von  $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ .

### 8.5. Elektronische Struktur von $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$

$\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  enthält entsprechend Summenformel elf Elektronen pro Metallcluster, d.h. die Verbindung besitzt ein ungepaartes Elektron und sollte ein effektives magnetisches Moment von  $1.73 \mu_B$  aufweisen. Wie die Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt (Abbildung 8-3), ist ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.34 \mu_B$  zu beobachten, was unter dem erwarteten Wert liegt. Auch für die Beschreibung der elektronischen Struktur von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  wurde das kubische Modell in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  mit homonuklearen Metallclustern gewählt, weil diese Anordnung der Metallatome energetisch günstiger ist als die heteronukleare Atomanordnung. Die Kristallstruktur wurde in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  optimiert; die experimentellen und die optimierten Strukturparameter sind in den Tabellen 8-11 bis 8-13 zusammengefasst. Durch weiteren Einbau von Mo-Atomen nehmen die Abstände zwischen den Clustern ab. Neben dem etwas größeren  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit  $T_d$ -Symmetrie liegen drei  $\text{Mo}_4$ -Cluster vor, die etwas kleiner sind und wegen ihrer  $D_{2d}$ -Symmetrie eine leichte Verzerrung aufweisen (Abbildung 8-13).

**Tabelle 8-11:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	1114.92(1)	1074.31
$a$ ( $\text{\AA}$ )	10.3693(1)	10.2418

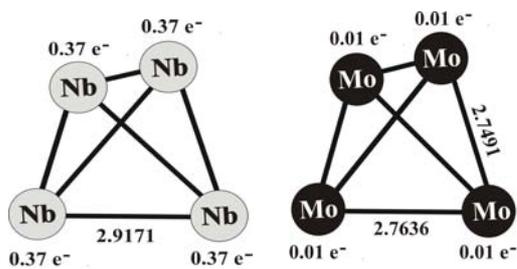
**Tabelle 8-12:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ .

experimentell <sup>[24]</sup>			LDA			
	Wyck.	$x, x, x$	Wyck.	$x, y$	$z$	
Nb	16e	0.59656(6)	Nb	4e	0.6007	0.6007
			Mo	12i	0.9051	0.5959
S	16e	0.37673(1)	S1	4e	0.3694	0.3694
			S2	12i	0.1288	0.3724
I	16e	0.87324(4)	I1	4e	0.8739	0.8739
			I2	12i	0.6285	0.8807

**Tabelle 8-13:** Atomabstände der experimentellen Struktur von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  in  $F\bar{4}3m$  und der optimierten Struktur in  $P\bar{4}3m$ .

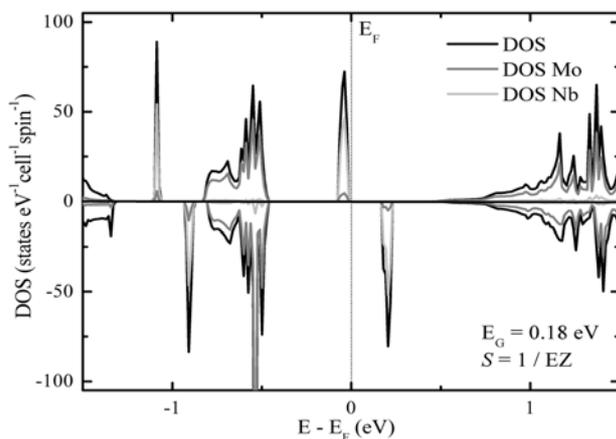
Atom 1	Atom 2	experimentell	Atom 1	Atom 2	LDA	
Nb	3x	S	Mo	2x	S2	2.3399
	3x	Mo		1x	S2	2.3411
	3x	I		1x	Mo	2.7491
	3x	Mo		2x	Mo	2.7636
				2x	I2	2.8634
				1x	I1	2.8829
				1x	Nb	4.4092
				2x	Mo	4.4785
			Nb	3x	S1	2.4082
				3x	I2	2.8958
				3x	Nb	2.9171
				3x	Mo	4.4092

Die berechnete Spindichte von zwei Elektronen pro Elementarzelle ist hauptsächlich innerhalb des  $\text{Nb}_4$ -Clusters lokalisiert, während die  $\text{Mo}_4$ -Cluster eine vernachlässigbare Spindichte aufweisen (Abbildung 8-13). Daraus folgt ein effektives magnetisches Moment von  $1.22 \mu_B$  (Berechnung siehe Seite 55), was in der Größenordnung des gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.34 \mu_B$  liegt.



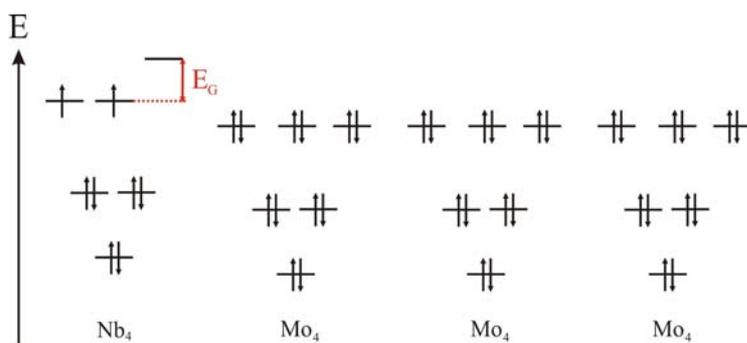
**Abbildung 8-13:** Verteilung der Spindichte und die optimierten Metallabstände in  $\text{Nb}_4$ - und  $\text{Mo}_4$ -Cluster der  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ -Struktur.

Die Zustandsdichte von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  zeigt eine Bandlücke von 0,18 eV zwischen den Zuständen der Nb-Atome in der spin-up- und spin-down-Richtung. Bemerkenswert ist, dass auch hier die DFT-Näherung die elektronische Struktur dieser Verbindung ohne Anwendung der Energie  $U$  beschreibt.



**Abbildung 8-14:** Elektronische Zustandsdichte von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  (LDA-Methode). Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Das MO-Schema für die bindenden Metallorbitale von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  setzt sich aus drei  $\text{Mo}_4$ -Clustern mit je zwölf Elektronen und einem  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit acht Elektronen zusammen. Da zwei der acht Elektronen im  $\text{Nb}_4$ -Cluster nicht gepaart sind, werden pro Elementarzelle nur zwei ungepaarte Elektronen bzw. ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1,22 \mu_{\text{B}}$  erwartet. Die Bandlücke tritt zwischen den besetzten und leeren Zuständen der Nb-Atome auf (Abbildung 8-15).



**Abbildung 8-15:** MO-Schema der Metallcluster in der Elementarzelle von  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ .

## 8.6. Elektronische Struktur von $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$

Bei  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  handelt es sich um eine diamagnetische Verbindung, da hier nur  $\text{Mo}_4$ -Cluster mit je zwölf Elektronen vorliegen. Die Abstände zwischen den Clustern nehmen ab, da die Elementarzelle mit zunehmenden Mo-Einbau kleiner wird (Tabelle 8-14 bis 8-16). Die physikalischen Eigenschaften können anhand der kubischen Elementarzelle mit der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  interpretiert werden. Die Kristallstruktur wurde optimiert (alle optimierten Parameter sind in den Tabellen 8-14 bis 8-16 zusammengefasst) um anschließend die elektronische Struktur zu berechnen.

**Tabelle 8-14:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ .

	experimentell <sup>[24]</sup>	LDA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	1102.11(1)	1044.04
$a$ ( $\text{\AA}$ )	10.3294(1)	10.1447

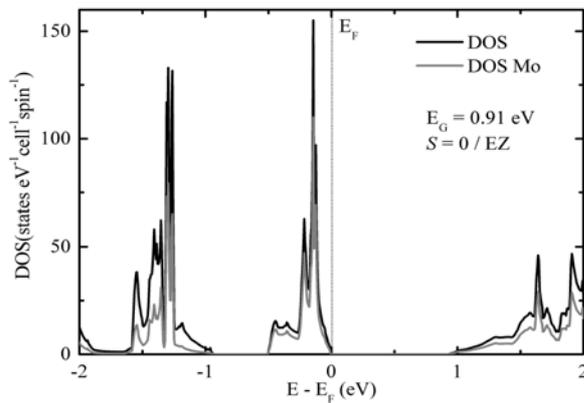
**Tabelle 8-15:** Experimentelle und optimierte Ortsparameter von  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ .

		experimentell <sup>[24]</sup>	LDA
	Wyck.	$x, x, x$	$x, x, x$
Mo	$16e$	0.59568(4)	0.5960
S	$16e$	0.3721(1)	0.3704
I	$16e$	0.87421(3)	0.8743

**Tabelle 8-16:** Experimentelle und optimierte Atomabstände von  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ .

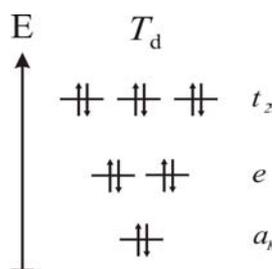
Atom 1	Atom 2	experimentell	LDA
Mo	3x S	2.357(1)	2.3391
	3x Mo	2.7954(6)	2.7541
	3x I	2.9105(5)	2.8554
	3x Mo	4.5086(6)	4.4192

Wie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, ist die Verbindung ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.32 eV, diese ist zwischen bindenden und antibindenden Zuständen der Mo-Atome zu finden. Die berechnete Bandlücke ist allerdings mit 0.91 eV viel größer, obwohl die DFT sonst zu kleine Bandlücken ergibt. Die gemessene Bandlücke erscheint für einen Halbleiter zu klein, da sie eher in der Größenordnung der bisher betrachteten Mott-Isolatoren liegt.



**Abbildung 8-16:** Elektronische Zustandsdichte von  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  (LDA-Methode).

Das MO-Schema des kubischen  $\text{Mo}_4$ -Clusters, bei dem alle bindenden Clusterorbitale besetzt sind und somit nur gepaarte Elektronen vorliegen, ist in der Abbildung 8-17 dargestellt.



**Abbildung 8-17:** MO-Schema des  $\text{Mo}_4$ -Cluster von  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ .

Nach diesem MO-Schema ist  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  eine Verbindung der betrachteten Reihe, die keine magnetischen Eigenschaften zeigt und deren Struktur problemlos in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beschrieben werden kann.

## 8.7. Diskussion

Einige Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften stark von den isoelektronischen Vertretern der Mischkristallreihen  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$  und  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ . Obwohl wegen des Einbaus der Iod-Atome eine stärkere Lokalisierung der Elektronen in den Metallclustern und damit ein Anstieg der effektiven magnetischen Momente zu erwarten wäre, verhalten sich die betrachteten Verbindungen entgegen der Erwartung. Die Verbindungen dieser Mischkristallreihe durchlaufen eine Änderung in der elektrischen Leitfähigkeit: von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ , einem schlecht leitenden Metall mit einem relativ kleinen effektiven magnetischen Moment

bis zu  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ , einem diamagnetischen Halbleiter.

Mit Hilfe der quantenmechanischen Rechenmethoden konnten Modelle gefunden werden, die das ungewöhnliche Verhalten einiger der betrachteten Verbindungen erklären können. Für die Zusammensetzung  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  und  $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$  wurden kubische Modelle mit homonuklearen Clustern in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  verwendet. Da in  $\text{Mo}_4$ -Clustern mit zwölf Elektronen alle bindenden Orbitale besetzt sind, sind die  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit je acht Elektronen pro Cluster für die magnetischen Eigenschaften maßgebend.

Die elektronische Struktur von  $(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{S}_{16}\text{I}_{16}$  ist mit diesem kubischen Strukturmodell gut beschrieben. Die drei  $\text{Mo}_4$ -Cluster sind elektronisch abgesättigt und das  $\text{Nb}_4$ -Cluster besitzt acht Elektronen, wobei zwei davon ungepaart sind, was ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.22 \mu_{\text{B}}$  liefert und recht gut mit dem experimentellen Wert von  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.34 \mu_{\text{B}}$  übereinstimmt. Die berechnete Bandlücke zwischen den besetzten und leeren Nb-Zuständen von  $0.18 \text{ eV}$  liegt in der Größenordnung der experimentellen Bandlücke von  $0.27 \text{ eV}$ . Ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit dieses Modells konnte noch nicht gefunden werden. Dennoch kann der unerwartet schwache Magnetismus dieser Verbindung mit Hilfe dieses Modells nachvollzogen werden, was für seine Plausibilität sprechen würde.

Bei der Erklärung der physikalischen Eigenschaften von  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  und  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  versagt dieses homonukleare kubische Modell.

$(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)\text{S}_8\text{I}_8$  kann bis auf weitere Untersuchungen in der tetragonalen Struktur (RG  $P\bar{4}m2$ ) mit je einem  $\text{Nb}_4$ - und einem  $\text{Mo}_4$ -Cluster beschrieben werden. Da im  $\text{Nb}_4$ -Cluster zwei ungepaarte Elektronen zu finden sind, beträgt das effektive magnetische Moment  $1.22 \mu_{\text{B}}$  und stimmt damit gut mit dem gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$  von  $1.30 \mu_{\text{B}}$  überein. Auch die berechnete ( $0.12 \text{ eV}$ ) und die gemessene ( $0.21 \text{ eV}$ ) Bandlücken liegen in der gleichen Größenordnung. Das tetragonale Strukturmodell lässt die bisher gemessenen physikalischen Eigenschaften gut verstehen, die Relevanz dieses Modells ist jedoch durch weitere experimentelle Untersuchungen, besonders die Messung der spezifischen Wärme zu prüfen. Schließlich ist die letzte Verbindung der Mischreihe,  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ , ein diamagnetischer Halbleiter mit der Bandlücke zwischen den bindenden und antibindenden Orbitalen der  $\text{Mo}_4$ -Cluster in der kubischen Struktur  $F\bar{4}3m$  gut zu beschreiben.

## 9. GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> unter Druck

Die Erforschung und Aufklärung der Übergänge aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand ermöglicht einen Einblick in die Wechselwirkungen der Elektronen<sup>[100,101]</sup>. Solche Metall-Isolator-Übergänge können durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Druck, Magnetfeld oder durch das Variieren der chemischen Zusammensetzung initiiert werden<sup>[102,103]</sup>.

Die Mott-Isolatoren erwiesen sich auf diesem Forschungsgebiet besonders interessant, da dies häufig Verbindungen mit relativ kleinen Bandlücken sind, die durch chemische Substitution oder Anlegen des äußeren Drucks aus dem nichtleitenden in den metallische Zustand gebracht werden können. Ein Beispiel ist die Reihe der Nickelchalkogenide: NiO und NiS sind Nichtleiter, während NiSe metallische Leitfähigkeit zeigt<sup>[104,105]</sup>.

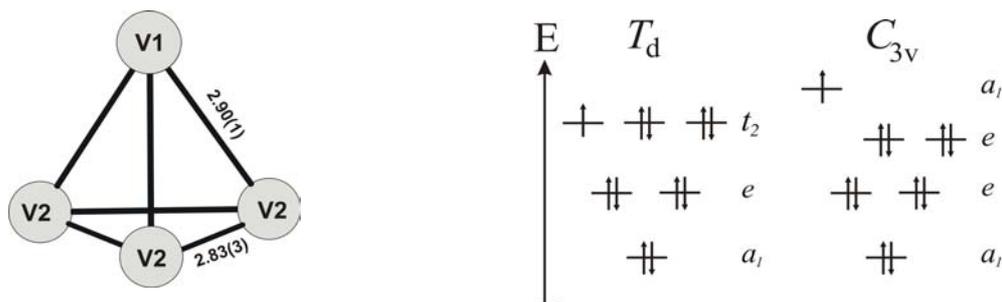
Die Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften einiger Mott-Isolatoren mit GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur unter Normalbedingungen wurden in den vorhergehenden Kapiteln eingehend beschrieben. Dieses Kapitel befasst sich mit der Druckabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Die drei betrachteten Verbindungen sind bei RT und unter Normaldruck isotyp zu GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, d.h. sie kristallisieren in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ .

Laut der Summenformel Ga<sup>+3</sup>(V<sup>+3,25</sup>)<sub>4</sub>(S<sup>-2</sup>)<sub>8</sub> befinden sich innerhalb der tetraedrischen Metallcluster sieben Elektronen (Abbildung 9-1), d.h. je ein ungepaartes Elektron pro Cluster ( $S = 1/2$ ), was die magnetischen Messungen mit einem  $\mu_{\text{eff}}$  von 1.76  $\mu_B$  bestätigen<sup>[19]</sup>. Da die drei Metalle V, Nb und Ta der gleichen Gruppe des Periodensystems angehören, sind die drei betrachteten Verbindungen nicht nur isotyp, sondern auch isoelektronisch. Sie unterscheiden sich jedoch im magnetischen Verhalten, weisen unterschiedliche Strukturverzerrungen bei tiefen Temperaturen auf und haben verschiedene Bandlücken<sup>[19,75]</sup>.

### 9.1 GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> unter Druck

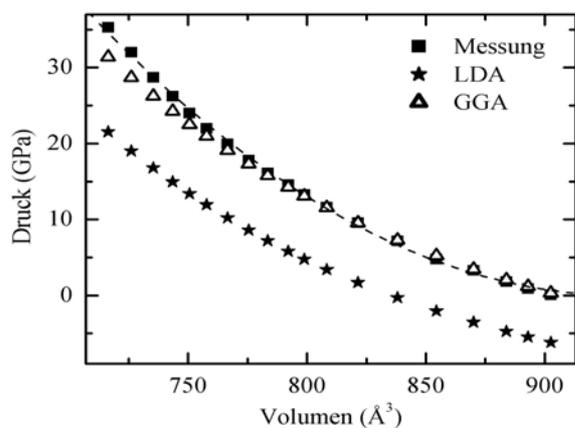
GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> weist bei  $T_s = 38$  K eine Phasenumwandlung von der kubischen  $F\bar{4}3m$  zu der rhomboedrischen  $R3m$  Symmetrie auf. Unterhalb von  $T_c = 10$  K ordnet die Verbindung ferromagnetisch und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt eine Bandlücke von 0.3 eV<sup>[19]</sup>.



**Abbildung 9-1:** Verzerrung der V<sub>4</sub>-Cluster der rhomboedrischen GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur. MO-Schema der kubischen RT- und der rhomboedrischen LT-Struktur.

In diesem Abschnitt wird die Druckabhängigkeit der Kristallstruktur und der physikalischen Eigenschaften von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> beschrieben.

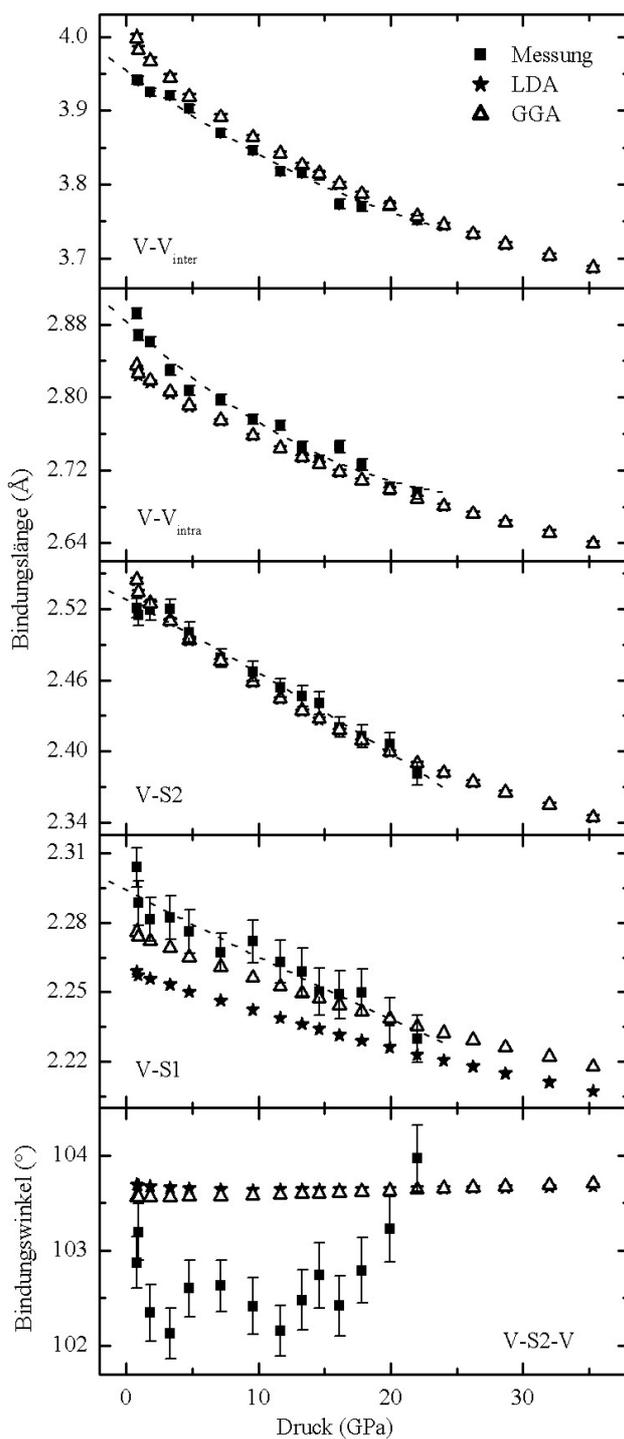
Wie erwartet nimmt das Volumen der kubischen Elementarzelle mit steigendem Druck kontinuierlich ab, die Abbildung 9-2 gibt eine Übersicht über die gemessene<sup>[19,35]</sup> und die berechnete Druck-Volumen-Abhängigkeit an.



**Abbildung 9-2:** Die gemessenen und die berechneten Daten der Druck-Volumen-Abhängigkeit von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

**Tabelle 9-1:** Experimentelle und optimierte Parameter von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[35]</sup>	LDA	GGA
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	904.1(5)	835.35	906.28
B <sub>0</sub> (GPa)	73(1)	96.34	77.59
B'	6.3(2)	4.87	4.57



**Abbildung 9-3:** Gemessene und berechnete Strukturparameter von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> als Funktion des Druckes. Inter-(V-V<sub>inter</sub>) und Intracluster- (V-V<sub>intra</sub>) Abstände, V-S1- und V-S2-Abstände im VS<sub>6</sub>-Oktaeder, sowie der Bindungswinkel V-S2-V der V<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Einheiten. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

Anhand der Birch-Murnaghan-Gleichung (Gleichung 2.38, Kapitel 2) lassen sich das Kompressionsmodul  $B_0$  und dessen erste Ableitung  $B'$  sowie das Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa bestimmen (Tabelle 9-1).

Die GGA-Näherung liefert eine gute Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Daten, während die LDA-Näherung die experimentellen Daten unterschätzt.

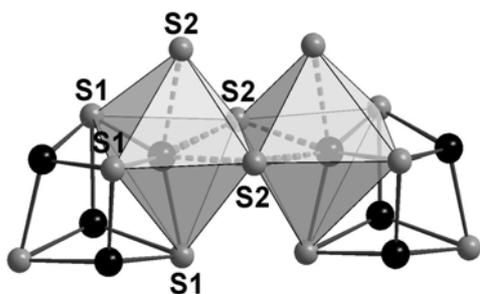
Anhand der Rietveldverfeinerung der Pulverdiffraktogramme wurden die Strukturparameter von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei verschiedenen Drücken bestimmt<sup>[105]</sup>. Diese wurden mit den berechneten Daten (vgl. Tabellen C-1 bis C-5 Anhang C) in der Abbildung 9-3 zusammengefasst.

Die interatomaren Abstände in der Struktur nehmen mit steigendem Druck ab, die Metallcluster werden kleiner (V-V<sub>intra</sub> verkürzen sich um  $\Delta 0.20$  Å) und nähern sich einander (V-V<sub>inter</sub>  $\Delta 0.19$  Å). Auch die Abstände zwischen den V- und S-Atomen werden kürzer. Bemerkenswert ist dass die V-S2-Abstände stärker verkürzt werden ( $\Delta 0.14$  Å) als die V-S1-Abstände ( $\Delta 0.07$  Å), was zu einer deutlich kleineren Verzerrung der VS<sub>6</sub>-Oktaeder führt (Abbildung 9-4).

Durch die Annäherung der Metallcluster und die zunehmende Dispersion der Metallbänder, nimmt die Größe der Bandlücke ab. Die Messung der Bandlücke als Funktion vom Druck

zeigt, dass ab einem Druck von 22.4 GPa ein Metall vorliegt (Abbildung 9-6).

Nach den quantenchemischen Berechnungen setzt das metallische Verhalten zwischen 26.24 GPa (LDA-Näherung) und 35.29 GPa (GGA-Näherung) ein.



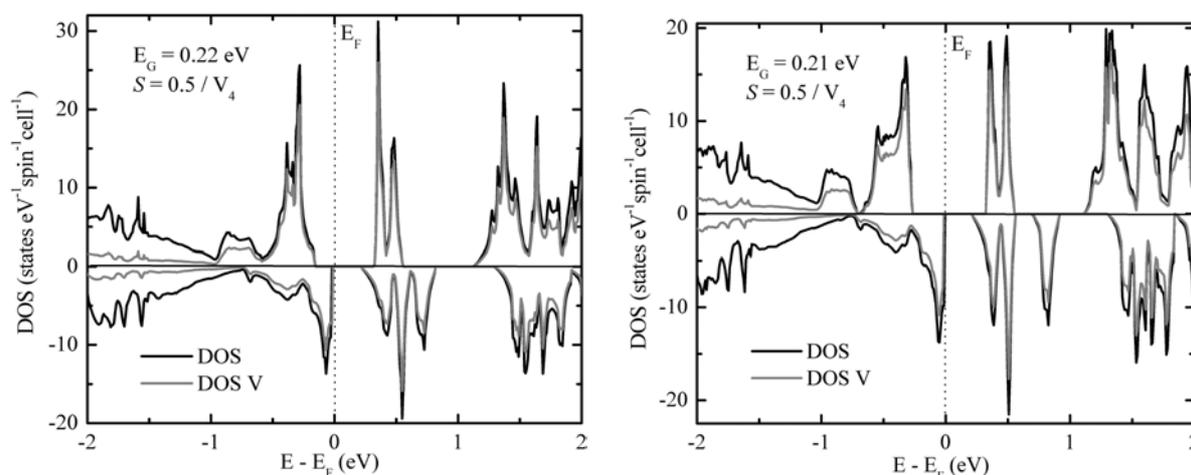
**Abbildung 9-4:** Darstellung der V<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Einheiten der kubischen GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur. Die V-Atome (schwarz) sind oktaedrisch von S1- und S2-Atomen koordiniert. Da hier drei kurze (V-S1) und drei lange (V-S2) Abstände vorliegen, sind die VS<sub>6</sub>-Oktaeder verzerrt.

Für die Berechnung der Bandlücke wurde die rhomboedrische Tieftemperaturstruktur von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> verwendet, da in dieser Struktur die *t*<sub>2</sub>-Orbitale zu *a*<sub>1</sub>- und *e*-Orbitalen (Abbildung 9-1) aufspalten und erst dann an der Fermi-Kante eine Bandlücke ausgebildet werden kann. Die rhomboedrische Struktur von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurde zuerst optimiert, die optimierten Strukturparameter sind in der Tabelle 9-2 zusammengefasst.

**Tabelle 9-2:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von LT-GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

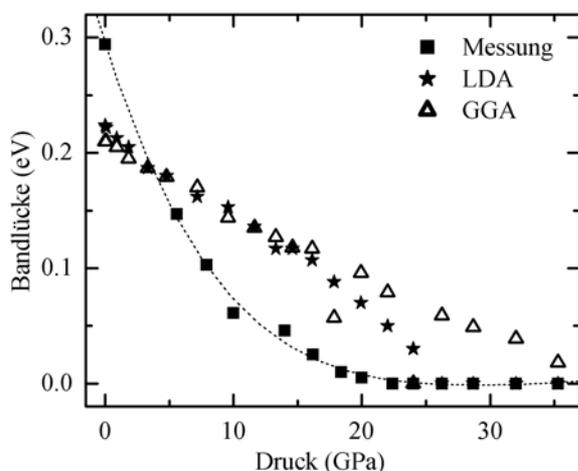
	experimentell <sup>[19]</sup>	LDA	GGA
Vol (Å <sup>3</sup> )	224.0(3)	209.37	226.59
<i>a</i> (Å)	6.834(1)	6.6893	6.8617
$\alpha$ (°)	59.66(2)	59.53	59.67

Ausgehend von der optimierten rhomboedrischen Struktur wurde mittels der LDA+*U*-Methode eine Bandlücke in der Größenordnung von 0.2 eV berechnet (Abbildung 9-5), was mit dem experimentellen Wert von ca. 0.3 eV recht gut übereinstimmt. Diese befindet sich zwischen den *a*<sub>1</sub>- und *e*-Orbitalen<sup>[19]</sup> (Abbildung 9-1, rechts).



**Abbildung 9-5:** Berechnete Zustandsdichten der rhomboedrischen GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> Struktur, LDA+U- (links) und GGA+U-Methode (rechts) mit  $U = 2.0$  eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Bei Druckerhöhung nimmt die Größe der gemessenen Bandlücke exponentiell ab, die Rechnungen zeigen dagegen eher eine lineare Abnahme der Bandlücke. Die experimentellen Daten wurden in zwei verschiedenen Messzyklen aufgenommen<sup>[35,106]</sup>, außerdem wurde die Bandlücke bei  $p = 0$  GPa aus<sup>[19]</sup> entnommen. Damit könnte die Abweichung der Messdaten vom berechneten linearen Verhalten erklärt werden. Die rhomboedrische Struktur von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> tritt erst bei tiefen Temperaturen auf und wurde hier als Modell zur Beschreibung der Bandlücke verwendet, daher ist auch aus diesem Grund eine Abweichung der berechneten und gemessenen Daten möglich.



**Abbildung 9-6:** Gemessene<sup>[19,106]</sup> und berechnete (LDA+U-Methode mit  $U = 2.0$  eV) Bandlücke von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> als Funktion des Druckes, die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

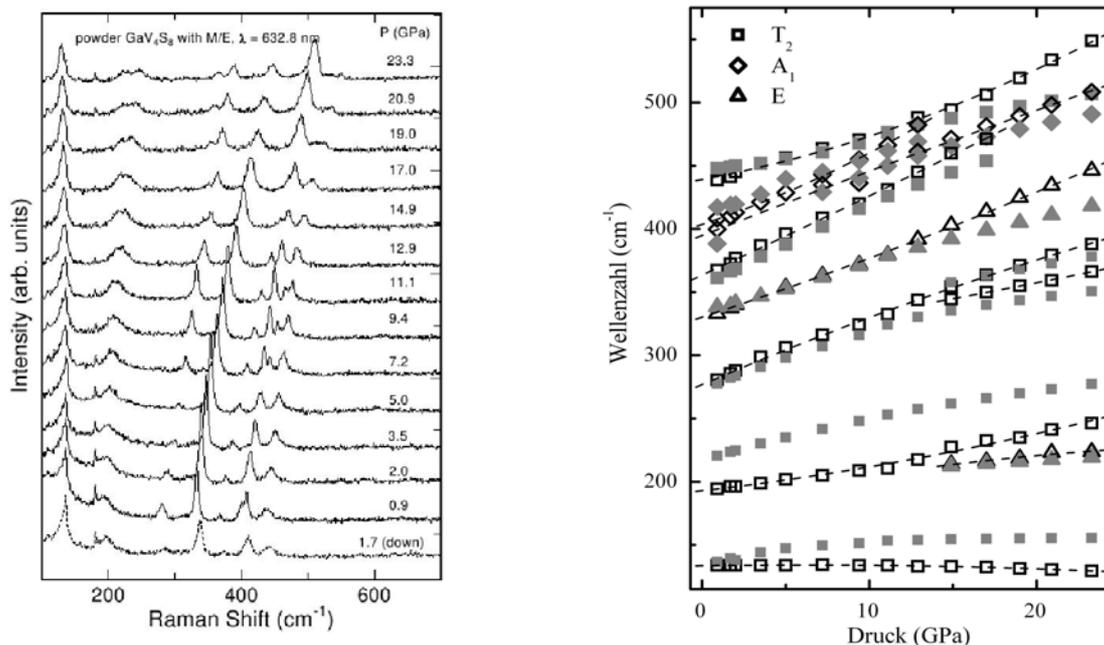
Die Berechnungen der Spindichte zeigen, dass jeder Metallcluster ein ungepaartes Elektron besitzt und dieser Wert auch beim Erhöhen des Drucks auf 35 GPa konstant bleibt. Die

Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten ist im Erhalt der Clusterstruktur zu sehen. Mit steigenden Drücken nehmen die Abstände zwischen den Atomen der V<sub>4</sub>-Cluster kaum ab (Abbildung 9-3), wogegen die Abstände zwischen den Clustern stark abnehmen.

Einen weiteren interessanten Aspekt der Untersuchungen stellt das strukturelle Verhalten der Verbindung unter Druck dar. Die Pulveraufnahmen unter Druck ließen sich alle in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  verfeinern<sup>[35,107]</sup>. Zusätzlich wurden Ramanspektren bei verschiedenen Drücken gemessen<sup>[107]</sup>, um das Verhalten von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei steigenden Drücken zu untersuchen. Wie in Abbildung 9-7 gezeigt, weist die Bande bei 134 cm<sup>-1</sup> eine bemerkenswerte Eigenschaft auf, denn sie wird mit steigendem Druck nicht zu größeren, sondern zu kleineren Wellenzahlen (129 cm<sup>-1</sup>) verschoben. Allerdings ist die beobachtete Verschiebung so gering, dass sie durch Messungenauigkeiten verursacht sein könnte.

Die gruppentheoretische Betrachtung sagt insgesamt zwölf Raman-aktive Schwingungen voraus, von denen sechs den T<sub>2</sub>- und je drei den E- und A<sub>1</sub>-Rassen zuzuordnen sind. Beobachtet werden insgesamt nur zehn Moden, wobei die Mode mit der Frequenz 408 cm<sup>-1</sup> bei 15 GPa und die Mode mit 368 cm<sup>-1</sup> bei 19 GPa Intensitäten von Null annehmen. Dagegen wird die Mode mit der Frequenz von 435 cm<sup>-1</sup> beim Druck von 7.2 GPa und die Moden mit den Frequenzen von 344 cm<sup>-1</sup> und bei 214 cm<sup>-1</sup> erst bei 15 GPa sichtbar (Abbildung 9-7, rechts).

Anhand von Berechnungen kann jede auftretende Schwingungsmode charakterisiert werden. Die Abbildung 9-7 zeigt das Verhalten der gemessenen und der berechneten Frequenzen von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> mit zunehmenden Druck, wobei sechs T<sub>2</sub>- und jeweils zwei E- und A<sub>1</sub>-Moden auftreten. Die berechneten Frequenzen stimmen relativ gut mit den gemessenen überein (durch die Wahl der Auslenkungsamplitude  $u$  (Gleichung 2.30, Kapitel 2) kann eine Abweichung der berechneten Wellenzahlen bis zu  $\pm 4$  cm<sup>-1</sup> auftreten). Mit steigenden Drücken wird das Kristallgitter immer härter, die Raman-Moden werden zu höheren Wellenzahlen verschoben, man findet allerdings keine Indizien für eine strukturelle Instabilität.



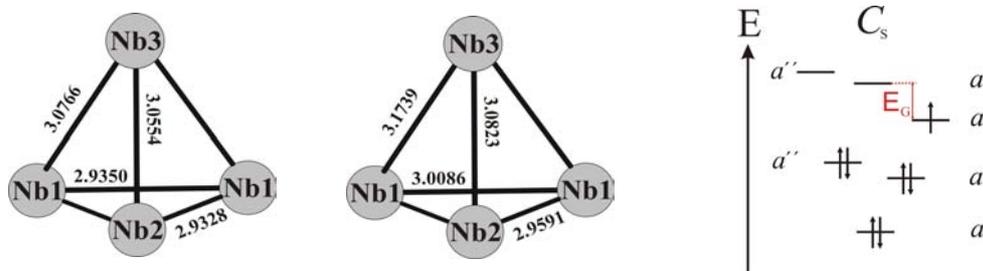
**Abbildung 9-7:** Raman Spektren von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bei verschiedenen Drücken (links). Raman Moden als Funktion des Drucks (rechts), Zusammenfassung der gemessenen<sup>[35,107]</sup> (weiß) und berechneten (grau) Daten.

In GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> findet bei 22 GPa ein Übergang vom nichtleitenden zum metallischen Zustand statt. Hierbei spielen elektronische Effekte eine Rolle, denn durch die räumliche Annäherung der korrelierten Einheiten können die Orbitale der verschiedenen Metallcluster miteinander wechselwirken, was zur metallischen Leitfähigkeit der Verbindung führt. Jedes Metallcluster besitzt ein ungepaartes Elektron, das trotz des steigenden Drucks erhalten bleibt, da die V<sub>4</sub>-Cluster sich mit steigendem Druck wenig ändern. Die Verzerrung der VS<sub>6</sub>-Oktaeder nimmt mit zunehmenden Druck ab. Eine strukturelle Umwandlung von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurde bis zu Drücken von 35 GPa nicht beobachtet, was die Röntgenaufnahmen sowie die Ramanmessungen bei steigenden Drücken belegen.

## 9.2. GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> unter Druck

Eine weitere interessante Verbindung, die den Metall-Isolator-Übergang zeigt, ist GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. Diese Verbindung kristallisiert bei RT in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und ordnet vermutlich bei 47 K antiferromagnetisch, zusätzlich zeigt sie bei T<sub>s</sub> = 33 K einen Phasenübergang zu einer tetragonalen Struktur in der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$  (Kapitel 4). Interessant ist, dass die Verzerrung der Nb<sub>4</sub>-Cluster analog zur Verzerrung der V<sub>4</sub>-Cluster in

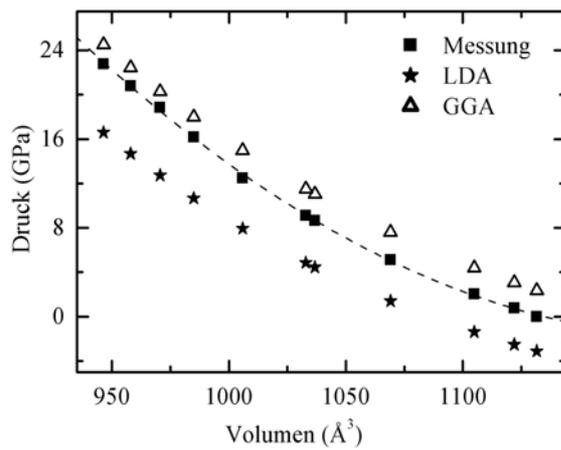
GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> ist (Abbildung 9-1). Die Nb<sub>4</sub>-Cluster weisen eine Elongation entlang der Raumdiagonale auf, was zur Aufhebung der Entartung der *t*<sub>2</sub>- und *e*-Orbitale führt und das System energetisch stabilisiert (Abbildung 9-8).



**Abbildung 9-8:** Verzerrung der Nb<sub>4</sub>-Cluster in der tetragonalen Struktur ( $P\bar{4}2_1m$ ), berechnet mit der LDA- (erste Abbildung von links) und GGA-Methode (zweite Abbildung von links). Das MO-Schema der tetragonalen LT-Struktur.

Obwohl die Schwefel- und die Selenverbindung bei RT isotyp und die Metallcluster isoelektronisch sind, weisen sie unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf. Im Weiteren soll das Verhalten von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> unter Druck untersucht werden, um die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten mit GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> herauszuarbeiten.

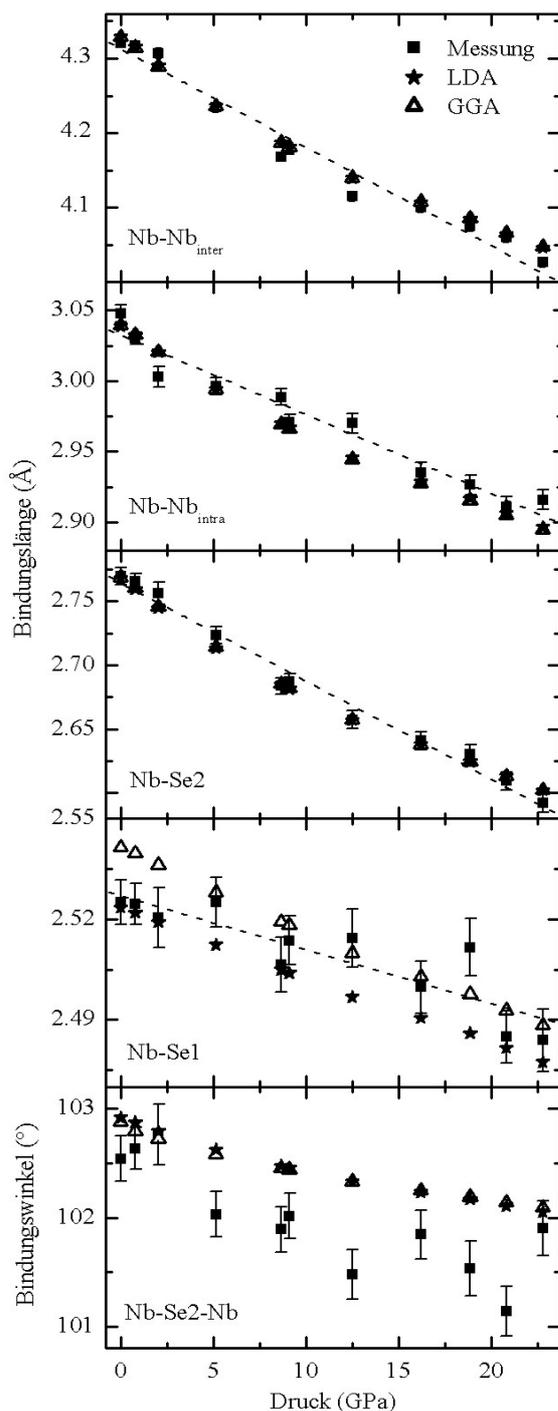
Mit steigendem Druck nimmt das Volumen der Elementarzelle kontinuierlich ab, wie anhand Abbildung 9-9, die die gemessene<sup>[36,106]</sup> und die berechnete Druck-Volumen-Abhängigkeit zeigt, deutlich wird. Mit Hilfe der Birch-Murnaghan-Gleichung (Gleichung 2.37, Kapitel 2) lassen sich anhand der gemessenen und der berechneten Daten das Kompressionsmodul  $B_0$ , die erste Ableitung des Kompressionsmoduls  $B'$  und das Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa bestimmen. Die berechneten Daten stimmen gut mit den gemessenen überein, wie die Tabelle 9-3 zeigt.



**Abbildung 9-9:** Die gemessenen<sup>[36, 106]</sup> und die berechneten Daten der Druck-Volumen-Abhängigkeit von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

**Tabelle 9-3:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

	experimentell <sup>[36,106]</sup>	LDA	GGA
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	1132.4(7)	1086.31	1167.66
B <sub>0</sub> (GPa)	76(2)	84.8	69.3
B'	5.9(4)	5.08	4.95



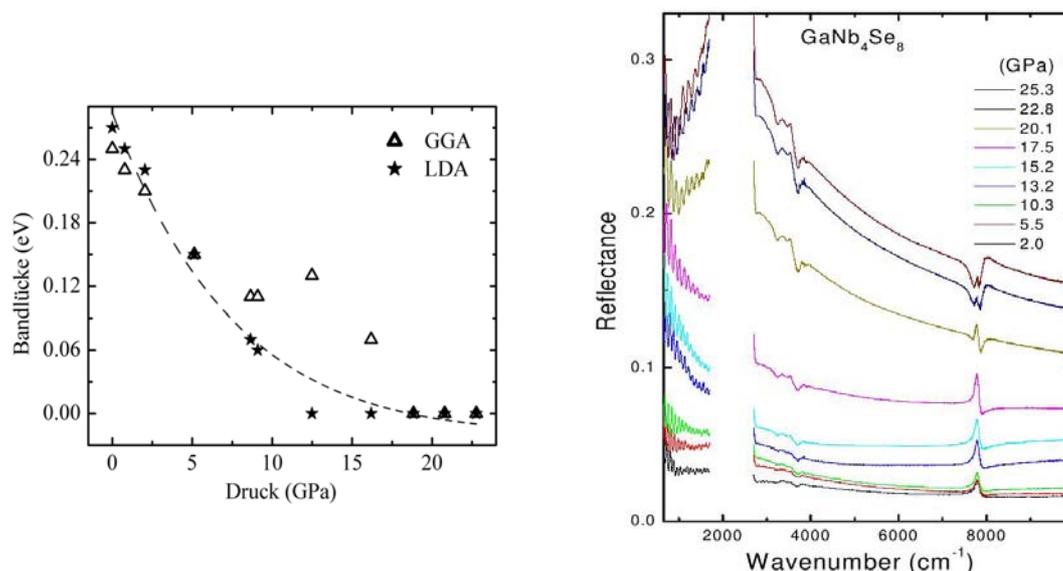
**Abbildung 9-10:** Gemessene und berechnete des Druckes. Inter-(Nb-Nb<sub>inter</sub>) und Intracluster-(Nb-Nb<sub>intra</sub>) Abstände, Nb-Se1- und Nb-Se2-Abstände im NbSe<sub>6</sub>-Oktaeder, sowie der Bindungswinkel Nb-Se2-Nb der Nb<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Einheiten. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

Die Ortsparameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei verschiedenen Drücken wurden mit Hilfe von Rietveldverfeinerungen an Pulvern bestimmt<sup>[106]</sup>. Die gemessenen sowie die berechneten Atomabstände in GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> nehmen mit steigendem Druck ab, wie die Abbildung 9-10 und die Tabellen C-6 bis C-10 (Anhang C) zeigen. Die Nb<sub>4</sub>-Cluster werden wegen den kürzer werdenden Nb-Nb<sub>intra</sub>-Abständen kleiner ( $\Delta$  0.132 Å) und nähern sich einander relativ stark, da die Nb-Nb<sub>inter</sub>-Abstände deutlich kürzer werden ( $\Delta$  0.294 Å). Auch die Abstände zwischen den Nb- und Se-Atomen nehmen unterschiedlich stark ab, so verkürzt sich der Nb-Se1-Abstand von 0 bis 22.77 GPa um 0.041 Å und der Nb-Se2-Abstand um 0.177 Å. Damit nimmt die Verzerrung des NbSe<sub>6</sub>-Oktaeders mit steigendem Druck ab.

Am stärksten verkürzen sich mit steigendem Druck die Abstände zwischen den Clustern, was zu größeren Dispersion der Nb-Bänder und dem Einsetzen der metallischen Leitfähigkeit führt.

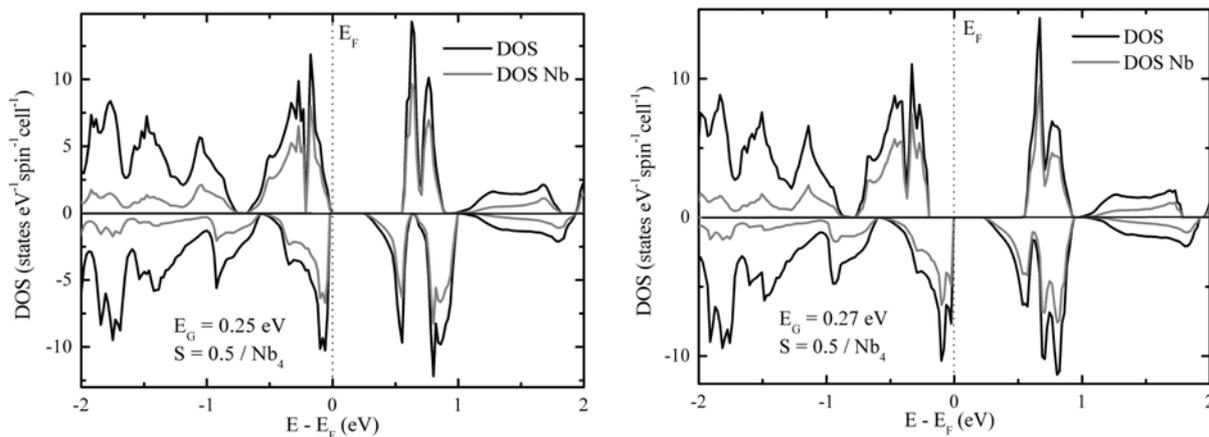
Die Infrarotreflektionsspektren von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei verschiedenen Drücken zeigen anhand der Bande bei 7800 cm<sup>-1</sup> den Übergang vom isolierenden in den leitenden Zustand bei 20 GPa<sup>[106]</sup>. Die Berechnungen der Bandlücke als Funktion des Druckes haben das Eintreten

des metallischen Charakters zwischen 13 und 19 GPa vorausgesagt (Abbildung 9-11).



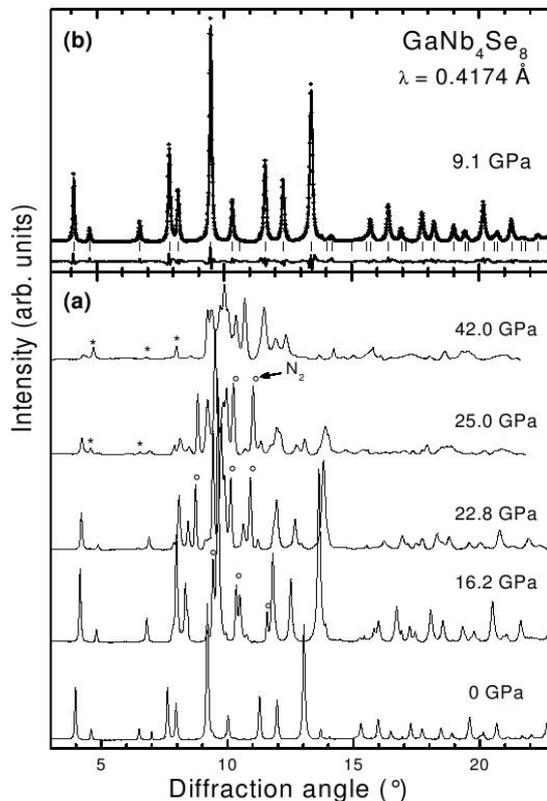
**Abbildung 9-11:** Berechnete Bandlücke von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> als Funktion des Druckes (links). Infrarotreflektionsspektrum von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei verschiedenen Drücken<sup>[107]</sup>, die Bande bei 7800 cm<sup>-1</sup> zeigt den Übergang zum metallischen Zustand bei 20 GPa.

Für die Berechnung der Bandlücke von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> in Abhängigkeit vom Druck wurde folgendes Verfahren verwendet: Zuerst wurde der Winkel zwischen den Tetraederflächen des Nb<sub>4</sub>-Clusters optimiert, der erhaltene Wert  $\alpha$  von 59,84° wurde verwendet, um die Bandlücke bei Normalbedingungen mit der LDA+*U*-Methode ( $U = 3.0$  eV) zu berechnen. Die Abbildung 9-12 zeigt die berechneten Zustandsdichten mit den Bandlücke in der Größenordnung von 0,3 eV, was gut mit dem experimentellen Wert von 0,2 eV übereinstimmt. Die Berechnung der Spindichte zeigt je ein ungepaartes Elektron pro Metallcluster; dies stimmt mit dem gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $1.76 \mu_B$  ( $S = 1/2$ ) gut überein. Beim Erhöhen des Druckes nimmt die Größe der Bandlücke kontinuierlich ab, zwischen 12,5 und 18,9 GPa wird dann schließlich das metallische Verhalten erwartet. Bemerkenswert ist auch, dass das magnetische Moment mit einem Elektronen pro Cluster bis 22,77 GPa unverändert bleibt. Die Ursache dafür, dass ein ungepaartes Elektron erhalten bleibt, ist der Erhalt der Nb<sub>4</sub>-Cluster mit zunehmenden Druck.



**Abbildung 9-12:** Berechnete Zustandsdichte von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. LDA+*U*- (links) und GGA+*U*-Methode (rechts) mit  $U = 3.0$  eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Die Pulverdiffraktogramme weisen bei Drücken oberhalb von 25 GPa zusätzliche Reflexe auf (Abbildung 9-13). Dies deutet auf ein Phasenübergang hin, wobei die genaue Hochdruckstruktur noch nicht bekannt ist.



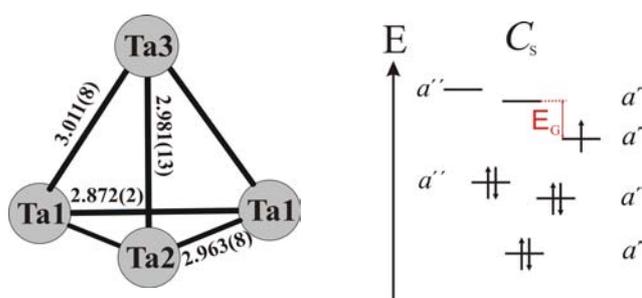
**Abbildung 9-13:** (a) Pulverdiffraktogramme von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei verschiedenen Drücken. Mit Kreisen sind die Reflexe von N<sub>2</sub> gekennzeichnet, das als Druckübertragungsmedium dient. Mit Sternchen sind die Reflexe der entstehenden HP-Phase markiert. (b) Rietveldverfeinerung der kubischen GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>-Struktur bei 9.1 GPa<sup>[107]</sup>.

GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> zeigt schon bei 20 GPa den Übergang vom nichtleitenden in den metallischen

Zustand. Mit steigendem Druck nehmen die Abstände zwischen den Metallclustern stärker ab als im Falle von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, was das frühere Einsetzen der metallischen Leitfähigkeit erklärt. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Metallcluster bis 22.77 GPa je ein ungepaartes Elektron aufweisen. Die Verzerrung der NbSe<sub>6</sub>-Oktaeder nimmt mit steigendem Druck ab. Anhand von Röntgenbeugung an Pulvern wurde eine Phasenumwandlung oberhalb von 25 GPa detektiert, die genaue Struktur der HP-Phase ist jedoch noch nicht geklärt.

### 9.3. GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> unter Druck

Die Kristallstruktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> ist bei RT in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beschreibbar, bei 53 K ordnet die Verbindung antiferromagnetisch und zeigt einen Phasenübergang zu einer tetragonalen Struktur mit der Raumgruppe  $P\bar{4}2_1m$ . Aus der Strukturverfeinerung der Pulverdaten geht hervor, dass die Metallcluster sich in einer bisher noch nicht beobachteten Art verzerren, so dass hier fünf relativ gleichlange Abstände und ein etwas kürzerer Ta1-Ta1-Abstand auftreten (Abbildung 9-14 und Kapitel 5). Die Entartung der tetraedrischen  $t_2$ - und  $e$ -Orbitale wird aufgehoben, das halbbesetzte Orbital energetisch abgesenkt und die beiden leeren Orbitale energetisch angehoben (Abbildung 9-14).

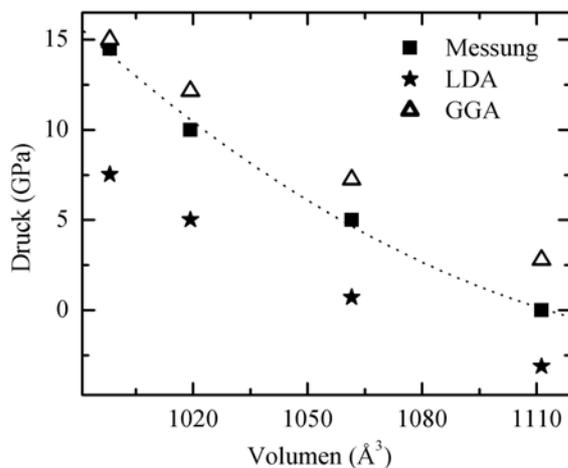


**Abbildung 9-14:** Verzerrung (links) sowie MO-Schema (rechts) der Ta<sub>4</sub>-Cluster in der tetragonalen LT-Struktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Die physikalischen Eigenschaften von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> weisen viele Gemeinsamkeiten auf, wie z.B. das magnetische Verhalten und die Phasenumwandlung von  $F\bar{4}3m$  zu  $P\bar{4}2_1m$ . Im folgenden Abschnitt wird untersucht, ob die beiden Verbindungen auch unter Druck das gleiche Verhalten zeigen.

Anhand der Einkristall-Strukturanalyse wurden für GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> Strukturparameter bei verschiedenen Drücken bestimmt<sup>[22]</sup>, daraus konnte ein Druck-Volumen-Diagramm erstellt und mit den optimierten Daten verglichen werden (Abbildung 9-15). Mit Hilfe der Birch-

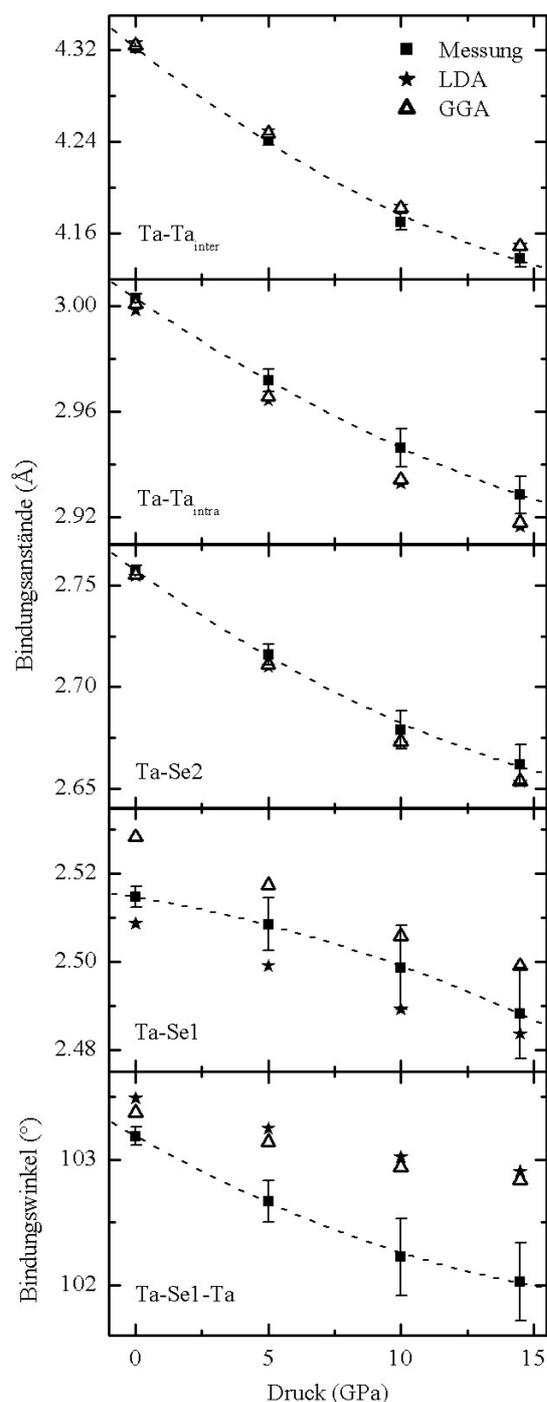
Murnaghan-Gleichung (Gleichung 2.37, Kapitel 2) wurde das Kompressionsmodul  $B_0$ , dessen erste Ableitung  $B'$  und das Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa bestimmt. Wie die Daten in der Tabelle 9-4 zeigen, stimmen die berechneten Werte gut mit den gemessenen überein. Weiterhin sind die experimentellen und die optimierten Ortsparameter und Atomabstände in den Tabellen C-11 bis C-15 (Anhang C) zu finden.



**Abbildung 9-15:** Die gemessenen und die berechneten Daten der Druck-Volumen-Abhängigkeit von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten<sup>[22]</sup> wieder.

**Tabelle 9-4:** Experimentelle und optimierte Strukturparameter von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

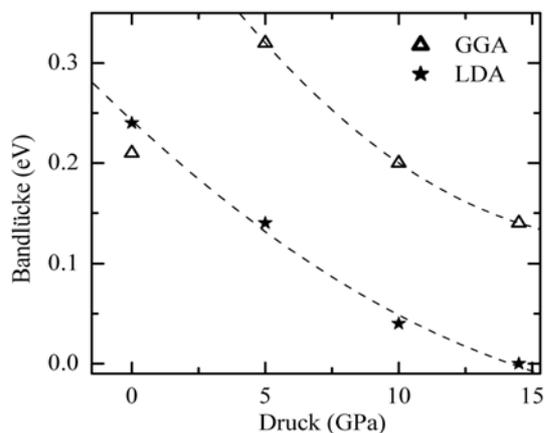
	experimentell <sup>[22]</sup>	LDA	GGA
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	904.1(5)	835.35	906.28
$B_0$ (GPa)	73(1)	96.3	77.6
$B'$	6.3(2)	4.9	4.6



**Abbildung 9-16:** Gemessene und berechnete Strukturparameter von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> als Funktion des Druckes. Inter- (Ta-Ta<sub>inter</sub>) und Intracluster- (Ta-Ta<sub>intra</sub>) Abstände, Ta-Se1- und Ta-Se2-Abstände im TaSe<sub>6</sub>-Oktaeder, sowie der Bindungswinkel Ta-Se2-Ta der Ta<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Einheiten. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

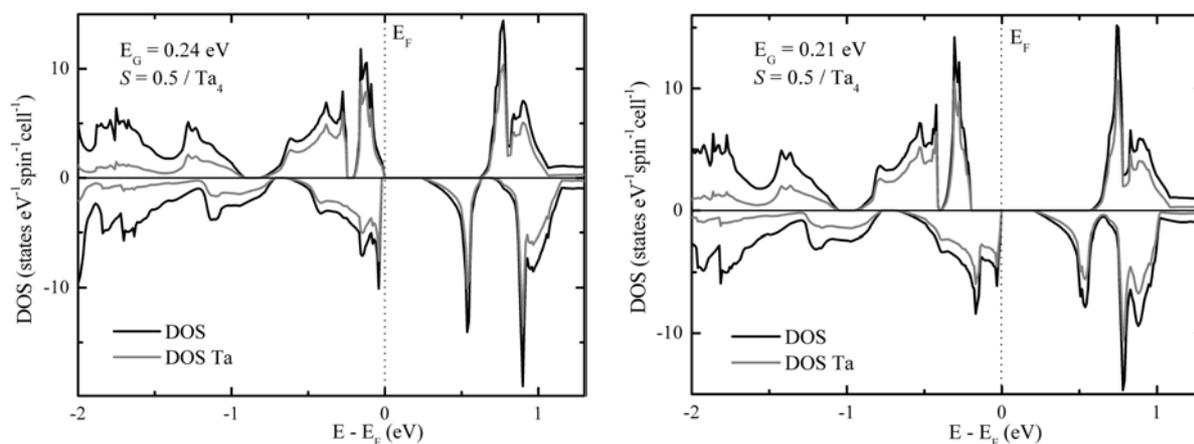
Betrachtet man die Atomabstände von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, so nehmen diese mit steigendem Druck ab (Abbildung 9-16). Die Ta<sub>4</sub>-Cluster werden kleiner, wie die Abstände innerhalb der Cluster Ta-Ta<sub>intra</sub> mit  $\Delta = 0.074$  Å zeigen und nähern sich einander relativ stark, was die Abstände zwischen den Clustern Ta-Ta<sub>inter</sub> mit  $\Delta = 0.183$  Å zeigen. Auch die Ta-Se-Abstände nehmen unterschiedlich stark ab, die Ta-Se1-Abstände verkürzen sich nur um  $\Delta = 0.027$  Å und die Ta-Se2-Abstände um  $\Delta = 0.095$  Å. Somit ist auch hier eine leichte Abnahme in der Verzerrung der TaSe<sub>6</sub>-Oktaeder mit steigendem Druck erkennbar.

Durch die Annäherung der Metallcluster nimmt die Dispersion der Ta-Bänder zu, was den Übergang aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand verursacht. Die berechnete Druckabhängigkeit der Bandlücke (Abbildung 9-17) sagt bereits bei einem Druck von 14.5 GPa metallische Leitfähigkeit voraus (LDA-Methode). Die experimentellen Daten liegen noch nicht vor.



**Abbildung 9-17:** Berechnete Bandlücke von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> als Funktion des Druckes. Die mittels GGA-Methode berechnete Bandlücke bei 0 GPa kann als Ausreißer betrachtet werden. Die Ta<sub>4</sub>-Cluster besitzen im Rahmen des verwendeten Modells rhomboedrische Geometrie, da der rhomboedrische Winkel bei Normalbedingungen optimiert wurde, kann sein Wert bei steigenden Drücken variieren. Dadurch variiert auch die Größe der berechneten Bandlücke.

Um die Druckabhängigkeit der Bandlücke zu berechnen, wurde die kubische GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>-Struktur und insbesondere der Winkel zwischen den Tetraederflächen der Ta<sub>4</sub>-Cluster optimiert. Der optimierte Winkel  $\alpha$  von 58.2° wurde bei der Berechnung der Bandlücke (LDA+ $U$ -Methode mit  $U = 3.0$  eV) eingesetzt. Die Zustandsdichten von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei Normalbedingungen ist in der Abbildung 9-18 gezeigt.

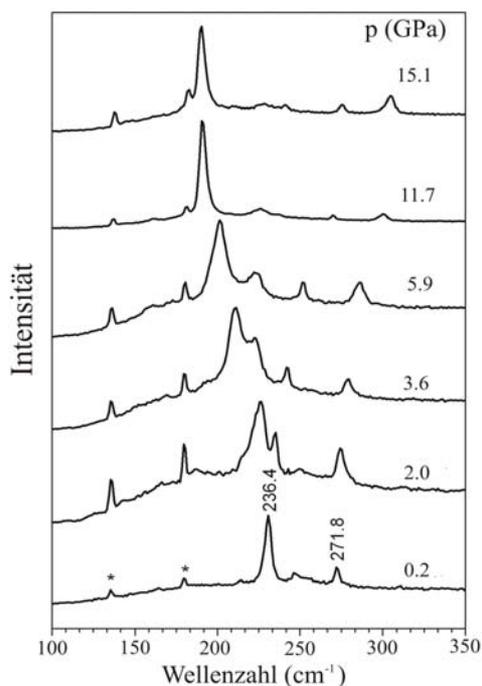


**Abbildung 9-18:** Berechnete Zustandsdichten von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. LDA+ $U$ - (links) GGA+ $U$ -Methode (rechts) mit  $U = 3.0$  eV. Die spin-up-Zustände sind durch positive und die spin-down-Zustände durch negative Energiewerte gekennzeichnet.

Die berechnete Bandlücke von 0.2 eV stimmt mit der gemessenen Bandlücke von 0.2 eV gut überein. Auch die berechnete Spindichte von je einem Elektron pro Metallcluster zeigt gute Übereinstimmung mit dem gemessenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von 1.6  $\mu_{\text{B}}$  ( $S = \frac{1}{2}$ )<sup>[75]</sup>. Die Berechnungen zeigen, dass die Metallcluster auch bei 14.5 GPa je ein ungepaartes Elektron besitzen.

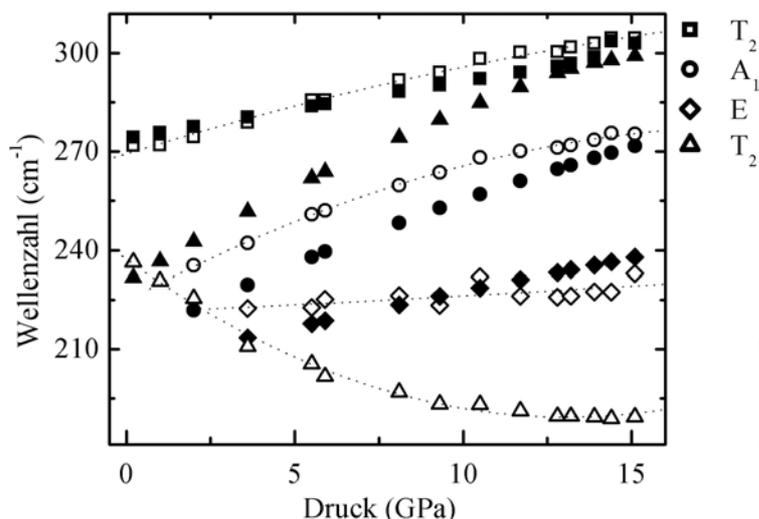
Weiterhin wurden von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> Raman-Spektren bei verschiedenen Drücken aufgenommen, um das Verhalten der Verbindung mit steigendem Druck zu untersuchen<sup>[108]</sup> (Abbildung 9-19).

Interessant ist, dass die Anzahl der Banden bei 2 GPa von zwei auf drei und bei 3.6 GPa von drei auf vier steigt. Mit steigendem Druck wird eine der Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben, d.h. ein sogenanntes mode softening tritt ein.



**Abbildung 9-19:** Raman-Spektren von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei verschiedenen Drücken. Mit Sternchen sind die Linien des Laserplasmas markiert<sup>[107]</sup>.

Laut gruppentheoretischen Überlegungen sind insgesamt zwölf Moden zu erwarten, sechs mit T<sub>2</sub>- und je drei mit E- und A<sub>1</sub>-Rassen. Anhand der Frequenzberechnungen werden den experimentell beobachteten Schwingungsmoden die Rassen zugeordnet (Abbildung 9-20). Bei 0.2 und 1.0 GPa sind jeweils nur zwei Moden der T<sub>2</sub>-Rassen zu beobachten. Mit steigendem Druck werden, zusätzlich noch je eine A<sub>1</sub>- und eine E-Mode sichtbar. Außerdem setzt bei der zweiten T<sub>2</sub>-Mode das mode softening ein, die Schwingung bei 236 cm<sup>-1</sup> wird mit steigenden Drücken zu kleineren Wellenzahlen verschoben (bei 15 GPa wird der Wert von 198 cm<sup>-1</sup> erreicht). Dieses Weichwerden einer Schwingungsmode ist ein Indiz für die strukturelle Instabilität von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei zunehmendem Druck.



**Abbildung 9-20:** Berechnete (schwarz) und gemessene (weiß) Raman-Frequenzen von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> als Funktion des Druckes. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

Die Kristallstruktur von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei 14.5 GPa konnte in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  verfeinert werden<sup>[22]</sup>, d.h. entweder ist die Auflösung der verwendeten Messanordnung ungenügend und/oder die HP-Phase weist eine sehr geringe Abweichung von der kubischen Symmetrie auf. Da noch keine weiteren Experimente zur Aufklärung der HP-Struktur stattgefunden haben, lag es nahe diese anhand der Schwingungsformen zu analysieren.

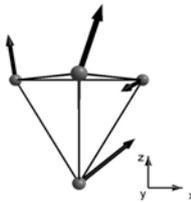
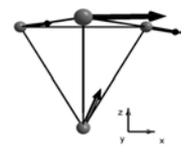
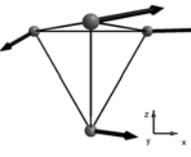
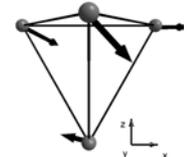
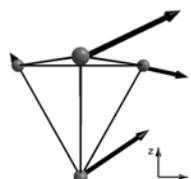
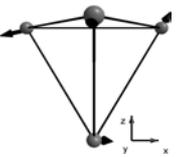
Die Berechnung der Frequenzen unter Druck liefert neben den Schwingungsrasen auch die Eigenwerte und Eigenvektoren für jede einzelne Schwingung jedes Atoms der Elementarzelle. Wenn nur die Schwingungsformen des Ta<sub>4</sub>-Clusters mit der Punktgruppensymmetrie  $T_d$  betrachtet werden, so kann durch die Veränderung dieser eine mögliche Abweichung von der kubischen Punktgruppe analysiert werden.

Die Schwingungsformen (Tabelle 9-5 und Anhang C, Tabelle C-16) der ersten T<sub>2</sub>-Mode (diese Mode wird von kleinen zu großen Wellenzahlen verschoben) entsprechen denen der entarteten T<sub>2</sub>-Schwingungen (Abbildung 9-21). Die erste und die dritte Schwingung können als  $\nu_4(T_2)$ - und die zweite Schwingung als  $\nu_3(T_2)$ -Schwingungen charakterisiert werden (Tabelle 9-5). Mit steigendem Druck verändert sich die Form dieser Schwingung so, dass ab 9.3 GPa die erste Schwingung als  $\nu_4(E)$ -, die zweite als  $\nu_5(E)$ - und die dritte als  $\nu_2(A_1)$ -Schwingungen (Tabelle 9-5 und Anhang C, Tabelle C-16) eines Moleküls mit  $C_{3v}$ -Symmetrie beschreibbar sind (Abbildung 9-22). Auch die zweite T<sub>2</sub>-Mode (Tabelle 9-6 und Anhang C, Tabelle C-17), die mit steigendem Druck zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird, zeigt ab 10.5 GPa eine Schwingungsformänderung, und ab 12.8 GPa eine um den Faktor 10 stärkere Schwingung der Atome. Die drei entarteten  $\nu_3(T_2)$ -Schwingungen des kubischen Ta<sub>4</sub>-Clusters können ab 11.7

GPa deutlich als  $\nu_4(\text{E})$ -,  $\nu_5(\text{E})$ - und  $\nu_2(\text{A}_1)$ - Schwingungen (Tabelle 9-6) eines Metallclusters mit  $C_{3v}$ -Symmetrie charakterisiert werden (Abbildung 9-22). Bei den  $\text{A}_1$ - und  $\text{E}$ -Moden (Tabelle 9-5 und 9-6 und Abbildung 9-21) des tetraedrischen Metallclusters wurde keine Veränderung der Schwingungsform beobachtet. Mit Hilfe der Korrelationstabelle (Tabelle 9-7) für kubische Punktgruppen mit  $T_d$ -Symmetrie kann die beschriebene Änderung der Schwingungsmoden mit einem Symmetrieabbau in die Punktgruppe  $C_{3v}$  erklärt werden. Dabei verzerren sich die  $\text{Ta}_4$ -Cluster analog zu den  $\text{V}_4$ -Clustern der LT-Struktur von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ , die Entartung der  $t_2$ -Orbitale wird aufgehoben, das halbbestzte  $a_1$ -Orbital wird energetisch abgesenkt und die beiden leeren  $e$ -Orbitale werden energetisch angehoben (Abbildung 9-1, rechts).

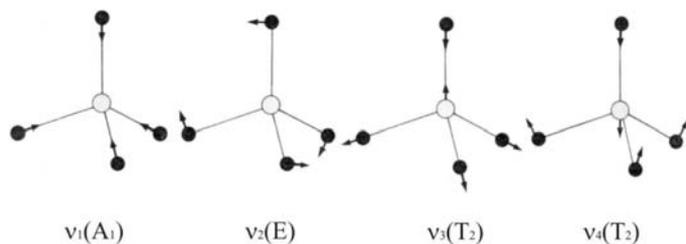
Laut Gruppe-Untergruppe-Beziehung erfolgt ein translationsgleicher Übergang vom Index zwei von der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zu der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}m$ .

**Tabelle 9-5:** Schwingungsformen der ersten  $\text{T}_2$ -Mode (Verschiebung zu größeren Wellenzahlen) und der  $\text{A}_1$ -Mode. Die Auslenkungsvektoren sind im Maßstab 10:1 dargestellt.

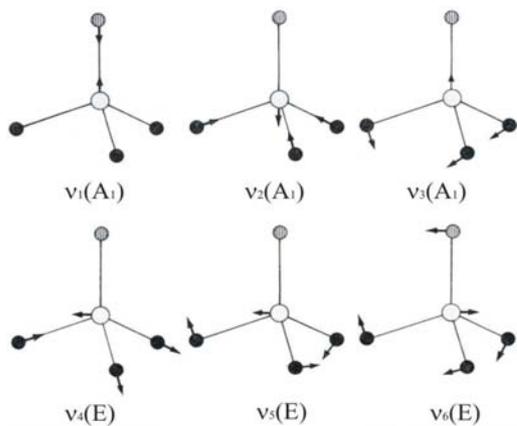
Druck (GPa)	$\text{T}_2$	$\text{T}_2$	$\text{T}_2$	$\text{A}_1$
0.2	 $\nu_4(\text{T}_2)$	 $\nu_3(\text{T}_2)$	 $\nu_4(\text{T}_2)$	
9.3	 $\nu_4(\text{E})$	 $\nu_5(\text{E})$	 $\nu_2(\text{A}_1)$	 $\nu_3(\text{A}_1)$

**Tabelle 9-6:** Schwingungsformen der zweiten T<sub>2</sub>-Mode (Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen) und der E-Moden. Die Auslenkungsvektoren der T<sub>2</sub>-Mode von 0.2 GPa bis 11.7 GPa sind im Maßstab 100:1.

Druck (GPa)	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	E	E
	Maßstab 100 : 1			Maßstab 10 : 1	
0.2					
	$\nu_3(T_2)$	$\nu_3(T_2)$	$\nu_3(T_2)$		
11.7					
	$\nu_4(E)$	$\nu_5(E)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_5(E)$	$\nu_5(E)$



**Abbildung 9-21:** Schwingungsformen der Moleküle mit T<sub>d</sub>-Symmetrie<sup>[109]</sup>.

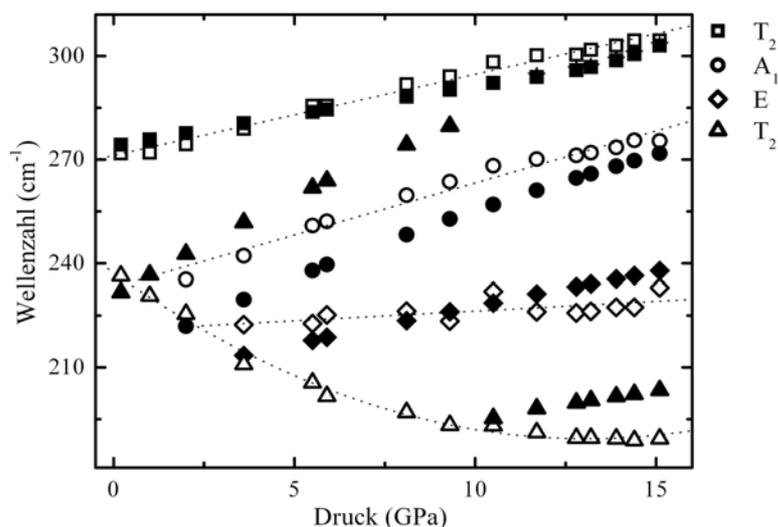


**Abbildung 9-22:** Schwingungsformen der Moleküle mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie<sup>[109]</sup>.

**Tabelle 9-7:** Korrelationstabelle der kubischen Punktgruppe  $T_d$  <sup>[110]</sup>.

$T_d$	$T$	$D_{2d}$	$C_{3v}$	$C_{2v}$
A <sub>1</sub>	A	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>
A <sub>2</sub>	A	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>
E	E	A <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub>
T <sub>1</sub>	T	A <sub>2</sub> +E	A <sub>2</sub> +E	A <sub>2</sub> +B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>
T <sub>2</sub>	T	B <sub>2</sub> +E	A <sub>1</sub> +E	A <sub>1</sub> +B <sub>2</sub> +B <sub>1</sub>

Für das erarbeitete Modell der HP-Phase von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> wurden Schwingungsfrequenzen ab dem Übergangsdruck von 10.5 GPa berechnet. In der Abbildung 9-23 ist eine Zusammenfassung der berechneten und gemessenen Daten dargestellt. Hier wurde für die Rechnung von 0.2 bis 9.3 GPa die kubische Symmetrie der Elementarzelle angenommen (da die Formänderung der T<sub>2</sub>-Moden ab 9.3 bzw. 10.5 GPa beobachtet wurde) und ab 10.5 GPa die rhomboedrische Symmetrie. Die E- (222 cm<sup>-1</sup> bei 3.6 GPa) und A<sub>1</sub>-Moden (235 cm<sup>-1</sup> bei 2.0 GPa) zeigen keine Besonderheiten in ihren Verlauf, denn sie schwingen sowohl bei  $T_d$ - als auch bei  $C_{3v}$ -Symmetrie in der gleichen Form. Interessant ist die erste T<sub>2</sub>-Mode (272 cm<sup>-1</sup> bei 0 GPa, kein mode softening), die in eine E- und eine A<sub>1</sub>-Mode aufgespalten wird. Diese beiden Moden besitzen beinahe gleiche Wellenzahlen und erscheinen somit in einem gemessenen Raman-Spektrum als eine Bande (Abbildung 9-23, Tabelle C-16, Anhang C). Die zweite T<sub>2</sub>-Mode (236 cm<sup>-1</sup> bei 0 GPa, mit mode softening) kann ab 10.5 GPa als A<sub>1</sub>-Mode charakterisiert werden (Abbildung 9-23, Tabelle C-17, Anhang C). Mit steigendem Druck verschiebt sich diese Bande zu kleineren Wellenzahlen, die Rechnung sagt jedoch die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen voraus. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Berechnung der Schwingungsmoden der Frozen-Phonon-Ansatz (Kapitel 2) benutzt wurde, der die Anharmonizität der Schwingung vernachlässigt. Mit den verwendeten Rechenmethoden kann der mode softening nicht nachvollzogen werden. Die Schwingungen können also nur für eine Struktur vor und nach der Phasenumwandlung berechnet werden und nicht während einer Phasenumwandlung. Aus diesen Gründen wurde für die Berechnung der Raman-Spektren bis 9.3 GPa das kubische und ab 10.5 GPa das rhomboedrische Strukturmodell verwendet.



**Abbildung 9-23:** Berechnete (schwarz) und gemessene (weiß) Raman Frequenzen von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> als Funktion des Druckes. Von 0.2 bis 9.3 GPa wurde die kubische  $T_d$ -Symmetrie und ab 10.5 GPa die rhomboedrische  $C_{3v}$ -Symmetrie verwendet. Die gestrichelte Linie gibt den Trend der Messdaten wieder.

Die für rhomboedrische Struktur berechneten Schwingungsfrequenzen liefern zwar nicht den entgültigen Beweis für den Phasenübergang von  $F\bar{4}3m$  zu  $R3m$ , widerlegen aber auch nicht die wahrscheinliche rhomboedrische Symmetrie der HP-Phase.

Für die Verbindung GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> erwartet man schon bei 15 GPa den Übergang vom nichtleitenden in den metallischen Zustand, da mit steigendem Druck die Abstände zwischen den Metallclustern abnehmen, was das Einsetzen des metallischen Charakters erklären würde. Die Berechnungen der Spindichte weisen bis 14.5 GPa je ein ungepaartes Elektron pro Cluster auf. Die Verzerrung der TaSe<sub>6</sub>-Oktaeder nimmt mit steigendem Druck leicht ab, da die Ta-Se2-Abstände stärker verkürzt werden als die Ta-Se1-Abstände. In den aufgenommenen Raman-Spektren ist bei steigenden Drücken ein mode softening erkennbar, was auf eine Strukturverzerrung hindeutet. Für die HP-Struktur konnte anhand der Schwingungsformänderung ein Modell in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R3m$  entwickelt werden. Die rhomboedrische Struktur wurde bereits bei der LT-Struktur von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> beobachtet.

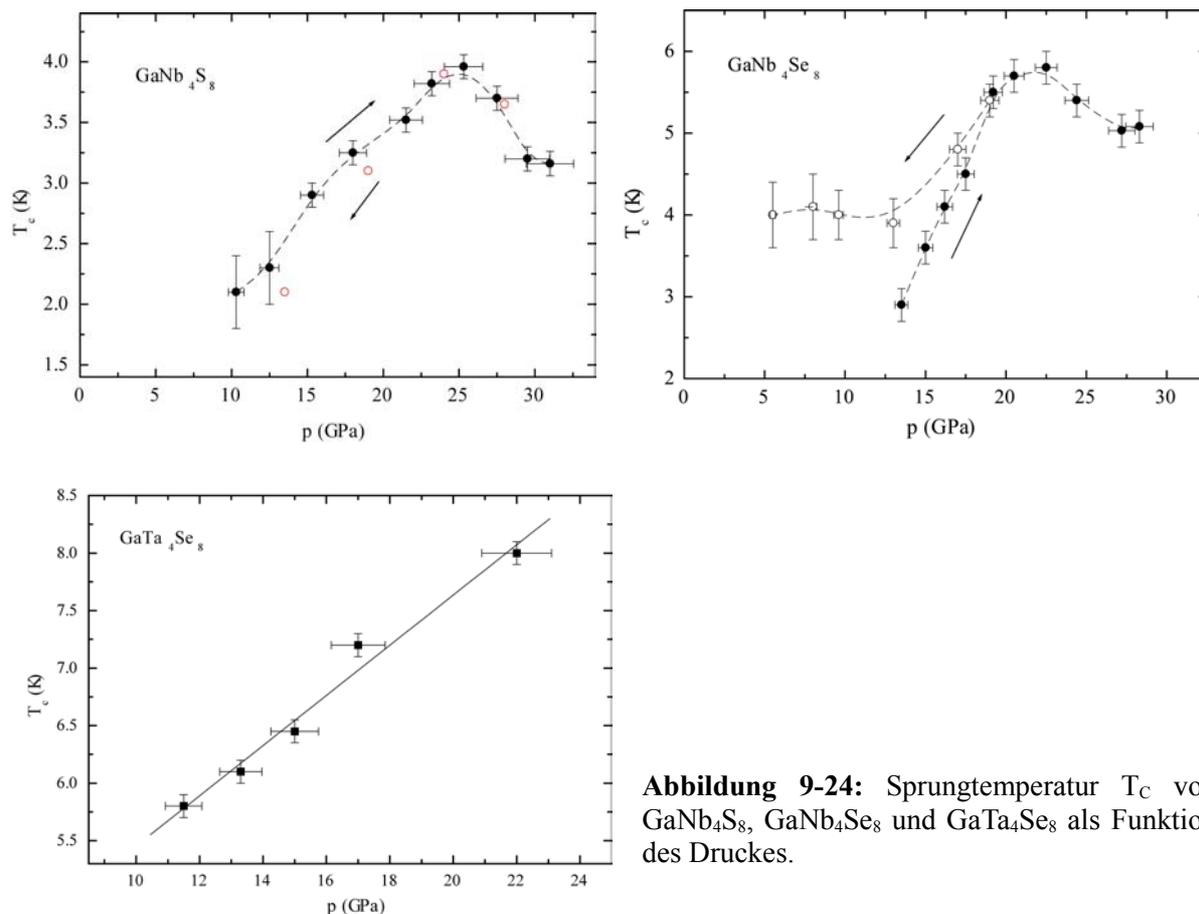
## 9.4. Diskussion

Die Verbindungen GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> werden bei höheren Drücken metallisch, der Übergangsdruck nimmt von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> bis GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> ab. Alle drei Verbindungen besitzen ein ungepaartes Elektron pro Metallcluster, was die Messungen der magnetischen Suszeptibilität und die Berechnungen der magnetischen Momente belegen. Anhand der Berechnungen

konnte gezeigt werden, dass die Metallcluster auch bei hohen Drücken ein ungepaartes Elektron aufweisen. Mit steigendem Druck nehmen die Gitterparameter und damit auch die Atomabstände der untersuchten Strukturen ab. Die Intercluster-Abstände werden jedoch stärker verkürzt als die Metallabstände innerhalb der Cluster, wie auch die Metall-S2/Se2-Abstände stärker verkürzt werden als die Metall-S1/Se1-Abstände, die GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub>-Struktur nähert sich mit steigendem Druck der Spinell-Struktur. Die experimentellen Daten werden durch Rechnungen bestätigt.

Im Gegensatz zu GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurden in GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> bei höheren Drücken Hinweise auf Phasenumwandlungen beobachtet. Für GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> konnte ein rhomboedrisches Modell mit der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  für die HP-Phase entwickelt werden. Dieses Modell wurde anhand der Schwingungsformänderung der Ta<sub>4</sub>-Cluster abgeleitet und ist als ein Hinweis auf eine HP-Struktur zu deuten. Eine Phasenumwandlung kann mit den verwendeten quantenchemischen Rechenmethoden nicht nachvollzogen werden.

Bei höheren Drücken und tiefen Temperaturen wird in GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> ein abrupter Abfall des Widerstandes auf sehr kleine Werte beobachtet, d.h. diese Verbindungen werden supraleitend<sup>[111]</sup>. In der Abbildung 9-24 sind die Sprungtemperaturen  $T_C$  von 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> als Funktionen des Druckes dargestellt. Zunächst werden die Verbindungen GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> betrachtet; bei beiden setzt die Supraleitung bei ca. 12 GPa ein. Bei GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> steigt die Sprungtemperatur mit steigendem Druck und erreicht ein Maximum mit  $T_C = 5.8$  K bei 22 GPa, danach nimmt die Sprungtemperatur leicht ab, bis sie bei 28 GPa einen konstanten Wert von 5.2 K erreicht. Bei GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> wurde die Sprungtemperatur bis 22 GPa aufgenommen, hier zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der  $T_C$ -Werte mit dem Maximum bei 8.1 K. Bei GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub> wurde bereits ab 10 GPa Supraleitung detektiert, die Sprungtemperatur steigt mit zunehmenden Druck und erreicht ein Maximum von 4.0 K bei 26 GPa, danach nimmt sie leicht ab bis sie bei 30 GPa den  $T_C$ -Wert von 3.2 K erreicht.



**Abbildung 9-24:** Sprungtemperatur  $T_c$  von  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  als Funktion des Druckes.

Bemerkenswert ist, dass die Supraleitung bis jetzt nur in den drei Verbindungen dieser Familie gefunden wurde. Die drei Verbindungen  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  fallen auch wegen anderer ungewöhnlicher Eigenschaften deutlich auf. Sie zeigen bei tiefen Temperaturen starke antiferromagnetische Wechselwirkungen und eine drastische Abnahme des effektiven magnetischen Moments, zusätzlich treten bei tiefen Temperaturen unter Normaldruck Strukturverzerrungen zur tetragonalen Symmetrie in  $P\bar{4}2_1m$  auf. Da auch  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  bei steigenden Drücken Hinweise auf Phasenumwandlungen liefern, liegt die Vermutung nah, dass die Phasenumwandlung eine notwendige Bedingung für das Einsetzen der Supraleitung ist. Eine Phasenumwandlung findet auch bei tiefen Temperaturen unter normalem Druck statt, die Verbindungen werden jedoch nach dieser Phasenumwandlung nicht supraleitend. Die Berechnungen liefern erste Hinweise, die zum Auftreten der Supraleitung beitragen können: zu einem sind die Strukturen bei tiefen Temperaturen (RG  $P\bar{4}2_1m$ ) vermutlich andere als bei hohen Drücken (wahrscheinlich RG  $R3m$ ). Wie die Messungen zeigen nimmt das effektive magnetische Moment bei tiefen Temperaturen drastisch ab (antiferromagnetische Ordnung). Laut Berechnungen bleibt das magnetische

Moment bei hohen Drücken jedoch erhalten, dieses ist noch durch Messungen zu prüfen. Fest zu stellen ist, dass die Supraleitung in der Nähe von strukturellen oder magnetischen Instabilitäten auftritt.

## 10. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind elektronische Strukturen von Mott-Isolatoren der Zusammensetzung  $\text{GaM}_4\text{Q}_8$  mit  $\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$  und  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ,  $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8$  mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$  und  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  und  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ , sowie die Druckabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  beschrieben.

Die Verbindungen mit nur einem Übergangsmetall lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe bilden  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  und  $\text{GaMo}_4\text{Se}_8$ , Ferromagneten mit elf Elektronen pro  $\text{Mo}_4$ -Cluster, d.h. je einem ungepaarten Elektronen pro Cluster, die eine Phasenumwandlung von der kubischen  $F\bar{4}3m$  zu der rhomboedrischen  $R3m$  Struktur zeigen. Die Strukturverzerrung ist so gering, dass der Winkel der rhomboedrischen Elementarzelle nur geringfügig von der idealen kubischen Symmetrie abweicht<sup>[12]</sup>. Die  $\text{Mo}_4$ -Cluster weisen als Folge der Verzerrung eine Stauchung entlang der dreizähligen Achse auf. Durch den Einsatz von modernen DFT-Methoden konnte der halbleitende Charakter von  $\text{GaMo}_4(\text{S},\text{Se})_8$  zum ersten Mal auch in berechneten Bandstrukturen nachvollzogen werden. Die zweite Gruppe bilden  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , Verbindungen mit jeweils sieben Elektronen pro Metallcluster, wobei eines davon ungepaart ist. Diese zeichnen sich durch starke antiferromagnetische Wechselwirkungen aus<sup>[34]</sup>. Auch die Verbindungen der zweiten Gruppe durchlaufen eine Phasenumwandlung von der kubischen Struktur in  $F\bar{4}3m$  zu einer tetragonalen Struktur in  $P\bar{4}2_1m$ . Die Verzerrungen der  $\text{Nb}_4$ - und  $\text{Ta}_4$ -Cluster sind ähnlich mit den bei  $\text{V}_4$ -Clustern in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  bei tiefen Temperaturen<sup>[19]</sup>. Die magnetischen Strukturen wurden anhand von Modellen entwickelt und können die antiferromagnetische Anordnung gut beschreiben.

Die Mischkristallreihen  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  besitzen ähnliche physikalische Eigenschaften. Alle Verbindungen, die zwei verschiedene Metalle beinhalten, ordnen bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch und zeigen keine Phasenumwandlungen. Mit steigendem Mo-Gehalt nimmt das effektive magnetische Moment entgegen der Erwartung ab<sup>[24]</sup>. Das kubische Strukturmodell in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  mit homonuklearen Metallclustern konnte diesen schwachen Magnetismus für die Zusammensetzungen Nb-Mo- bzw. Ta-Mo-Verhältnis 1 zu 3 und 3 zu 1 erstmalig plausibel erklären. Das  $\text{Mo}_4$ -Cluster fungiert hier formal als Oxidationsmittel, da es je ein Elektron pro Cluster aufnehmen kann. Das  $\text{Nb}_4$ - bzw.  $\text{Ta}_4$ -Cluster ist dann Reduktionsmittel und gibt eines der sieben Elektronen des Clusters ab. Die Elementarzelle von  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  enthält insgesamt vier Metallcluster: einen  $\text{Mo}_4$ -Clustern mit zwölf, einen  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit sechs Elektronen und zwei  $\text{Nb}_4$ -Cluster

mit je sieben Elektronen. Die Bandlücke befindet sich zwischen den aufgefüllten Mo- und den leeren Nb-Orbitalen. Auch  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  mit zwei ungepaarten Elektronen in den beiden  $\text{Mo}_4$ -Clustern zeigt ein kleines effektives magnetisches Moment und ein Bandlücke zwischen den halbgefüllten und den leeren Orbitalen der Mo-Atome. Die Zusammensetzung  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  konnte bis jetzt nur als ein Gemenge der beiden Redox-Systeme  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  und  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  charakterisiert werden.

In der Mischkristallreihe  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  nehmen die Interclusterabstände wegen des Einbaus größerer Iodatome deutlich zu, die vermutete stärkere Lokalisierung der Elektronen innerhalb der Metallcluster findet jedoch nicht statt<sup>[24]</sup>. Die physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung  $(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{S}_{16}\text{I}_{16}$  konnten in der kubischen Struktur  $P\bar{4}3m$  mit homonuklearen Clustern nachvollzogen werden, hier ist das  $\text{Nb}_4$ -Cluster mit zwei ungepaarten Elektronen in der Elementarzelle für die magnetischen Eigenschaften maßgebend. Die Verbindung  $(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)\text{S}_8\text{I}_8$  kann in der Raumgruppe  $P\bar{4}m2$  charakterisiert werden, die zwei ungepaarten Elektronen des  $\text{Nb}_4$ -Clusters erklären das experimentelle magnetische Moment. Die physikalischen Eigenschaften von  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  und  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  konnten nicht mit einem kubischen Modell beschrieben werden.  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  ist als einzige Verbindung ein konventioneller diamagnetischer Halbleiter, dessen elektronische Struktur in  $F\bar{4}3m$  beschreibbar ist. Hier sind alle bindenden Orbitale der  $\text{Mo}_4$ -Cluster besetzt, die Bandlücke befindet sich demnach zwischen den bindenden und antibindenden Orbitalen der Metallcluster.

Durch Erhöhen des Drucks wurden bei  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  Übergänge vom nichtleitenden in den metallischen Zustand beobachtet. Mit steigenden Drücken zeigen die drei untersuchten Systeme eine Annäherung der  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ -Struktur an die Spinell-Struktur. Die Verzerrung der  $\text{S}_6/\text{Se}_6$ -Oktaeder nimmt ab. Die Abstände zwischen den einzelnen Metallclustern werden stärker verkürzt als die Metallabstände innerhalb der Cluster. Laut quantenchemischen Berechnungen bleibt in jedem Metallcluster ein Elektron ungepaart. Die Aufnahmen der Raman-Spektren bei steigenden Drücken von  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  zeigen keine strukturellen Veränderungen. Für  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  wurden Hinweise auf eine Strukturverzerrung bei höheren Drücken beobachtet. Auch  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  verzerrt sich vermutlich bei hohen Drücken, wie das auftretende mode softening in den Raman-Aufnahmen bei steigenden Drücken belegt. Die HP-Struktur wurde anhand der Schwingungsformänderung in der Raumgruppe  $R3m$  charakterisiert. Diese Verzerrungsform wurde bereits bei  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  beobachtet.

## 11. Summary

The present work describes the electronic structures of Mott insulators of the general formula  $\text{GaM}_4\text{Q}_8$  (with  $M = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$  and  $Q = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_8$  (with  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$  and  $Q = \text{S}, \text{Se}$ ) and  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  as well as the pressure-dependence of the physical properties of  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  and  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ .

The compounds containing only one transition metal may be divided in two groups. The first group is made up of  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  and  $\text{GaMo}_4\text{Se}_4$  which represent ferromagnetic materials with eleven electrons per  $\text{Mo}_4$  cluster – i.e. one unpaired electron per cluster – and which demonstrate a phase transition from the cubic space group  $F\bar{4}3m$  to the rhomboedric space group  $R\bar{3}m$ . The structural distortion is so small that the angle of the rhomboedric unit cell only slightly deviates from the ideal cubic symmetry<sup>[12]</sup>. Due to this distortion the  $\text{Mo}_4$  clusters demonstrate a compression along the threefold axis. By application of modern DFT methods the semi-conducting character of  $\text{GaMo}_4(\text{S},\text{Se})_8$  was also retraced in calculated band structures for the first time.

The second group is made up of  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  and  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  which contain seven electrons per metal cluster with one being non-paired. These compounds are characterized by strong antiferromagnetic interactions<sup>[34]</sup>. The members of this second group suffer from phase transition behaviour as well from cubic  $F\bar{4}3m$  to tetragonal  $P\bar{4}2_1m$ . The distortion of the  $\text{Nb}_4$  and  $\text{Ta}_4$  clusters is similar to the one observed for the  $\text{V}_4$  clusters in  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  at low temperature<sup>[19]</sup>. The magnetic structures were established upon models capable of describing the antiferromagnetic set-up.

The mixed crystal series  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$  show similar physical properties. All compounds composed of two different metals show ferromagnetic ordering at low temperatures and no phase transition behaviour. Unlike expected, the effective magnetic moment decreases with increasing Mo contents<sup>[24]</sup>. The weak magnetism for compounds with Nb-Mo and Ta-Mo contents of 1:3 and 3:1, respectively, was plausible explained by the cubic structure model in space group  $P\bar{4}3m$  featuring homonuclear metal clusters. Due to its ability to accept one electron per cluster, the  $\text{Mo}_4$  cluster formally acts as oxidizing. The  $\text{Nb}_4$  and the  $\text{Ta}_4$  cluster, respectively, serve as reducing agent and spend one of the cluster's seven electrons. The unit cell of  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  contains four metal clusters in total: a  $\text{Mo}_4$  cluster with twelve, a  $\text{Nb}_4$  cluster with six and two  $\text{Nb}_4$  clusters with seven electrons each. The band gap is located between the occupied Mo orbitals and the non-occupied Nb orbitals.  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  with two unpaired electrons in both  $\text{Mo}_4$  clusters shows a small magnetic moment and a band gap between the semi-

occupied and the non-occupied orbitals of the Mo atoms as well. The compound  $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$  could only be characterized as a mixture of two the redox systems  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3(\text{Mo}_4)\text{Se}_{32}$  and  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$ .

The mixed crystal series  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  intercluster distances increase due to the incorporation of the bigger iodine atoms, the supposed enhanced localization of electrons within the metal clusters does not take place, however<sup>[24]</sup>. The physical properties of the compound  $(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{S}_{16}\text{I}_{16}$  could be retraced in the cubic space group  $P\bar{4}3m$  with homonuclear clusters. In this case, the  $\text{Nb}_4$  cluster with two unpaired electrons is to be hold responsible for the magnetic properties. The compound  $(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)\text{S}_8\text{I}_8$  can be characterized in space group  $P\bar{4}m2$  with the two unpaired electrons explaining its experimentally-determined magnetic moment. Efforts to explain the physical properties of  $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$  and  $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$  by a cubic model failed. Of all compounds described in  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$  series -  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$  is the only conventional diamagnetic semiconductor whose electronic structure can be described in  $F\bar{4}3m$ . In this case, all bonding orbitals of the  $\text{Mo}_4$  clusters are occupied with the band gap consequently located in between the metal clusters bonding and antibonding orbitals.

At higher pressure, transition from a non-conducting to the metalloid state was observed for  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  and  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . With increasing pressure, the  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$  structure in the three systems under investigation is approaching the spinell structure. The distortion of the  $\text{S}_6/\text{Se}_6$  octahedra diminishes. Intercluster distances are shortened to a bigger extent than intracluster distances. According to quantum mechanical calculations one electron remains unpaired in every cluster. Raman spectra of  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  at different pressures show no structural changes. For  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$ , evidence for structural distortion at higher pressure accumulated. For  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , a structural distortion at higher pressures is observed as well as becomes evident upon mode softening in the corresponding Raman spectra. The HP structure was characterized on the basis of change of the form of vibrations in space group  $R\bar{3}m$ . This form of distortion has already been observed for  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ .

## 12.A. Rechendetails

Bei allen durchgeführten Rechnungen wurden Pseudopotentiale verwendet, die Valenzelektronenkonfigurationen dieser sind in der Tabelle A-1 zu finden. Alle Rechendetails für die hier betrachteten Systeme sind in den Tabellen A-2 bis A-11 kapitelweise aufgeführt.

**Tabelle A-1:** Valenzelektronenkonfiguration der verwendeten Atome.

Atom	Konfiguration der Valenzelektronen	Anzahl der Valenzelektronen
Ga	4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	3
V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	5
Nb	4p <sup>6</sup> 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	11
Ta	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	5
Mo	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	6
S	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	6
Se	4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	6
I	5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	7

**Tabelle A-2:** GaMo<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

	GaMo <sub>4</sub> S <sub>8</sub> r		GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub> k	GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub> t		
	SCF	LDA+U		SCF	SCF	LDA+U
E <sub>cut-off</sub> (eV)	350	350	350	350	350	350
EDIFF	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
EDIFFG	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
IBRION	2	2	2	2	2	2
POTIM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ISMEAR	-5	-5	-5	-5	-5	-5
E <sub>EC</sub>	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE
KPOINTS	5x5x5(19)	5x5x5(19)	6x6x6(20)	4x4x4(18)	4x4x4(18)	3x3x3(14)
LDA + U	nein	ja	nein	nein	ja	ja
U - J		2.0			3.0	3.0
LDAUTYPE		2			2	2

r = rhomboedrisch; k = kubisch; t = tetragonal

**Tabelle A-3:** GaMo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

	GaMo <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> r		GaNb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> k	GaNb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub> t		
	SCF	LDA+U		SCF	LDA+U	LDA+U, MAG
E <sub>cut-off</sub> (eV)	281	281	281	281	281	281
EDIFF	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
EDIFFG	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
IBRION	2	2	2	2	2	2
POTIM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ISM EAR	-5	-5	-5	-5	-5	-5
E <sub>EC</sub>	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE
KPOINTS	5x5x5(19)	5x5x5(19)	6x6x6(20)	4x4x4(18)	4x4x4(18)	3x3x3(14)
LDA + U	nein	ja	nein	nein	ja	ja
U - J		1.0			1.5	1.5
LDAUTYPE		2			2	2

**Tabelle A-4:** Mischkristallreihe GaNb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>.

	GaNbMo <sub>3</sub> Se <sub>8</sub> k	GaNb <sub>3</sub> MoSe <sub>8</sub> k	GaNbMo <sub>3</sub> Se <sub>8</sub> o		GaNb <sub>3</sub> MoSe <sub>8</sub> o	
	SCF	SCF	SCF	LDA+U	SCF	LDA+U
E <sub>cut-off</sub>	281	281	281	281	281	281
EDIFF	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
EDIFFG	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
IBRION	2	2	2	2	2	2
POTIM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ISM EAR	-5	-5	-5	-5	-5	-5
E <sub>EC</sub>	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE
KPOINTS	6x6x6(20)	6x6x6(20)	5x5x5(27)	5x5x5(27)	5x5x5(27)	5x5x5(27)
LDA + U	nein	nein	nein	ja	nein	ja
U - J				3.0		4.0
LDAUTYPE				2		2

o = orthorhombisch

**Tabelle A-5:** Mischkristallreihe  $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ .

	$\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$ k	$\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$ k	$\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$ o		$\text{GaNb}_3\text{MoS}_8$ o	
	SCF	SCF	SCF	LDA+U	SCF	LDA+U
$E_{\text{cut-off}}$	350	350	350	350	350	350
EDIFF	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$
EDIFFG	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
IBRION	2	2	2	2	2	2
POTIM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ISM EAR	-5	-5	-5	-5	-5	-5
$E_{\text{EC}}$	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE
KPOINTS	6x6x6(20)	6x6x6(20)	5x5x5(27)	5x5x5(27)	5x5x5(27)	5x5x5(27)
LDA + U	nein	nein	nein	ja	nein	ja
$U - J$				3.0		3.0
LDAUTYPE				2		2

**Tabelle A-6:**  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  und die Mischkristallreihe  $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ .

	$\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ k	$\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ t			$\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$ k	$\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ k
	SCF	SCF	LDA+U	LDA+U, MAG	SCF	SCF
$E_{\text{cut-off}}$	280	280	280	280	281	281
EDIFF	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$
EDIFFG	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
IBRION	2	2	2	2	2	2
POTIM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ISM EAR	-5	-5	-5	-5	-5	-5
$E_{\text{EC}}$	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE
KPOINTS	6x6x6(20)	4x4x4(18)	4x4x4(18)	3x3x3(14)	6x6x6(20)	6x6x6(20)
LDA + U	nein	nein	ja	ja	nein	nein
$U - J$			2.0	2.0		
LDAUTYPE			2	2		

**Tabelle A-7:** GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und die Mischkristallreihe GaTa<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se<sub>8</sub>.

	GaTa <sub>3</sub> MoSe <sub>8</sub> o	GaTa <sub>3</sub> MoSe <sub>8</sub> o	GaTaMo <sub>3</sub> Se <sub>8</sub> o	GaTaMo <sub>3</sub> Se <sub>8</sub> o
	SCF	LDA+U	SCF	LDA+U
E <sub>cut-off</sub>	281	281	281	281
EDIFF	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
EDIFFG	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
IBRION	2	2	2	2
POTIM	0.1	0.1	0.1	0.1
ISMEAR	-5	-5	-5	-5
E <sub>EC</sub>	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	LDA/PBE
KPOINTS	5x5x5(27)	5x5x5(27)	5x5x5(27)	5x5x5(27)
LDA + U	nein	ja	nein	ja
U - J		4.0		2.0
LDAUTYPE		2		2

**Tabelle A-8:** Die Mischkristallreihe Nb<sub>4-x</sub>Mo<sub>x</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub>.

	Mo <sub>4</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> k	Mo <sub>3</sub> NbS <sub>4</sub> I <sub>4</sub> k	MoNb <sub>3</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> k	Nb <sub>4</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> k	Mo <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> t	Mo <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> I <sub>4</sub> t
	SCF	SCF	SCF	SCF	SCF	LDA+U
E <sub>cut-off</sub>	350	350	350	350	350	350
EDIFF	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
EDIFFG	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
IBRION	1	1	1	1	1	1
POTIM	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ISMEAR	-5	-5	-5	-5	-5	-5
E <sub>EC</sub>	LDA	LDA	LDA	LDA	LDA	LDA
KPOINTS	6x6x6(20)	6x6x6(20)	6x6x6(20)	6x6x6(20)	5x5x6(24)	5x5x6(24)
LDA + U	nein	nein	nein	nein	nein	ja
U - J						2.0
LDAUTYPE						2

**Tabelle A-9:** Die Mischkristallreihe  $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ .

$\text{Mo}_3\text{NbS}_4\text{I}_4$ o	$\text{MoNb}_3\text{S}_4\text{I}_4$ o
SCF	SCF
350	350
$10^{-6}$	$10^{-6}$
-0.005	-0.005
1	1
0.1	0.1
-5	-5
LDA	LDA
5x5x5(27)	5x5x5(27)
nein	nein

**Tabelle A-10:**  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  unter Druck.

$\text{GaNb}_4\text{Se}_8$ k	$\text{GaNb}_4\text{Se}_8$ k	
SCF	LDA+ <i>U</i>	
281	281	$E_{\text{cut-off}}$
$10^{-6}$	$10^{-6}$	EDIFF
-0.005	-0.005	EDIFFG
2	2	IBRION
0.1	0.1	POTIM
-5	-5	ISM EAR
LDA/PBE	LDA/PBE	$E_{\text{EC}}$
6x6x6(20)	6x6x6(44)	KPOINTS
nein	ja	LDA + <i>U</i>
	2.0	<i>U - J</i>
	2	LDAUTYPE

**Tabelle A-11:**  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  und  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  unter Druck.

	$\text{GaV}_4\text{S}_8$ k	$\text{GaV}_4\text{S}_8$ r	$\text{GaV}_4\text{S}_8$ f	$\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ k	$\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ r	$\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ f
	SCF	LDA+ <i>U</i>	Frequenzen	SCF	LDA+ <i>U</i>	Frequenzen
$E_{\text{cut-off}}$	350	350	350	280	280	280
EDIFF	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$
EDIFFG	-0.005	-0.005	-	-0.005	-0.005	-
IBRION	2	2	2	2	2	2
POTIM	0.1	0.1	0.03	0.1	0.1	0.03
ISM EAR	-5	-5	-5	-5	-5	-5
$E_{\text{EC}}$	LDA/PBE	LDA/PBE	PBE	LDA/PBE	LDA/PBE	PBE
KPOINTS	6x6x6(20)	6x6x6(44)	6x6x6(172)	6x6x6(20)	6x6x6(44)	6x6x6(172)
LDA + <i>U</i>	nein	ja	nein	nein	ja	nein
<i>U - J</i>		2.0			3.0	
LDAUTYPE		2			2	

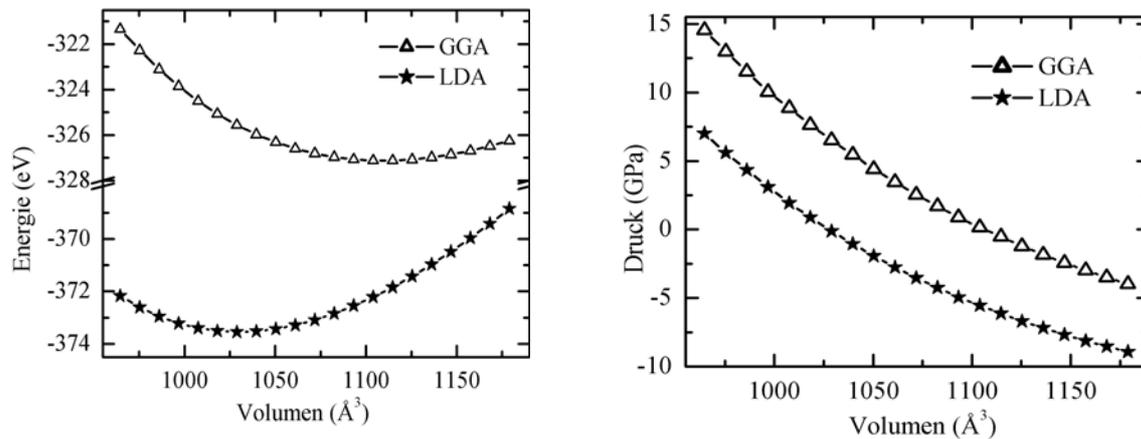
f = Frequenzen

Optimierungsverfahren für kubische Strukturen wurde mittels Einstellung ISIF = 3 durchgeführt, dabei werden Volumen und Ortsparameter gleichzeitig optimiert, dieses

Verfahren ist zeitsparend und effizient. Am Beispiel von  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$  wurde die Güte der optimierten Daten geprüft, hierbei wurde zuerst das Volumen variiert, zu den Volumenwerten wurden die Drück- und Energiewerte berechnet, dann anhand der Birch-Murnaghan-Gleichung angepasst. So ist man zu dem Volumen  $V_0$  bei  $p = 0$  GPa und dem Volumen  $V_0$  bei  $E_{\min}$  gelangt. Die Abbildung A-1 und die Tabelle A-12 geben eine Übersicht der optimierten Strukturdaten, außerdem sind in der Tabelle A-12 die Ergebnisse verschiedener Optimierungsverfahren gegenübergestellt. Die Abweichungen sind relativ gering, deshalb wurde bei der Optimierung der betrachteten kubischen Strukturen das zeitsparende Verfahren (ISIF = 3) verwendet.

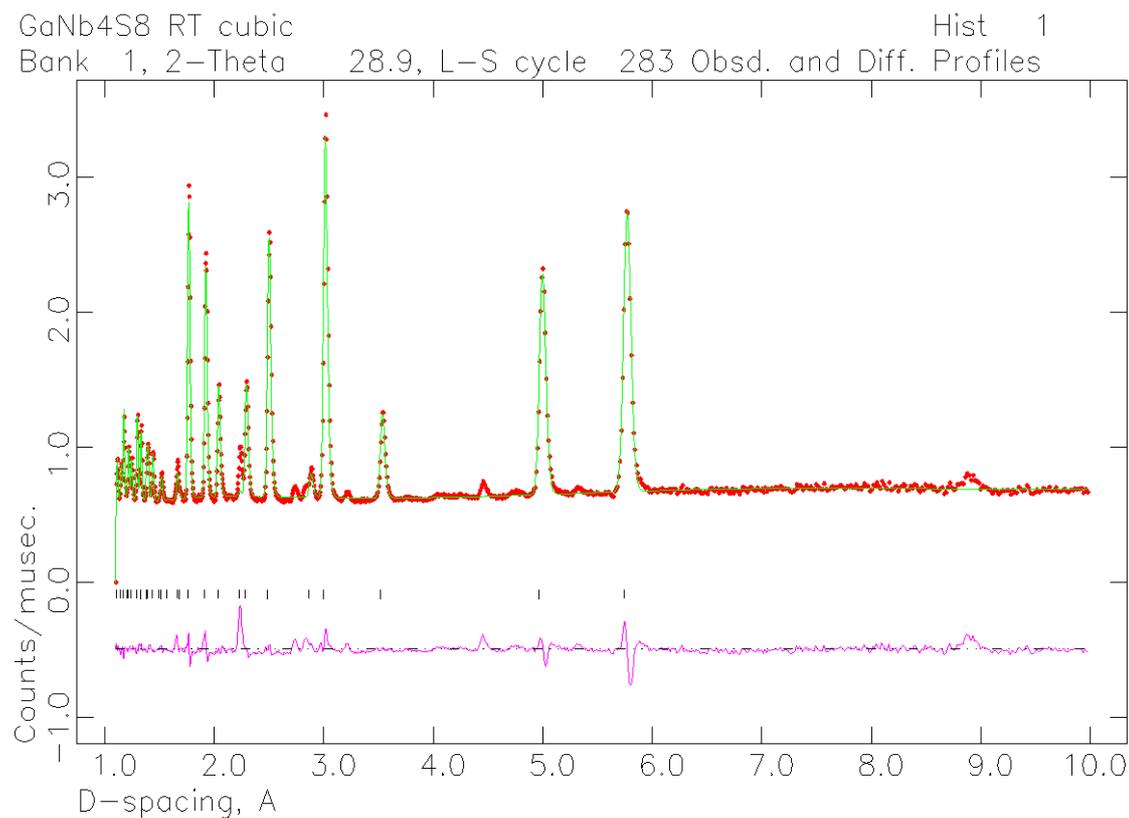
**Tabelle A-12:** Gegenüberstellung der experimentellen und durch verschiedene Verfahren optimierten Strukturparameter von  $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$ .

	experimentell	ISIF = 3		p = 0 GPa		$E_{\min}$	
		LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
Vol ( $\text{\AA}^3$ )	1071.78(1)	1027.64	1106.67	1027.62	1106.36	1029.86	1109.57
a ( $\text{\AA}$ )	10.2338(1)	10.0913	10.3436	10.0912	10.3427	10.0986	10.3527



**Abbildung A-1:** Volumen-Energie- und Volumen-Druck-Optimierung von  $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ .

## 12.B. Rietveldverfeinerung von $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ bei RT

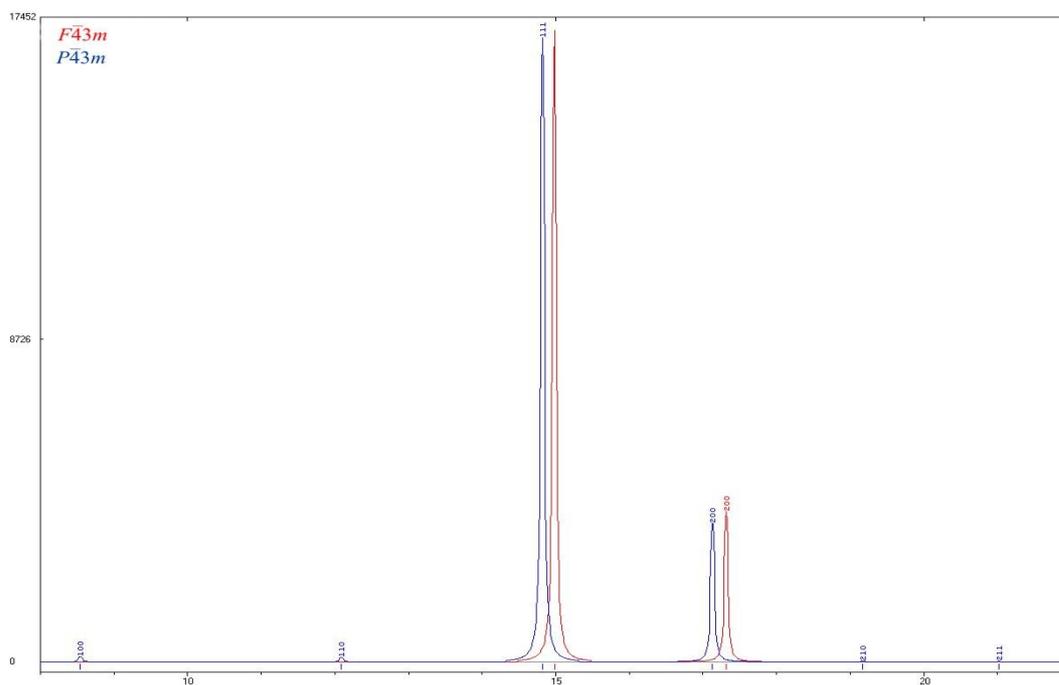


**Abbildung B-1:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  bei RT. Gemessenes (Punkte, rot) und berechnetes (Linien, grün) Neutronendiffraktogramm, sowie Differenz-Profil (violett) der kubischen  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ -Zelle. Reflexpositionen von  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  sind durch schwarze Marker gekennzeichnet.

**Tabelle B-1:** Übersicht der verfeinerten Parameter von  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  bei RT.

Summenformel	$\text{GaNb}_4\text{S}_8$ (Neutronen)
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (No. 216)
Molmasse (g/mol)	697.84
Temperatur (K)	4
Zellparameter (Å)	$a = 9.9765(1)$
Volumen (Å <sup>3</sup> ), Z	992.74(3), 4
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	4.670
Datenpunkte	2665
Beobachtete Reflexe	543
Atom-Parameter	10

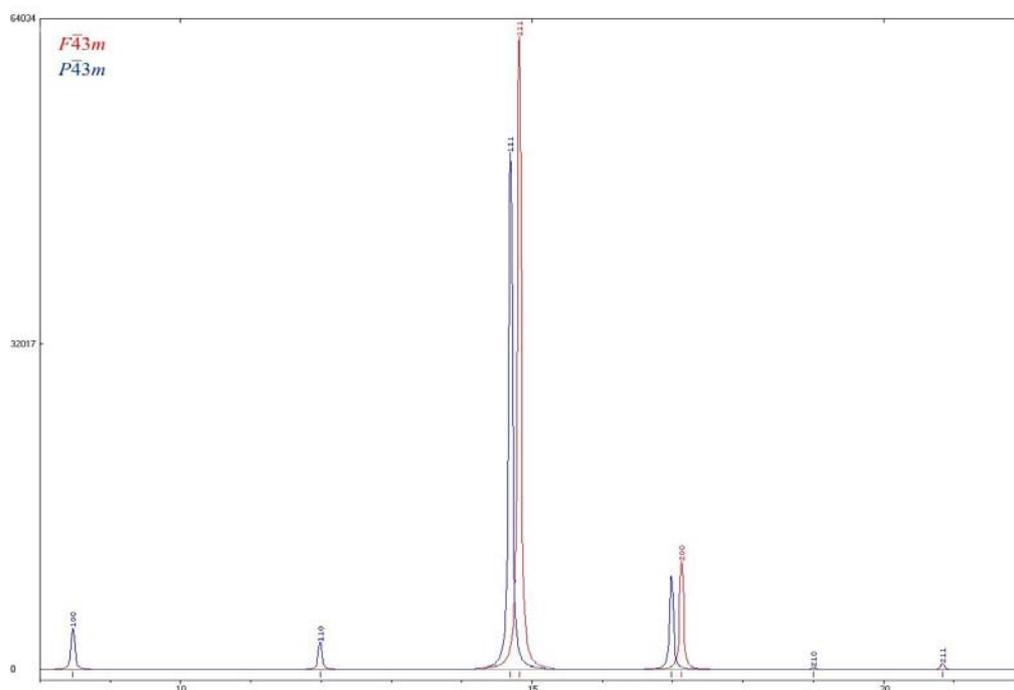
Summenformel	GaNb <sub>4</sub> S <sub>8</sub> (Neutronen)
Profil-Parameter	14
Messbereich (Å)	0 < d < 10.0
R <sub>p</sub>	0.0246
wR <sub>p</sub>	0.0333
R <sub>F</sub> <sup>2</sup>	0.0602
CHI <sup>2</sup>	10.63



**Abbildung B-2:** Simulierte Pulverdiffraktogramme für die kubische Elementarzelle (RG  $F\bar{4}3m$ ) und homonukleares Modell (RG  $P\bar{4}3m$ ) von GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>. Für die Simulation wurden die GGA-Daten von GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> (RG  $P\bar{4}3m$ ) verwendet.

**Tabelle B-2:** Relative Intensitäten und die dazugehörigen  $h k l$ -Werte des simulierten Pulverdiffraktogramms von GaNbMo<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> (kubisches Modell mit homonuklearen Clustern in der RG  $P\bar{4}3m$ ).

$h$	$k$	$l$	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	Intensität (a.u.)
1	0	0	8.542	10.34360	0.89
1	1	0	12.091	7.31403	0.73
1	1	1	14.822	5.97188	100.00
2	0	0	17.131	5.17180	22.47
2	1	0	19.171	4.62580	0.10
2	1	1	21.021	4.22276	0.08



**Abbildung B-3:** Simulierte Pulverdiffraktogramme für die kubische Elementarzelle (RG  $F\bar{4}3m$ ) und homonukleares Modell (RG  $P\bar{4}3m$ ) von  $\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$ . Für die Simulation wurden die GGA-Daten von  $\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$  (RG  $P\bar{4}3m$ ) verwendet.

**Tabelle B-3:** Relative Intensitäten und die dazugehörigen  $h k l$ -Werte des simulierten Pulverdiffraktogramms von  $\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$  (kubisches Modell mit homonuklearen Clustern in der RG  $P\bar{4}3m$ ).

$h$	$k$	$l$	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	Intensität (a.u.)
1	0	0	8.468	10.43320	8.04
1	1	0	11.987	7.37739	5.28
1	1	1	14.694	6.02361	100.00
2	0	0	16.983	5.21660	18.16
2	1	0	19.005	4.66587	0.45
2	1	1	20.383	4.25934	1.17

## 12.C. GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> und GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> unter Druck

**Tabelle C-1:** Zusammenfassung der experimentellen Parameter von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	$a$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	V ( $x, x, x$ )	S1 ( $x, x, x$ )	S2 ( $x, x, x$ )
0.08	9.6642(3)	902.59(1)	0.3942(4)	0.6301(8)	0.1372(7)
0.91	9.6296(3)	892.94(1)	0.3947(4)	0.6298(9)	0.1376(8)
1.83	9.5968(3)	883.84(1)	0.3946(4)	0.6298(9)	0.1356(8)
3.32	9.5465(3)	870.03(1)	0.3952(4)	0.6313(9)	0.1346(7)
4.78	9.4892(3)	854.45(1)	0.3954(4)	0.6321(9)	0.1356(8)
7.17	9.4279(3)	838.00(1)	0.3951(4)	0.6324(8)	0.1359(7)
9.58	9.3653(3)	821.42(1)	0.3952(4)	0.6342(9)	0.1353(8)
11.64	9.3152(3)	808.32(1)	0.3949(4)	0.6343(9)	0.1349(7)
13.3	9.2786(4)	798.81(1)	0.3954(5)	0.635(1)	0.1353(8)
14.59	9.2524(4)	792.06(1)	0.3957(5)	0.635(1)	0.1357(8)
16.13	9.2189(4)	783.49(1)	0.3947(5)	0.635(1)	0.1357(8)
17.83	9.1872(5)	775.45(1)	0.3951(5)	0.636(1)	0.1363(9)
19.93	9.1522(5)	766.60(2)	0.3957(5)	0.636(1)	0.1369(9)
22.01	9.1166(5)	757.71(2)	0.3955(5)	0.636(1)	0.1389(9)
24.01	9.0881(6)	750.63(2)			
26.24	9.0589(9)	743.43(2)			
28.69	9.0258(8)	735.29(2)			
32.02	8.9878(9)	726.04(3)			
35.29	8.9477(10)	716.37(3)			

**Tabelle C-2:** Zusammenfassung der berechneten Parameter von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	LDA			GGA		
	V ( $x, x, x$ )	S1 ( $x, x, x$ )	S2 ( $x, x, x$ )	V ( $x, x, x$ )	S1 ( $x, x, x$ )	S2 ( $x, x, x$ )
0.08	0.3964	0.6277	0.1375	0.3963	0.6290	0.1373
0.91	0.3963	0.6282	0.1376	0.3962	0.6295	0.1373
1.83	0.3963	0.6287	0.1376	0.3962	0.6300	0.1374
3.32	0.3962	0.6294	0.1376	0.3961	0.6307	0.1374
4.78	0.3961	0.6302	0.1377	0.3960	0.6315	0.1375
7.17	0.3960	0.6311	0.1377	0.3959	0.6324	0.1376

Druck (GPa)	LDA			GGA		
9.58	0.3959	0.6320	0.1378	0.3959	0.6333	0.1376
11.64	0.3958	0.6327	0.1378	0.3958	0.6339	0.1377
13.3	0.3958	0.6333	0.1378	0.3958	0.6344	0.1377
14.59	0.3958	0.6336	0.1378	0.3958	0.6348	0.1378
16.13	0.3958	0.6341	0.1379	0.3958	0.6352	0.1378
17.83	0.3957	0.6345	0.1379	0.3958	0.6357	0.1378
19.93	0.3957	0.6350	0.1379	0.3957	0.6361	0.1379
22.01	0.3957	0.6355	0.1379	0.3957	0.6366	0.1379
24.01	0.3957	0.6359	0.1380	0.3957	0.6370	0.1380
26.24	0.3957	0.6363	0.1380	0.3957	0.6373	0.1380
28.69	0.3957	0.6367	0.1380	0.3957	0.6378	0.1380
32.02	0.3957	0.6372	0.1380	0.3957	0.6382	0.1380
35.29	0.3957	0.6378	0.1380	0.3957	0.6387	0.1381

**Tabelle C-3:** Zusammenfassung ausgewählter experimenteller Abstände und Winkel von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	V-V <sub>inter</sub>	V-V <sub>intra</sub>	V-S1	V-S2	V-S2-V
0.08	3.942(6)	2.892(6)	2.304(9)	2.521(8)	102.9(3)
0.91	3.941(5)	2.868(5)	2.288(9)	2.515(9)	103.2(3)
1.83	3.925(5)	2.861(5)	2.281(9)	2.519(9)	102.3(3)
3.32	3.921(5)	2.830(5)	2.282(9)	2.520(8)	102.1(3)
4.78	3.903(5)	2.807(5)	2.276(9)	2.500(9)	102.6(3)
7.17	3.869(5)	2.797(5)	2.267(8)	2.478(8)	102.6(3)
9.58	3.846(5)	2.776(5)	2.272(9)	2.467(8)	102.4(3)
11.64	3.818(5)	2.768(5)	2.263(9)	2.454(8)	102.2(3)
13.3	3.816(7)	2.745(7)	2.26(1)	2.447(9)	102.5(3)
14.59	3.813(7)	2.730(7)	2.25(1)	2.441(9)	102.7(3)
16.13	3.773(7)	2.746(7)	2.25(1)	2.420(9)	102.4(3)
17.83	3.771(7)	2.726(7)	2.25(1)	2.412(9)	102.8(3)
19.93	3.772(7)	2.700(7)	2.24(1)	2.406(9)	103.2(3)
22.01	3.752(6)	2.695(6)	2.23(1)	2.381(9)	104.0(3)

**Tabelle C-4:** Zusammenfassung ausgewählter (LDA-Methode) berechneter Abstände und Winkel von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	V-V <sub>inter</sub>	V-V <sub>intra</sub>	V-S1	V-S2	V-S2-V
0.08	4.0017	2.8320	2.2590	2.5444	103.695
0.91	3.9853	2.8238	2.2573	2.5342	103.685
1.83	3.9700	2.8160	2.2557	2.5246	103.676
3.32	3.9466	2.8038	2.2532	2.5099	103.663
4.78	3.9203	2.7895	2.2500	2.4934	103.651
7.17	3.8926	2.7739	2.2463	2.4760	103.642
9.58	3.8646	2.7577	2.2423	2.4582	103.636
11.64	3.8424	2.7444	2.2387	2.4440	103.644
13.3	3.8265	2.7345	2.2361	2.4339	103.643
14.59	3.8152	2.7273	2.2341	2.4267	103.643
16.13	3.8007	2.7180	2.2315	2.4175	103.644
17.83	3.7872	2.7091	2.2290	2.4089	103.645
19.93	3.7723	2.6993	2.2261	2.3993	103.647
22.01	3.7572	2.6892	2.2230	2.3897	103.650
24.01	3.7452	2.6810	2.2205	2.3820	103.653
26.24	3.7330	2.6726	2.2179	2.3742	103.656
28.69	3.7192	2.6630	2.2148	2.3654	103.661
32.02	3.7035	2.6519	2.2111	2.3552	103.668
35.29	3.6869	2.6401	2.2071	2.3446	103.675

**Tabelle C-5:** Zusammenfassung ausgewählter (GGA-Methode) berechneter Abstände und Winkel von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	V-V <sub>inter</sub>	V-V <sub>intra</sub>	V-S1	V-S2	V-S2-V
0.08	3.9983	2.8353	2.2760	2.5445	103.566
0.91	3.9823	2.8268	2.2740	2.5344	103.565
1.83	3.9673	2.8186	2.2721	2.5248	103.566
3.32	3.9445	2.8059	2.2690	2.5102	103.567
4.78	3.9188	2.7911	2.2652	2.4938	103.571
7.17	3.8916	2.7750	2.2610	2.4764	103.576
9.58	3.8640	2.7582	2.2563	2.4588	103.583
11.64	3.8422	2.7446	2.2525	2.4448	103.590

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
13.3	3.8264	2.7345	2.2495	2.4346	103.597
14.59	3.8152	2.7273	2.2473	2.4274	103.602
16.13	3.8008	2.7179	2.2444	2.4181	103.610
17.83	3.7874	2.7089	2.2416	2.4094	103.619
19.93	3.7725	2.6990	2.2385	2.3998	103.628
22.01	3.7575	2.6890	2.2351	2.3900	103.643
24.01	3.7455	2.6808	2.2323	2.3821	103.656
26.24	3.7333	2.6723	2.2294	2.3743	103.666
28.69	3.7197	2.6625	2.2261	2.3654	103.677
32.02	3.7041	2.6513	2.2222	2.3552	103.691
35.29	3.6876	2.6394	2.2179	2.3445	103.706

**Tabelle C-6:** Zusammenfassung der experimentellen Parameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	<i>a</i> (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Nb ( <i>x</i> , <i>x</i> , <i>x</i> )	Se1 ( <i>x</i> , <i>x</i> , <i>x</i> )	Se2 ( <i>x</i> , <i>x</i> , <i>x</i> )
0	10.4207(1)	1131.60(1)	0.3966(4)	0.6348(5)	0.1345(5)
0.78	10.3911(1)	1121.99(1)	0.3969(3)	0.6355(5)	0.1345(5)
2.04	10.3380(2)	1104.88(1)	0.3973(5)	0.6364(7)	0.1345(7)
5.13	10.2251(2)	1069.07(1)	0.3964(4)	0.6384(6)	0.1334(5)
8.65	10.1211(2)	1036.76(1)	0.3956(4)	0.6385(7)	0.1337(5)
9.1	10.1084(2)	1032.88(1)	0.3961(4)	0.6396(6)	0.1336(5)
12.49	10.0194(2)	1005.84(1)	0.3952(5)	0.6409(7)	0.1330(5)
16.19	9.9496(2)	984.96(1)	0.3957(5)	0.6414(6)	0.1335(5)
18.84	9.9009(3)	970.58(1)	0.3955(5)	0.6432(7)	0.1329(6)
20.79	9.8579(2)	957.96(1)	0.3956(5)	0.6420(6)	0.1343(5)
22.77	9.8181(3)	946.40(1)	0.3950(5)	0.6424(8)	0.1342(6)

**Tabelle C-7:** Zusammenfassung der berechneten Parameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	LDA			GGA		
	Nb (x, x, x)	Se1 (x, x, x)	Se2 (x, x, x)	Nb (x, x, x)	Se1 (x, x, x)	Se2 (x, x, x)
0	0.3969	0.6362	0.1350	0.3969	0.6349	0.1352
0.78	0.3968	0.6366	0.1350	0.3968	0.6353	0.1351
2.04	0.3967	0.6373	0.1349	0.3967	0.6360	0.1351
5.13	0.3965	0.6387	0.1347	0.3965	0.6374	0.1348
8.65	0.3963	0.6399	0.1346	0.3963	0.6388	0.1346
9.1	0.3963	0.6400	0.1345	0.3962	0.6389	0.1346
12.49	0.3961	0.6410	0.1344	0.3961	0.6400	0.1344
16.19	0.3960	0.6418	0.1343	0.3959	0.6408	0.1343
18.84	0.3959	0.6423	0.1342	0.3958	0.6413	0.1342
20.79	0.3958	0.6428	0.1341	0.3958	0.6418	0.1341
22.77	0.3958	0.6432	0.1341	0.3957	0.6423	0.1340

**Tabelle C-8:** Zusammenfassung der ausgewählter experimenteller Parameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	Nb-Nb <sub>inter</sub>	Nb-Nb <sub>intra</sub>	Nb-Se1	Nb-Se2	Nb-Se2-Nb
0	4.321(6)	3.048(6)	2.525(7)	2.770(7)	102.5(2)
0.78	4.318(4)	3.030(4)	2.525(6)	2.765(6)	102.6(2)
2.04	4.307(7)	3.003(7)	2.520(9)	2.756(9)	102.8(3)
5.13	4.234(6)	2.996(6)	2.525(7)	2.724(7)	102.0(2)
8.65	4.168(6)	2.989(6)	2.506(8)	2.684(7)	101.9(2)
9.1	4.177(6)	2.971(6)	2.514(7)	2.687(7)	102.0(2)
12.49	4.115(7)	2.970(7)	2.514(9)	2.657(7)	101.5(2)
16.19	4.100(7)	2.935(7)	2.500(8)	2.641(7)	101.8(2)
18.84	4.075(7)	2.926(7)	2.512(9)	2.630(8)	101.5(3)
20.79	4.060(7)	2.911(7)	2.485(8)	2.609(7)	102.1(2)
22.77	4.027(7)	2.916(7)	2.484(9)	2.593(8)	101.9(3)

**Tabelle C-9:** Zusammenfassung der ausgewählter berechneter (GGA-Methode) Parameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	Nb-Nb <sub>inter</sub>	Nb-Nb <sub>intra</sub>	Nb-Se1	Nb-Se2	Nb-Se2-Nb
0	4.3298	3.0388	2.5234	2.7678	102.919
0.78	4.3155	3.0322	2.5219	2.7595	102.873
2.04	4.2899	3.0202	2.5191	2.7447	102.792
5.13	4.2360	2.9942	2.5123	2.7134	102.624
8.65	4.1870	2.9697	2.5050	2.6848	102.474
9.1	4.1810	2.9667	2.5040	2.6814	102.455
12.49	4.1394	2.9454	2.4968	2.6570	102.330
16.19	4.1069	2.9285	2.4905	2.6380	102.233
18.84	4.0843	2.9167	2.4859	2.6247	102.166
20.79	4.0644	2.9061	2.4816	2.6130	102.107
22.77	4.0461	2.8964	2.4774	2.6022	102.052

**Tabelle C-10:** Zusammenfassung der ausgewählter berechneten (LDA-Methode) Parameter von GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	Nb-Nb <sub>inter</sub>	Nb-Nb <sub>intra</sub>	Nb-Se2	Nb-Se2	Nb-Se2-Nb
0	4.3291	3.0395	2.5415	2.7690	102.833
0.78	4.3148	3.0328	2.5397	2.7606	102.795
2.04	4.2895	3.0206	2.5362	2.7457	102.726
5.13	4.2361	2.9941	2.5280	2.7143	102.584
8.65	4.1874	2.9693	2.5193	2.6855	102.455
9.1	4.1815	2.9662	2.5182	2.6820	102.440
12.49	4.1402	2.9446	2.5099	2.6575	102.332
16.19	4.1080	2.9275	2.5029	2.6384	102.249
18.84	4.0855	2.9155	2.4977	2.6250	102.190
20.79	4.0658	2.9048	2.4929	2.6133	102.139
22.77	4.0476	2.8949	2.4884	2.6024	102.092

**Tabelle C-11:** Zusammenfassung der experimentellen von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	$a$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Ta ( $x, x, x$ )	Se1 ( $x, x, x$ )	Se2 ( $x, x, x$ )
0	10.358(1)	1111.29(19)	0.3975(1)	0.6357(2)	0.1354(2)
5	10.201(1)	1061.52(18)	0.3970(3)	0.6379(5)	0.1345(4)
10	10.064(2)	1019.32(35)	0.3965(5)	0.6395(8)	0.1338(8)
14.5	9.994(5)	998.20(86)	0.3964(5)	0.6400(9)	0.1334(8)

**Tabelle C-12:** Zusammenfassung der berechneten Parameter von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	LDA			GGA		
	Ta ( $x, x, x$ )	Se1 ( $x, x, x$ )	Se2 ( $x, x, x$ )	Ta ( $x, x, x$ )	Se1 ( $x, x, x$ )	Se2 ( $x, x, x$ )
0	0.3977	0.6353	0.1360	0.3976	0.6368	0.1358
5	0.3973	0.6373	0.1357	0.3972	0.6387	0.1355
10	0.3970	0.6390	0.1354	0.3969	0.6403	0.1352
14.5	0.3968	0.6399	0.1352	0.3968	0.6410	0.1351

**Tabelle C-13:** Zusammenfassung der ausgewählter experimentellen Abstände und Winkel von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	Ta-Ta <sub>inter</sub>	Ta-Ta <sub>intra</sub>	Ta-Se1	Ta-Se2	Ta-Se2-Ta
0	4.321(2)	3.003(2)	2.515(2)	2.757(2)	103.2(7)
5	4.241(4)	2.972(4)	2.509(6)	2.716(5)	102.7(2)
10	4.170(7)	2.946(7)	2.499(9)	2.679(9)	102.2(3)
14.5	4.138(7)	2.929(7)	2.488(1)	2.662(9)	102.0(3)

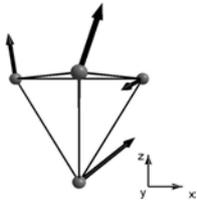
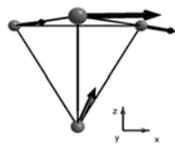
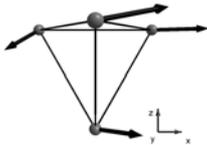
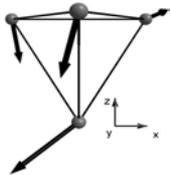
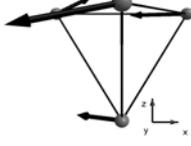
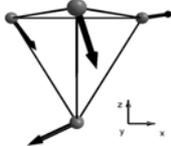
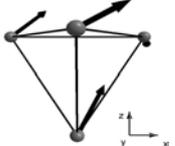
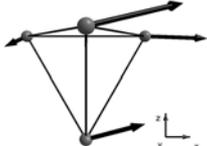
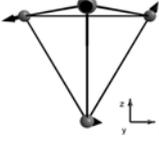
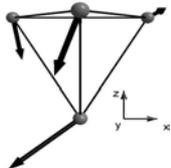
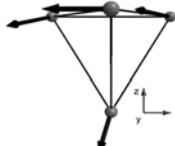
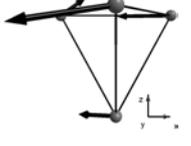
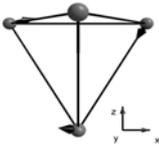
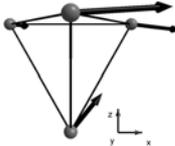
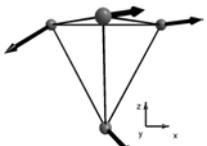
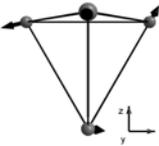
**Tabelle C-14:** Zusammenfassung der ausgewählter berechneter (LDA-Methode) Abstände und Winkel von GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

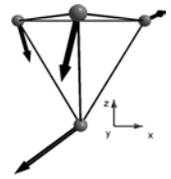
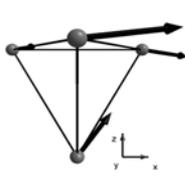
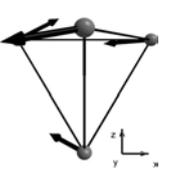
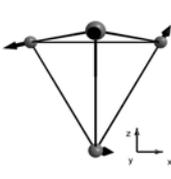
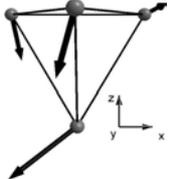
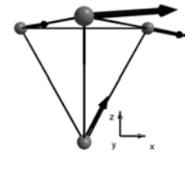
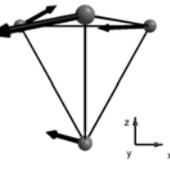
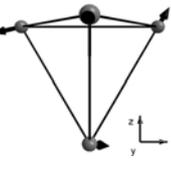
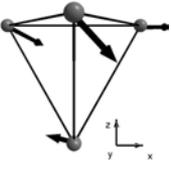
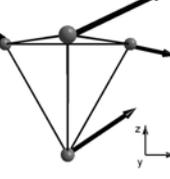
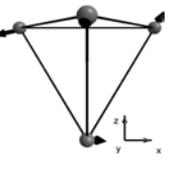
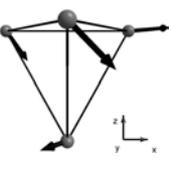
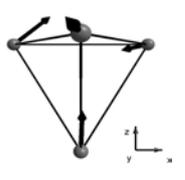
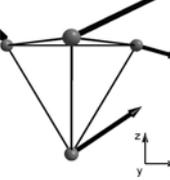
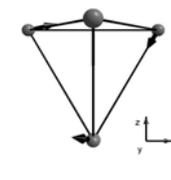
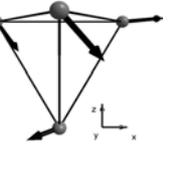
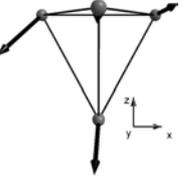
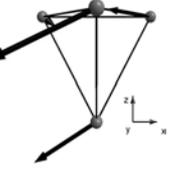
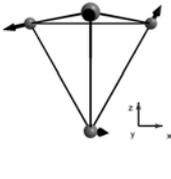
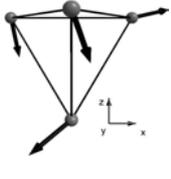
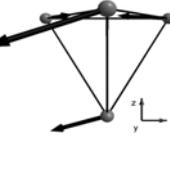
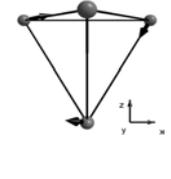
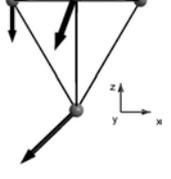
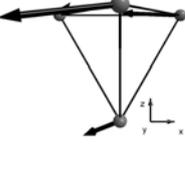
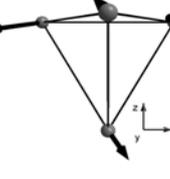
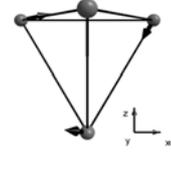
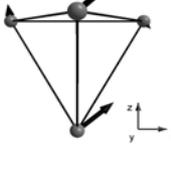
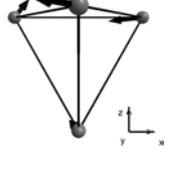
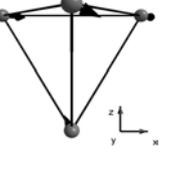
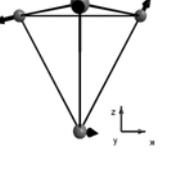
Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	Ta-Ta <sub>inter</sub>	Ta-Ta <sub>intra</sub>	Ta-Se1	Ta-Se2	Ta-Se2-Ta
0	4.3259	2.9983	2.5087	2.7545	103.486
5	4.2491	2.9641	2.4991	2.7101	103.246
10	4.1835	2.9329	2.4892	2.6724	103.019
14.5	4.1502	2.9166	2.4836	2.6532	102.906

**Tabelle C-15:** Zusammenfassung der ausgewählter berechneter (GGA-Methode) Abstände und Winkel von  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ .

Druck (GPa)	Bindungsabstände (Å)				Bindungswinkel (°)
	Ta-Ta <sub>inter</sub>	Ta-Ta <sub>intra</sub>	Ta-Se1	Ta-Se2	Ta-Se2-Ta
0	4.3236	3.0006	2.5283	2.7552	103.374
5	4.2474	2.9657	2.5174	2.7110	103.139
10	4.1821	2.9342	2.5058	2.6731	102.939
14.5	4.1488	2.9180	2.4991	2.6536	102.838

**Tabelle C-16:** Schwingungsformen der ersten  $T_2$ -Mode (Verschiebung zu größeren Wellenzahlen) und der  $A_1$ -Mode. Die Auslenkungsvektoren sind im Maßstab 10:1 dargestellt.

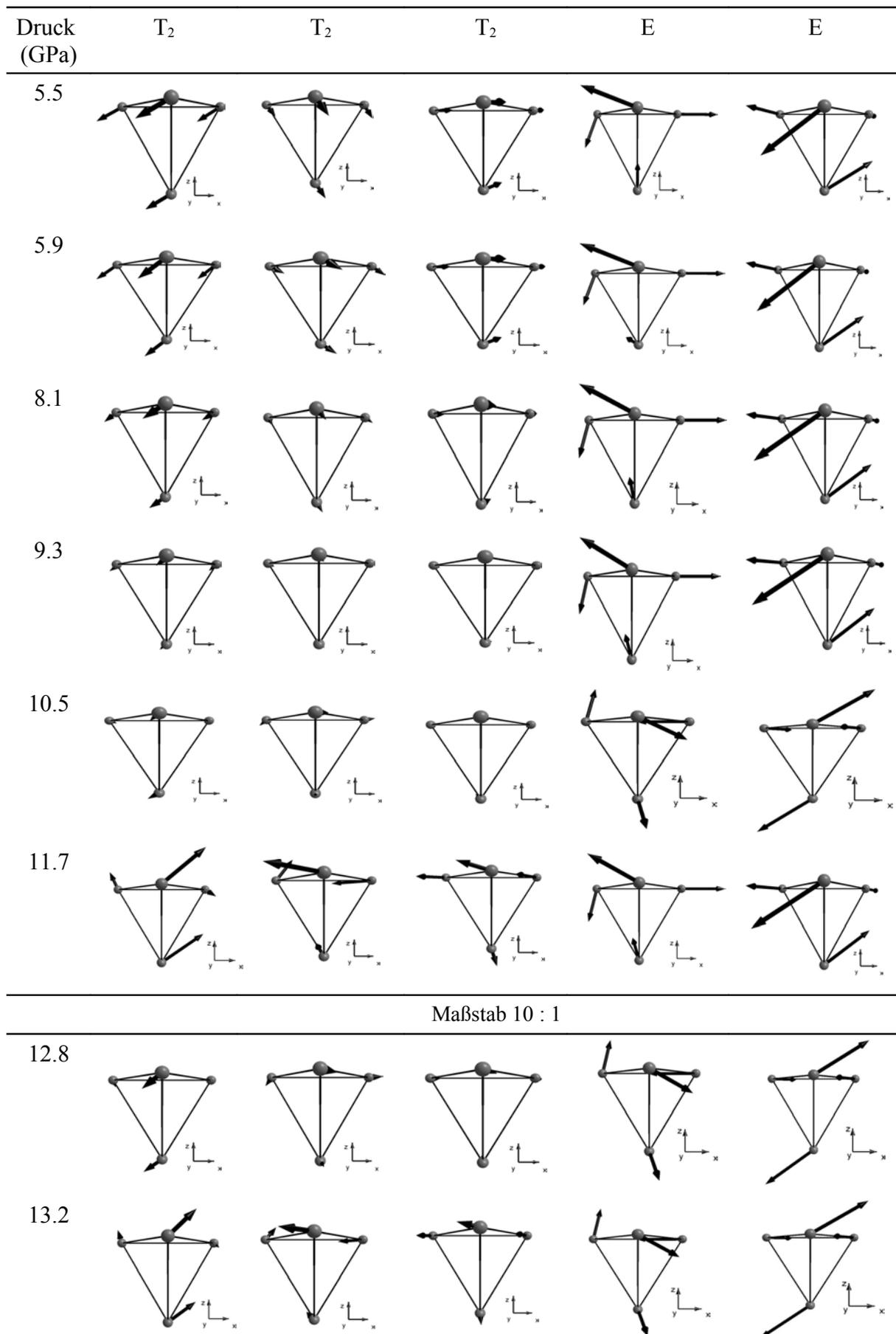
Druck (GPa)	$T_2$	$T_2$	$T_2$	$A_1$
0.2				
1.0				
2.0				
3.6				
5.5				

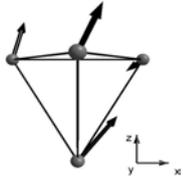
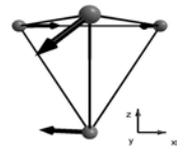
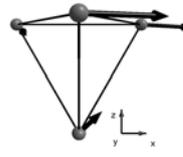
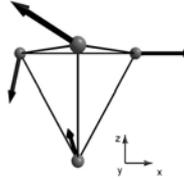
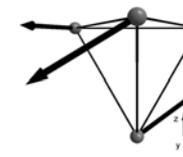
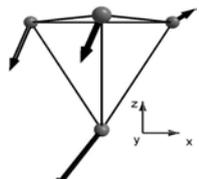
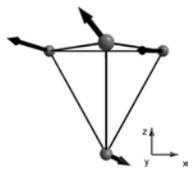
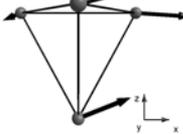
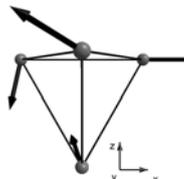
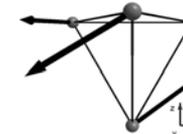
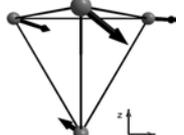
Druck (GPa)	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>
5.9				
8.1				
9.3				
10.5				
11.7				
12.8				
13.2				
13.9				

Druck (GPa)	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>
14.4				
15.1				

**Tabelle C-17:** Schwingungsformen der zweiten T<sub>2</sub>-Mode (Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen) und der E-Moden. Die Auslenkungsvektoren der T<sub>2</sub>-Mode von 0.2 GPa bis 11.7 GPa sind im Maßstab 100:1 alle anderen gezeigten Auslenkungsvektoren im Maßstab 10:1 dargestellt.

Druck (GPa)	T <sub>2</sub>			E	
	Maßstab 100 : 1			Maßstab 10 : 1	
0.2					
1.0					
2.0					
3.6					



Druck (GPa)	$T_2$	$T_2$	$T_2$	E	E
13.9					
14.4					
15.1					

### 13. Literaturverzeichnis

- [1] A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1.
- [2] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163.
- [3] E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [4] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 515.
- [5] O. Fischer, *Appl. Phys.* **1978**, 16, 1.
- [6] B. T. Matthias, *Progress in Low Temperature Physics II*, Amsterdam **1957**, 138.
- [7] G. Burns, *High-Temperature Superconductivity – An Introduction*, Academic Press, San Diego, **1992**.
- [8] H. Barz, *Mater. Res. Bull.* **1973**, 8, 983.
- [9] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc., London* **1949**, 62A, 416.
- [10] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 16929.
- [11] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kuebler, *Phys. Rev. B* **1984**, 30, 4734.
- [12] M. François, W. Lengauer, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 111.
- [13] A. K. Rastogi, A. Berton, J. Chaussy, R. Tournier, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *J. Low Temp. Phys.* **1983**, 52, 539.
- [14] M. Asano, R. Tanaka, S. Endo, S. Wada, S. Noguchi, K. Okuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1990**, 59 (6), 2179-2182.
- [15] H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, A. Berton, J. Chaussy, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Solid State Chem.* **1984**, 51, 212.
- [16] A. K. Rastogi, R. Tournier, A. Berton, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *J. Low Temp. Phys.* **1984**, 55, 551.
- [17] A. K. Rastogi, E. P. Wohlfarth, *Phys. Status Solidi B* **1987**, 142, 569.
- [18] A. K. Rastogi, A. Berton, J. Chaussy, R. Tournier, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *J. Low Temp. Phys.* **1983**, 52, 539.
- [19] R. Pocha, D. Johrendt, R. Pöttgen, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2882.
- [20] H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Less-Common Met.* **1984**, 102, 9.
- [21] G. F. Khudorozhko, I. P. Asanov, L. N. Mazalov, E. A. Kravtsova, G. K. Parygina, V. E. Fedorov, Y. V. Mironov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, 83, 129.
- [22] R. Pocha, D. Johrendt, B. Ni, M. M. Abd-Elmeguid, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8732.
- [23] D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 952.

- [24] S. Jakob, *Dissertation*, LMU (München), **2007**.
- [25] D. Bichler, D. Johrendt, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4316.
- [26] A. V. Powell, A. McDowall, I. Szkoda, K. S. Knight, B. J. Kennedy, T. Vogt, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5035.
- [27] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542153.
- [28] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **1927**, *6*, 602-607.
- [29] E. Fermi, *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73-79.
- [30] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **1928**, *7*, 342-346.
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [32] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, J. Hugel, *Phys. Rev. B* **2000**, *64*, 16392.
- [33] A. I. Lichtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaane, *Phys. Rev. B* **52**, **1995**, R5467.
- [34] S. Jakob, H. Müller, D. Johrendt, S. Altmannshofer, W. Scherer, S. Rayaprol, R. Pöttgen, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3833.
- [35] X. Wang, M. K. Forthaus, K. Syassen, I. Loa, H. Müller, D. Johrendt and M. M. Abd-Elmeguid, in preparation
- [36] X. Wang, I. Loa, and K. Syassen, H. Müller, D. Johrendt, in preparation
- [37] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *84*, 457-484.
- [38] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Mineola, New York, **1996**.
- [39] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [40] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566-569.
- [41] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [42] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 979.
- [43] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [44] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 5th ed., **2000**.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [46] J. Hubbard, *Proc. R. Soc.* **1964**, *277*, 237.
- [47] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505.
- [48] F. Bloch, *Z. Phys.* **1928**, *52*, 555-600.
- [49] N. W. Ashcroft; N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1976**.
- [50] O. Madelung, *Festkörpertheorie I*, Springer, Berlin, **1972**.
- [51] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.

- [52] G. Kresse, *Dissertation*, Technische Universität Wien, **1993**.
- [53] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 1550.
- [54] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.
- [55] G. Kresse, J. Furthmüller, *VASP the GUIDE*, Institut für Materialphysik, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, **2007**.
- [56] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953-17979.
- [57] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- [58] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Software Wien2k; An Augmented Plane Wave-Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, TU Wien, Vienna, Austria **2001**.
- [59] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 259.
- [60] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, D. J. Singh, *Solid State Commun.* **2000**, *114*, 15.
- [61] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordstrom, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195134/1.
- [62] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Springer, New York, **2006**.
- [63] M. P. Teter, M. C. Payne, D. C. Allan, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 12255.
- [64] D. M. Bylander, L. Kleinman, S. Lee, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 1394.
- [65] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York, **1986**.
- [66] D. Wood, A. Zunger, *J. Phys. A* **1985**, 1343.
- [67] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 1980, *73*, 393.
- [68] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1944**, *30*, 244-247.
- [69] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **1952**, *57*, 227-286.
- [70] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C* **1975**, 280, 949.
- [71] E. Lai, R. J. Gooding, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1498.
- [72] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [73] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1972**.
- [74] N. Shanthi, D. D. Sarma, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 143.
- [75] R. Pocha, *Dissertation*, LMU (München), **2004**.
- [76] H. Wondratschek, Ulrich Müller (Ed.), *International Tables for Crystallography Volume A1: Symmetry Relations between Space Groups*, 1<sup>st</sup> ed., **2004**
- [77] gemessen von Dr. W. Kockelmann an der Spallationsquelle ISIS der Rutherford-Appleton Laboratory mit dem Rotax-Diffraktometer **2002**.

- [78] R. B. von Dreele, A. C. Larson, GSAS, General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (CA, USA) **2000**.
- [79] I. Krossing, T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, Min Fang, J. Passmore, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 3386.
- [80] H. Müller, W. Kockelmann, D. Johrendt, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2174.
- [81] H. Müller; *Vortrag im Rahmen des Mitarbeiterseminars*, LMU (München), **2007**.
- [82] T. Komoto, J. T. Sparks, *Phys. Lett. A* **1967**, *25*, 398.
- [83] M. François, O. V. Alexandrov, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Z. Kristallogr.* **1992**, *200*, 47.
- [84] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [85] W. Kraus, G. Nolze, *POWDERCELL*, v2.4, Berlin, **1996**.
- [86] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 25.
- [87] C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1986**, *123*, 117.
- [88] A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1.
- [89] W. Hoelne, H. D. Flack, K. Yvon, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 157.
- [90] F. J. Berry, C. D. Gibbs, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 148.
- [91] F. J. Berry, C. D. Gibbs, *Solid State Commun.* **1992**, *83*, 517.
- [92] H. Nohl, O. K. Andersen, *Supercond. d-f-Band Met.*, Proc. Conf. 4th, Karlsruhe **1982**, S. 161.
- [93] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150.
- [94] O. K. Andersen, W. Klose, H. Nohl, *Phys. Rev. B* **17** (1978) 1209.
- [95] H. Nohl, W. Klose, O. K. Andersen in Øs. Fischer, M. B. Maple (Hrsg.): *Superconductivity in Ternary Compounds*; Vol. 1, 2 (Top. Curr. Phys. 32), Springer, Berlin, **1982**, S. 166.
- [96] PSE Nach FLUCK und HUEMANN unter Berücksichtigung der IUPAC-Empfehlung bis 2002, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, **2002**.
- [97] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, **2006**.
- [98] A. P. Sutton, *Elektronische Struktur in Materialien*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [99] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C* **1975**, *280*, 949.
- [100] P. A. Cox, *The Electronic Structure of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1987**.
- [101] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [102] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Reviews of Modern Physics* **1998**, *Vol. 70, No. 4*, 1039.
- [103] F. Gebhart, *The Mott Metall-Insulator Transition*, Springer, **1997**.
- [104] X. -B. Feng, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 35114.
- [105] T. Komoto, J. T. Sparks, *Phys. Lett. A* **1967**, *25*, 398.
- [106] Gemessen am Physikalischen Institut, Universität zu Köln, Zülpicher Str. 77, D-50937 Köln, Germany.

- [107] Gemessen am MPI Stuttgart Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
Heisenbergstrasse 1, D-70569 Stuttgart, Germany
- [108] M. M. Abd-Elmeguid, B. Ni, D. I. Khomskii, R. Pocha, D. Johrendt, X. Wang, K. Syassen,  
*Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 126403.
- [109] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*,  
Springer, Berlin, **1966**.
- [110] P. W. Atkins, M. S. Child, C. S. G. Phillips, *Tables for Group Theory*, Oxford University  
Press, Oxford, **1970**.
- [111] B. Ni, *Pressure-Induced Superconductivity in the Semiconducting Metal-Cluster  
Compounds  $Ga(Ta,Nb)_4(Se,S)_8$* , Mensch-und-Buch-Verlag, Berlin (Germany), **2002**.

## 14. Wissenschaftliche Beiträge

1. „*Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR and Theoretical Studies*“

B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick

*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288.

2. „*Synthesis and Characterization of the Open-Framework Barium Bisphosphate*  $[Ba_3(O_3PCH_2NH_2CH_2PO_3)_2(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ “

S. Bauer, H. Müller, T. Bein, N. Stock

*Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9464.

3. „*The Stannide  $LiRh_3Sn_5$  – Synthesis, Structure and Chemical Bonding*“

P. Sreeraj, D. Johrendt, H. Müller, R. Hoffmann, Z. Wu, R. Pöttgen

*Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 933

4. „*The Magnetic Structure and Electronic Ground States of the Mott Insulators  $GeV_4S_8$  and  $GaV_4S_8$* “

H. Müller, W. Kockelmann, D. Johrendt

*Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2174

5. „*Structural and Magnetic Transitions in the Mott Insulator  $GaNb_4S_8$* “

S. Jakob, H. Müller, D. Johrendt, S. Altmannshofer, W. Scherer, S. Rayaprol, R. Pöttgen

*J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3833

6. „*Structure and Properties of Dimorphic CePdZn*“

W. Hermes, R. Mishra, H. Müller, D. Johrendt, R. Pöttgen

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, eingereicht

7. „*Effect of pressure on the crystal structure and infrared response of defect-spinel-type GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>*“

X. Wang, I. Loa, and K. Syassen, H. Müller, D. Johrendt, in preparation

8. „*Effect of pressure on the electrical transport, crystal structure, Raman modes and infrared response of defect-spinel-type GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>*“

X. Wang, M. K. Forthaus, K. Syassen, I. Loa, H. Müller, D. Johrendt and M. M. Abd-Elmeguid, in preparation

9. „*GaNb<sub>x</sub>Mo<sub>4-x</sub>Se<sub>8</sub> - searching for the best model*“ (Presentation)

H. Müller, D. Johrendt

DFT - CMS - 07 Tagung LMU München, 10.10.2007

## 15. Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Helen Müller
Geburtsdatum und -ort	17.01.1978 in Taschkent (Usbekistan)
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Schul- und

#### Berufsbildung

09.1985 – 10.1993	Besuch der Mittelschule in Taschkent
10.1993	Übersiedling nach Deutschland
01.1994 – 07.1999	Besuch des Gymnasiums in Berlin Abschluss: Abitur
10.1999 – 09.2001	Studium der Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin Abschluss: Vordiplom
10.2001 – 10.2004	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema " <i>Berechnungen der elektronischen Strukturen von GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> und GeV<sub>4</sub>S<sub>8</sub></i> " unter Anleitung von Prof. Dr. D. Johrendt Abschluss: Diplom Chemiker
seit 02.2005	Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. D. Johrendt

### Berufliche Tätigkeit

seit 02.2005	wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Ludwig-Maximilians-Universität München
--------------	---