

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

**Strukturen, Magnetismus und
Phasenumwandlungen der Mott-Isolatoren**

$\text{Ga}(M_{4-x}M'_x)Q_8$ und $(M_{4-x}M'_x)Q_4\text{I}_4$

$(M, M' = \text{Mo, Nb, Ta}; Q = \text{S, Se}; x = 0 - 4)$

Stefanie Jakob

aus

München

2007

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 05.10.2007

Stefanie Jakob

Dissertation eingereicht am 05.10.2007

1. Gutachter Prof. Dr. D. Johrendt

2. Gutachter Prof. Dr. W. Schnick

Mündliche Prüfung am 15.11.2007

Danke!

Ich möchte mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. D. Johrendt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hervorragenden Arbeitsbedingungen sowie jegliche Unterstützung bei Fragestellungen aller Art in Bezug auf das hochinteressante Forschungsthema bedanken.

Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich für die Übernahme des Korreferats und des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Den Herren Prof. Dr. P. Gille, PD Dr. H. Huppertz, apl.-Prof. Dr. K. Karaghiosoff und Prof. Dr. I.-P. Lorenz danke ich für die Bereitschaft als weitere Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Prof. Dr. R. Pöttgen und Dr. S. Rayaprol von der Universität Münster sowie Dr. H.-A. Krug von Nidda von der Universität Augsburg möchte für die durchgeführten Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten danken.

Prof. Dr. W. Scherer und S. Altmannshofer danke ich für die Tieftemperatur-Einkristall-Messung.

Für die Messung und Hilfe der Interpretation der Festkörper-NMR-Spektren möchte ich Herrn Dr. Jörn Schmedt auf der Günter und Herrn C. Minke danken.

Ebenso gilt mein Dank Frau J. Kechele und Herrn C. Minke für die schnelle Durchführung der EDX-Messungen.

Herrn W. Wünschheim danke ich für die Hilfe bei Computerproblemen jeglicher Art.

Danken möchte ich meinen lieben Freunden, welche sich bereit erklärt haben, meine Arbeit Korrektur zu lesen: Herrn Dr. U. Baisch, Frau N. Götz, Herrn Dr. E. Kaps und Frau T. Soltner.

Den folgenden Studenten möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung innerhalb ihrer Fortgeschrittenen-Praktika danken: Herrn T. Allscher, Herrn D. Beri, Frau J. Blechinger, Frau N. Ghaschghaie, Frau A. Haberer, Frau M. Korth, Herrn J.-C. Rybak.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen (Ex-)Kollegen Herrn D. Bichler, Frau P. Jakubcova, Frau C. Löhnert, Frau H. Müller und Frau Dr. R. Pocha für ihre tatkräftige Unterstützung, die gute Laune innerhalb des Arbeitskreises und den vielen Diskussionen bezüglich chemischer Hilfestellungen. Frau P. Jakubcova möchte ich zudem für die gute Verpflegung mit köstlichem Essen danken.

Schließlich möchte ich mich herzlich bei allen folgenden lieben Arbeitskollegen und -kolleginnen für ihre tatkräftige wissenschaftliche, technische und persönliche Unterstützung in guten und in schlechten Zeiten bedanken. Danke an Frau Y. Avadhut, Herrn Dr. U. Baisch, Frau Dr. S. Beyer, Frau C. Braun, Herrn Dr. S. Correll, Frau A. Haberer, Frau C. Hecht, Frau S. Hering, Frau E. Hermanns, Herrn Dr. G. Heymann, Herrn S. Junggeburth, Herrn Dr. F. Karau, Frau J. Knyrim, Frau Dr. A. Lieb, Frau Dr. B. Lotsch, Herrn T. Miller, Frau Dr. A. Nag, Herrn Dr. O. Oeckler, Herrn S. Pagano, Herrn F. Pucher, Frau R. Römer, Frau M. Rotter, Herrn J.-C. Rybak, Herrn A. Sattler, Herrn C. Schmolke, Herrn S. Sedlmaier, Frau T. Soltner, Herrn Dr. F. Stadler, Herrn M. Tegel, Herrn Dr. J. Weber und Herrn M. Zeuner.

1	Einleitung	1
2	Arbeitsmethoden und Analytik	5
2.1	Darstellungsverfahren	5
2.2	Röntgenbeugung.....	6
2.2.1	Röntgenbeugung an Pulvern	6
2.2.2	Einkristalldiffraktometrie	7
2.3	Leitfähigkeitsmessungen	8
2.4	Magnetische Messungen	10
2.5	Elektronenmikroskopie	13
2.6	Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten.....	14
2.7	⁷¹ Ga-Festkörper-NMR-Spektroskopie	15
3	Neue Untersuchungen an GaNb₄S₈	16
3.1	Einleitung	16
3.2	Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten.....	19
3.3	Röntgenographische Untersuchungen.....	20
3.3.1	Einkristallstrukturanalyse.....	20
3.3.2	Röntgenbeugung an Pulvern	24
3.3.3	Kristallstrukturbeschreibung	27
3.4	⁷¹ Ga-Festkörper-NMR-Spektroskopie	33
3.5	Diskussion	33
4	Neue Untersuchungen an GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈	38
4.1	Einleitung	38
4.2	Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten.....	39
4.3	Röntgenographische Untersuchungen.....	41
4.3.1	Pulverdiffraktometrie von GaNb ₄ Se ₈	41
4.3.2	Pulverdiffraktometrie von GaTa ₄ Se ₈	45
4.3.3	Kristallstrukturbeschreibung von GaTa ₄ Se ₈	51
5	Die Mischkristallreihe GaNb_{4-x}Mo_xSe₈ (x = 0 – 4)	55
5.1	Einleitung	55
5.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	57
5.3	Leitfähigkeitsmessungen	62
5.4	Magnetische Messungen	64
5.5	Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten.....	72
5.6	⁷¹ Ga-Festkörper-NMR-Spektroskopie	77

5.7	Diskussion	82
6	Die Mischkristallreihe GaTa_{4-x}Mo_xSe₈ (x = 0 – 4)	87
6.1	Einleitung	87
6.2	Röntgenographische Untersuchungen	87
6.2.1	Röntgenbeugung an Pulvern	87
6.2.2	Einkristallstrukturanalyse	89
6.2.3	Kristallstrukturbeschreibung	91
6.3	Leitfähigkeitsmessungen	94
6.4	Magnetische Messungen	96
6.5	Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten	102
7	Die Mischkristallreihe Nb_{4-x}Mo_xS₄I₄ (x = 0 – 4)	105
7.1	Einleitung	105
7.2	Röntgenographische Untersuchungen	105
7.3	Leitfähigkeitsmessungen	108
7.4	Magnetische Messungen	111
7.5	Diskussion	114
8	Die Mischkristallreihe Nb_{4-x}Mo_xSe₄I₄ (x = 0 – 3)	117
8.1	Einleitung	117
8.2	Röntgenographische Untersuchungen	118
8.3	Leitfähigkeitsmessungen	121
8.4	Magnetische Messungen	123
8.5	Diskussion	124
9	Mo₆Se_{1.5}I_{9.5}	128
9.1	Synthese und EDX-Analyse	128
9.2	Röntgenographische Untersuchungen	129
9.2.1	Einkristallstrukturanalyse	129
9.2.2	Pulverdiffraktometrie	130
9.2.3	Kristallstrukturbeschreibung	131
9.3	Leitfähigkeitsmessungen	134
9.4	Magnetische Messungen	135
10	Supraleitung im System Ta₄Se₄I₄	137
10.1	Einleitung	137
10.2	Röntgenographische Untersuchungen	138
10.3	Leitfähigkeitsmessungen	141

10.4	Magnetische Messungen	142
10.5	Diskussion	146
11	Zusammenfassung	147
12	Summary	150
13	Anhang.....	153
13.1	Abkürzungsverzeichnis	153
13.2	Synthesevorschriften	154
13.3	Pulverdiffraktogramm von GaNb ₄ S ₈ bei 50 K.....	155
13.4	Pulverdiffraktogramm von GaNb ₄ Se ₈ bei 60 K.....	155
13.5	Pulverdiffraktogramm von GaTa ₄ Se ₈ bei 60 K.....	156
13.6	Daten der Rietveldverfeinerung von GaNb _{4-x} Mo _x Se ₈ (x = 0.05 – 4).....	157
13.7	Pulverdiffraktogramme von GaNb _{4-x} Mo _x Se ₈ (x = 0.05 – 4).....	158
13.8	Leitfähigkeitsmessungen von GaNb _{4-x} Mo _x Se ₈ (x = 0 – 4).....	162
13.9	Pulverdiffraktogramme von GaTa _{4-x} Mo _x Se ₈ (x = 0.1 – 3).....	164
13.10	Pulverdiffraktogramme von Nb _{4-x} Mo _x S ₄ I ₄ (x = 0 – 4).....	166
13.11	Pulverdiffraktogramme von Nb _{4-x} Mo _x Se ₄ I ₄ (x = 0 – 3).....	168
13.12	Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von Mo ₆ Se _{1.5} I _{9.5}	170
13.13	Daten der Rietveldverfeinerung von dotiertem Ta ₄ Se ₄ I ₄	171
13.14	Pulverdiffraktogramme von dotiertem Ta ₄ Se ₄ I ₄	172
13.15	Magnetische Messungen von dotiertem Ta ₄ Se ₄ I ₄	175
14	Literaturverzeichnis	177
15	Publikationen	182
16	Lebenslauf	183

1 Einleitung

In der heutigen Gesellschaft rücken Materialien mit besonderen elektrischen Eigenschaften immer mehr in den Vordergrund. Sie spielen eine wichtige Rolle in der Entwicklung neuartiger elektrischer Leitungen (Hochspannungsleitungen, Netzkabel, Koaxialkabel), aber auch in der Halbleiterindustrie. Ein wichtiges Ziel ist dabei, den Strom möglichst widerstandslos zu leiten und so einen großen Energieverlust zu vermeiden. Materialien, welche diese Eigenschaft besitzen, werden Supraleiter genannt. Aufgrund ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften finden diese bereits in vielen Bereichen Anwendung, so z. B. in Kernspintomographen, in Elektromotoren und im Allgemeinen als Kryomagneten. Eine Besonderheit dieser Klasse von Verbindungen ist, dass diese durch das klassische Bändermodell nicht erklärt werden können.

Die klassische Aufteilung enthält Metalle, Halbleiter und Isolatoren, welche über ein relativ einfaches Bändermodell definiert werden. Die am absoluten Nullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) vollständig besetzten Bänder heißen Valenzbänder (VB), teilweise oder unbesetzte Bänder werden Leitungsbänder (LB) genannt. Ist, nachdem alle Elektronen verteilt sind, bei $T = 0 \text{ K}$ wenigstens ein Band nur teilweise besetzt, so handelt es sich um ein Metall. Bei einem Isolator ist das voll besetzte VB vom leeren LB durch eine Bandlücke (E_g) getrennt ($E_g \geq 4 \text{ eV}$). Elektronen können nicht aus dem VB in das LB gelangen. Bei Halbleitern ist die Bandlücke schmal ($4 \text{ eV} \geq E_g > 0 \text{ eV}$). Durch thermische Anregung gelangen Elektronen aus dem VB in das LB. Im Valenzband entstehen Defektelektronen. In beiden Bändern ist elektrische Leitung möglich.

Das Bändermodell versagt bei zahlreichen Festkörpern, welche keine supraleitenden Eigenschaften besitzen. Deshalb wurde schon vor fast 60 Jahren ein weiteres Konzept eingeführt^[1], um die elektronische Situation von Materialien wie MnO, FeO, CoO und NiO zu beschreiben^[2, 3]. In diesen sog. Mott-Isolatoren wird die Leitfähigkeit durch Elektron-Elektron-Abstoßung verhindert. Wenn das höchste besetzte Band ein Elektron enthält, muss durch die Elektronenbewegungen ein doppelt besetzter Zustand geschaffen werden. Ist die Elektron-Elektron-Abstoßung zu stark, wird dies verhindert. In diesen hoch korrelierten Systemen sind die Elektronen nicht mehr länger getrennte Quasipartikel, sondern zeigen vielmehr kollektives Verhalten, welches sehr verschieden ist von der Vorstellung freier Elektronen im Drude-Modell^[4, 5].

Sogar Jahrzehnte später sind Systeme mit hoch korrelierten Elektronen kaum verstanden. Sie weisen jedoch ungewöhnliche physikalische Phänomene auf, wie das der Hochtemperatursupraleitung^[6] (s. o.). Heutzutage gilt es als gesichert, dass das Verständnis von Mott-Isolatoren eine wesentliche Voraussetzung für eine umfassende Theorie von Hochtemperatursupraleiter darstellt. Die Ursache der hohen Sprungtemperaturen ist bis jetzt noch nicht bekannt. Man vermutet aber antiferromagnetische Spin-Spin-Wechselwirkungen, die durch die spezielle Gitterstruktur der keramischen Supraleiter zu einer anziehenden Wechselwirkung benachbarter Elektronen und damit einer Paarbildung ähnlich den Cooper-Paaren der BCS-Theorie führen. Ein wichtiger Meilenstein in der Hochtemperatursupraleitung war 1987 die Entdeckung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit 93 K Sprungtemperatur^[7]. Auch andere Oxide^[8], die meist dotierte Mott-Isolatoren^[9] sind, gehören dazu.

Die in Mott-Isolatoren gefundenen korrelierten Elektronen kommen häufig bei den Oxiden der $3d$ -Übergangsmetalle vor. Aufgrund der hohen Elektronegativität von Sauerstoff sind die M -O-Bindungen (M = Übergangsmetall) in diesen Verbindungen stark ionisch und es resultiert eine große Kristallfeldaufspaltung am Metall. Die isolierenden antiferromagnetischen Grundzustände sind oft bis hin zu hohen Temperaturen stabil. Dennoch werden häufig Metall-Isolator-Übergänge in Übergangsmetalloxiden beobachtet. Diese Klasse von Materialien wird daher von einer einzigartigen Auswahl elektronischer und magnetischer Phänomene charakterisiert.^[10]

Im Gegensatz zu den Oxiden wurden verwandte Materialien mit den höheren Homologen Schwefel und Selen kaum erforscht. Auf Grund der zunehmenden Kovalenz der M -S-Bindung verglichen mit der M -O-Bindung sind die Eigenschaften von Sulfiden mit teilweise gefüllten Metall d -Bändern eher metallisch als die der Oxide. Zum Beispiel ist NiS bei Raumtemperatur ein Metall und geht bei $T = 263$ K zu einem antiferromagnetischen Mott-Isolator über^[11], während bei NiO der Metall-Isolator-Übergang theoretisch bei Drücken im TPa Bereich erwartet wird^[12]. In einem konventionellen Mott-Isolator wird die elektrische Leitung durch Hüpfen (engl. \equiv hopping) der Elektronen zwischen teilweise gefüllten, aber räumlich lokalisierten d -Orbitalen der Übergangsmetalle verursacht. Dazu müssen die Elektronen zunächst von einem Atom abgelöst werden, wozu die Ionisierungsenergie benötigt wird. Anschließend wird das Elektron von dem nächsten Atom wieder aufgenommen, wodurch dessen Elektronenaffinität gewonnen wird. Der Energieaufwand für diesen „hopping“-Prozess wird Hubbard U genannt^[13] und ergibt sich aus der Differenz zwischen der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität der beteiligten Atome. Hoch korrelierte Materialien zeigen typischerweise nebeneinander verschiedene, aber nicht konkurrierende

Ordnungsphänomene, die Ladungs-, Orbital-, magnetische und strukturelle Freiheitsgrade enthalten. Der entsprechende Grundzustand dieser korrelierten Materialien hängt vom Gleichgewicht zwischen den individuellen Ordnungsparametern ab.

Nun kann man zusätzliche Freiheitsgrade in einem Mott-Isolator einbringen. Dafür sollte die korrelierte Einheit nicht mehr aus einzelnen Metallatomen bestehen, sondern aus kleinen Metall-Cluster-Einheiten. Unter Berücksichtigung der elektronischen und strukturellen Bedingungen sollte der Transport der Ladungsträger in solchen Materialien nicht mehr zwischen Atomorbitalen stattfinden, sondern zwischen korrelierten Molekülorbitalen der Cluster-Einheiten. Dieses „up-scaling“ erlaubt eine größere Vielfalt von chemischen Modifikationen der korrelierten Zentren. Zudem werden Metall-Cluster als quasi-molekulare Spezies, eingebettet in einer nicht-metallischen Matrix, erwartet.

Die Verbindungen des so genannten GaMo_4S_8 -Typs^[14] erfüllen die oben erwähnten Bedingungen zum großen Teil. Sie kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Es werden tetraedrische Mo_4 -Cluster mit sehr starken Mo-Mo-Bindungen gebildet, über deren vier Dreiecksflächen S-Atome liegen. Diese Anordnung führt zu den für die Struktur charakteristischen heterokubanen $[\text{Mo}_4\text{S}_4]^{5+}$ -Einheiten. Zwischen diesen etwas verzerrten Würfeln liegen $[\text{GaS}_4]^{5-}$ -Tetraeder. Bisher sind nur einzelne Verbindungen mit GaMo_4S_8 -Struktur (AM_4Q_8 : $A = \text{Al, Ga, Ge}$; $M = \text{V, Nb, Ta, Mo}$; $Q = \text{S, Se, Te}$) bekannt. Unsere Arbeitsgruppe konnte von ausgewählten Verbindungen die strukturellen und physikalischen Eigenschaften aufklären. So zeigen einzig die Verbindungen mit einer Clusterelektronenzahl $n_{\text{CE}} = 7$ (GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8) unter Druck Supraleitung^[15] und weisen bei tiefen Temperaturen eine Anomalie in der magnetischen Suszeptibilität auf^[16]. Der Grund für das Auftreten dieser Unstetigkeit konnte bis jetzt noch nicht geklärt werden. Da vielleicht ein Zusammenhang zwischen der magnetischen Anomalie und der Supraleitung besteht, rückten diese Verbindungen erneut in den Mittelpunkt unserer Forschung und wurden besonders bei tiefen Temperaturen untersucht. Bisher sind nur Verbindungen des GaMo_4S_8 -Typs mit Clusterelektronenzahlen $n_{\text{CE}} = 7, 8$ und 11 bekannt. Durch die Substitution innerhalb der „korrelierten Cluster-Zentren“ bietet sich erstmals die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Besetzung der Cluster-MO's zu untersuchen. Dabei stellt sich die Frage, wie die Clusterelektronenzahl den Existenzbereich und die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen mit GaMo_4S_8 -Struktur beeinflusst. Aus diesem Grund wurden verschiedene Mischkristallreihen synthetisiert, die entstandenen Kristallstrukturen mit röntgenographischen Methoden bestimmt und die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Verbindungen erstmalig untersucht.

Wie oben erwähnt, stellen die Mott-Isolatoren einen wichtigen Beitrag zu den Hochtemperatursupraleitern^[6] dar. Im Rahmen der Diplomarbeit wurde in der Verbindung $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ (GaMo_4S_8 -Strukturtyp) bei etwa 3.7 K 3% supraleitende Phase gefunden.^[17] Durch Dotierung dieses Mott-Isolators soll untersucht werden, ob sowohl die Sprungtemperatur als auch der supraleitende Anteil erhöht werden können.

Diese Doktorarbeit soll neben der weiteren strukturellen und elektromagnetischen Aufklärung von Mott-Isolatoren auch einen Beitrag für die Aufklärung des Mechanismus der Supraleitung leisten. Durch eine einfache Synthese aus den Elementen konnten neue Verbindungen mit neuen besonderen Eigenschaften gezielt hergestellt werden, die als neuartige Modell-Verbindungen für das Auftreten besonderer elektrischer und magnetischer Eigenschaften gelten können.

2 Arbeitsmethoden und Analytik

2.1 Darstellungsverfahren

Zur Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen ternären und quaternären Verbindungen wurden folgende Elemente verwendet. Die Bezugsquellen der verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 2-1 angegeben.

Tabelle 2-1: Herkunft und Reinheit der verwendeten kommerziellen Chemikalien

Element	Gehalt (%)	Beschaffenheit	Hersteller
Gallium	99.999	Stücke	Alfa Aesar
Iod	99.9985	resubl. Kristalle	Alfa Aesar
Molybdän	99.9+	Pulver	ChemPur
Niob	99.99	Pulver	Alfa Aesar
Schwefel	99.999	Schuppen	ChemPur
Selen	99.999	Stücke	Alfa Aesar
Tantal	99.98	Pulver	Alfa Aesar
Tellur	99.9985	Pulver	Alfa Aesar
Titan	99.5	Pulver	Alfa Aesar

Die Synthese der Präparate erfolgte durch Erhitzen der Elementgemenge in entsprechenden Molverhältnissen unter Argonatmosphäre. Die Gesamteinwaagen betragen zwischen 500 mg und 800 mg. Als Reaktionsgefäße dienten Quarzampullen, für die Synthese der Ta₄Se₄I₄-Verbindungen wurden Tantaltiegel in die Quarzglasröhren eingesetzt, in denen die Elementgemenge unter Argonatmosphäre eingeschmolzen und in schrägstehenden, widerstandsbeheizten Röhrenöfen erhitzt wurden. Die Iod-haltigen Verbindungen wurden vor dem Abschmelzen in einem Trockeneis-/Isopropanol-Bad gekühlt, um beim anschließenden Evakuieren eine Sublimation des Iods zu vermeiden. Die Temperatur der Öfen wurde mit Pt/PtRh-Thermoelementen gemessen und mit programmierbaren Reglern der Firmen WEST oder EUROTHERM gesteuert. Um bei der exothermen Bildung binärer Sulfide und Selenide einen zu großen Überdruck in den Ampullen zu vermeiden, wurden die Proben mit einer Heizrate von 50 °C/h auf die entsprechende Endtemperatur erwärmt. Die Temperaturen für die Vorreaktionen betragen zwischen 650 °C und 1100 °C. Röntgenhomogene Pulverpräparate konnten durch mehrmaliges Tempern bei Temperaturen von 650 °C bis 1100 °C erhalten werden, wobei die Reaktionsprodukte durch Verreiben in einem Achatmörser homogenisiert wurden. Im Anhang in Tabelle 13-1 sind die genauen Darstellungsbedingungen aller synthetisierten Verbindungen zusammengefasst.

2.2 Röntgenbeugung

2.2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Zur röntgenographischen Phasenanalyse der Pulverpräparate wurden Pulverdiffraktogramme mit einem rechnergesteuerten Pulverdiffraktometer HUBER G670 (CuK $_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 154.051$ pm, Quarzmonochromator, SiO $_2$ als externer Standard) mit GUINIER-Geometrie oder mit einem Pulverdiffraktometer STADI P (STOE, CuK $_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 154.051$ pm, Ge(111)-Monochromator, Si als externer Standard) mit DEBYE-SCHERRER-Geometrie angefertigt. Für die Messung wurde eine Spatelspitze des erhaltenen Produkts in einem Achatmöser fein zerrieben und mit etwas Schliff fett zwischen zwei Polyacetatfolien im Probenhalter fixiert. Auf diese Weise wurden die verschiedenen Phasen identifiziert, auf ihre Reinheit überprüft und die Gitterparameter bestimmt.

Tieftemperaturmessungen wurden ebenfalls auf dem HUBER G670 Pulverdiffraktometer durchgeführt. Die Proben temperatur wurde mit einem Kryokältesystem („Kaltkopf“, CTI-CYROGENICS, Modell 22 CP) zwischen 8 K und 300 K eingestellt, wobei die Messtemperatur von einem Temperaturregler (LAKESHORE, Modell 331) mittels einer Siliciumdiode auf 0.1 K genau geregelt wurde.

Die Bearbeitung der gemessenen Pulverdiffraktogramme, sowie die Indizierung und Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten, wurde mit Hilfe des Programmpakets WINXPOW^[18], sowie die im Programmpaket enthaltenen Programme TREOR^[19-21], ITO^[22], DICVOL^[23] und THEO^[15] durchgeführt. Phasenanalysen von synthetisierten Verbindungen wurden durch den direkten Vergleich von eigenen Referenzdiffraktogrammen durchgeführt, oder mit der in der WINXPOW integrierten Suchroutine „Search–Match“^[24], die auf Daten der JCPDS-ICCD-Datenbank^[25] zurückgreift. Rietveldverfeinerungen wurden mit Hilfe des Programms GSAS^[26] durchgeführt. Die Profilform der Beugungsreflexe wurde durch eine Pseudo-Voigt-Funktion^[27] angeglichen und ihre Asymmetrie^[28] korrigiert. Die graphische Darstellung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm ORIGIN^[29].

2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Einkristalle zur Strukturbestimmung wurden mit Hilfe eines Stereomikroskops aus den Pulvern ausgelesen. Entweder wurden die Kristalle auf einem Glasfaden mit Zweikomponentenkleber auf einem Metallpin fixiert oder mit Hilfe eines Glasfadens in mit Fett ausgekleidete Kapillarröhrchen (HILGENBERG, $\varnothing = 0.1 - 0.2$ mm) transferiert. Anschließend wurden die Kapillarröhrchen abgeschmolzen und mit Wachs auf einem Goniometerkopf befestigt.

Die präparierten Einkristalle wurden zuerst unter Laue-Bedingungen auf eine Röntgenkamera (BUERGER-Precession/Rotation Goniometer 205/206, HUBER Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting) montiert und dann mit „weißer“ Molybdän-Röntgenstrahlung (SIEMENS Röntgengenerator, KRISTALLOFLEX 760, Spannung 50 kV, Röhrenstrom 35 mA) bestrahlt. Anhand der gewonnenen Filmaufnahmen konnte die Eignung der Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse beurteilt werden. Die Filmaufnahmen erfolgten mit „imaging plates“^[30] (Scanner BAS 2500 Bio Imaging Analyser, FUJI PHOTO FILM CORPORATION). Die Programme BASREADER^[31] und TINA^[32] wurden für die Auswertung der Filmaufnahmen verwendet.

Die Datensammlung der so ausgewählten Kristalle wurde mit einem IPDS Flächenzähler STOE IPDS-I durchgeführt (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71.073$ pm). Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur der Einkristalldaten erfolgte mit den Programmen XPREP^[33], XRED^[34] und XSHAPE^[35], wobei die Indizierung der Kristallflächen mit einer CCD-Kamera und dem Programm FACEIT-Video^[36] durchgeführt wurde.

Die Einkristalltieftemperaturmessung wurde an der Universität Augsburg im Arbeitskreis von Prof. W. Scherer durchgeführt. Die Messung wurde auf einem HUBER Vierkreis-Diffraktometer (Imaging Plate Detector, MAR345, MAR Research) mit einer Molybdän-Drehanode (BRUKER FR 591) durchgeführt, das mit einem Kryokältesystem 4K-Displex ausgestattet ist. Die Verfeinerung der Zelle und die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm EVAL-14^[37]. Für die empirische Absorptionskorrektur wurde das Programm MULABS^[38] verwendet, welches im Programmpaket von PLATON^[39] integriert ist.

Zur Strukturlösung und -verfeinerung standen die Programme SHELXS^[40] und SHELXL^[41] zur Verfügung. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND^[42] erstellt.

2.3 Leitfähigkeitsmessungen

Bei einigen Verbindungen wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an gesinterten Pulverpresslingen nach der Vierpunktmethode^[43] in einem Temperaturbereich von 8 – 320 K durchgeführt.

Die Messapparatur besteht aus einer hochpräzisen Konstantstromquelle (KEITHLEY, Source Meter Modell 2400), die einen konstanten Stromfluss (0.1 μA – 1 mA) durch die Probe erzeugt. Der Spannungsabfall entlang der Probe wird mit einem Nanovoltmeter (KEITHLEY, Modell 2182) gemessen. Der Probenwiderstand ergibt sich dann direkt aus dem Ohm'schen Gesetz. Um Kontaktspannungen an Verbindungsstellen und Korngrößen zu kompensieren, wird die so genannte "current reversal"-Technik^[44] angewandt.

Dabei werden je zwei Spannungsmessungen mit entgegengesetzter Strompolarität durchgeführt:

$$U_{M+} = U_{EMF} + I_S R_S \quad U_{M-} = U_{EMF} - I_S R_S \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Die resultierende Spannung U_M ergibt sich aus

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

U_M resultierende Spannung

U_{M+}, U_{M-} Spannung mit positiver bzw. negativer Polarität

U_{EMF} Kontaktspannung

I_S Probenstrom

R_S Probenwiderstand

Der an Pulverpresslingen gemessene Widerstand kann stark von den Präparationsbedingungen (Teilchengröße, Pressdruck etc.) abhängig sein. Deshalb werden in dieser Arbeit die Widerstände relativ zum Wert bei 300 K angegeben.

Die Probentemperatur wurde mit einem Kryokältesystem („Kaltkopf“, CTI-CYROGENICS, Modell 22 CP) zwischen 8 K und 320 K eingestellt, wobei die Messtemperatur von einem Temperaturregler (LAKESHORE, Modell 330-11) mittels einer Siliciumdiode auf 0.1 K genau geregelt wurde. Die Temperatur wurde schrittweise in 1 K – 5 K-Schritten verändert, und die Messwerte, wenn nötig, nach einer Wartezeit von 30 s – 60 s aufgenommen. Die Wartezeit war bei besonders dicken Presslingen nötig, um zu gewährleisten, dass diese die Messtemperatur erreicht hatten. Temperatursteuerung und Messwerterfassung erfolgten

rechnergesteuert mit dem Programm LEITMESS^[45]. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurden jeweils mehrere Messungen durchgeführt.

Von manchen Verbindungen konnte der spezifische Widerstand nach der van der Pauw-Methode^[46, 47] ermittelt werden. Voraussetzung dafür sind Pulverpresslinge konstanter Dicke, an deren äußerer Begrenzung die vier Kontakte angebracht sind. Bei einer festen Temperatur (300 K) werden acht Spannungsmessungen ($V_1 - V_8$) durchgeführt, entsprechend der acht verschiedenen Möglichkeiten, die Messdrähte anzuschließen.

Man erhält zwei Widerstände ρ_A und ρ_B , die wie folgt definiert sind:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t_s \frac{V_2 + V_4 - V_1 - V_3}{4I} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t_s \frac{V_6 + V_8 - V_5 - V_7}{4I} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

t_s Dicke der Probe in cm

I konstanter Strom

ρ_A, ρ_B Widerstände in Ωcm

$V_1 - V_8$ gemessene Spannung am Nanovoltmeter

f_A, f_B von der Probengeometrie abhängiger Faktor

Der Faktor f wird ermittelt nach:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0.693} \operatorname{arccosh}\left(\frac{e^{0.693/f}}{2}\right) \quad \text{Gleichung 2-5}$$

mit $Q_A = \frac{(V_2 - V_1)}{(V_4 - V_3)}$ und $Q_B = \frac{(V_6 - V_5)}{(V_8 - V_7)}$ Gleichung 2-6

Die beiden Widerstände ρ_A und ρ_B dürfen sich jedoch nicht um mehr als 10 % unterscheiden.

Der spezifische Widerstand der Probe ergibt sich dann aus

$$\rho_{\text{spez}} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Die Anbringung des Pulverpresslings auf dem Kaltkopf erfolgte mit dem Tieftemperaturklebstoff Stycast (EMERSON & CUMMING, Katalysator: Tetraethylen-pentamin), um einen guten thermischen Kontakt zur Unterlage zu erhalten. Für die Anbringung der Kontakte wurde Silberleitlack (RS) verwendet, der bei Bedarf mit

Essigsäureethylester verdünnt wurde. Die graphische Auswertung erfolgte mit dem Programm ORIGIN^[29].

2.4 Magnetische Messungen

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) durchgeführt. Das SQUID-Magnetometer stellt das empfindlichste und komfortabelste Instrument zur Bestimmung magnetischer Dipolmomente dar^[48-50]. Das Magnetometer besteht im Wesentlichen aus Pickup-Spulen, einem Flusstransformator und dem SQUID-Sensor. Die Pickup-Spulen befinden sich zwischen den großen Primär-Spulen, die das äußere Magnetfeld erzeugen. Wird eine Probe, welche sich im Inneren der Primär- und der Pickup-Spulen befindet bewegt, wird ein Strom in der Pickup-Spule induziert (s. Abb. 2-1).

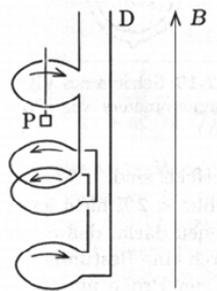


Abbildung 2-1 : Primär- und Pickup-Spulen D des SQUID-Magnetometers mit einer Probe P im Magnetfeld B.

Dieser Strom wird über den Flusstransformator und die Signalspule induktiv auf den SQUID-Sensor übertragen. Der SQUID-Sensor ist derzeit der empfindlichste Detektor zum Nachweis magnetischer Flussänderungen. Er besteht aus einem supraleitenden Nb_3Sn -Ring, der an ein oder zwei Stellen durch dünne Isolatorschichten, so genannte Josephson-Kontakte, unterbrochen ist. Im supraleitenden Zustand tunneln die Elektronen nahezu widerstandslos durch diese Schichten (Josephson-Effekt^[51, 52]). Dieser Strom ist jedoch durch ein senkrecht zur Stromrichtung angelegtes Magnetfeld stark beeinflussbar. Der Strom im supraleitenden Ring hängt somit von der Änderung des magnetischen Flusses ab. Die Grenzempfindlichkeit dieser Messmethode liegt bei 10^{-15} T für die magnetische Flussdichte.

Das SQUID-Magnetometer ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld. Dabei kann in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K und in einem magnetischen Feldstärkebereich von -5.5 T bis $+5.5$ T gearbeitet werden.

Da bei den Messungen mit dem SQUID-Magnetometer die Temperaturen und die magnetischen Feldstärken vorgegeben werden, bestimmt das Gerät aus der Response-Funktion das magnetische Moment der Probe M_p pro Volumeneinheit (Magnetisierung). Für diesen Messwert M_p gilt:

$$M_p = V \cdot \chi_V \cdot B \quad \text{Gleichung 2-8}$$

V Probenvolumen

χ_V Volumenssuszeptibilität

B magnetische Flussdichte

Für die meisten Verbindungen ist es jedoch angebrachter, magnetische Größen nicht in volumenbezogenen Dimensionen anzugeben, sondern auf molare Größen umzurechnen. Man erhält das magnetische Moment pro Mol M_{mol} durch Multiplikation mit dem Molgewicht M_m und der reziproken Einwaage $1/m$:

$$M_{mol} = \frac{M_p \cdot M_m}{m} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

M_{mol} läßt sich auch durch folgende Formel berechnen:

$$M_{mol} = \chi_{mol} \cdot B \quad \text{Gleichung 2-10}$$

χ_{mol} Molsuszeptibilität

Die Bestimmung der effektiven magnetischen Momente μ_{eff} erfolgt mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

χ magnetische Suszeptibilität

C Curie-Konstante

Θ Curie-Temperatur (Weiss-Konstante)

Wird der Reziprokwert der gemessenen Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, so erhält man eine Gerade, wenn die Substanz dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Temperaturachse lässt sich die paramagnetische Curie-Temperatur (auch Weiss-Konstante genannt) ermitteln.

Verbindungen, die geringe Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten zeigen, werden mit Hilfe des modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes in einen temperaturunabhängigen und einen temperaturabhängigen Teil aufgespalten:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{mit} \quad C = \mu_0 \frac{N_A \mu^2}{3k_B} \quad \text{und} \quad \mu = \mu_{eff} \cdot \mu_B \quad \text{Gleichung 2-12}$$

χ_0 temperaturunabhängiger Anteil

N_A Avogadro-Konstante

k_B Boltzmann-Konstante

μ_0 magnetische Feldkonstante

μ_B Bohr-Magneton

Mittels der Gleichung 2-12 kann auch der χ_0 -Wert von Pauli-paramagnetischen Substanzen berechnet werden, die schwach paramagnetisch verunreinigt sind. Da jedes Elektron ein magnetisches Moment von einem Bohr-Magneton besitzt, könnte für Metalle ein Curie-ähnliches, paramagnetisches Verhalten erwartet werden. Im magnetischen Feld zeigen metallische Leiter aber (nahezu) temperaturunabhängigen Paramagnetismus, der auch als Pauli-Paramagnetismus bezeichnet wird. In Metallen und anderen elektrisch leitenden Stoffen können nur die Elektronen in einem sehr schmalen Energiebereich, nämlich an der oberen Grenze des Fermi-Niveaus, durch ein magnetisches Feld ausgerichtet werden. Die meisten Energiezustände am Fermi-Niveau und darunter sind bereits von Elektronen mit antiparallelen Spins besetzt. So trägt nur ein hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit nahezu konstanter Bruchteil T/T_F der gesamten Elektronenzahl eines Metalls zur magnetischen Suszeptibilität bei.

$$\chi_p = \frac{N_A \mu^2}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N_A \mu^2}{k T_F} \quad \text{mit} \quad T_F \cong 50\,000 \text{ K} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

χ_p magnetische Suszeptibilität

N_A Avogadro-Konstante

k_B Boltzmann-Konstante

μ magnetische Feldkonstante

Der schwache, nur wenig temperaturabhängige Pauli-Paramagnetismus ist charakteristisch für Feststoffe mit metallischen Eigenschaften.

Die zu vermessende Probe wird fein gemörsert und entweder direkt in eine Gelatinekapsel eingewogen oder zu einer Pille verpresst. Es ist darauf zu achten, dass nicht zu wenig Probe für die Messung verwendet wird, da sonst kein eindeutiges Signal erhalten wird. Die Gelatinekapsel oder der Pressling werden in einer Plastikröhre zentriert und anschließend am Probenstab befestigt. Nach der Absenkung in das heliumgekühlte SQUID-Magnetometer wird die Probe für die Messung im Magnetfeld ausgerichtet. Die gemessenen Suszeptibilitäten wurden um den diamagnetischen Anteil der Gelatinekapsel und die diamagnetischen Inkremete^[53] der enthaltenen Atome korrigiert. Die graphische Auswertung wurde mit dem Programm ORIGIN^[29] durchgeführt.

2.5 Elektronenmikroskopie

Für die Charakterisierung von Einkristallen bzw. Pulverproben konnten morphologische Untersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-6500F mit Feldemissionsquelle, Fa. JEOL, USA; Auflösung max. 1.5 nm) durchgeführt werden. Ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX, Modell 7418, Oxford Instruments) stand für elementaranalytische Zwecke zur Verfügung.

Zur Probenvorbereitung für die EDX-Analyse wurde die zu untersuchende Substanz unter dem Lichtmikroskop mit Hilfe eines Heißklebers (Pattex, Fa. HENKEL, Düsseldorf) oder Kohlenstoffplättchen (Fa. PANO, Wetzlar) auf einem Probenträger aus Messing aufgeklebt. Anschließend wurde sie mit einer dünnen Schicht (ca. 0.5 – 1.5 nm) Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten und somit Aufladungseffekte bei der Elektronenbestrahlung, die die Messergebnisse verfälschen könnten, zu vermeiden (Sputter-Gerät BAL-TEC MED 020, Fa. BAL-TEC AG, Balzers, Niederlande). Die Datensammlung und -auswertung erfolgte mit dem Programmpaket INCA^[54]. Die graphische Darstellung wurde mit dem Programm ORIGIN^[29] durchgeführt.

2.6 Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten

Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten wurden mit einem Physical Property Measurement System (PPMS, Quantum Design Inc.) an der Universität Münster im Arbeitskreis von Prof. R. Pöttgen und an der Universität Augsburg von Dr. Krug von Nidda durchgeführt.

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

$$C_p = \frac{12\pi^4 N_A k_B}{5T_D^3} \cdot T^3 = \beta T^3 \quad \text{Gleichung 2-14}$$

N_A Avogadro-Konstante

k_B Boltzmann-Konstante

T_D Debyetemperatur

β Koeffizient für den Gitterschwingungsbeitrag

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

$$C_p = \frac{\pi^2 N_A k_B^2}{2E_F} \cdot T + \frac{12\pi^4 N_A k_B}{5T_D^3} \cdot T^3 = \gamma T + \beta T^3 \quad \text{Gleichung 2-15}$$

E_F Fermienergie

γ Koeffizient für den elektronischen Beitrag

Der Term für den Betrag der Elektronen ist linear in T und überwiegt bei genügend tiefen Temperaturen. Trägt man die experimentell ermittelten Werte von C_p in ein Diagramm der Form C_p/T in Abhängigkeit von T^2 auf, sollten die Punkte auf einer Geraden mit der Steigung β und dem Achsenabschnitt γ liegen.

Für die Messung wurde ein Stück eines gesinterten Pulverpresslings mit Apizeon N Fett auf die Plattform eines vorgeeichten Pucks geklebt. Die graphische Auswertung wurde mit dem Programm ORIGIN^[29] durchgeführt.

2.7 ^{71}Ga -Festkörper-NMR-Spektroskopie

^{71}Ga -Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer DSX 500 Advance (BRUKER) durchgeführt. Das äußere Magnetfeld betrug 11.74 T. Gemessen wurde mit 2.5 mm Doppelresonanzprobenköpfen der Firma Bruker (ZrO_2 -Rotoren). Rotationsfrequenzen von 15 kHz und 25 kHz wurden im MAS-Modus erreicht. Die Wiederholrate der Experimente betrug zwischen 0.25 s und 2.00 s, die Pulslängen zwischen 0.5 μs und 1.1 μs . Als Referenz diente $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O .

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen SIMPSON^[55, 56] oder MESTREC23^[57]. Für die graphische Darstellung der Spektren wurde das Programm ORIGIN^[29] verwendet.

3 Neue Untersuchungen an GaNb₄S₈

3.1 Einleitung

Auf der Suche nach neuen supraleitenden Chevrel-Phasen^[58, 59] wurde im Jahre 1973 die Verbindung GaMo₄S₈ entdeckt^[60]. In der GaMo₄S₈-Struktur bilden die Schwefel-Atome eine leicht verzerrte kubisch-dichte Packung, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Mo-Atomen besetzt sind. Gallium füllt 1/16 der Tetraederlücken. Damit ähnelt die Struktur dem Spinell-Typ (AM_2X_4), in dem 1/8 der tetraedrischen Lücken besetzt sind. Aus diesem Grund wurde GaMo₄S₈ zunächst als Defektspinell klassifiziert. Die Strukturbestimmung an Einkristallen 1975 von Perrin et al.^[14] zeigte, dass die Ga-Atome die zur Verfügung stehenden Tetraederlücken geordnet besetzen. Durch die Reduzierung der Symmetrie von $Fd\bar{3}m$ (Spinell) zu $F\bar{4}3m$ wird die vierzählige Lage $4a$ vollständig von Ga-Atomen besetzt. Zusätzlich werden die Lagen der Metallatome M entlang der Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle verschoben, wodurch es zur Ausbildung von M_4 -Tetraedern kommt. Die Mo-Mo-Abstände verringern sich auf 282 pm, so dass von starken Metall-Metall-Bindungen auszugehen ist. Es bilden sich tetraedrische Mo₄-Metallcluster, über deren Dreiecksflächen vier S-Atome liegen, wodurch sich heterokuban-analoge Mo₄S₄-Einheiten ergeben. Die Abstände der Mo-Atome benachbarter Cluster betragen 392 pm. Die Mo-Atome sind wie im Spinell oktaedrisch von sechs S-Atomen koordiniert, jedoch sind die Mo-S-Abstände in drei kürzere und drei längere aufgespalten (s. Abb. 3-1).

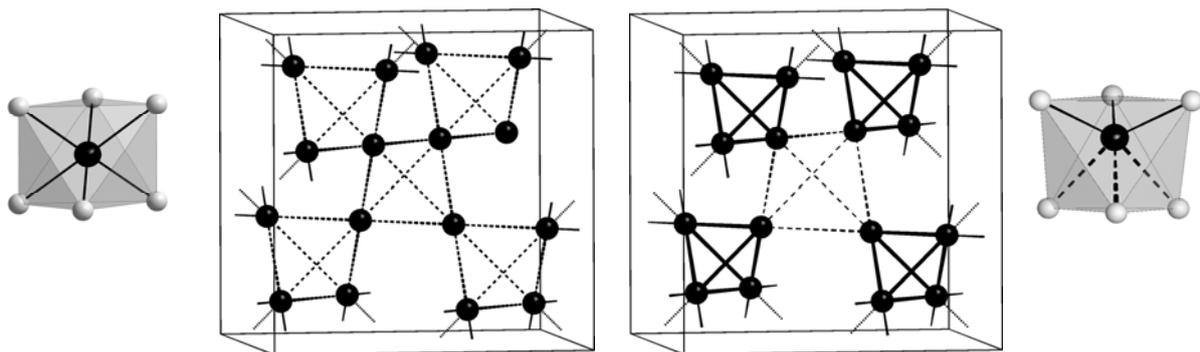


Abbildung 3-1: Anordnung der Metallatome im Spinell-Typ (links) und in der GaMo₄S₈-Struktur (rechts). Daneben ist die Koordination der Metallatome dargestellt.

Die heterokuban-analogen Mo₄S₄-Einheiten sind das charakteristische Merkmal dieser Struktur. Sowohl die verzerrten [Mo₄S₄]⁵⁺-Würfeln als auch die dazwischen liegenden [GaS₄]⁵⁻-Tetraeder sind kubisch-flächenzentriert angeordnet. Der Aufbau kann auch analog

zur Kochsalzstruktur beschrieben werden, wobei sich an den Plätzen der Na^+ -Ionen die $[\text{Mo}_4\text{S}_4]^{5+}$ -Würfel und anstelle der Cl^- -Ionen die $[\text{GaS}_4]^{5-}$ -Tetraeder befinden (s. Abb. 3-2).

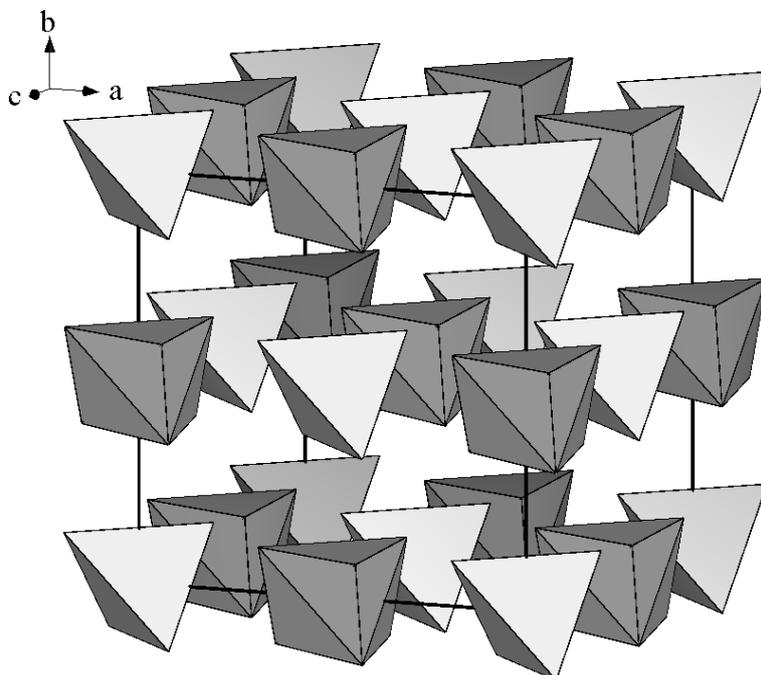


Abbildung 3-2: Kristallstruktur von GaMo_4S_8 . Die GaS_4 -Tetraeder und die Mo_4S_4 -Einheiten sind analog zur NaCl -Struktur angeordnet.

Die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen des GaMo_4S_8 -Typs haben viel Aufmerksamkeit erregt. So wurde bei der Verbindung GaMo_4S_8 Ferromagnetismus ($T_C = 16$ K) gefunden.^[61-63] Dies war ungewöhnlich, da eine ferromagnetische Ordnung bei Verbindungen mit einem $4d$ -Metall bis dahin noch nicht aufgetreten war. Eine plausible Erklärung blieb jedoch lange Zeit offen. Die Autoren^[61] bezeichneten GaMo_4S_8 als „Metall mit hoher Zustandsdichte“ und formulierten itineranten Ferromagnetismus entsprechend dem Stoner-Modell.^[64, 65] Diese Vorstellung konnte nicht richtig sein, da GaMo_4S_8 und alle weiteren Verbindungen dieses Strukturtyps ausnahmslos Halbleiter sind. In den ersten Arbeiten unserer Arbeitsgruppe über Verbindungen dieses Strukturtyps wurde später gezeigt, dass es sich hier um lokalisierte magnetische Momente von ungepaarten Elektronenspins in den Molekülorbitalen (MO) der M_4 -Cluster handelt.^[66, 67]

Die Verbindung GaNb_4S_8 kristallisiert ebenfalls in der GaMo_4S_8 -Struktur (Raumgruppe $F\bar{4}3m$) mit $[\text{Nb}_4\text{S}_4]^{5+}$ -Würfeln und $[\text{GaS}_4]^{5-}$ -Tetraedern. Elektronische Leitfähigkeit entsteht durch „hopping“ von lokalisierten Elektronen ($S = 1/2$) zwischen weit entfernten Clustern. Der Mott-Isolator wird supraleitend unter Druck bei 20 GPa mit einer Sprungtemperatur T_C von 4 K.^[15] Dieses Phänomen wurde auch bei den isoelektronischen Verbindungen GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 gefunden, welche T_C 's von bis zu 6 K aufweisen. Im Gegensatz dazu wird

GaMo_4S_8 bei Drücken bis 40 GPa nicht supraleitend. Dies liegt sehr wahrscheinlich an der ferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen.^[68] Bis jetzt sind GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 die einzigen supraleitenden Vertreter mit GaMo_4S_8 -Struktur.

Bei der Betrachtung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität von GaNb_4S_8 (s. Abb. 3-3) erkennt man paramagnetisches Verhalten, welches dem Curie-Weiss-Gesetz zwischen Raumtemperatur und etwa 120 K gehorcht. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} beträgt $1.7 \mu_{\text{B}}$ und die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) Θ ergibt sich zu -298 K .^[69] Das hohe negative Θ weist auf starke antiferromagnetische (AF) Wechselwirkungen hin. Nullfeld-Kühlung (zfc) und Feld-Kühlung (fc) zeigen keine irreversible Magnetisierung (s. Abb. 3-3 innerer Graph). Die Suszeptibilität fällt abrupt bei $T \cong 32 \text{ K}$ ab und lässt entweder auf antiferromagnetische Ordnung oder auf eine strukturelle Verzerrung mit Spinpaarung schließen. Neutronenstreuexperimente mit GaNb_4S_8 zeigten keine zusätzlichen magnetischen Reflexe, so dass eine langreich-weitige AF Ordnung zunächst unwahrscheinlich erschien. Diese Anomalie wurde ausschließlich bei den Hochdruck-Supraleitern GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 beobachtet und bei keiner anderen Verbindung des GaMo_4S_8 -Typs. Ein konkreter Zusammenhang zwischen der magnetischen Anomalie und der Supraleitung in den drei Verbindungen erscheint möglich, ist aber bis jetzt noch nicht gefunden worden.

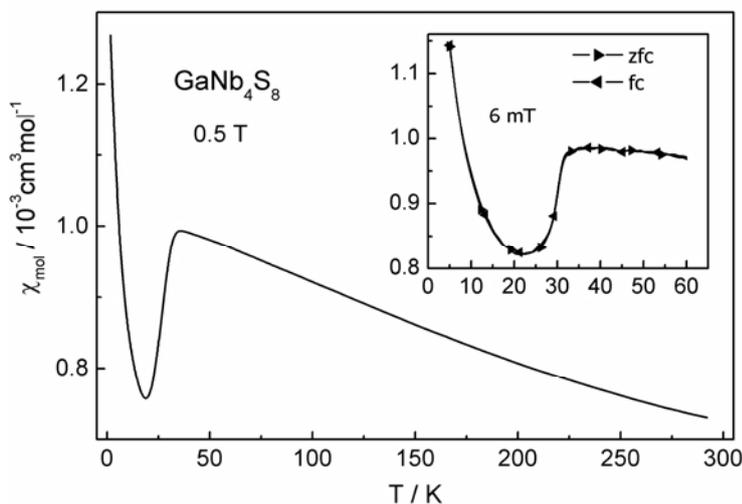


Abbildung 3-3: Temperaturabhängige Suszeptibilität von GaNb_4S_8 bei einer magnetischen Flussdichte von 0.5 T . Der innere Graph zeigt eine zfc-fc-Messung bei 6 mT .

Aus diesem Grund bestand ein großes Interesse an den magnetischen und strukturellen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen, um diese Anomalie zu erklären und eventuell einen Zusammenhang zwischen Supraleitung und magnetischer Anomalie herstellen zu können.

Im Folgenden werden zunächst nur die Ergebnisse der verschiedenen Messungen dargestellt, und diese dann am Ende dieses Kapitels zur Diskussion zu stellen.

3.2 Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten

Die temperaturabhängige Messung der spezifischen Wärmekapazität ($C \cong C_p$) von GaNb_4S_8 ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Ein breites Signal wird bei der Übergangstemperatur sichtbar (Beginn bei 34.0 K, Maximum bei 31.3 K), welches in der Auftragung C/T gegen T besser zu sehen ist. Es stimmt mit der Temperatur des magnetischen Übergangs in $\chi(T)$ überein. Durch die Integration des Signals zwischen $T_1 = 21$ K und $T_2 = 44$ K kann eine Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_t \cong 130 \text{ J mol}^{-1}$ und eine Entropie von $\Delta S_t \cong 4.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ abgeschätzt werden, was zu einer Übergangstemperatur von $T_t = \Delta H_t / \Delta S_t = 30.95$ K führt. Nach der Debye-Theorie gilt die Beziehung $C = \gamma T + \beta T^3$. Um die Beiträge der Elektronen (γ) und des Gitters (β) bei tiefen Temperaturen für GaNb_4S_8 abschätzen zu können, wurde in der Auftragung C/T gegen T^2 in einem Temperaturbereich von $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ eine Gerade ermittelt, deren Steigung β und der Achsenabschnitt γ liefert. Die Auswertung ergab für $\gamma = 19 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ und für $\beta = 3 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$.

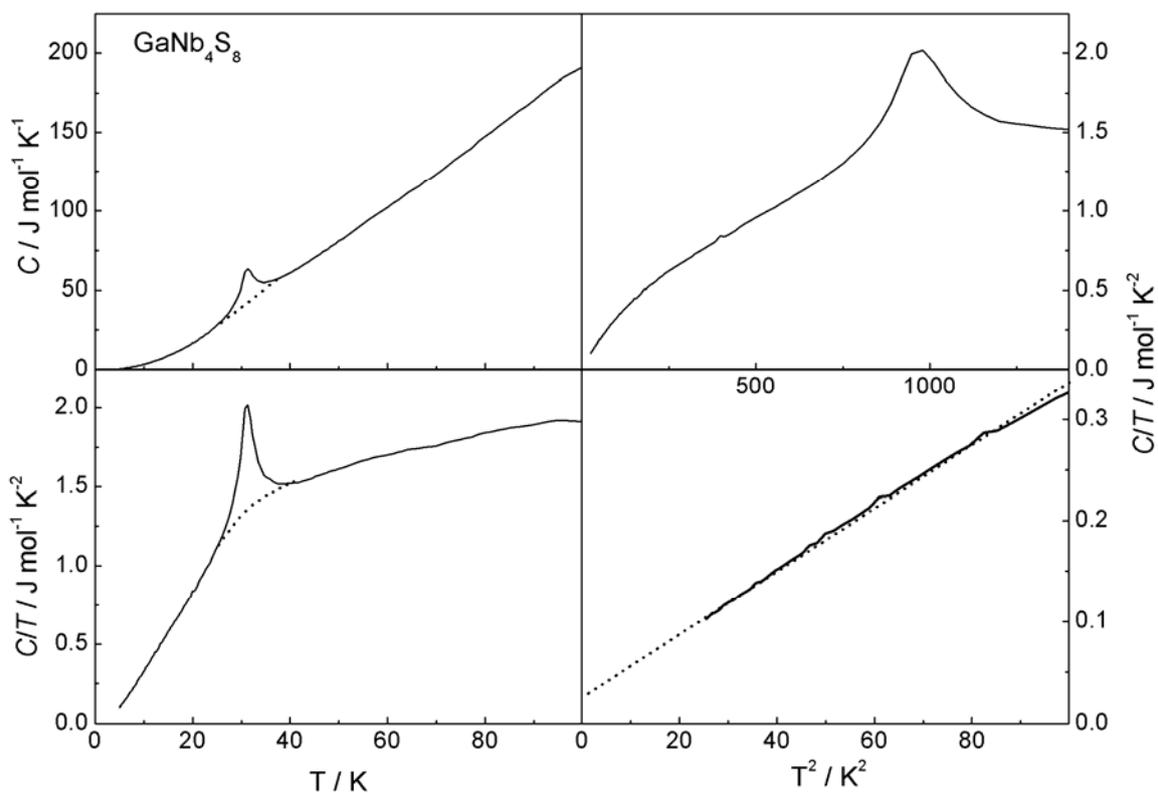


Abbildung 3-4: Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaNb_4S_8 .

Die Interpretation der spezifischen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen ist für Materialien mit korrelierten Elektronen kompliziert. So zeigen korrelierte Systeme in Gegenwart von Coulomb-Lücken bei $T=0$ K einen linearen Term in C_p , der ein $\gamma > 0$ ergibt.^[10, 70, 71] Dies ist ungewöhnlich, da bei Halbleitern die Leitungselektronen bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar sein sollten und sich damit nach der Debye-Theorie ein γ von Null ergeben sollte. Es herrscht allgemein die Meinung, dass dieses Phänomen auf die kollektive Anregung von Elektronen zurückzuführen ist, aber bis heute besteht Unklarheit über dieses Verhalten. So zeigen die drei isotypen und isoelektronischen Verbindungen GaMo_4S_8 , GaMo_4Se_8 und $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ unterschiedliches Verhalten von $C(T)$ bei tiefen Temperaturen und große γ -Werte.^[61] Die Autoren nahmen irrtümlicherweise an, dass die Verbindungen metallisch sind und erklärten die sehr hohen γ -Werte mit dem Stoner-Modell für itineranten Ferromagnetismus^[64, 65]. Da GaMo_4S_8 und alle weiteren Verbindungen dieses Strukturtyps ausnahmslos Halbleiter sind, kann diese Vorstellung jedoch nicht richtig sein. Hier sollen die Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazität nicht detailliert analysiert werden, sondern nur auf das Auftreten von Signalen eingegangen werden. Daher ist festzuhalten, dass bei der Verbindung GaNb_4S_8 eine Phasenumwandlung bei etwa 31 K stattfindet. Ob diese Umwandlung struktureller und/oder magnetischer Art ist, wird in den nächsten Kapiteln näher untersucht.

3.3 Röntgenographische Untersuchungen

3.3.1 Einkristallstrukturanalyse

An einem Einkristall der Verbindung GaNb_4S_8 wurden an einem HUBER Vierkreisdiffraktometer an der Universität Augsburg Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Unterhalb von 30 K traten schwache Überstrukturreflexe auf, welche auf eine kleine strukturelle Verzerrung hinwiesen (s. Abb. 3-5). Eine Abweichung von der kubischen Symmetrie wurde zunächst nicht erkannt. Die zusätzlichen Reflexe durchbrachen die Bedingung einer F -Zentrierung ($h+k, h+l, k+l=2n$), wodurch eine primitive Aufstellung angenommen wurde.

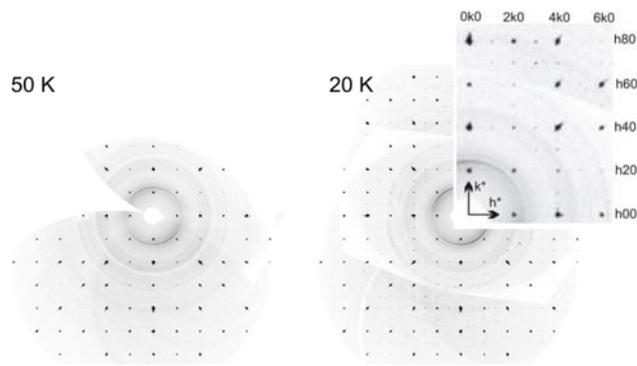


Abbildung 3-5: $hk0$ -Schichten von GaNb_4S_8 bei 50 K und 20 K.

Versuche, die Struktur in einer der möglichen kubisch-primitiven Untergruppen der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ ($P\bar{4}3m$, $P23$) zu verfeinern, waren erfolglos. Bei näherer Betrachtung der $hk0$, $0kl$ und $h0l$ Schichten zeigte sich, dass die Überstrukturreflexe die $4mm$ Symmetrie nur in eine Richtung erfüllten. Ausgehend von diesem Ergebnis konnte auf eine tetragonale primitive Zelle mit einem c/a -Verhältnis nahe 1 geschlossen werden. Unter Berücksichtigung von pseudo-meroedrischer Verdrillingung wurde für einen $t3$ -Übergang folgende Gruppe-Untergruppe-Beziehung in Betracht gezogen: $F\bar{4}3m \xrightarrow{t3} I\bar{4}m2 \xrightarrow{k2} P\bar{4}m2 \xrightarrow{k2} P\bar{4}2_1m$. In der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ ergaben sich zwei Modelle mit guten Gütefaktoren. Die Resultate der Strukturanalysen sind in Tabelle 3-1 aufgelistet, die Ortsparameter sowie die äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 3-2.

Tabelle 3-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von GaNb₄S₈ bei 50 K und 20 K (zwei Modelle)

	GaNb ₄ S ₈	GaNb ₄ S ₈ (Modell 1)	GaNb ₄ S ₈ (Modell 2)
<i>T</i> /K	50	20	20
<i>M</i> /gmol ⁻¹	697.84	697.84	697.84
Kristallsystem	kubisch	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)	$P\bar{4}2_1m$ (Nr. 113)	$P\bar{4}2_1m$ (Nr. 113)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>a</i> /pm	996.0(2)	999.2(1)	999.2(1)
<i>c</i> /pm		997.8(2)	997.8(2)
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	996.0(2)	996.1(2)	996.1(3)
$\rho_{\text{ro.}}$ /gcm ⁻³	4.654	4.653	4.653
θ /°	5.7 – 46.5	5.7 – 66.6	5.7 – 66.6
μ /mm ⁻¹	8.75	8.74	8.74
Datensammlung		HUBER Vierkreisdiffraktometer	
Absorptionskorrektur		empirisch	
gemessene Reflexe	1504	11656	11656
symm.unabh. Reflexe	98	2003	2003
Überstrukturreflexe	–	1499	1499
davon Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	1292	1292	1292
R_{int}	0.13	0.067	0.067
<i>h, k, l</i>	$-10 \leq h \leq 11$	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-11 \leq k \leq 11$	$-15 \leq k \leq 15$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-15 \leq l \leq 15$	$-15 \leq l \leq 15$
T_{min}	0.407	0.096	0.096
T_{max}	0.542	0.167	0.167
Verfeinerung			
R_1	0.036	0.027	0.028
R_1 (Überstrukturreflexe)	–	0.064	0.071
wR_2	0.049	0.079	0.078
GooF	1.351	1.145	1.098
Parameter	11	54	52
$\Delta\rho_{\text{max}}$	1.318	1.054	1.482
$\Delta\rho_{\text{min}}$	-1.527	-1.015	-1.450
Flack	0.05(6)	0.01(2)	0.00(2)
TWIN	–	010 001 100	010 001 100
BASF	–	0.29 : 0.30	0.31 : 0.30

Tabelle 3-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² von GaNb₄S₈ bei 50 K and 20 K

GaNb ₄ S ₈ , kubisch, $F\bar{4}3m$, 50 K					
	<i>Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ga	4 <i>a</i>	0	0	0	52(6)
Nb	16 <i>e</i>	0.60537(6)	0.60537(6)	0.60537(6)	70(4)
S1	16 <i>e</i>	0.3666(2)	0.3666(2)	0.3666(2)	63(9)
S2	16 <i>e</i>	0.8675(3)	0.8675(3)	0.8675(3)	84(12)
GaNb ₄ S ₈ (Modell 1), tetragonal, $P\bar{4}2_1m$, 20 K [Modell 2]					
	<i>Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ga1	2 <i>c</i>	0.75120(4)	0.74880(4)	0.24980(1)	33(1)
		[0]	[0.5]	[0.49754(8)]	[69(3)]
[Ga2]	2 <i>a</i>	[0]	[0]	[0]	[33(1)]
Nb1	8 <i>f</i>	0.85775(6)	0.85268(6)	0.6457(1)	37(2)
		[0.89349(9)]	[0.89471(9)]	[0.3957(2)]	[40(1)]
Nb2	4 <i>e</i>	0.85508(6)	0.64492(6)	0.8501(1)	31(2)
		[0.89858(8)]	[0.39858(8)]	[0.8936(2)]	[32(2)]
Nb3	4 <i>e</i>	0.64271(7)	0.85729(7)	0.8601(1)	40(2)
		[0.38997(9)]	[0.88997(9)]	[0.8968(2)]	[36(2)]
S11	4 <i>e</i>	0.8856(2)	0.6144(2)	0.6122(2)	44(2)
		[0.1284(2)]	[0.6284(2)]	[0.1358(3)]	[41(2)]
S12	4 <i>e</i>	0.6181(2)	0.8819(2)	0.6217(2)	44(2)
		[0.6364(1)]	[0.1364(1)]	[0.1366(3)]	[41(2)]
S13	8 <i>f</i>	0.8821(2)	0.8846(2)	0.8823(3)	44(2)
		[0.6317(2)]	[0.6330(2)]	[0.6337(3)]	[41(2)]
S21	8 <i>f</i>	0.8839(2)	0.8822(2)	0.3819(3)	39(2)
		[0.6300(2)]	[0.6347(2)]	[0.1312(4)]	[36(2)]
S22	4 <i>e</i>	0.8829(2)	0.6171(2)	0.1137(3)	39(2)
		[0.1340(2)]	[0.6340(2)]	[0.6310(4)]	[36(2)]
S23	4 <i>e</i>	0.6163(2)	0.8837(2)	0.1202(3)	39(2)
		[0.6359(2)]	[0.1359(2)]	[0.6319(4)]	[36(2)]

3.3.2 Röntgenbeugung an Pulvern

Um die mögliche Abweichung der kubischen Metrik genauer zu untersuchen, wurden Pulveraufnahmen auf einem HUBER G670 Imaging Plate Diffraktometer ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1540.51 \text{ pm}$) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 3-6 zeigt zum Vergleich Pulverdiffraktogramme bei 295 K und 20 K. Eine kleine Änderung eines Reflexes bei einem hohen 2-Theta-Wert war erkennbar. Er zeigte eine leichte Schulter. Dies deutet darauf hin, dass die Verzerrung sehr klein ist. Das ist im Einklang mit der Einkristallstrukturanalyse, da die Abweichung von der kubischen zur tetragonalen Symmetrie sehr gering ($c/a = 0.999$) und mit dem Flächendetektor nicht messbar ist.

Bei verschiedenen Temperaturen wurden Rietveldverfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen durchgeführt. Bei der Verfeinerung der bei 20 K aufgenommenen Daten lieferte nur das Modell 1 aus der Einkristallstrukturanalyse eine Lösung. Mit dem Modell 2 war keine Verfeinerung möglich. Tabelle 3-3 zeigt die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen.

Tabelle 3-3: Details der Rietveldverfeinerung an der Verbindung GaNb_4S_8 bei 295 K, 50 K und 20 K

		GaNb_4S_8		
M / gmol^{-1}		697.86		
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$P\bar{4}2_1m$	
T / K	295	50	20	
a / pm	999.00(1)	998.47(1)	999.13(1)	
c / pm			997.84(3)	
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	997.00(1)	995.42(1)	996.10(1)	
Z	4	4	4	
Messbereich	$13^\circ \leq 2\theta \leq 81^\circ$	$12^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$13^\circ \leq 2\theta \leq 81^\circ$	
Datenpunkte	13600	13600	13600	
Beob. Reflexe	29	29	217	
Profilparameter	32	39	36	
Atomparameter	6	6	21	
R_F	0.0242	0.0235	0.0368	
wR_p	0.0360	0.0341	0.0522	
R_p	0.0323	0.0326	0.0279	
R_F^2	0.0348	0.0347	0.0666	

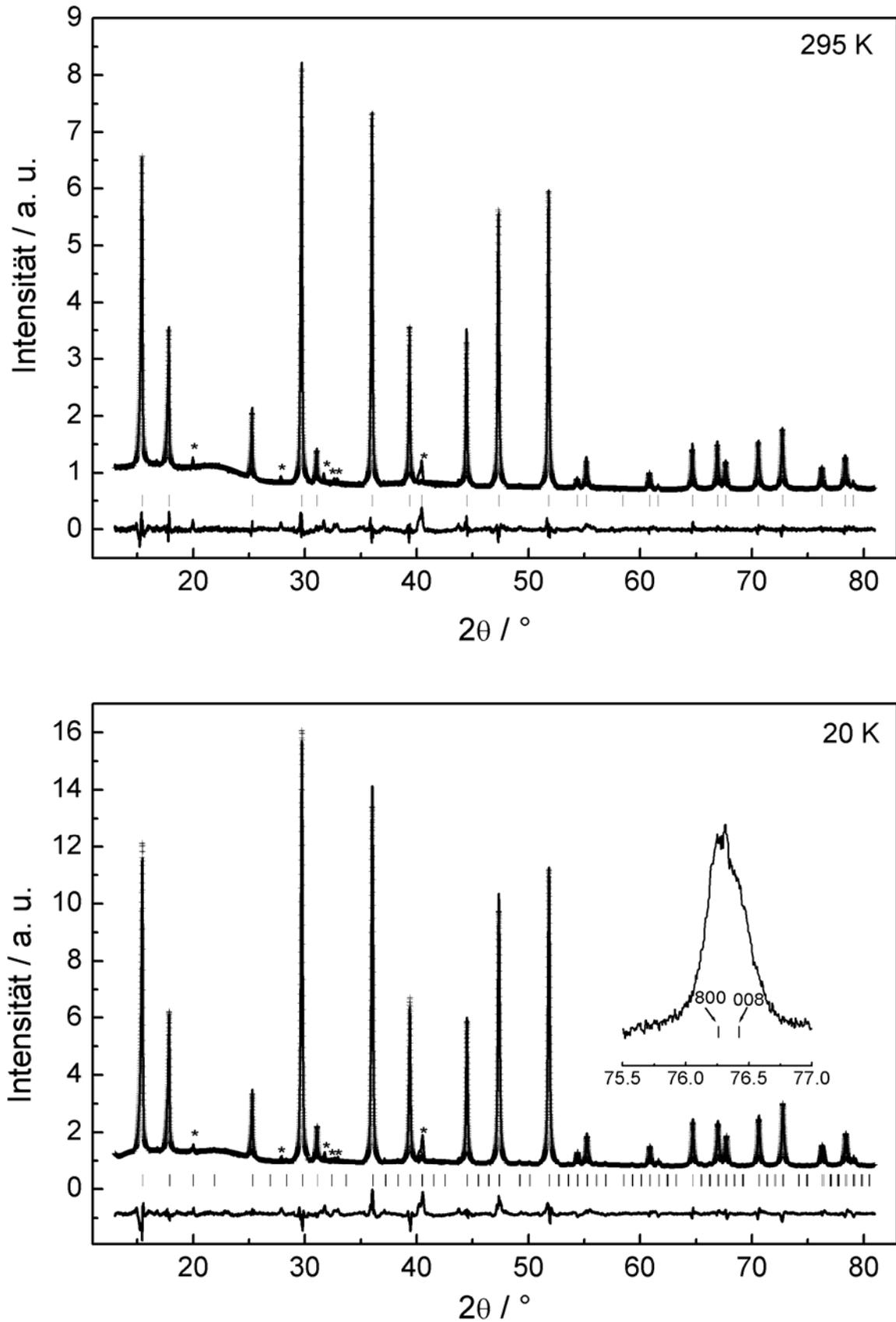


Abbildung 3-6: Beobachtete (Linie) und berechnete (Kreuze) Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlinie und mögliche Reflexpositionen (Striche) von GaNb₄S₈ bei 295 K (oben) und 20 K (unten). Herausgestellt ist die Verbreiterung des (008)-Reflexes bei 20 K. Sterne markieren unindizierbare Reflexe.

Um den Phasenübergang zu beobachten, wurden bei verschiedenen Temperaturen Pulverdiffraktogramme aufgenommen, die in Abbildung 3-7 zu sehen sind.

Beim Abkühlen zwischen 32 K und 30 K findet eine Verbreiterung des Reflexes (800) statt. Die Phasenumwandlung ist reversibel und zeigt keine merkliche Hysterese. Die Struktur geht beim Aufheizen bei 32 K wieder in die kubische Phase über. Dies entspricht den Ergebnissen in den vorherigen Kapiteln. Sowohl die magnetische Messung als auch die Messung der spezifischen Wärmekapazität und die Einkristalluntersuchungen belegen eine Phasenumwandlung bei etwa 31 K.

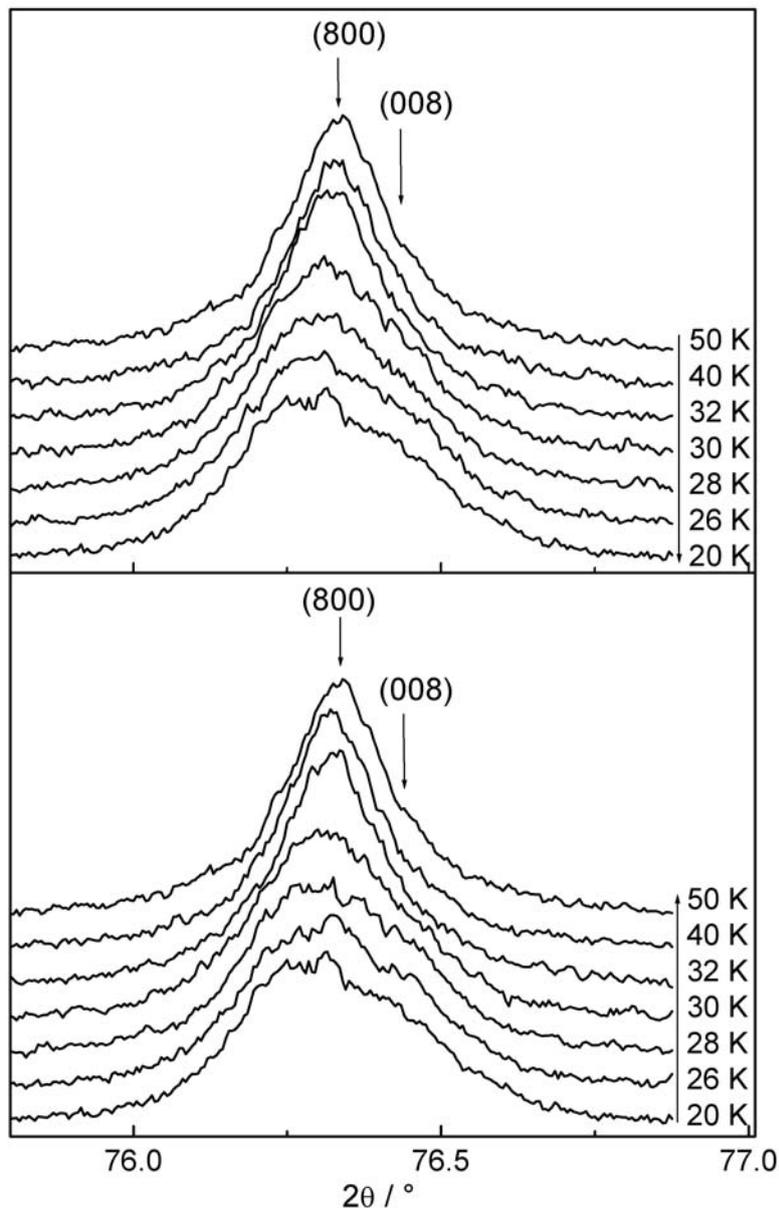


Abbildung 3-7: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von GaNb_4S_8 beim Abkühlen (oben) und Aufheizen (unten) im 2-Theta-Bereich von 75.9° und 76.9° .

3.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

Im Modell 2 der tetragonalen Form von GaNb_4S_8 liegen zwei verschiedene Nb_4 -Clustereinheiten vor. Die eine Clustereinheit besteht ausschließlich aus Nb1-Atomen und spannt mit Nb-Nb-Abständen von 297 pm und 299 pm ein fast gleichmäßiges Tetraeder auf, das mit dem Tetraeder aus der kubischen Anordnung vergleichbar ist (Nb-Nb-Abstände: 298 pm). Die Punktsymmetrie dieses Tetraeders ist $\bar{4}$. Der andere Cluster wird aus Nb2- und Nb3-Atomen aufgebaut und deutlich verzerrt. Die Nb3-Nb3-Abstände weiten sich auf bis zu 311 pm, während sich die Nb2-Nb2-Abstände auf 287 pm verkürzen. Die Nb2-Nb3-Abstände liegen bei 298 pm. Die Punktsymmetrie dieser Cluster reduziert sich auf $mm2$. Diese Art von Verzerrung wurde schon bei den V_4 -Clustern in der magnetischen Struktur von GeV_4S_8 ^[72] beobachtet.

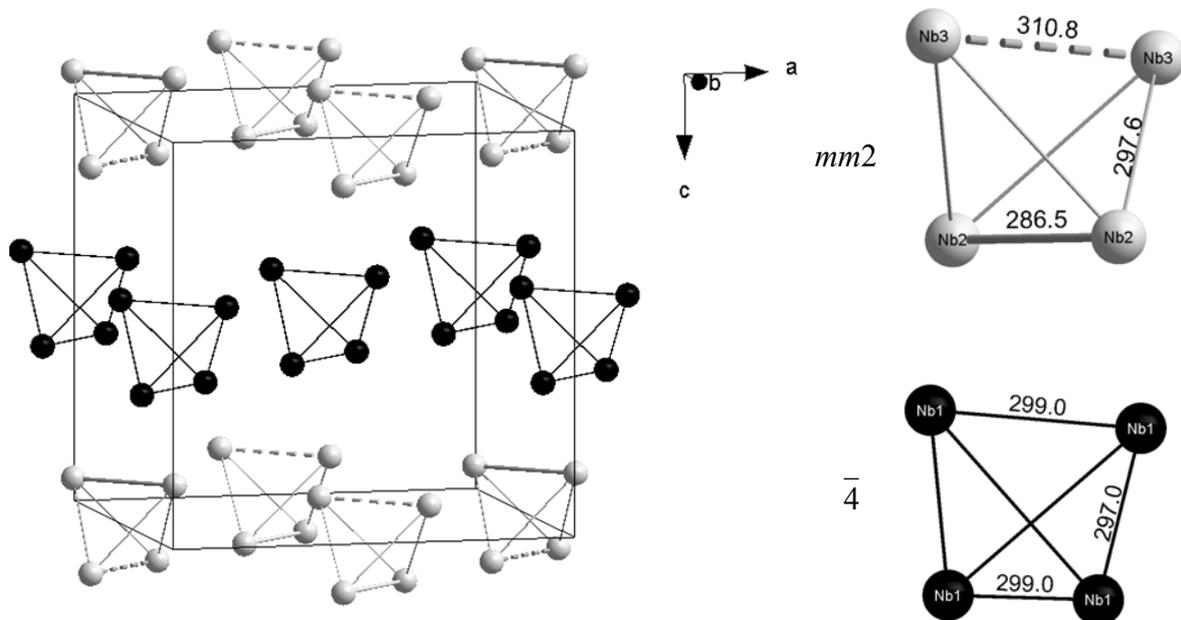


Abbildung 3-8: Anordnung der Nb_4 -Cluster in der Elementarzelle von GaNb_4S_8 bei 20 K im Modell 2 entlang [010]. Auf der rechten Seite sind jeweils die zwei verschiedenen Nb_4 -Cluster herausgestellt (oben: $mm2$ -Symmetrie, unten: $\bar{4}$ -Symmetrie, Abstände in pm).

Die Cluster mit der Punktsymmetrie $mm2$ ordnen sich immer abwechselnd an (s. Abb. 3-9).

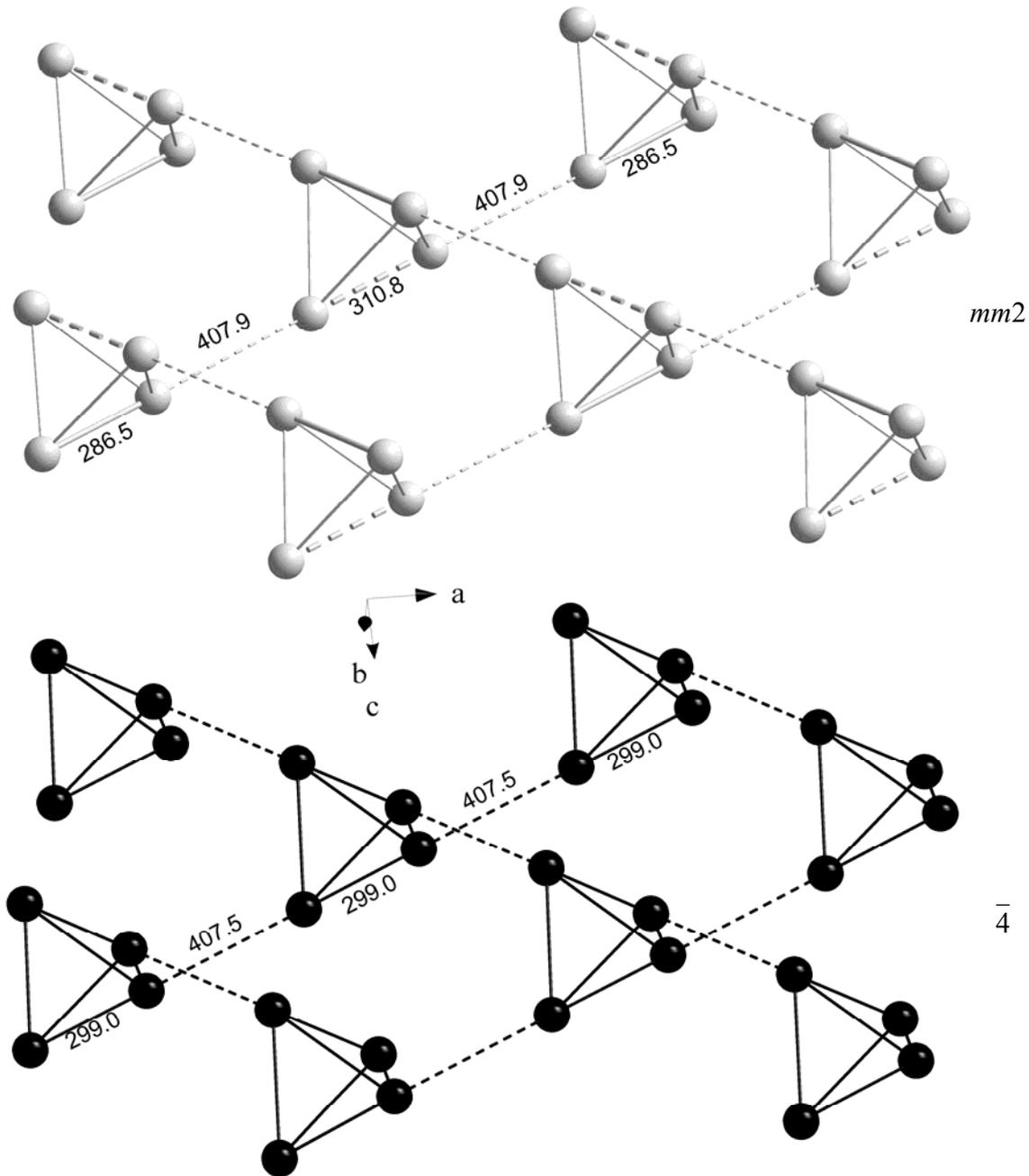


Abbildung 3-9: Anordnung der Nb₄-Cluster auf der Lage mit der Punktsymmetrie *mm*2 (oben) und $\bar{4}$ (unten).

In der Elementarzelle sind jetzt ebenfalls zwei verschiedene GaS₄-Tetraeder. Das erste GaS₄-Tetraeder ist beinahe regulär und wird von den Atomen Ga2 und S21 aufgespannt. Die Ga2-S21-Bindungslängen betragen 228 pm und die Bindungswinkel S21-Ga2-S21 109.3° und 109.7°. Die Tetraeder liegen auf der Ebene der verzerrten Cluster, also auf allen acht Ecken der Elementarzelle und in der Flächenmitte der *a-b*-Ebene. Das zweite Tetraeder, das durch die Atome Ga1, S22 und S23 gebildet wird, ist leicht verzerrt. Die Bindungswinkel betragen zwischen 108.8° und 111.9°, die Abstände 231.6 pm und 231.8 pm. Damit ist es etwas größer als das erste und auch etwas größer als in der kubischen Phase (Ga-S: 229 pm). Es liegt in der

Ebene der unverzerrten Cluster und sitzt damit in der Mitte der Elementarzelle und den vier Kantenmitten. Die kurzen Nb-S-Abstände haben eine Länge zwischen 240 pm und 244 pm, die längeren von 262 pm bis 267 pm. Damit weichen sie nicht stark von denen der kubischen Phase ab (kurzer Nb-S-Abstand: 242 pm, langer Nb-S-Abstand: 265 pm). Weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 3-4 bis 3-6 zusammengefasst.

Im Modell 1 sind alle Atome um $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$ verschoben. Damit ordnen sich die Nb₄-Cluster nicht mehr auf der $\bar{4}$, sondern um die $\bar{4}$ -Achse an. Es liegt nur eine Sorte verzerrter Cluster vor. Die Cluster-Punktsymmetrie reduziert sich von $\bar{4}3m$ zu m . Das Nb₃-Atom bewegt sich etwas von der Basisfläche weg, die aus einem Nb₂-Atom und zwei Nb₁-Atomen besteht (s. Abb. 3-10). Die drei Nb₃-Nb₁(Nb₂)-Abstände verlängern sich bis zu 303 pm, während die Bindungslängen in dem Dreieck Nb₁-Nb₁-Nb₂ 291 pm (Nb₁-Nb₂) und 297 pm (Nb₁-Nb₁) betragen. Die Abstände sind kürzer oder identisch mit den Nb-Nb-Abständen in der kubischen Form (298 pm) bei 50 K. Die Nb-Nb-Interclusterabstände sind im Gegensatz zur kubischen Phase (409 pm) an manchen Stellen leicht verkürzt bzw. verlängert (403 pm - 410 pm).

Das GaS₄-Tetraeder wird leicht verzerrt. Die Ga-S-Abstände bleiben beinahe gleich (229.6 pm – 230.6 pm). Die S-Ga-S-Winkel bewegen sich zwischen 108.7° und 110.0°. Die kurzen Nb-S-Bindungslängen liegen zwischen 239 pm und 243 pm, und gehen von den Atomen S₁₁, S₁₂ und S₁₃ aus. Die längeren Nb-S-Abstände werden von den S₂₁-, S₂₂- und S₂₃-Atomen gebildet und betragen zwischen 262 pm und 266 pm. Dies ist keine große Abweichung von der kubischen Form, in der die kurzen Nb-S-Abstände 242 pm und die langen 265 pm ausmachen.

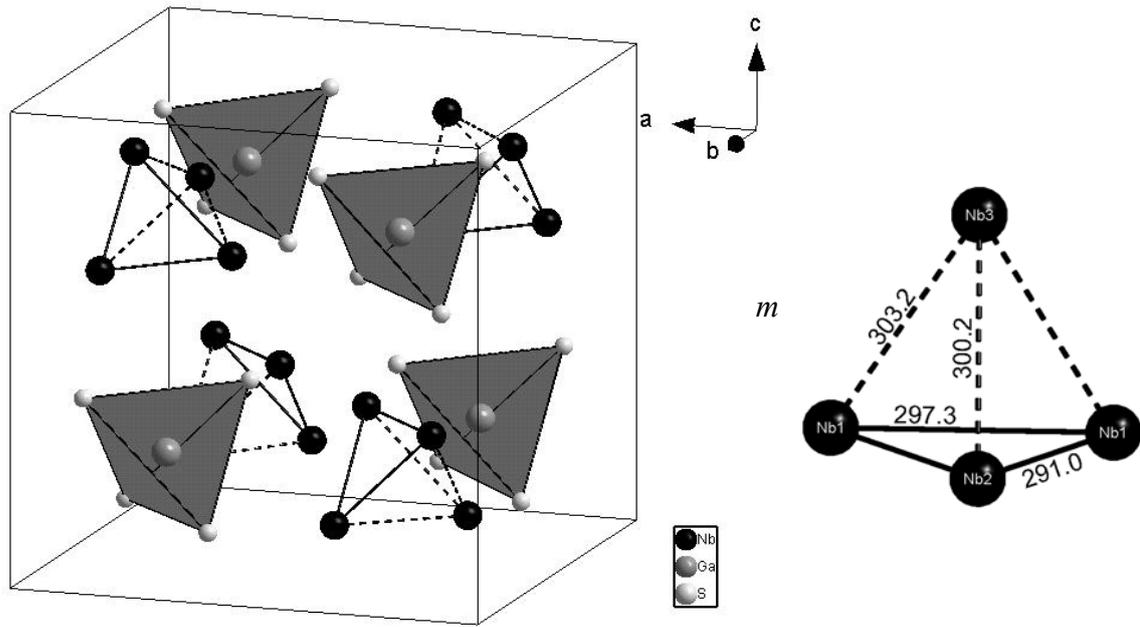


Abbildung 3-10: Anordnung der Nb₄-Cluster und der [GaS₄]⁵⁻-Tetraeder in der Elementarzelle von GaNb₄S₈ bei 20 K im Modell 1. Auf der rechten Seite ist ein verzerrter Nb₄-Cluster herausgestellt (Abstände in pm).

Tabelle 3-4: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Bindungslängen /° von GaNb₄S₈ bei 50 K

GaNb ₄ S ₈ , kubisch, $F\bar{4}3m$, 50 K								
Ga1 –	S1	4×	229.1(4)	Nb1 –	S1	3×	264.6(2)	
						S2	3×	241.7(3)
Nb1 –	Nb1	3×	297.6(2)	Nb1 –	Nb1	3×	408.5(2)	
S1 – Ga1 – S1			109.5	S1 – Nb1 – S2			88.6(1)	
S1 – Nb1 – S1			77.7(1)	S2 – Nb1 – S2			102.41(9)	

Tabelle 3-5: Ausgewählte interatomare Abstände /pm von GaNb₄S₈ bei 20 K

GaNb ₄ S ₈ , tetragonal, $P\bar{4}2_1m$, 20 K					
Modell 1			Modell 2		
Ga1 –	S21 2×	229.6(2)	Ga1 –	S22 2×	231.6(2)
	S23 1×	230.3(2)		S23 2×	231.8(2)
	S22 1×	230.4(2)	Ga2 –	S21 4×	228.1(2)
Nb1 –	S13 1×	239.4(3)	Nb1 –	S13 1×	240.3(3)
	S11 1×	242.0(2)		S13 1×	241.2(2)
	S12 1×	242.4(2)		S13 1×	241.3(2)
	S21 1×	263.2(2)		S22 1×	262.0(2)
	S21 1×	265.7(2)		S23 1×	262.3(2)
	S21 1×	266.2(3)		S21 1×	266.0(4)
	Nb2 1×	291.0(1)		Nb1 2×	297.0(2)
	Nb1 1×	297.3(2)		Nb1 1×	299.0(2)
	Nb3 1×	303.2(1)		Nb3 1×	407.4(1)
	Nb1 1×	409.3(2)		Nb1 1×	407.5(2)
	Nb1 2×	410.3(1)		Nb2 1×	410.4(1)
	Nb2 –	S11 1×		241.2(2)	Nb2 –
S13 2×		243.1(2)	S11 1×	244.3(3)	
S23 2×		264.3(2)	S23 1×	265.4(4)	
S22 1×		266.0(3)	S21 2×	266.7(2)	
Nb3 1×		300.3(2)	Nb2 1×	286.5(2)	
Nb2 1×		291.0(1)	Nb3 2×	297.6(1)	
Nb3 2×		407.7(2)	Nb3 1×	407.9(2)	
Nb2 1×		409.6(2)	Nb1 2×	410.4(2)	
Nb3 –	S12 1×	240.4(2)	Nb3 –	S11 2×	241.3(2)
	S13 2×	241.8(2)		S12 1×	242.1(3)
	S23 1×	262.2(3)		S21 2×	262.8(2)
	S22 2×	262.1(2)		S22 1×	266.2(4)
	Nb2 1×	300.3(2)		Nb2 2×	297.6(1)
	Nb1 2×	303.2(1)		Nb3 1×	310.8(2)
	Nb2 2×	407.7(2)		Nb1 2×	407.4(1)
	Nb3 1×	403.4(2)		Nb2 1×	407.9(2)

Tabelle 3-6: Ausgewählte Bindungswinkel /° von GaNb₄S₈ bei 20 K

Modell 1		Modell 2	
S21 – Ga1 – S21	110.0(2)	S22 – Ga1 – S22	111.9(2)
S21 – Ga1 – S23	108.7(1)	S22 – Ga1 – S23	108.8(1)
S23 – Ga1 – S22	109.7(2)	S23 – Ga1 – S23	109.6(2)
S21 – Ga1 – S22	109.86(8)	S21 – Ga2 – S21	109.3(1)
S21 – Ga1 – S22	109.87(8)	S21 – Ga2 – S21	109.7(2)
S13 – Nb1 – S11	104.81(6)	S13 – Nb1 – S13	102.40(6)
S13 – Nb1 – S12	100.48(6)	S13 – Nb1 – S13	102.44(6)
S11 – Nb1 – S12	102.6(1)	S13 – Nb1 – S13	101.7(1)
S13 – Nb1 – S21	89.3(1)	S13 – Nb1 – S22	89.0(1)
S11 – Nb1 – S21	89.4(1)	S13 – Nb1 – S22	89.04(7)
S13 – Nb1 – S21	87.77(5)	S13 – Nb1 – S23	88.8(1)
S11 – Nb1 – S21	87.76(9)	S13 – Nb1 – S23	89.58(6)
S12 – Nb1 – S21	89.20(8)	S13 – Nb1 – S21	87.80(9)
S21 – Nb1 – S21	77.35(8)	S13 – Nb1 – S21	88.54(9)
S21 – Nb1 – S21	77.66(8)	S22 – Nb1 – S23	76.7(1)
S21 – Nb1 – S21	77.22(8)	S22 – Nb1 – S21	78.01(7)
Nb2 – Nb1 – Nb1	59.28(3)	S21 – Nb1 – S23	77.56(6)
Nb2 – Nb1 – Nb3	60.66(6)	Nb1 – Nb1 – Nb1	60.46(7)
Nb1 – Nb1 – Nb3	60.64(3)	Nb1 – Nb1 – Nb1	59.77(3)
S11 – Nb2 – S13	103.90(9)	S12 – Nb2 – S12	105.69(9)
S13 – Nb2 – S13	101.6(1)	S12 – Nb2 – S11	102.37(7)
S11 – Nb2 – S23	88.4(1)	S12 – Nb2 – S23	88.99(9)
S13 – Nb2 – S23	88.96(7)	S12 – Nb2 – S21	87.06(7)
S13 – Nb2 – S22	87.8(1)	S11 – Nb2 – S21	88.3(1)
S23 – Nb2 – S23	76.9(1)	S23 – Nb2 – S21	76.89(6)
S23 – Nb2 – S22	76.96(7)	S21 – Nb2 – S21	77.4(1)
Nb1 – Nb2 – Nb1	61.45(6)	Nb2 – Nb2 – Nb3	61.22(3)
Nb2 – Nb2 – Nb3	61.22(3)	Nb3 – Nb2 – Nb3	62.96(7)
S12 – Nb3 – S13	100.39(8)	S11 – Nb3 – S12	103.30(6)
S13 – Nb3 – S13	102.4(1)	S11 – Nb3 – S21	90.04(7)
S13 – Nb3 – S23	89.9(1)	S12 – Nb3 – S21	89.2(1)
S12 – Nb3 – S22	88.62(7)	S11 – Nb3 – S22	87.59(9)
S23 – Nb3 – S22	77.99(6)	S21 – Nb3 – S21	78.8(1)
S22 – Nb3 – S22	78.3(1)	S21 – Nb3 – S22	77.84(6)
Nb2 – Nb3 – Nb3	57.66(3)	Nb2 – Nb3 – Nb3	58.52(3)

3.4 ^{71}Ga -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Von der Verbindung GaNb_4S_8 wurde bei Raumtemperatur ein ^{71}Ga -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. Dies ist in Abbildung 3-11 dargestellt.

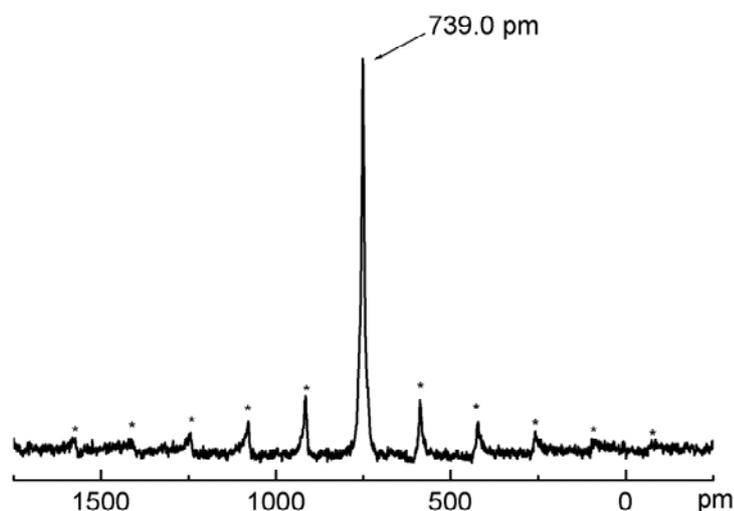


Abbildung 3-11: ^{71}Ga -NMR-Spektrum von GaNb_4S_8 . Das Signal liegt bei 739.0 ppm. Sterne kennzeichnen Rotationsseitenbanden (Rotationsfrequenz: 25 kHz, Wiederholrate: 0.5 s, Pulslänge: 0.5 μs).

Das ^{71}Ga -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 739.0 ppm. Dies stimmt mit einer kristallographischen Lage in der kubischen Phase überein. Die Rotationsseitenbanden resultieren aus der hohen Lagesymmetrie $\bar{4}3m$ der Ga-Atome.

3.5 Diskussion

Die Einkristallstrukturbestimmungen zeigten für beide Modelle gleich gute Gütefaktoren und plausible Strukturen. Sie sind somit röntgenographisch nicht unterscheidbar. Um untersuchen zu können, welches Modell die beobachteten magnetischen Eigenschaften besser beschreibt, wurden die elektronischen Strukturen ermittelt.

Modell 2 besteht aus zwei verschiedenen Nb_4 -Clustertypen. Die Punktsymmetrie der nahezu unverzerrten Cluster ist $\bar{4}$ und die der verzerrten $mm2$. In Abbildung 3-12 ist schematisch ein Modell der elektronischen Struktur dargestellt. Zur Vereinfachung des MO-Schemas werden die nahezu unverzerrten Nb_4 -Cluster als ideale Tetraeder ($\bar{4}3m$) angesehen. In den MO-Schemata der Metall-Metall-Bindungen mit der Symmetrie $\bar{4}3m$ und $mm2$ werden sechs bindende MO von sieben Elektronen gemäß $\text{Ga}^{3+}(\text{Nb}^{3.25+})_4(\text{S}^{2-})_8$ besetzt. Es könnte nun dazu kommen, dass das ungepaarte Elektron der unverzerrten Nb_4 -Cluster von den verzerrten Clustern mit der Punktsymmetrie $mm2$ aufgenommen wird. Somit besitzen die Cluster mit der Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ sechs gepaarte Elektronen, die Cluster mit der Punktsymmetrie $mm2$

acht gepaarte Elektronen. Beide Clustersorten wären nicht magnetisch, was den Abfall der Suszeptibilität in den magnetischen Messungen erklären könnte.

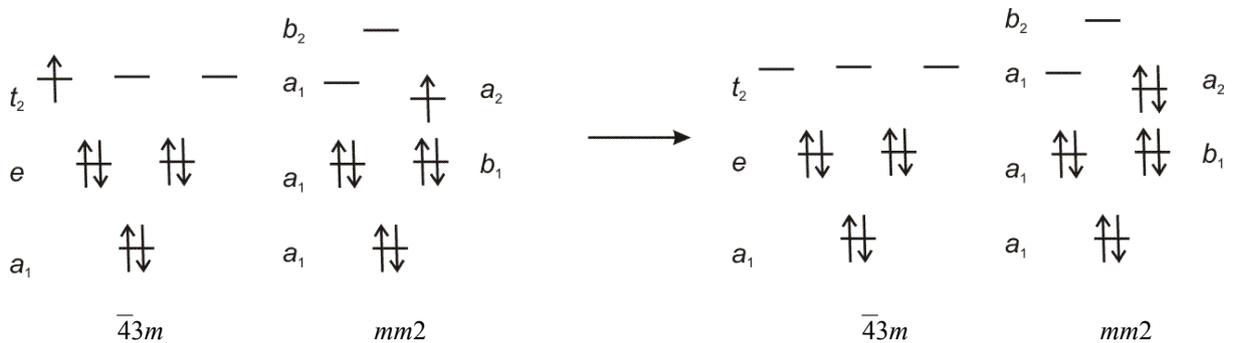


Abbildung 3-12: MO-Schemata der mit jeweils sieben Elektronen besetzten Nb₄-Cluster des Modells 2.

Fragwürdig ist aber hierbei, ob die aufzuwendende Spinpaarungsenergie klein genug ist, um das System zu begünstigen.

Im Modell 1 kann die Punktsymmetrie der Nb₄-Cluster von m auf $3m$ erhöht werden, indem die Basisfläche der Tetraeder jeweils von gleich langen Nb-Nb-Abständen aufgespannt wird. Diese Art von Verzerrung wurde auch schon bei der isotypen und isoelektronischen Verbindung GaV₄S₈ beobachtet. In diesem Fall führte dies zu einer rhomboedrischen Verzerrung (s. Abb. 13-4).^[66]

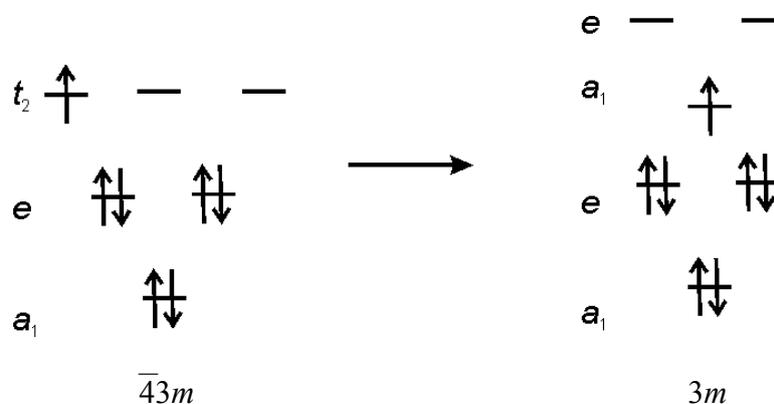


Abbildung 3-13: Mit sieben Elektronen besetzte Cluster-MO-Schemata. Der Jahn-Teller-Effekt hebt die Entartung des t_2 -HOMO auf und stabilisiert das ungepaarte Elektron in dem a_1 -Niveau.

Betrachtet man nun die MO-Schemata der Metall-Metall-Bindungen mit der Symmetrie $\bar{4}3m$ und $3m$, so werden sechs bindende MO von sieben Elektronen gemäß $\text{Ga}^{3+}(\text{Nb}^{3.25+})_4(\text{S}^{2-})_8$ besetzt (s. Abb. 3-13). Die kubische Phase besitzt einen ungepaarten Spin im dreifach entarteten HOMO mit t_2 -Symmetrie, was in Einklang steht mit den magnetischen Daten ($S = 1/2$). Die idealisierte strukturelle Verzerrung der $3m$ (tatsächlich m) Symmetrie hebt die Entartung der t_2 -Orbitale auf und stabilisiert das ungepaarte Elektron, indem es das niedrigere a_1 -Niveau besetzt (Jahn-Teller-Effekt).

In GaV_4S_8 werden die V_4 -Cluster alle entlang der dreizähligen Achse der Raumgruppe $R3m$ gestreckt. Das ungepaarte Elektron in dem V_4 -Cluster führt zu ferromagnetischer Ordnung bei tiefen Temperaturen. Es wurde gezeigt, dass dabei die Spindichte größtenteils auf dem auf der Spitze liegenden Vanadium-Atom lokalisiert ist.^[72] Obwohl die Nb_4 -Cluster-Einheiten in GaNb_4S_8 eine niedrigere Symmetrie einnehmen, ist die Ähnlichkeit zu den V_4 -Clustern in GaV_4S_8 offensichtlich (s. Abb. 3-14). Aus diesem Grund kann für die Phasenumwandlung von GaNb_4S_8 der gleiche elektronische Ursprung angenommen werden, ebenso die Ansammlung der Spindichte auf der Spitze des Nb3-Atoms. Das Letztere ist eine direkte Konsequenz einer MO Reorganisation, in welcher das a_1 -MO mehr Nb3- $4dz^2$ -Charakter bekommt. Diese Annahme ändert sich auch nicht signifikant, wenn man die niedrigere m Symmetrie in Betracht zieht. Lediglich die Entartung des e -Niveaus wird aufgehoben. Die Abfolge der Niveaus und die Besetzung bleiben im Wesentlichen gleich (s. o.).

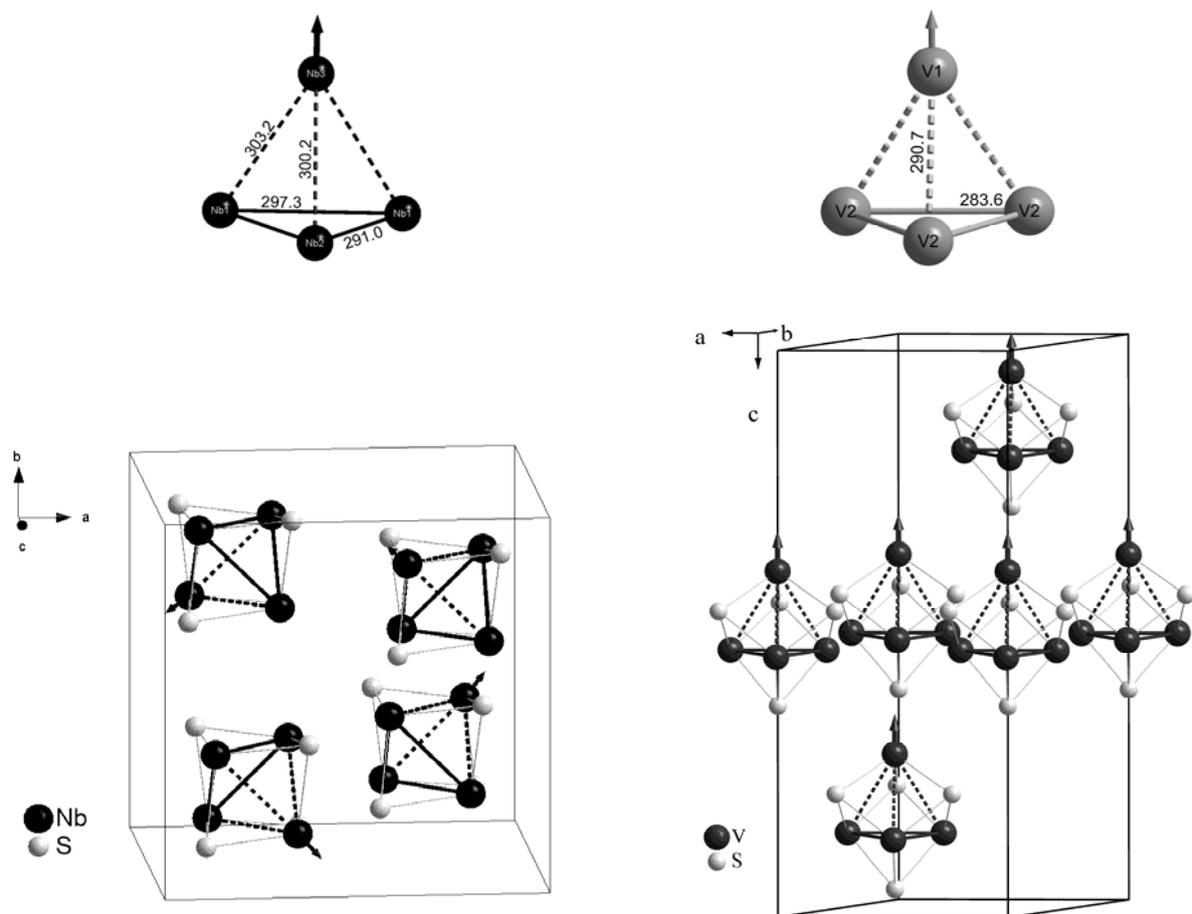


Abbildung 3-14: Die M_4 -Cluster (oben) und die Orientierung der verzerrten M_4S_4 -Einheiten in den Elementarzellen (unten) von GaNb_4S_8 (links) und GaV_4S_8 (rechts) bei tiefen Temperaturen (Abstände in ppm).

Abbildung 3-14 zeigt die Anordnung der Cluster in der Elementarzelle von GaNb_4S_8 unterhalb der Umwandlungstemperatur. Die GaS_4 -Tetraeder sind der Übersicht wegen weggelassen. Die gestreckten Cluster orientieren sich entlang den diagonalen Richtungen

$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Diese Anordnung erinnert an die vier dreizähligen Achsen der kubischen Struktur. Liegen die Vektoren der magnetischen Momente der Cluster parallel zu diesen Orientierungen, kann die ermittelte Struktur den Abfall des magnetischen Moments bei 31 K erklären. Es handelt sich hier um die Bildung einer nicht kollinearen antiferromagnetischen Spin-Struktur, in der sich alle Spin-Komponenten zu Null aufheben.

Da in beiden Modellen der Abfall des magnetischen Momentes erklärt werden kann, wurden von H. Müller (LMU München) von beiden Modellen theoretische Berechnungen, die auf der Dichte-Funktional-Theorie beruhen^[73], durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP)^[74, 75] unter Verwendung der LDA-^[76] und LDA+*U*-Methode^[77] zur Behandlung der Austausch-Korrelations-Energie durchgeführt. Die Berechnungen wurden für beide Modelle von GaNb₄S₈ mit der tetragonalen Tieftemperaturstruktur optimiert.

Die Rechnung mit Modell 1 konvergierte mit einem antiferromagnetischen Grundzustand in Einklang mit den oben beschriebenen Ergebnissen. Lagen von Nb₄-Clustern mit α - und β -Spins wechseln sich entlang $[001]$ ab. Das effektive magnetische Moment beträgt $0.8 \mu_B$ /Nb₄-Cluster und ist somit geringfügig kleiner als das erwartete von $1 \mu_B$ /Nb₄. Dies kann daran liegen, dass die nicht-kollineare Spin-Struktur nicht in die Berechnungen mit eingegangen ist. Abbildung 3-15 veranschaulicht die Zustandsdichte (DOS) der antiferromagnetischen tetragonalen Struktur von GaNb₄S₈. Die DFT+*U*-Berechnungen ergeben eine kleine Bandlücke am Fermi-Niveau, was gut mit den isolierenden Eigenschaften des Materials bei $T = 0$ K übereinstimmt. Die Bandlücke beim Fermi-Niveau öffnet sich in dem Energiebereich von stark lokalisierten Nb-4*d*-Orbitalen, welche sich nicht signifikant mit den Liganden-Orbitalen mischen. Das Band oberhalb des Fermi-Niveaus entspricht dem leeren *e*-Niveau.

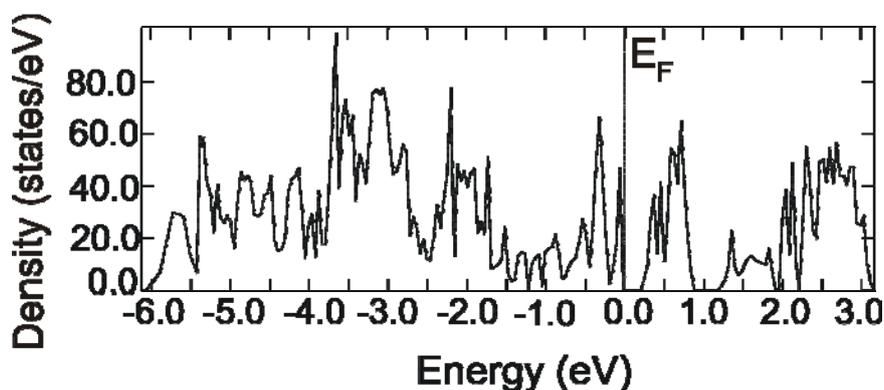


Abbildung 3-15: Zustandsdichte (DOS) der tetragonalen Form von GaNb₄S₈ (Modell 1).

Bei der Rechnung mit Modell 2 wurde keine Bandlücke gefunden. Genau am Fermi-Niveau kann ein Band der Cluster mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$ nicht aufspalten, da es sich hier nur um Nb1-Atome handelt. Da auch die Pulververfeinerung in diesem Modell keine Lösung brachte, kann davon ausgegangen werden, dass die Tieftemperatureinkristallstruktur von GaNb_4S_8 nicht dem Modell 2 entspricht. Somit ist das Modell 1 richtig.

Höchstwahrscheinlich ist somit die Phasenumwandlung von GaNb_4S_8 bei 31 K sowohl struktureller als auch magnetischer Art. Dies steht im Gegensatz zu GaV_4S_8 , in der die rhomboedrische Verzerrung bei 38 K eintritt und die ferromagnetische Ordnung erst bei 15 K stattfindet.^[66] Bereits bei den Verbindungen GaMo_4S_8 und GeV_4S_8 wurde beobachtet, dass die Temperaturen der Strukturumwandlungen weit über denen der magnetischen Ordnung liegen.^[61, 78, 79] Es ist ebenso erwähnenswert, dass die strukturelle Verzerrung von GaNb_4S_8 sehr klein ist und sich außergewöhnlich sensibel auf Dotierungen auswirkt. Vorläufige Untersuchungen, in denen kleine Mengen von Gallium durch Zink oder Eisen ersetzt worden sind, zeigen eine sofortige Unterdrückung der Phasenumwandlung.^[80, 81] Weiter liegt die Vermutung nahe, dass die Umwandlung unter Druck zu tieferen Temperatur verschoben wird und die unter Hochdruck supraleitende Phase von GaNb_4S_8 wahrscheinlich kubisch ist. Die unterdrückte strukturelle Phasenumwandlung könnte eine wichtige Voraussetzung für die Supraleitung in GaNb_4S_8 und den verwandten Materialien sein. Oberhalb der Ordnungstemperatur T_t liegen starke AF-Korrelationen vor. Unterhalb von T_t wird eine antiferromagnetische nicht-kollineare Spin-Struktur ausgebildet. Unter Druck geht die Ordnungstemperatur gegen Null, so dass es zu keiner Verzerrung mehr kommt und damit keine AF Ordnung mehr vorhanden ist. Somit führen die AF-Korrelationen eventuell zur Supraleitung.

4 Neue Untersuchungen an GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈

4.1 Einleitung

GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ sind isoelektronisch und isotyp zu GaNb₄S₈. Sie kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ und sind aus kuban-analogen $[M_4Se_4]^{5+}$ -Würfeln und $[GaSe_4]^{5-}$ -Tetraedern aufgebaut, die analog zur NaCl-Struktur angeordnet sind. Sie gehören zur Klasse der Mott-Isolatoren, die sich durch elektronische Leitfähigkeit mittels „hopping“ von lokalisierten Elektronen ($S = 1/2$) zwischen weit entfernten Clustern auszeichnen. Sie werden wie GaNb₄S₈ unter Druck bei tiefen Temperaturen supraleitend^[15]. Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ (s. Abb. 4-1) lässt erkennen, dass die Verbindungen paramagnetisch sind. Die Messung von GaNb₄Se₈ wurde in einem magnetischen Feld von 0.2 T gemessen und gehorcht dem Curie-Weiss-Gesetz zwischen Raumtemperatur und 85 K. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} beträgt $1.7 \mu_B$ und die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) Θ -281 K. Bei $T \cong 47$ K ist noch eine Unstetigkeit erkennbar. Die magnetische Suszeptibilität von GaTa₄Se₈ wurde in einem magnetischen Feld von 1 T gemessen und konnte im Bereich von 300 K bis 116 K dem Curie-Weiss-Verhalten angepasst werden. Es resultiert ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $1.6 \mu_B$ und eine paramagnetische Curie-Temperatur Θ von -482 K. B. Ni^[16] beschrieb für diese Verbindungen das gleiche magnetische Verhalten. Für GaTa₄Se₈ wurde jedoch nur ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $0.7 \mu_B$ ermittelt. Die Unstetigkeit bei GaNb₄Se₈ bei $T \cong 47$ K wurde ebenfalls beobachtet, doch wurde sie nicht diskutiert. Das hohe negative Θ weist auf starke antiferromagnetische (AF) Wechselwirkungen hin. Die Suszeptibilität fällt abrupt bei GaTa₄Se₈ bei $T \cong 55$ K und bei GaNb₄Se₈ bei $T \cong 35$ K ab und lässt auf antiferromagnetische (AF) Ordnung und/oder auf eine strukturelle Verzerrung mit Spinpaarung schließen. Neutronenstreuexperimente mit GaNb₄Se₈ zeigten keine zusätzlichen magnetischen Reflexe, so dass eine langreichweitige AF Ordnung recht unwahrscheinlich scheint.

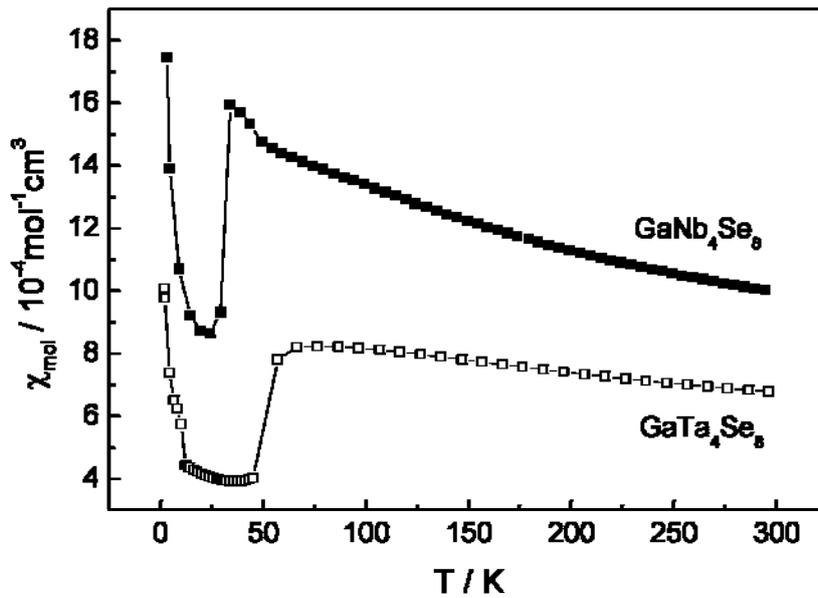


Abbildung 4-1: Temperaturabhängige Suszeptibilität von GaNb_4Se_8 bei einer magnetischen Flussdichte von 0.2 T und GaTa_4Se_8 bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T.

In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass bei GaNb_4S_8 eine strukturelle Phasenumwandlung bei $T \cong 31$ K stattfindet und gleichzeitig eine antiferromagnetische Ordnung einsetzt. Auch bei dieser Verbindung lieferten Neutronenstreuexperimente keine zusätzlichen Reflexe. Um herauszufinden, ob sich die zwei isotypen und isoelektronischen Verbindungen ähnlich wie GaNb_4S_8 verhalten, wurden in den folgenden Kapiteln weitere Untersuchungen durchgeführt.

4.2 Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten

In der Abbildung 4-2 ist die temperaturabhängige Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaNb_4Se_8 dargestellt. Es werden zwei kleine Signale bei 33 K und 48 K sichtbar, welche in der Auftragung C/T deutlicher zu sehen sind. Dies steht im Einklang mit den magnetischen Messungen, in denen zuerst bei ca. 47 K eine kleine Unstetigkeit und bei ca. 33 K ein abrupter Abfall der Suszeptibilität zu erkennen sind. Durch die Integration des Signals bei 33 K zwischen $T_1 = 25$ K und $T_2 = 45$ K kann eine Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_t \cong 9.2 \text{ Jmol}^{-1}$ und eine Entropie $\Delta S_t \cong 0.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ abgeschätzt werden, was zu einer Übergangstemperatur $T_t = \Delta H_t / \Delta S_t = 30.7$ K führt. Für das Signal bei 48 K wurde bei Integration zwischen $T_1 = 40$ K und $T_2 = 56$ K ein $\Delta H_t \cong 5.5 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\Delta S_t \cong 0.12 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ermittelt. Daraus resultiert eine Übergangstemperatur von $T_t = \Delta H_t / \Delta S_t = 45.8$ K. In dem Temperaturbereich von $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ ergibt die Auftragung C/T gegen T^2 eine Gerade, deren Steigung β den Gitterbeitrag und deren Achsenabschnitt γ den elektronischen Beitrag

wiedergeben (nach der Debye Theorie $C = \gamma T + \beta T^3$). Die Auswertung ergab $\gamma = 50 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ und $\beta = 4 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$.

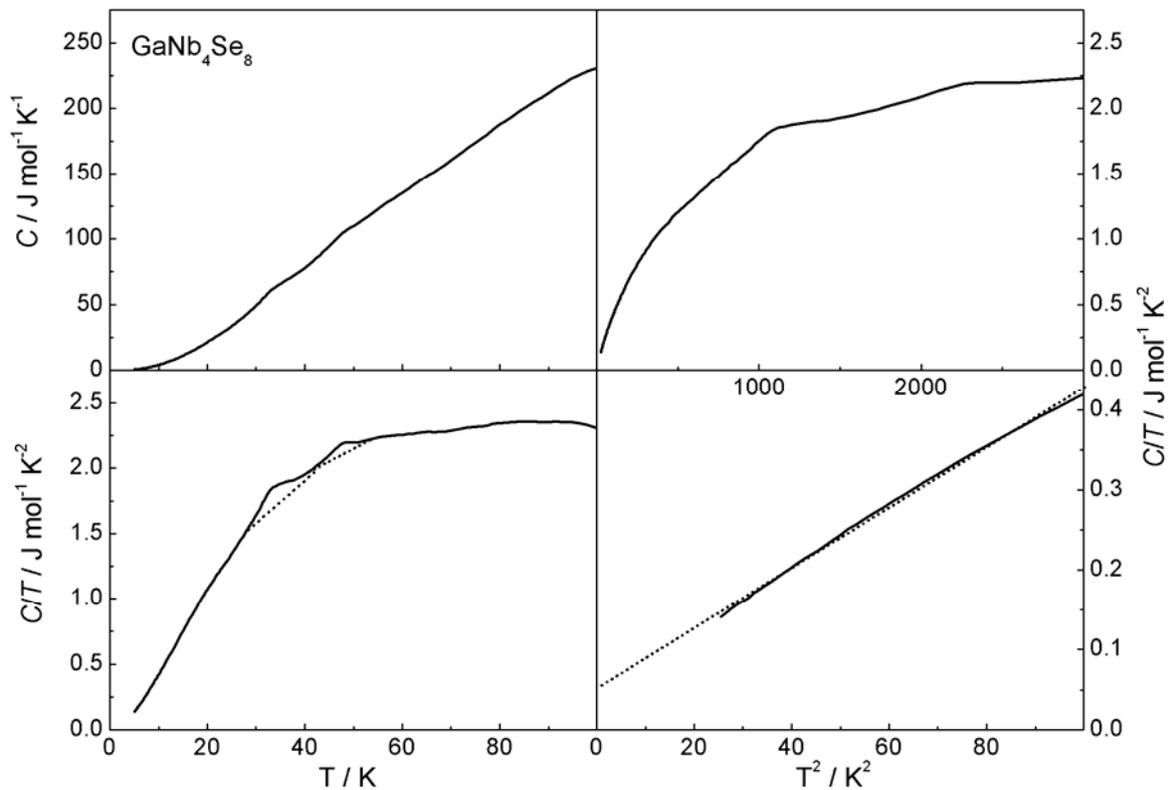


Abbildung 4-2: Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaNb_4Se_8 .

Bei GaTa_4Se_8 wurde in der temperaturabhängigen Messung der spezifischen Wärmekapazität ein Signal im Bereich von 55 K bis 50 K gefunden, welches bei etwa 53 K sein Maximum erreicht (s. Abb. 4-3). Auch hier stimmt die Temperatur gut mit den magnetischen Daten überein. Ein Abfall der Suszeptibilität ist bei 55 K zu erkennen. Durch Integration des Signals zwischen $T_1 = 41 \text{ K}$ und $T_2 = 62 \text{ K}$ konnte eine Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_t = 311 \text{ Jmol}^{-1}$ und eine Entropie von $\Delta S_t \cong 6.1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich eine Übergangstemperatur von $T_t = \Delta H_t / \Delta S_t = 51.0 \text{ K}$. Die Beiträge für das Gitter und die Elektronen konnten in einem Temperaturbereich von $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ in der Auftragung C/T gegen T^2 ermittelt werden. Die Auswertung ergab $\gamma = 7.5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ und $\beta = 3 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$.

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, ist die Interpretation der spezifischen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen für Materialien mit korrelierten Elektronen kompliziert. Man kann zunächst festhalten, dass GaTa_4Se_8 das kleinste $\gamma = 7.5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ zeigt. GaNb_4S_8 besitzt ein höheres $\gamma = 19 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ und GaNb_4Se_8 das höchste $\gamma = 50 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$.

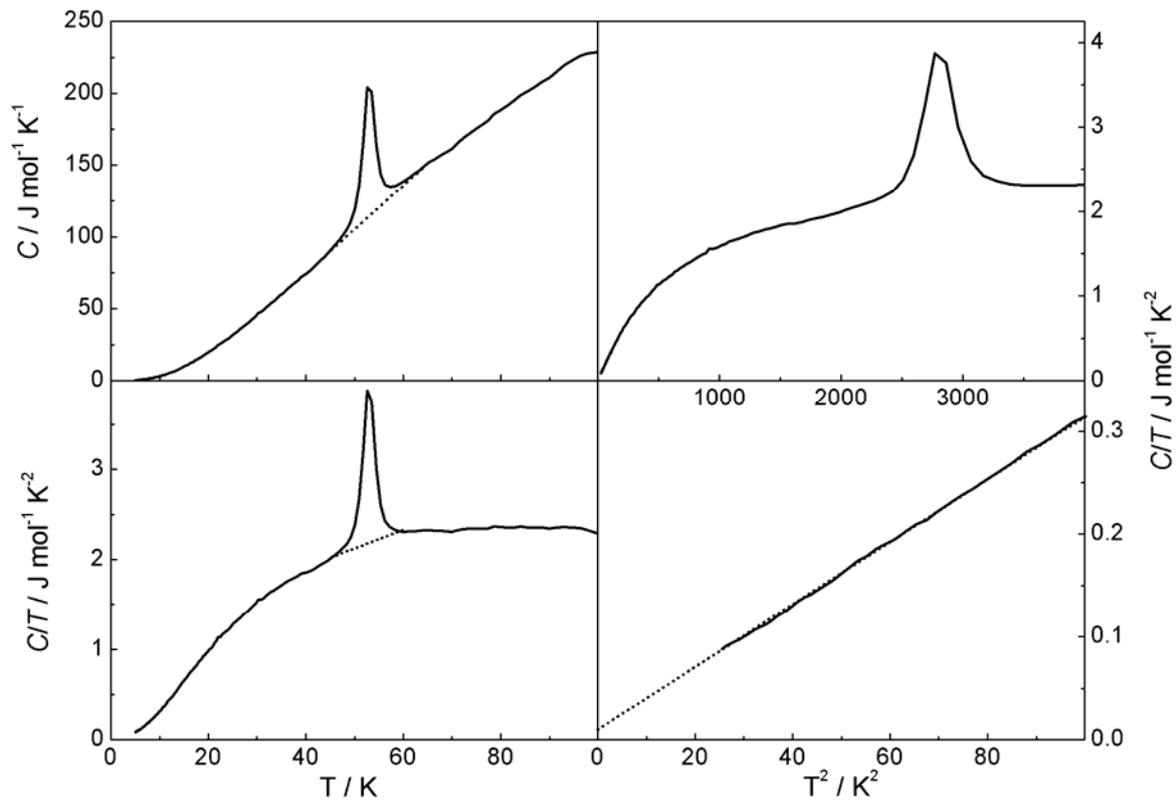


Abbildung 4-3: Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaTa_4Se_8 .

4.3 Röntgenographische Untersuchungen

4.3.1 Pulverdiffraktometrie von GaNb_4Se_8

Von der Verbindung GaNb_4Se_8 wurden auf einem Diffraktometer der Firma HUBER (G670 Imaging Plate Diffraktometer ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1540.51 \text{ pm}$) bei verschiedenen Temperaturen Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Auf den ersten Blick konnte zwischen den Aufnahmen von 295 K und 15 K kein Unterschied festgestellt werden.

Durch temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme im Bereich von 60 K bis 15 K wurde zwischen 32 K und 30 K eine kleine Verbreiterung des Reflexes (800) beobachtet (s. Abb. 4-4). Somit findet hier eine strukturelle Phasenumwandlung statt.

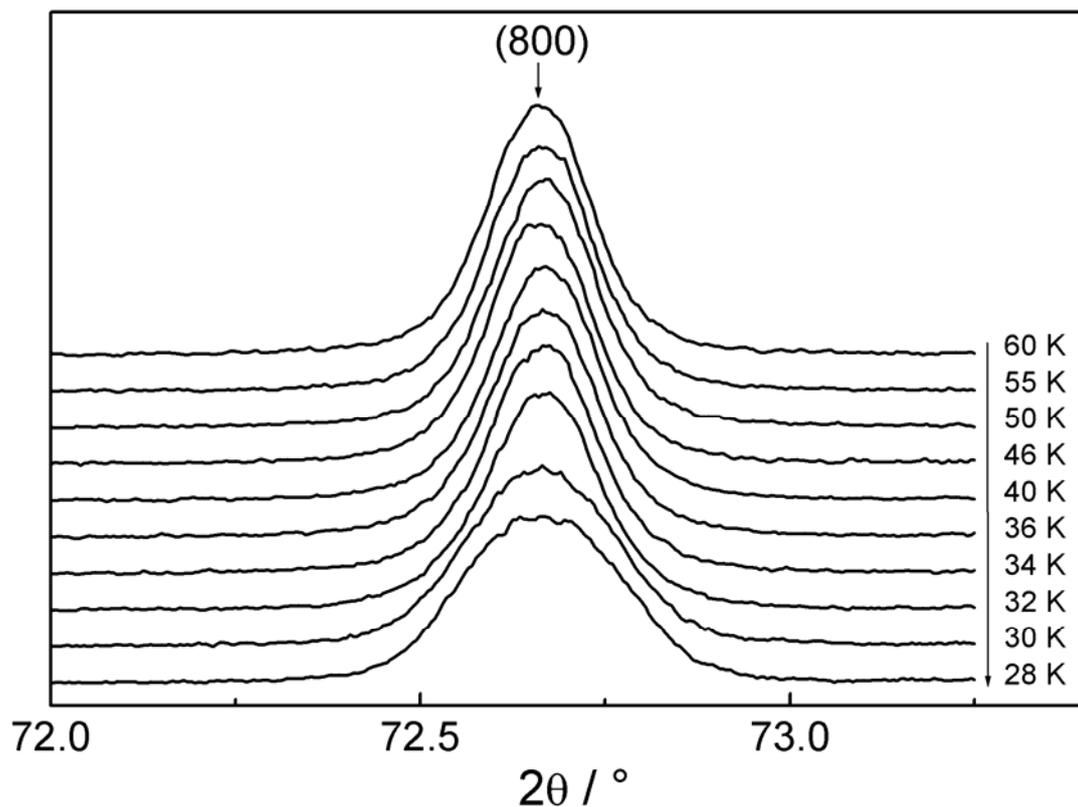


Abbildung 4-4: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von GaNb_4Se_8 beim Abkühlen im 2-Theta-Bereich von 72.0° und 73.25° .

In der Annahme, dass hier die gleiche strukturelle Phasenumwandlung vorliegt wie bei GaNb_4S_8 wurde in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ eine Le Bail-Anpassung mit den Gitterparametern $a = 1040.70(1)$ pm und $c = 1040.21(2)$ pm angefertigt (s. Abb. 4-5). Eine Rietveldverfeinerung gelang nicht. Die Daten sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Für eine Kristallstrukturbeschreibung ist eine Tieftemperatureinkristallmessung nötig. Da GaNb_4Se_8 jedoch einen hohen Absorptionskoeffizienten besitzt und die Verzerrung anhand der Pulverdaten nur sehr klein zu sein scheint, muss noch überprüft werden, ob dieses aufwendige Experiment Aussicht auf Erfolg hat.

Tabelle 4-1: Details der Rietveldverfeinerung an der Verbindung GaNb_4Se_8 bei 295 K und 60 K und die Le Bail-Profilanpassung von GaNb_4Se_8 bei 15 K

		GaNb_4Se_8		
M / gmol^{-1}		1073.02		
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$P\bar{4}2_1m$	
T /K	295	60	15	
a / pm	1042.38(1)	1040.81(1)	1040.70(1)	
c / pm			1040.21(2)	
$V / 10^6 \text{pm}^3$	1132.60(1)	1127.48(1)	1126.69(1)	
Z	4			
Messbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$			
Datenpunkte	16000			
Beob. Reflexe	40	40	310	
Profilparameter	34	16	14	
Atomparameter	5	3	-	
R_F	0.0285	0.0332	0.0312	
wR_p	0.0398	0.0477	0.0412	
R_p	0.0316	0.0319	0.0320	
R_F^2	0.0303	0.0284	-	

Das Signal der spezifischen Wärmekapazität bei 47 K und die Unstetigkeit in der magnetischen Messung bei 47 K hat vermutlich keine strukturellen Ursachen. Die temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie zeigt keinen Hinweis auf eine strukturelle Verzerrung in diesem Bereich. Eine denkbare magnetische Phasenumwandlung erscheint wenig wahrscheinlich, da sie vor der strukturellen Umwandlung kommen würde. Dies wäre ungewöhnlich, da die Temperaturen der magnetischen Ordnung bei den isotypen Verbindungen GaMo_4S_8 , GaV_4S_8 und GeV_4S_8 ausnahmslos weit unter denen der strukturellen Umwandlung liegen.^[61, 66, 78, 79]

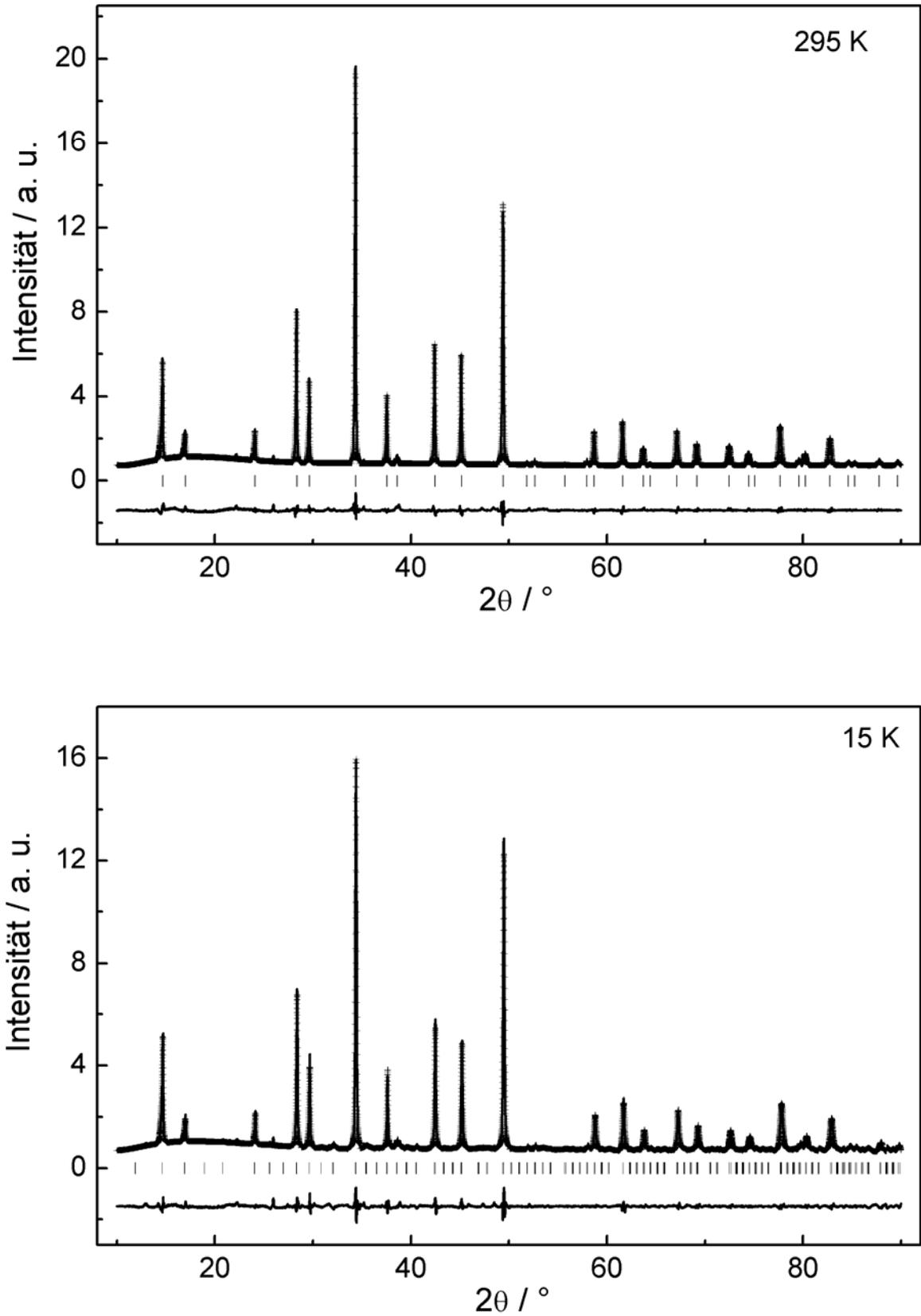


Abbildung 4-5: Beobachtete (Linie) und berechnete (Kreuze) Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlinien und mögliche Reflexpositionen (Striche) von GaNb₄Se₈ bei 295 K (oben) und 15 K (unten).

4.3.2 Pulverdiffraktometrie von GaTa₄Se₈

Von GaTa₄Se₈ wurden ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (s. Abb 4-6). Die Messung bei 15 K zeigt eine leichte Schulter bei einem Reflex bei hohen 2-Theta-Werten. Dieses Verhalten wurde auch schon im Kapitel 3 bei GaNb₄S₈ gefunden. Bei GaTa₄Se₈ könnte somit die gleiche strukturelle Phasenumwandlung vorliegen.

Es wurden Rietveldverfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen bei 295 K, 60 K und 15 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. Die Tieftemperaturmessung konnte in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ mit den Gitterparametern $a = 1038.4$ pm und $c = 1037.9$ pm verfeinert werden, woraus ein c/a -Verhältnis von 0.9995 resultiert. Die Abweichung von der kubischen zur tetragonalen Symmetrie ist, wie bereits bei GaNb₄S₈ festgestellt, sehr klein.

Tabelle 4-2: Details der Rietveldverfeinerung an der Verbindung GaTa₄Se₈ bei 295 K, 60 K und 15 K

		GaTa ₄ Se ₈		
M /gmol ⁻¹		1425.19		
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$P\bar{4}2_1m$	
T /K	295	60	15	
a /pm	1039.69(1)	1038.17(1)	1038.39(2)	
c /pm			1037.86(1)	
$V/10^6$ pm ³	1123.86(1)	1118.95(1)	1119.06(1)	
Z		4		
Messbereich		12.5° ≤ 2θ ≤ 90°		
Datenpunkte		15500		
Beob. Reflexe	39	39	310	
Profilparameter	32	32	34	
Atomparameter	6	5	23	
R_F	0.0262	0.0537	0.0572	
wR_p	0.0363	0.0766	0.0804	
R_p	0.0318	0.0197	0.0198	
R_F^2	0.0643	0.0675	0.0983	

Tabelle 4-3: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² von GaTa₄Se₈ bei 60 K and 15 K

GaTa ₄ Se ₈ , kubisch, $F\bar{4}3m$, 60 K					
	<i>Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ga	4 <i>a</i>	0	0	0	52
Ta	16 <i>e</i>	0.60212(4)	0.60212(4)	0.60212(4)	32(3)
Se1	16 <i>e</i>	0.36238(9)	0.36238(9)	0.36238(9)	82(4)
Se2	16 <i>e</i>	0.86566(9)	0.86566(9)	0.86566(9)	82(4)
GaTa ₄ Se ₈ , tetragonal, $P\bar{4}2_1m$, 15 K					
	<i>Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ga1	2 <i>c</i>	0.7459(2)	0.7541(2)	0.2495(2)	20
Ta1	8 <i>f</i>	0.8491(1)	0.8465(1)	0.6463(6)	20
Ta2	4 <i>e</i>	0.8488(9)	0.6512(9)	0.8544(1)	20
Ta3	4 <i>e</i>	0.6458(9)	0.8542(9)	0.8530(2)	20
Se11	4 <i>e</i>	0.8968(2)	0.6032(2)	0.6010(3)	20
Se12	4 <i>e</i>	0.6096(2)	0.8904(2)	0.6040(3)	20
Se13	8 <i>f</i>	0.8673(2)	0.8798(2)	0.8868(8)	20
Se21	8 <i>f</i>	0.8900(2)	0.8872(2)	0.3803(1)	20
Se22	4 <i>e</i>	0.8814(2)	0.6186(2)	0.1240(3)	20
Se23	4 <i>e</i>	0.6126(2)	0.8874(2)	0.1170(3)	20

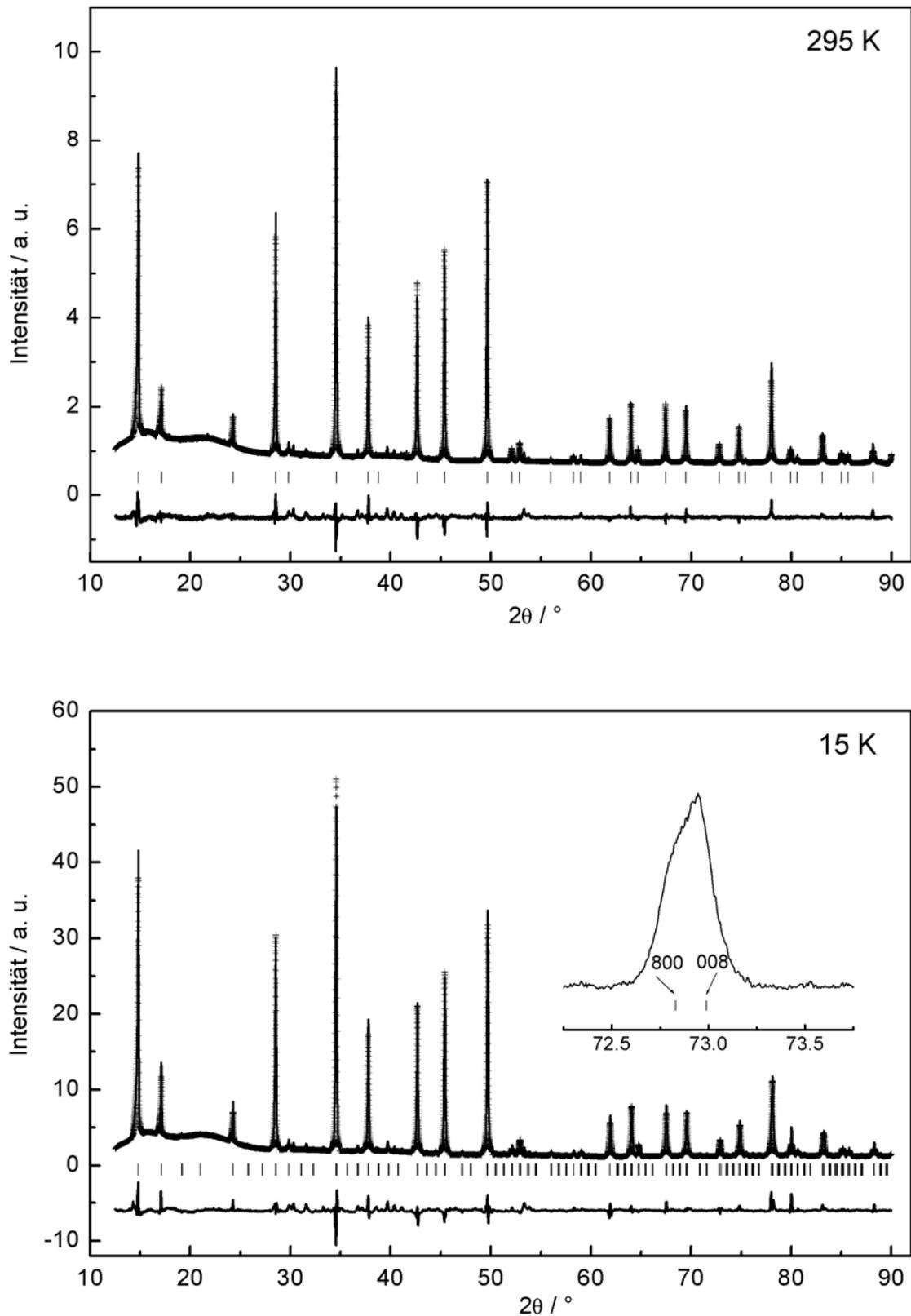


Abbildung 4-6: Beobachtete (Linie) und berechnete (Kreuze) Pulverdiffraktogramme sowie Differenzlinien und mögliche Reflexpositionen (Striche) von GaTa_4Se_8 bei 295 K (oben) und 15 K (unten). Hervorgehoben ist die Verbreiterung des (008)-Reflexes bei 15 K.

Die Verbreiterung des Reflexes (800) von GaTa_4Se_8 ist verschieden von der bei GaNb_4S_8 . Bei GaNb_4S_8 lässt sich zu höheren 2-Theta-Werten eine Schulter erkennen, bei GaTa_4Se_8 zu niedrigeren 2-Theta-Werten. Dies bedeutet im Hinblick auf die tetragonale Raumgruppe, dass bei GaNb_4S_8 die a -Achse größer sein sollte. Die Intensität des (800)-Reflexes ist größer als die des (008)-Reflexes, da unter dem (800)-Reflex symmetriebedingt auch noch der (080)-Reflex liegt. Da bei GaTa_4Se_8 das Intensitätsverhältnis des Reflexes genau umgekehrt ist, war zu erwarten, dass hier die a -Achse kleiner als die c -Achse ist. Aus diesem Grund war das Ergebnis der Rietveldverfeinerung unerwartet. Auch bei GaTa_4Se_8 wurde ein c/a -Verhältnis kleiner 1 gefunden, was darauf beruht, dass die a -Achse um 0.05 pm größer als die c -Achse ist. Da die Differenz sehr klein ist, sieht man die Aufspaltung des Reflexes bei dem berechneten Pulverdiffraktogramm nicht. Aus diesem Grund wurden mit den gefundenen Atomparametern aus der Rietveldverfeinerung bei 15 K zwei Le Bail-Anpassungen mit unterschiedlichen c/a -Verhältnissen angefertigt. Es sollte überprüft werden, ob die Aufspaltung des Reflexes mit den gefundenen Ergebnissen übereinstimmt. In den Abbildungen 4-7 und 4-8 sind die Ergebnisse dargestellt.

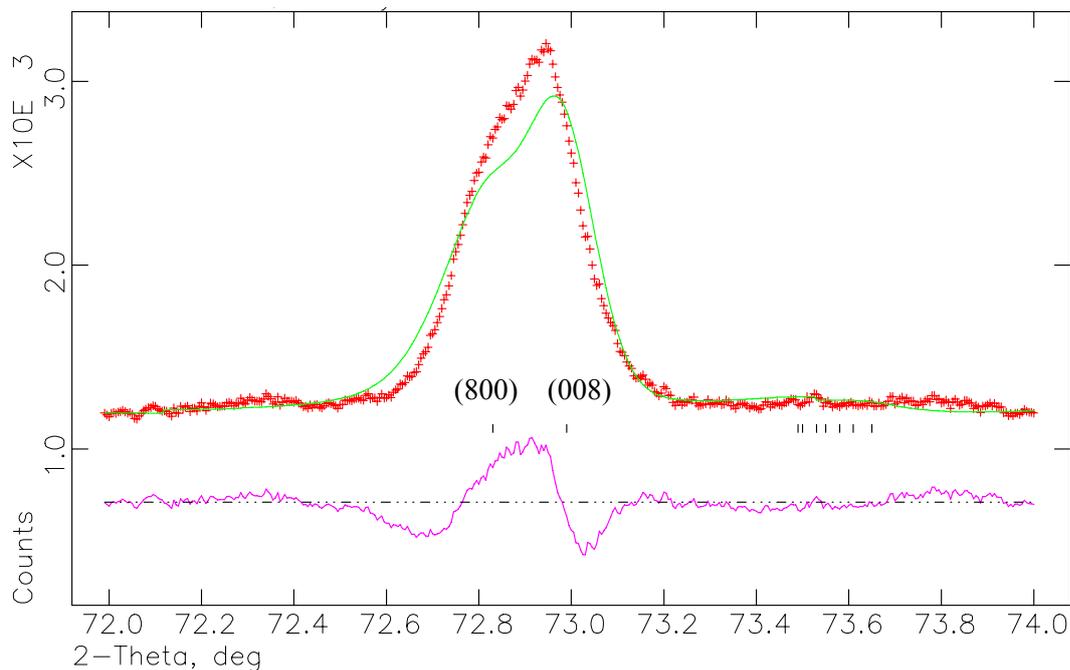


Abbildung 4-7: Le Bail-Profilanpassungen des Pulverdiffraktogramms von GaTa_4Se_8 bei 15 K in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ im 2-Theta-Bereich von 72° - 74° . Das beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linie) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzprofil der Le Bail-Anpassung sind zusammen mit den erlaubten Reflexpositionen (Striche) der angegebenen Raumgruppe abgebildet. Ergebnis: $wR_p = 0.0749$, $R_p = 0.0600$, 310 beobachtete Reflexe, Gitterparameter: $a = 1039$ pm, $c = 1037$ pm, $V = 1119.46 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, 6 verfeinerte Variablen.

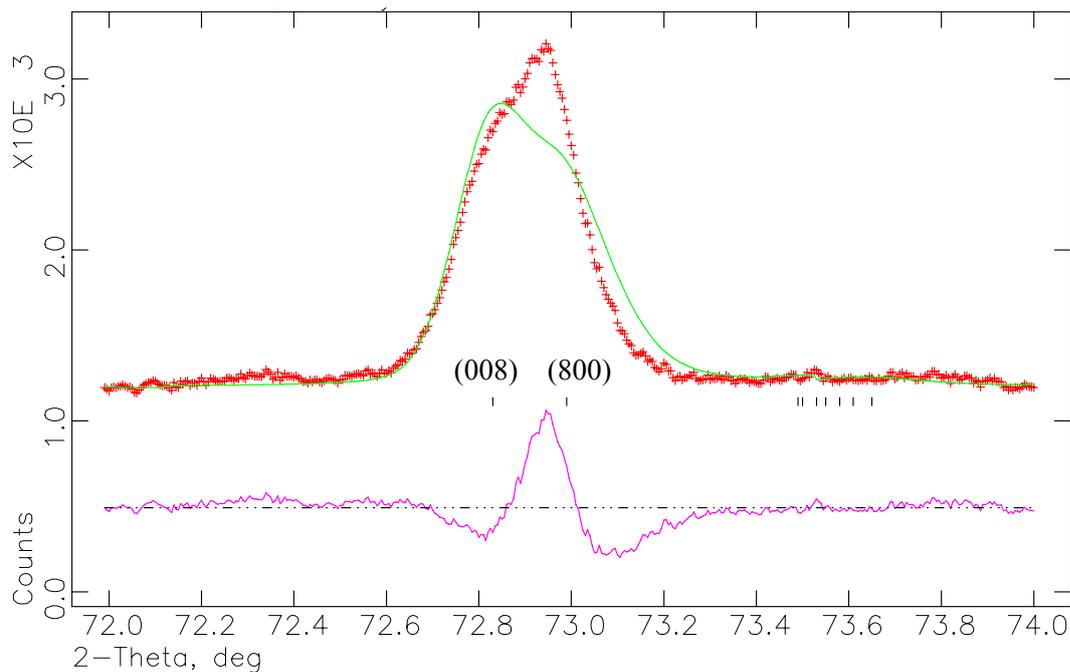


Abbildung 4-8: Le Bail-Profilanpassungen des Pulverdiffraktogramms von GaTa_4Se_8 bei 15 K in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ im 2-Theta-Bereich von 72° - 74° . Das beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linie) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzprofil der Le Bail-Anpassung sind zusammen mit den erlaubten Reflexpositionen (Striche) der angegebenen Raumgruppe abgebildet. Ergebnis: $wR_p = 0.0934$, $R_p = 0.0729$, 310 beobachtete Reflexe, Gitterparameter: $a = 1037$ pm, $c = 1039$ pm, $V = 1117.31 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, 6 verfeinerte Variablen.

Die Profilanpassung mit festgehaltenem c/a -Verhältnis von 0.998 zeigt ein ähnliches Intensitätsverhältnis von dem berechneten Reflex und dem beobachteten Reflex. Bei einem festgehaltenen c/a -Verhältnis von 1.001 weicht die berechnete Profilanpassung von dem beobachteten Pulverdiffraktogramm ab. Somit entspricht die Phasenumwandlung von GaTa_4Se_8 der von GaNb_4S_8 .

Um den Phasenübergang näher zu beobachten, wurden bei verschiedenen Temperaturen Pulverdiffraktogramme aufgenommen, die in Abbildung 4-9 zu sehen sind.

Die Verbreiterung des Reflexes (800) wird beim Abkühlen zwischen 50 K und 46 K beobachtet. Die Phasenumwandlung ist reversibel und geht beim Aufheizen zwischen 48 K und 50 K wieder in die kubische Phase über. Die strukturelle Phasenumwandlung liegt etwa 5 K unterhalb der Temperatur, in der die magnetische Messung als auch die Messung der spezifischen Wärmekapazität ein Signal zeigen. Doch kann man davon ausgehen, dass die gemessenen Werte im Rahmen der Messgenauigkeit liegen. Daher liegt die Phasenumwandlung bei $T \cong 52$ K.

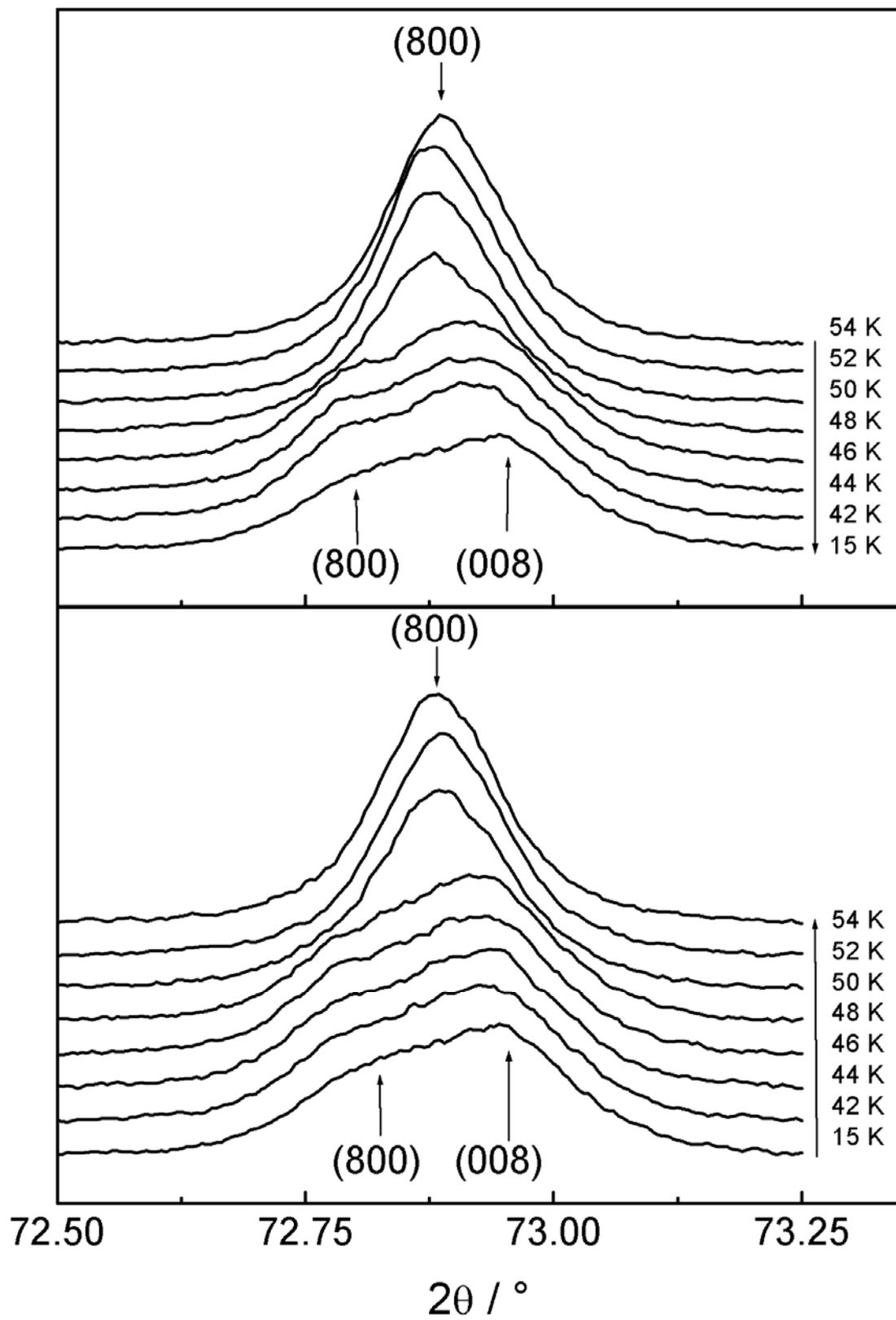


Abbildung 4-9: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von GaTa₄Se₈ beim Abkühlen (oben) und Aufheizen (unten) im 2-Theta-Bereich von 72.50° und 73.25°.

4.3.3 Kristallstrukturbeschreibung von GaTa_4Se_8

Nach den Ergebnissen der Rietveldverfeinerung entspricht die Tieftemperaturstruktur von GaTa_4Se_8 der von GaNb_4S_8 weitgehend. Die Ta_4 -Cluster Symmetrie wird von $\bar{4}3m$ auf m reduziert. Ta_3 bewegt sich von der Basisfläche der drei Atome Ta_1 - Ta_2 - Ta_1 weg. Die Bindungslänge beträgt zwischen Ta_3 und Ta_1 301 pm und zwischen Ta_3 und Ta_2 298 pm. Die Basisfläche besteht aus einem kurzen Ta_1 - Ta_1 -Atomabstand von 288 pm und zwei längeren Ta_1 - Ta_2 -Abständen von 297 pm. Die kürzeren Ta - Se -Bindungslängen liegen zwischen 235 pm und 260 pm, die längeren zwischen 265 pm und 283 pm. Der Mittelwert der kurzen und der langen Ta - Se -Abstände stimmt mit den Abständen der kubischen Phase wieder gut überein (254 pm und 278 pm).

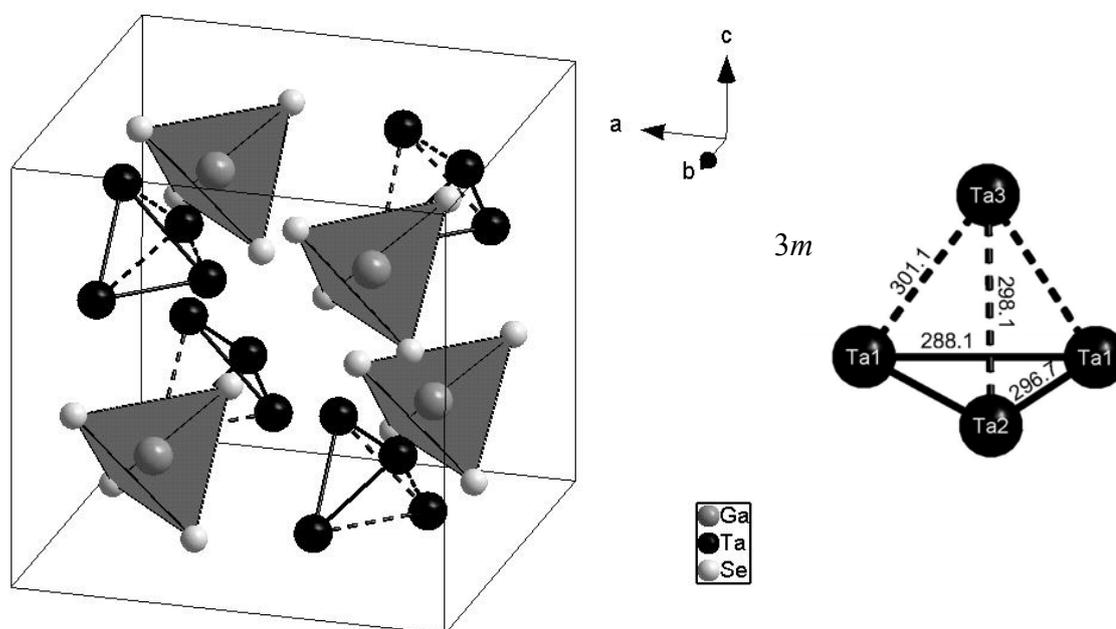


Abbildung 4-10: Anordnung der Ta_4 -Cluster und der $[\text{GaSe}_4]^{5+}$ -Tetraeder in der Elementarzelle von GaTa_4Se_8 bei 15 K. Auf der rechten Seite ist ein verzerrter Ta_4 -Cluster herausgestellt (Abstände in pm).

Das GaSe_4 -Tetraeder weicht ebenfalls etwas von der kubischen Symmetrie ab. Die Ga - Se -Abstände betragen 238 – 245 pm und sind gleichzusetzen mit dem Ga - Se -Abstand in der kubischen Phase von 242 pm. Die Se - Ga - Se -Bindungswinkel verändern sich von $109,5^\circ$ zu Se_{21} - Ga_1 - Se_{22} -Bindungswinkeln von $105,8^\circ$ und Se_{21} - Ga_1 - Se_{23} -Bindungswinkeln von $110,3^\circ$. Die Ta - Ta -Interclusterabstände liegen zwischen 433 pm und 447 pm. Dies entspricht im Mittel dem Ta - Ta -Interclusterabstand von 434 pm in der kubischen Phase. In Abbildung 4-10 ist die Anordnung der Atome in der Elementarzelle gezeigt, in Tabelle 4-4 sind die Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Tabelle 4-4: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Bindungswinkel /° von GaTa₄Se₈

GaTa ₄ Se ₈ , kubisch, $F\bar{4}3m$, 60 K					
Ga1 –	Se2 4×	241.6(2)	Ta1 –	Se1 3×	254.3(1)
				Se2 3×	277.7(1)
Ta1 –	Ta1 3×	299.9(1)	Ta1 –	Ta1 3×	434.2(2)
Se2 – Ga1 –	Se2	109.47(1)	Se1 – Ta1 –	Se2	87.57(4)
Se1 – Ta1 –	Se1	105.23(4)	Se2 – Ta1 –	Se2	75.41(5)
GaTa ₄ Se ₈ , tetragonal, $P\bar{4}2_1m$, 15 K					
Ga1 –	Se21 2×	244.8(2)	Ta2 –	Se11 1×	273.0(3)
	Se23 1×	238.0(5)		Se13 2×	241.0(2)
	Se22 1×	239.0(4)		Se23 2×	277.7(2)
Ta1 –	Se11 1×	262.0(3)		Se22 1×	283.0(4)
	Se12 1×	257.0(3)		Ta1 2×	301.1(1)
	Se13 1×	253.8(1)		Ta3 1×	298.1(1)
	Se21 1×	282.6(2)		Ta3 2×	432.7(2)
	Se21 1×	278.0(4)		Ta2 1×	433.2(2)
	Se21 1×	278.8(3)	Ta3 –	Se12 1×	265.0(4)
	Ta1 1×	288.1(1)		Se13 2×	234.2(2)
	Ta2 1×	296.7(1)		Se23 1×	279.0(4)
	Ta3 1×	301.1(1)		Se22 2×	277.3(3)
	Ta1 1×	447.2(2)		Ta2 1×	298.1(2)
	Ta1 2×	437.6(1)		Ta1 2×	301.1(1)
				Ta2 2×	432.7(2)
				Ta3 1×	437.3(2)

Se21 – Ga1 – Se21	113.5(1)	Se11 – Ta2 – Se13	107.0(6)
Se21 – Ga1 – Se22	105.8(1)	Se13 – Ta2 – Se13	98.3(9)
Se21 – Ga1 – Se23	110.3(1)	Se11 – Ta2 – Se23	84.3(1)
Se22 – Ga1 – Se23	110.9(1)	Se13 – Ta2 – Se22	88.2(6)
Se11 – Ta1 – Se12	108.9(4)	Se13 – Ta2 – Se23	93.0(6)
Se11 – Ta1 – Se13	107.4(9)	Se23 – Ta2 – Se23	72.3(1)
Se11 – Ta1 – Se21	86.2(9)	Se23 – Ta2 – Se22	76.6(9)
Se11 – Ta1 – Se21	87.9(8)	Ta1 – Ta2 – Ta1	58.1(6)
Se12 – Ta1 – Se13	102.5(9)	Ta1 – Ta2 – Ta3	60.8(3)
Se12 – Ta1 – Se21	87.5(9)	Se12 – Ta3 – Se13	106.2(6)
Se12 – Ta1 – Se21	86.2(9)	Se13 – Ta3 – Se13	102.0(1)
Se13 – Ta1 – Se21	86.9(5)	Se13 – Ta3 – Se22	87.9(7)
Se13 – Ta1 – Se21	89.7(5)	Se13 – Ta3 – Se23	87.7(6)
Se21 – Ta1 – Se21	75.2(4)	Se12 – Ta3 – Se22	85.7(1)
Se21 – Ta1 – Se21	74.5(6)	Se23 – Ta3 – Se22	76.7(8)
Se21 – Ta1 – Se21	72.2(4)	Se22 – Ta3 – Se22	78.4(1)
Ta1 – Ta1 – Ta2	61.0(5)	Ta2 – Ta3 – Ta1	59.4(4)
Ta1 – Ta1 – Ta3	61.4(6)		
Ta2 – Ta1 – Ta3	59.8(3)		

GaTa₄Se₈ kristallisiert also bei tiefen Temperaturen isotyp zur Tieftemperatur-Phase von GaNb₄S₈. Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass die gleiche magnetische Ordnung vorliegt (s. Kap. 3.4). Erhöht man die Punktsymmetrie der Ta₄-Cluster von m nach $3m$, indem man die Ta1-Ta1- und Ta1-Ta2-Bindungslängen gleichsetzt, kann man analog zu GaNb₄S₈ und GaV₄S₈^[72] annehmen, dass sich die Spindichte auf der Spitze des Tetraeders auf dem Ta3-Atom befindet. Durch die Orientierung der gestreckten Cluster entlang den diagonalen Richtungen $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ und der Annahme, dass die Vektoren des magnetischen Moments von jedem Cluster parallel zu diesen Orientierungen liegen, kann der Abfall des magnetischen Moments erklärt werden. Es bildet sich eine nicht kollineare antiferromagnetische Spin-Struktur, in der sich alle Spin-Komponenten zu Null aufheben. Somit ist auch die Phasenumwandlung von GaTa₄Se₈ bei 53 K sowohl struktureller als auch magnetischer Art. Um dies zu bestätigen, sind Tieftemperatureinkristallmessungen an der Universität Augsburg in Kooperation mit Prof. Scherer in Planung. Da aber GaTa₄Se₈ einen sehr hohen Absorptionskoeffizient besitzt, muss noch überprüft werden, ob dieses aufwendige

Experiment Aussicht auf Erfolg hat. Zusätzliche μ SR-Messungen sind geplant, um hier einen experimentellen Beweis für die antiferromagnetische Spin-Struktur zu erhalten.

5 Die Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$)

5.1 Einleitung

Auf Grund der außergewöhnlichen Eigenschaften von $\text{Ga}M_4X_8$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}; X = \text{S}, \text{Se}$) mit sieben Elektronen pro Cluster, welche in den vorangegangenen Kapiteln genauer beschrieben worden sind, ist es jetzt von Interesse, wie sich eine Änderung der Elektronenzahl in den Cluster-MO's auf den Magnetismus (Gesamtspin $S > 1/2$), die Transporteigenschaften und die Supraleitung auswirkt. Der Austausch von Ga^{3+} mit Ge^{4+} führt formal zu Verbindungen mit acht Elektronen in den M - M -bindenden MO's. Allerdings gelang bisher nur die Herstellung von GeV_4S_8 und GeV_4Se_8 ^[67], während die analogen Nb- und Ta-Verbindungen bisher unbekannt sind. Gerade diese sind jedoch besonders interessant, da die Elektronen in den V_4 -Clustern so stark lokalisiert sind, dass diese Verbindungen ferro- oder antiferromagnetisch sind und deutlich größere Bandlücken ($\cong 0.3$ eV) aufweisen. Sie können demnach zu den magnetischen Isolatoren gezählt werden, während sich die homologen Nb- oder Ta-Verbindungen wesentlich näher an der „Mobilitätskante“, also am möglichen Übergang zu metallischem und eventuell supraleitendem Zustand befinden. Versuche, die entsprechenden Ge-Verbindungen herzustellen, waren nicht erfolgreich.

Eine andere Möglichkeit, eine Änderung in der Clusterelektronenzahl n_{CE} mit Nb- oder Ta-Verbindungen zu bewirken, besteht in der Darstellung der Mischkristallreihen $\text{Ga}M_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}; x = 0 - 4$). Durch systematischen Einbau von Molybdän in dieses System könnte die Elektronenzahl von $n_{\text{CE}} = 7$ langsam bis auf $n_{\text{CE}} = 11$ erhöht werden. Wenn alle Verbindungen in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisieren, kann das MO-Schema analog zu RT- GaNb_4S_8 erstellt werden (s. Kap. 3-5). Somit werden zunächst sechs bindende MO von sieben Elektronen gemäß $\text{Ga}^{3+}(\text{Nb}^{3.25+})_4(\text{Se}^{2-})_8$ besetzt. Wird nun ein Niob-Atom durch ein Molybdän-Atom ersetzt, erhöht sich die Clusterelektronenzahl n_{CE} auf acht. Werden diese acht Elektronen in die entsprechenden MO aufgefüllt, so bleiben zwei ungepaarte Spins übrig. Weiterer Nb-Mo-Austausch führt zu $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ ($n_{\text{CE}} = 9$), welches drei ungepaarte Spins besitzt. Bei $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ergeben zehn Clusterelektronen zwei ungepaarte Spins. Letztendlich liefert die Verbindung GaMo_4Se_8 mit $n_{\text{CE}} = 11$ wieder ein ungepaartes Elektron (s. Abb. 5-1).

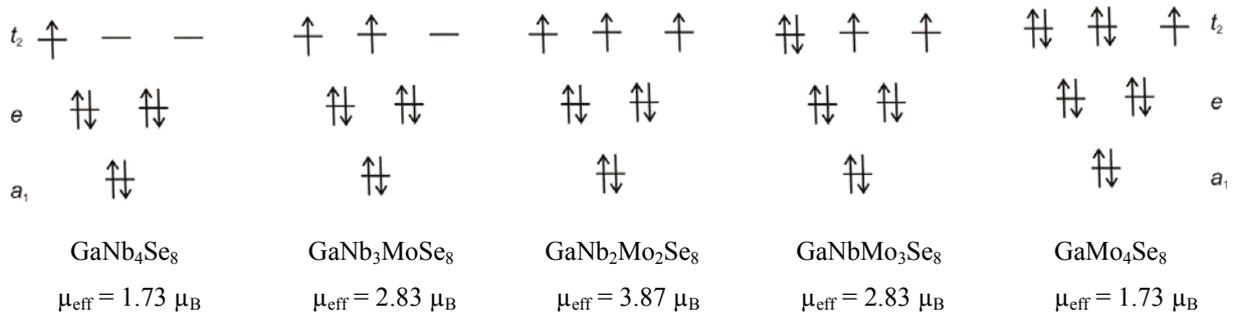


Abbildung 5-1: M_4 -Cluster-MO-Schemen von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0, 1, 2, 3, 4$.

Nach der Spin-Only-Formel $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ erhält man die theoretischen Werte, die in Abbildung 5-1 dargestellt sind. Für $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ ($n_{\text{CE}} = 9$) wird mit einem Gesamtspin von $S = 3/2$ ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_B$ erwartet. Die Verbindung GaMo_4Se_8 besitzt ebenfalls einen Gesamtspin von $S = 1/2$. Zudem unterläuft sie bei $T \cong 53 \text{ K}$ eine strukturelle Phasenumwandlung und ordnet bei $T \cong 26 \text{ K}$ ferromagnetisch.^[61, 82, 83] Vergleicht man dazu die Verbindungen $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{S}_8$ ($x = 0 - 2$), welche ebenfalls im GaMo_4S_8 -Strukturtyp kristallisieren, stimmen die experimentellen Ergebnisse mit dem so theoretisch Vorhergesagtem überein.^[84] So besitzt die Verbindung $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{S}_8$ mit $n_{\text{CE}} = 9$ tatsächlich drei ungepaarte Elektronen, was einem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} von $3.83 \mu_B$ entspricht.

Ben Yaich et al.^[85] berichteten über eine Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ($x = 0 - 4$) (s. Abb. 5-2). Dort wird beschrieben, dass durch den Einbau von Niob in GaMo_4S_8 der Magnetismus zunehmend verschwindet und dass die Pauli-Suszeptibilität der Nb_4 -Cluster größer als die der Mo_4 -Cluster ist. Eine konkrete Auswertung, die genauer auf die Elektronenzahl eingeht, wurde bei Ben Yaich nicht beschrieben.

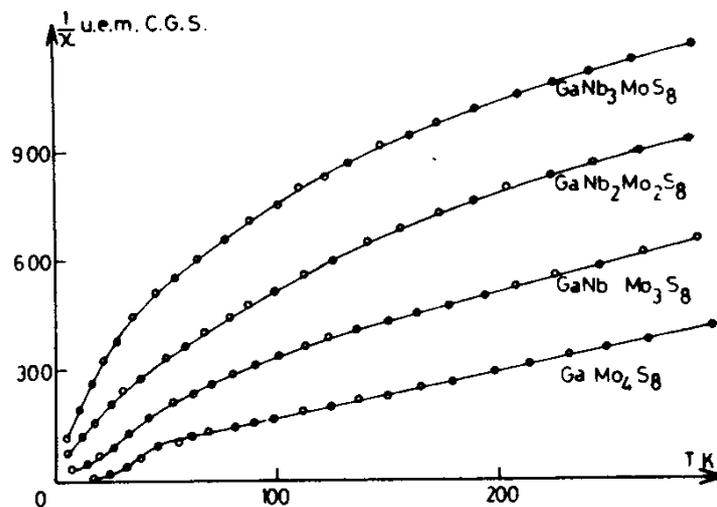


Abbildung 5-2: Temperaturabhängige Suszeptibilität von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_8$ ($x = 1 - 4$).^[85]

Im folgenden Kapitel ist die Darstellung und röntgenographische Untersuchung der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) beschrieben. Zudem wurden weiterführende Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften durchgeführt. Dabei wird beobachtet, wie sich eine Änderung der Clusterelektronenzahl auf die Eigenschaften auswirkt. Nachdem die Ergebnisse im ersten Teil dieses Kapitels vorgestellt werden, wird eine Diskussion den Abschluss des Kapitels bilden.

5.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme lassen sich analog zum GaMo_4S_8 -Strukturtyp mit kubisch flächenzentrierten Elementarzellen indizieren. Durch das Auftreten von Reflexen $hk0$ mit $h + k \neq 4n$ kann die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Spinell-Typ) ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der Gitterparameter der schon bekannten Verbindungen GaNb_4Se_8 ($a = 1042.38(1)$ pm) und GaMo_4Se_8 ($a = 1017.85(1)$ pm) mit den Literaturwerten von Ben Yaich et al. (GaNb_4Se_8 , $a = 1042$ pm)^[85] und Perrin et al. (GaMo_4Se_8 , $a = 1017$ pm)^[14] zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die Strukturbestimmungen erfolgten anhand von Rietveldverfeinerungen mit dem Programm GSAS^[26]. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind für ausgewählte Verbindungen in den Tabellen 5-1 bis 5-3 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Details der Rietveldverfeinerung an den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

$\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x$	Nb_3Mo	Nb_2Mo_2	$\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{2.5}$	NbMo_3	$\text{Nb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}$
$M/\text{g mol}^{-1}$	1076.06	1079.09	1080.61	1082.13	1083.64
Kristallsystem	kubisch				
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)				
a/pm	1036.47(2)	1030.19(1)	1027.83(1)	1023.38(1)	1020.64(1)
$V/10^6\text{pm}^3$	1113.43(1)	1093.34(1)	1085.82(1)	1071.78(1)	1063.20(1)
Z	4				
Messbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 81^\circ$				
Diffraktometer	STOE	HUBER	HUBER	HUBER	HUBER
Datenpunkte	7100	14200	14200	14200	14200
Beob. Reflexe	34	33	33	31	31
Profilparameter	14	29	22	22	22
Atomparameter	6	5	6	6	5
R_F	0.0571	0.0137	0.0172	0.0743	0.0652
wR_p	0.0744	0.0179	0.0243	0.1042	0.0852
R_p	0.0581	0.0369	0.0366	0.0685	0.0803
R_F^2	0.0660	0.0373	0.0554	0.0609	0.0595

Tabelle 5-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/pm^2 von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Atom	Wyck./ U_{eq}	Nb_3Mo	Nb_2Mo_2	$\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{2.5}$	NbMo_3	$\text{Nb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}$
Ga	$4a(0,0,0)$	0	0	0	0	0
	U_{eq}	25(3)	18	116(16)	49	19
M	$16e(x,x,x)$	0.6025(1)	0.60085(6)	0.59990(6)	0.60055(8)	0.59941(9)
	U_{eq}	16(1)	47(4)	69(4)	20(1)	20(1)
Se1	$16e(x,x,x)$	0.3657(1)	0.36445(8)	0.36323(8)	0.3644(1)	0.3630(1)
	U_{eq}	23(6)	38(3)	94(4)	66(1)	55(5)
Se2	$16e(x,x,x)$	0.8650(2)	0.86399(8)	0.86409(8)	0.8639(1)	0.8638(1)
	U_{eq}	23(6)	38(3)	94(4)	55(1)	55(5)

Tabelle 5-3: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

		Nb_3Mo	Nb_2Mo_2	$\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{2.5}$	NbMo_3	$\text{Nb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}$
Ga –	Se2 4×	242.4(3)	242.7(1)	242.0(1)	241.3(2)	240.7(2)
<i>M</i> –	Se1 3×	249.8(2)	248.7(1)	249.1(1)	246.9(2)	247.3(2)
	Se2 3×	276.2(2)	275.9(1)	276.6(1)	274.4(2)	275.0(2)
	<i>M</i> 3×	300.4(3)	293.9(2)	290.4(2)	291.0(2)	287.0(3)
	<i>M</i> 3×	432.5(3)	434.6(2)	436.4(2)	432.6(2)	434.7(3)
Se1 – <i>M</i> –	Se2	88.49(6)	88.19(3)	87.76(3)	88.16(5)	87.69(5)
Se1 – <i>M</i> –	Se1	104.02(7)	105.12(4)	105.91(4)	105.26(6)	106.18(6)
Se2 – <i>M</i> –	Se2	75.19(8)	74.02(4)	73.69(4)	73.85(6)	73.36(7)

Die Anzahl und die Intensität der Reflexe bleiben etwa gleich (s. Abb. 5-3 und 5-4). Auf Grund des kleineren Atomradius von Molybdän kann eine Verschiebung der Reflexe zu immer größeren 2-Theta-Werten mit zunehmendem Mo-Gehalt beobachtet werden.

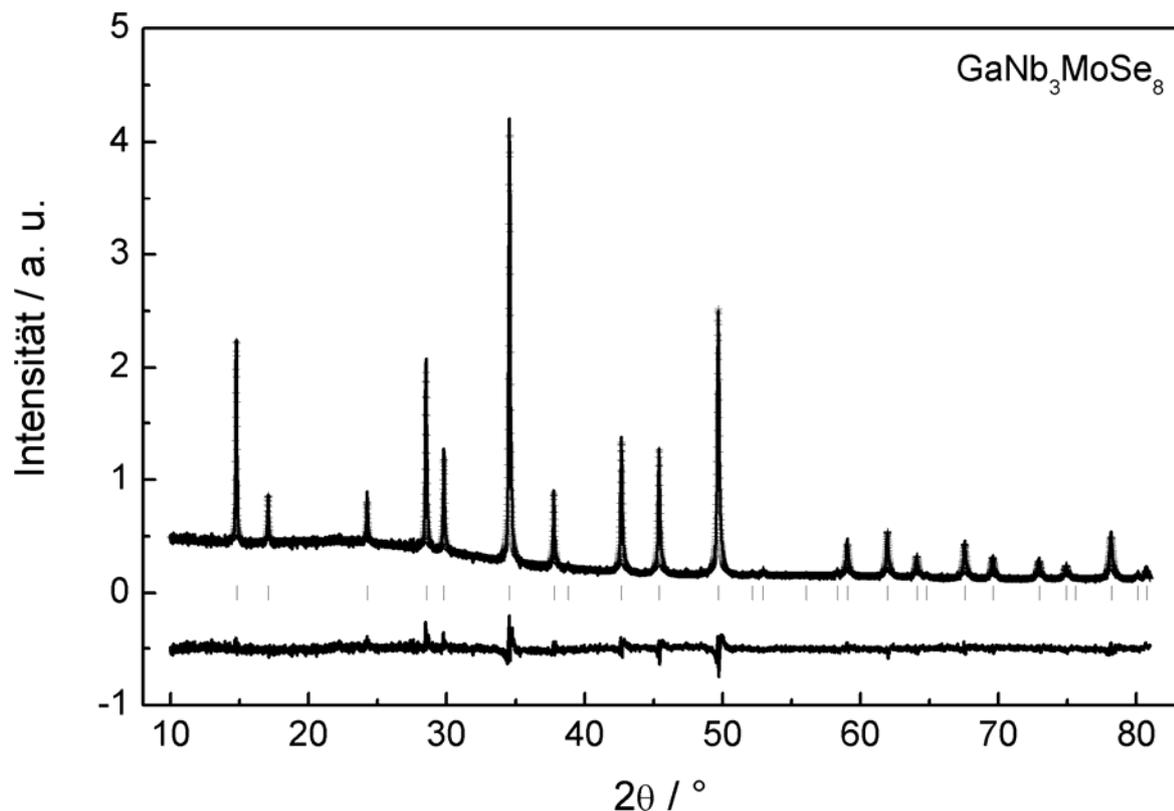


Abbildung 5-3: Beobachtete (Linie) und berechnete (Kreuze) Pulverdiffraktogramme sowie Differenzplots und mögliche Reflexpositionen (Striche) von $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$.

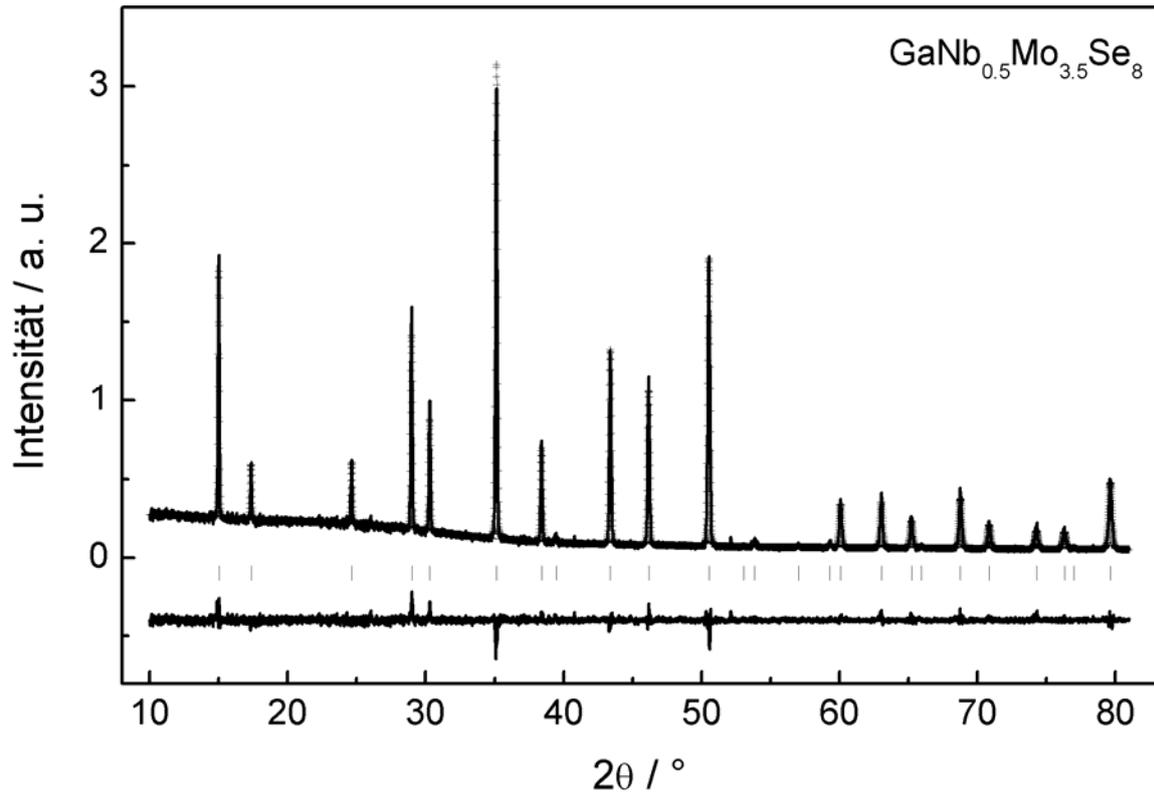


Abbildung 5-4: Beobachtete (Linie) und berechnete (Kreuze) Pulverdiffraktogramme sowie Differenzplots und mögliche Reflexpositionen (Striche) von $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$.

Die Gitterparameter und Zellvolumina nehmen von GaNb_4Se_8 bis zum GaMo_4Se_8 linear ab (s. Abb. 5-5). Dies steht im Einklang mit der von Vegard im Jahre 1921 gefundenen empirischen Regel, dass sich die Gitterparameter kubischer Mischkristalle gemäß Gleichung 5-1 linear mit der Zusammensetzung ändern.^[86]

$$a = a_2(1 + \beta \cdot N_1)$$

Gleichung 5-1

a Länge der Gitterparameter a des Mischkristalls

a_2 Gitterparameter a der Reinkomponente 2 der Mischreihe

β Steigung der Geraden

N_1 molarer Anteil der Komponente 1

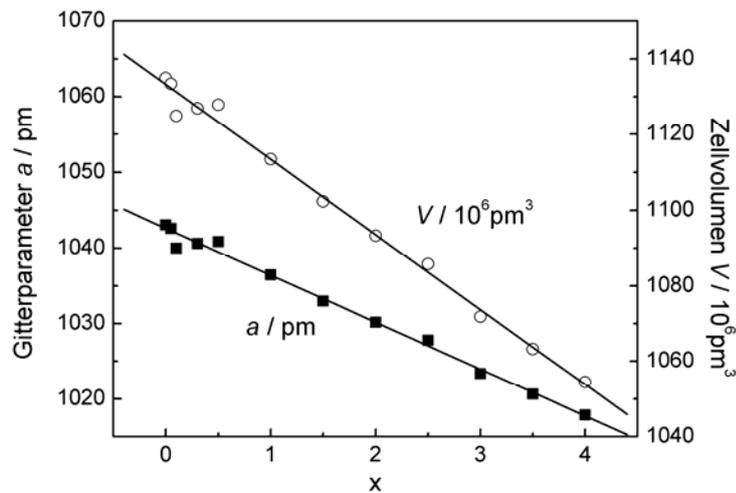


Abbildung 5-5: Variation der Gitterparameter a / pm und Zellvolumina $V/10^6 \text{ pm}^3$ von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$).

Alle Pulverdiffraktogramme konnten problemlos in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ verfeinert werden. Die Verteilung der M -Atome scheint statistisch zu sein, da für eine Ordnung der M -Atome eine Symmetrierniedrigung zu sehen sein müsste. Durch den Einbau von Molybdän verkürzen sich die M - M -Bindungslängen (GaNb_4Se_8 : 304.9 pm, GaMo_4Se_8 : 288.6 pm). Die M -Se1-Bindungslängen werden ebenfalls deutlich kleiner (GaNb_4Se_8 : 253.8 pm, GaMo_4Se_8 : 244.7 pm), während sich die M -Se2-Abstände nur geringfügig ändern (GaNb_4Se_8 : 277.2 pm, GaMo_4Se_8 : 272.4 pm). Dadurch vergrößert sich der Se1- M -Se1-Bindungswinkel (GaNb_4Se_8 : 104.1° , $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$: 106.2°) mit steigendem Mo-Gehalt, während sich der Se2- M -Se2-Bindungswinkel (GaNb_4Se_8 : 76.0° , GaMo_4Se_8 : 73.1°) verkleinert. Der M - M -Interclusterabstand bleibt im Mittel gleich (431.2 pm – 436.4 pm).

Die Verringerung des Zellvolumens kommt also nur dadurch zustande, dass die $[M_4\text{Se}_4]^{5+}$ -Würfel in sich kleiner werden, weil die M - M -Bindungen durch das Auffüllen der bindenden MO's stärker werden. Es handelt sich somit nicht um ein einfaches „Schrumpfen“ der Elementarzelle durch den Einbau kleinerer Atome, wie es die Vegard-Regel annimmt.

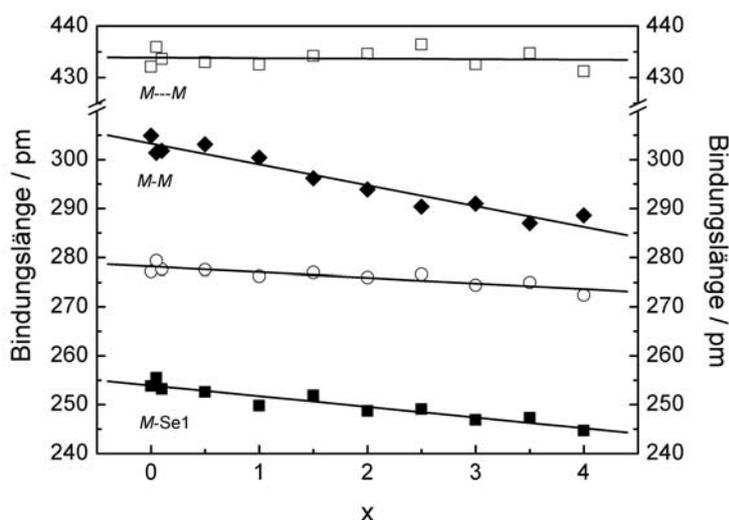


Abbildung 5-6: Variation der Bindungslängen / pm von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$).

5.3 Leitfähigkeitsmessungen

An gesinterten Pulverpresslingen der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) wurden elektrische Widerstandsmessungen durchgeführt. Auf Grund des nicht zuverlässig bestimmbar Geometriefaktors der Proben und möglicher Beiträge von Korngrenzen zum Widerstand ist in der folgenden Abbildung 5-6 der relative elektrische Widerstand ρ/ρ_{300} aufgetragen. Da die Messungen bei allen Verbindungen recht ähnlich sind, werden in der Abbildung 5-7 exemplarisch zwei Messungen herausgestellt, die restlichen sind im Anhang (s. Kap. 13.4) zu finden.

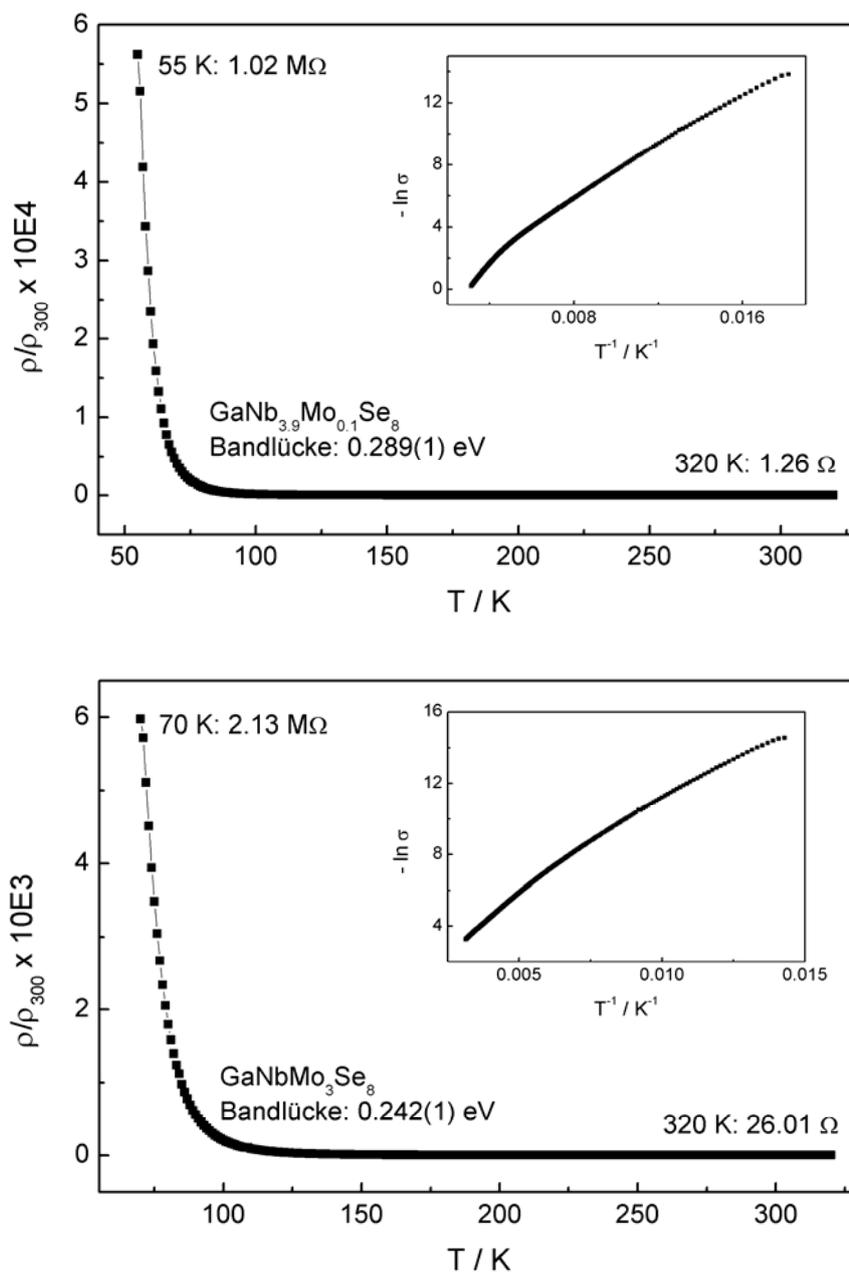


Abbildung 5-7: Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von $\text{GaNb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$ und $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$. Die inneren Graphen zeigen die Arrhenius-Auftragungen.

Alle Verbindungen sind Halbleiter. Die Widerstände bei 320 K liegen zwischen 0.33Ω und 69.22Ω . Bei tiefen Temperaturen steigen sie exponentiell auf bis zu $4.67 \text{ M}\Omega$ ($\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$) an. Die Arrhenius-Auftragungen (innere Graphen) sind leicht gekrümmt und zeigen den typischen Verlauf eines „Variable Range Hopping“-Mechanismus (VRH)^[87]. Die experimentell bestimmten Bandlücken in einem Temperaturbereich von 320 K bis 250 K unterscheiden sich kaum ($0.22 \text{ eV} - 0.31 \text{ eV}$). In Tabelle 5-4 sind die elektrischen Widerstände von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) bei Tieftemperatur und 320 K sowie die Bandlücken und die angelegten Stromstärken aufgelistet. Die Werte von GaNb_4Se_8 wurden aus der Dissertation von Pocha^[88] übernommen. Als Tieftemperatur wurden die Werte angegeben, bei denen der Widerstand von der Messapparatur noch messbar war.

Tabelle 5-4: Elektrische Widerstände von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) bei Tieftemperatur und 320 K sowie die Bandlücken im Temperaturbereich von 320 K – 250 K und die angelegten Stromstärken

Verbindung	Tieftem- peratur	Widerstand ($\text{M}\Omega$)	Hochtem- peratur	Widerstand (Ω)	Bandlücke (eV) ± 0.05	Stromstärke (μA)
GaNb_4Se_8 ^[88]	36 K	1.04	320 K	0.33	0.22	1 ± 0.01
$\text{GaNb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$	55 K	1.02	320 K	1.26	0.29	100 ± 0.1
$\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$	48 K	1.51	320 K	10.77	0.29	5 ± 0.05
$\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$	54 K	2.34	320 K	19.85	0.27	100 ± 0.1
$\text{GaNb}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$	57 K	2.60	320 K	4.85	0.31	100 ± 0.1
$\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	60 K	2.36	320 K	6.00	0.31	1 ± 0.01
$\text{GaNb}_{1.5}\text{Mo}_{2.5}\text{Se}_8$	60 K	3.78	320 K	5.03	0.29	1 ± 0.01
$\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$	70 K	2.13	320 K	26.01	0.24	2 ± 0.02
$\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$	61 K	4.67	320 K	14.37	0.23	1 ± 0.01
GaMo_4Se_8	62 K	1.33	320 K	69.22	0.26	0.5 ± 0.005

Der Einbau von Molybdän hat nach diesen Ergebnissen keinen messbaren Einfluss auf die Leitfähigkeit. Keine von diesen Verbindungen zeigt metallische Leitfähigkeit. Alle Verbindungen sind Mott-Isolatoren mit sehr ähnlichen Aktivierungsenergien um 0.3 eV . Dies steht im Einklang mit früheren Publikationen.^[15, 66, 67, 69, 89, 90]

5.4 Magnetische Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 1, 2, 3, 4$ sind in Abbildung 5-8 dargestellt. Die Molsuszeptibilitäten χ_{mol} liegen in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 50 K bei $0.01 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3$ für GaMo_4Se_8 und etwa bei $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3$ für $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3$). Die Substanzen sind damit schwach paramagnetisch. GaMo_4Se_8 , welches schon in früheren Arbeiten beschrieben worden ist, ordnet bei ca. 25 K ferromagnetisch.^[61, 82]

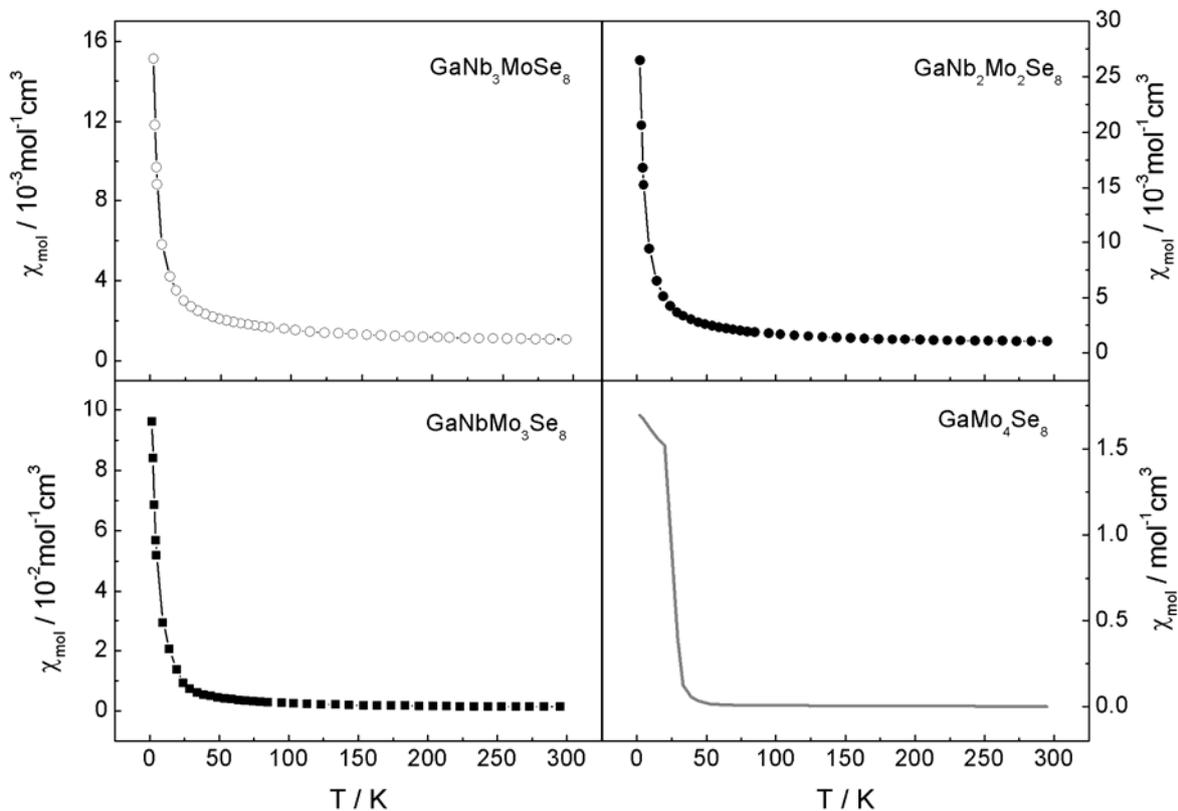


Abbildung 5-8: Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 1, 2, 3, 4$ bei einer magnetischen Flussdichte von 0.2 T.

In Abbildung 5-9 sind die Temperaturabhängigkeiten der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ dargestellt. Die substituierten Verbindungen liegen zwischen den unsubstituierten. Einzig die Verbindung $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$ liegt über GaNb_4Se_8 . Ein Grund dafür könnte sein, dass die Feldeinstellung des SQUID-Gerätes nicht korrekt war. Nimmt man ein kleineres Feld von 0.15 T an, so würde die Kurve von $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$ im Bereich von der von $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ liegen. Am Kurvenlauf ändert sich außer der Verschiebung nichts. GaMo_4Se_8 zeigt bei ca. 55 K eine Anomalie, welche auf eine bekannte strukturelle Phasenumwandlung (von $F\bar{4}3m$ zu $R3m$) zurückzuführen ist.^[61, 83] Bei $T \cong 25 \text{ K}$ setzt die ferromagnetische Ordnung ein.^[82] Bei den Verbindung $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 2.5, 3$ und 3.5

ist bei ca. 30 K jeweils eine Unstetigkeit zu beobachten, wie sie auch bei GaMo_4Se_8 bei 53 K auftritt. Dies könnte ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung sein. Die Kurven weisen im Gegensatz zu GaNb_4Se_8 und GaMo_4Se_8 leichte bis starke Krümmungen auf. Die Unstetigkeit wurde auch bei der Verbindung $\text{GaNbMo}_3\text{S}_8$ in der Publikation von Ben Yaich beobachtet (s. Abb. 5.2). Die Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 1 - 2$) sind sich im Verlauf der Kurven sehr ähnlich und zeigen auch ungefähr dieselbe Suszeptibilität. Der Kurvenverlauf von $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$ weist die stärkste Krümmung auf.

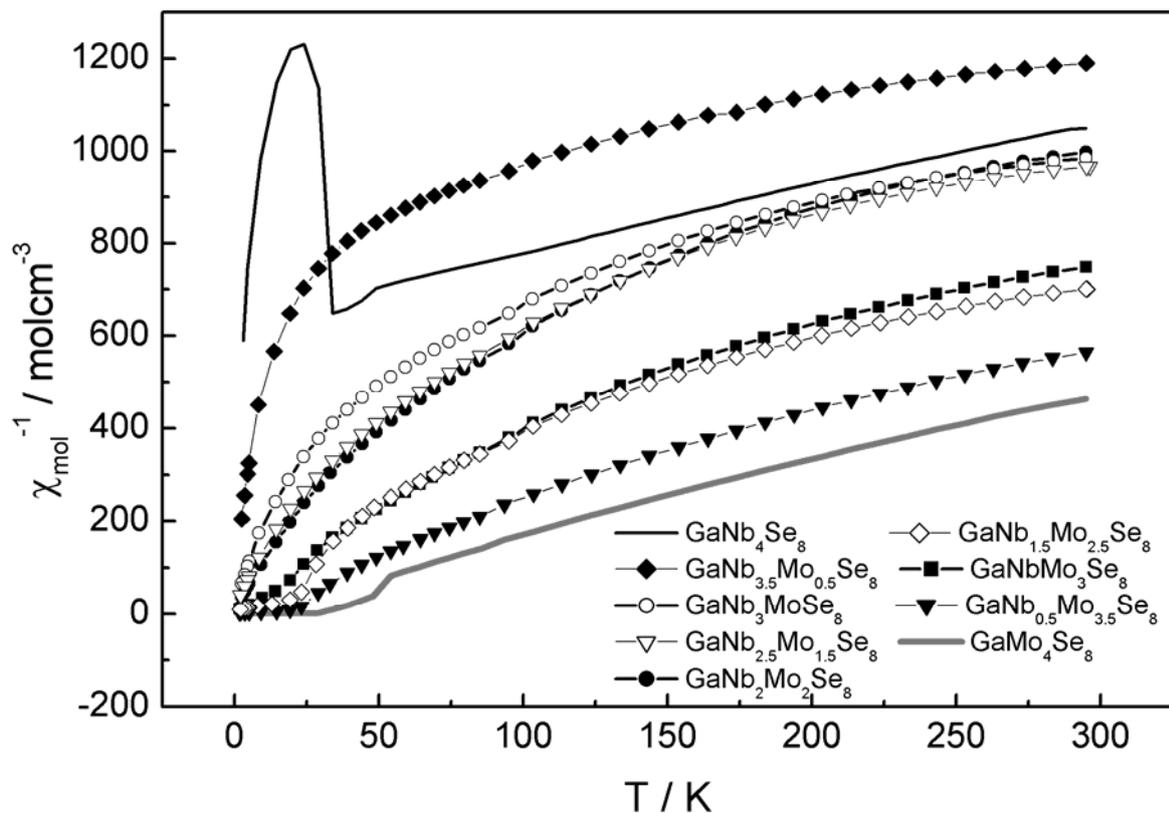


Abbildung 5-9: Temperaturabhängigkeiten der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ bei einer magnetischen Flussdichte von 0.2 T.

Um zu überprüfen, ab welchem Substitutionsgrad die Anomalie von GaNb_4Se_8 verschwindet, wurden auch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen mit $x = 0.05$ und 0.1 durchgeführt.

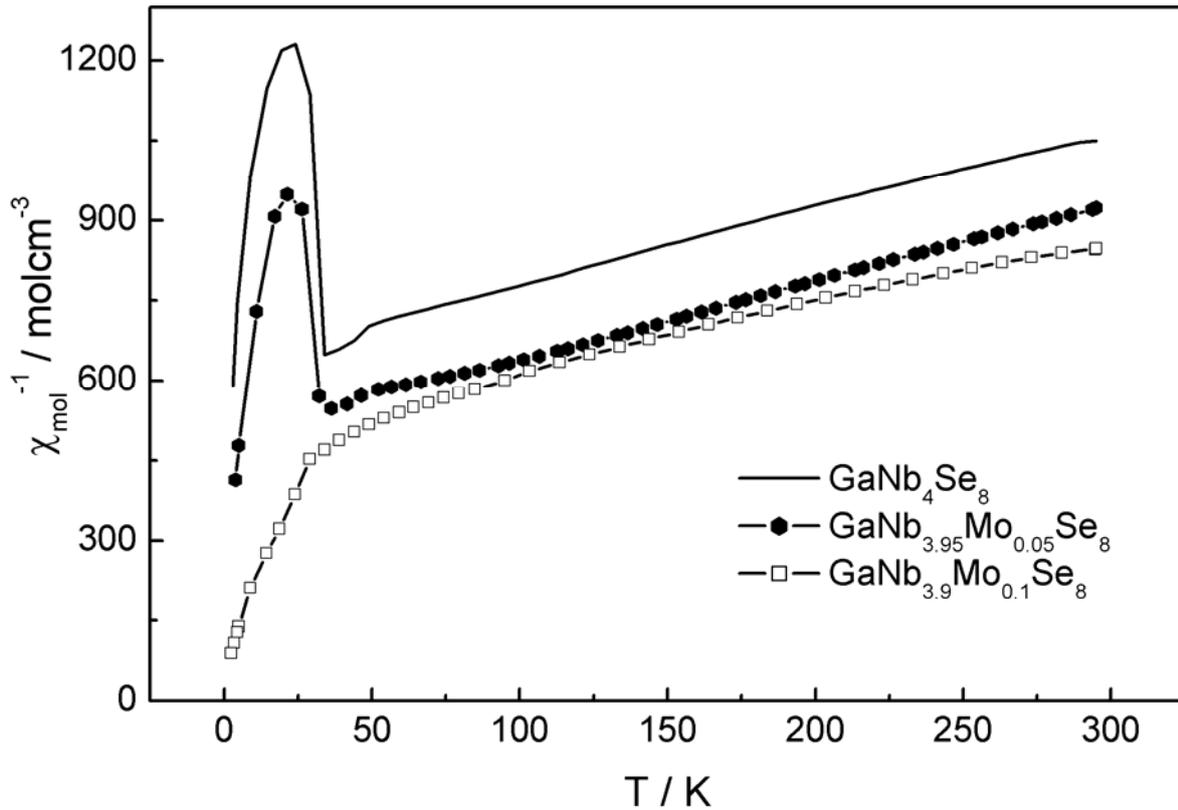


Abbildung 5-10: Temperaturabhängigkeiten der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0, 0.05, 0.1$ bei einer magnetischen Flussdichte von 0.2 T.

Abbildung 5-10 zeigt bei der Verbindung $\text{GaNb}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}\text{Se}_8$ bei etwa 50 K eine kleine Unstetigkeit und bei ca. 30 K einen starken Anstieg der inversen Suszeptibilität. Die inverse Suszeptibilität sinkt ein wenig, doch der Kurvenverlauf ist mit dem von GaNb_4Se_8 vergleichbar. Im Gegensatz dazu ist bei einer Substitution von $x = 0.1$ ein deutlicher Unterschied erkennbar. Bei hohen Temperaturen zeigt der Kurvenverlauf eine leichte Krümmung. Die Anomalie verschwindet und bei etwa 25 K erhält man zu tiefen Temperaturen einen starken Abfall der inversen Suszeptibilität. Dies gleicht dem Kurvenverlauf von $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$. Auch hier ist eine Änderung der Steigung ab ca. 25 K zu tiefen Temperaturen erkennbar.

Die Auswertung erfolgte nach dem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz in einem Temperaturbereich von 300 K bis 100 K (s. Tab. 5-5). Wegen der deutlichen Krümmungen in den $1/\chi$ -Auftragungen besitzt das Curie-Weiss-Gesetz hier nur eingeschränkte Gültigkeit. Die Korrektur erfolgt durch einen temperaturunabhängigen Anteil χ_0 . Die Ergebnisse sind kritisch zu beurteilen.

Tabelle 5-5: Details der Suszeptibilitätsmessungen an den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Verbindung	$\chi_0/\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	theo. $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	Θ/K
GaNb_4Se_8	$2.8 \cdot 10^{-4}$	1.76(3)	1.73(3)	-287(9)
$\text{GaNb}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}\text{Se}_8$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	1.79(3)		-207(8)
$\text{GaNb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	1.30(1)		-117(5)
$\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$	$6.9 \cdot 10^{-4}$	0.64(1)		-52(4)
$\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	0.80(1)	2.83(3)	-8(3)
$\text{GaNb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Se}_8$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	0.80(1)		7(2)
$\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	$6.9 \cdot 10^{-4}$	0.84(1)	3.87(3)	7(2)
$\text{GaNb}_{1.5}\text{Mo}_{2.5}\text{Se}_8$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	1.08(1)		11(1)
$\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$	$8.0 \cdot 10^{-4}$	1.09(1)	2.83(3)	12(1)
$\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	1.51(1)		13(1)
GaMo_4Se_8	$5.2 \cdot 10^{-4}$	1.91(1)	1.73(3)	15(1)

Der temperaturunabhängige Teil von $\chi(\chi_0)$ der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ist recht hoch. Er steigt mit zunehmendem Mo-Gehalt bis auf $9.1 \cdot 10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$ ($\text{GaNb}_{1.5}\text{Mo}_{2.5}\text{Se}_8$) und fällt danach wieder zu GaMo_4Se_8 mit $\chi_0 = 5.2 \cdot 10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$. Die Werte liegen damit in der Größenordnung von metallischem Niob ($\chi_{\text{p}} = 8.17 \cdot 10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$ für $[\text{Nb}_4]^{[91]}$), was für ein Pauli-Paramagnetisches Metall spricht.

Die aus den Curie-Auswertungen ermittelten effektiven magnetischen Momente μ_{eff} liegen im Bereich von $0.64 \mu_{\text{B}}$ und $1.91 \mu_{\text{B}}$ (s. Abb. 5-11). Das effektive magnetische Moment sinkt bei einem Einbau von geringen Mengen Molybdän rapide ab. So verringert sich μ_{eff} von $1.76 \mu_{\text{B}}$ ($x = 0.05$) auf $1.30 \mu_{\text{B}}$ ($x = 0.1$). Für $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$ ergibt sich ein $\mu_{\text{eff}} = 0.64 \mu_{\text{B}}$, was nach der Spin-Only-Formel nur noch etwa $\frac{1}{4}$ Spin pro M_4 -Cluster entspricht. Mit weiter zunehmendem Gehalt von Molybdän steigt das μ_{eff} ab $x \cong 0.5$ wieder exponentiell an, bis es bei der Verbindung GaMo_4Se_8 ein μ_{eff} von $1.91 \mu_{\text{B}}$ erreicht. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} von GaMo_4Se_8 ist mit $1.91 \mu_{\text{B}}$ ein wenig größer als das theoretisch berechnete $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$. Dieses Ergebnis ist aber konsistent mit den Literaturdaten, in denen Werte zwischen $2.1 \mu_{\text{B}}$ und $2.57 \mu_{\text{B}}$ angegeben sind.^[82, 92]

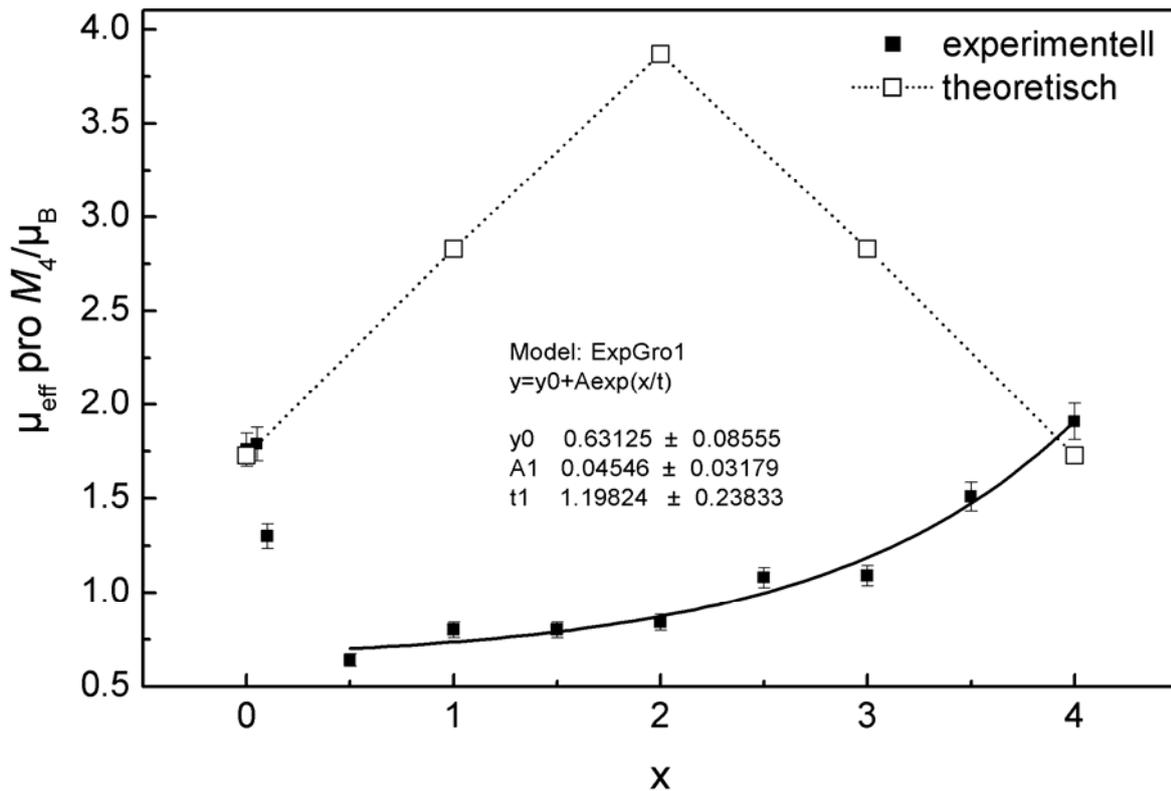


Abbildung 5-11: Experimentelle (■) und theoretische (□) effektive magnetische Momente μ_{eff} der Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$).

Die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} mit $0.64 \mu_{\text{B}}$ bis $1.3 \mu_{\text{B}}$ ($x = 0.1 - 3.5$) sind viel kleiner als erwartet und entsprechen damit nicht dem theoretisch vorhergesagtem Modell. Dies könnte daran liegen, dass vielleicht bei den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $0 < x < 4$ eine Symmetrierniedrigung vorliegt. Hinweise dafür konnten in den Pulverdiffraktogrammen nicht gefunden werden. Durch weiterführende Untersuchungen in den nächsten Kapiteln soll ein neues Modell der elektronischen Struktur entwickelt werden.

Auch bei der paramagnetischen Curie-Weiss-Temperatur (Weiss-Konstante) Θ ist ein deutlicher Effekt erkennbar (s. Abb. 5-12). Geringe Mengen von Molybdän verringern die antiferromagnetischen Wechselwirkungen von GaNb_4Se_8 ($\Theta = -287 \text{ K}$) sehr schnell ($\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$: $\Theta = -52 \text{ K}$). Der Einbau von einem Molybdän-Atom führt zu $\Theta = -8 \text{ K}$, was nahezu zum Verschwinden der starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen führt. Dies ist auch in der Messung der Suszeptibilität zu erkennen (s. Abb. 5-8), da sich dort keine Hinweise mehr auf eine magnetische Ordnung finden. Die Molybdän-reicheren Verbindungen weisen alle eine positive Weiss-Konstante auf, welche somit auf ferromagnetische Wechselwirkungen hinweist.

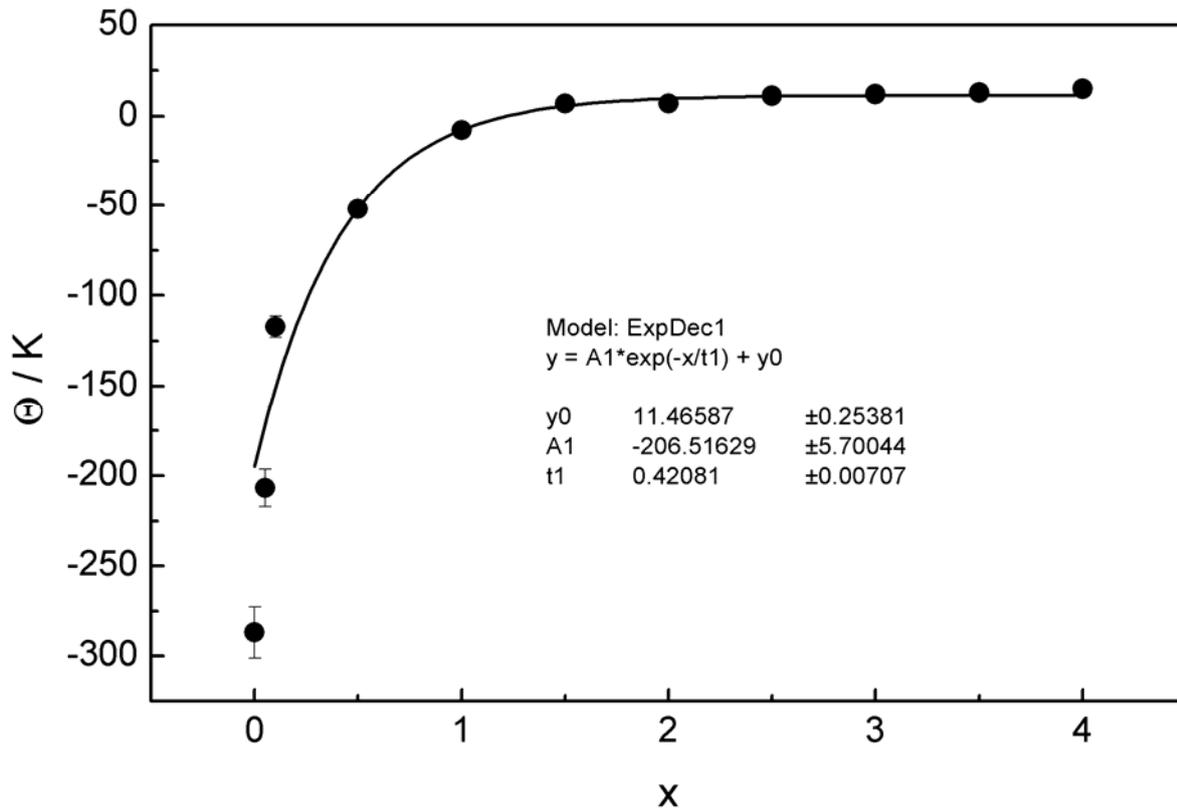


Abbildung 5-12: Weiss-Konstanten Θ der Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$).

Es zeigt sich, dass das System $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ sehr sensibel auf eine Veränderung des Mo-Gehaltes reagiert. Schon der Einbau von geringen Mengen dieses Metalls unterdrückt die Phasenumwandlung und die antiferromagnetischen Wechselwirkungen werden deutlich schwächer. Außerdem sinkt das effektive magnetische Moment μ_{eff} , obwohl nach der einfachen Modell-Vorstellung eine Vergrößerung zu erwarten wäre.

In den Suszeptibilitätsmessungen der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 2.5 - 3.5$) ist jeweils bei ca. 20 K eine Unstetigkeit zu erkennen, die eventuell auf eine magnetische Ordnung schließen lässt. Um diese festzustellen, wurden von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0.1 - 4$ Magnetisierungsisothermen bei 2 K und 50 K aufgenommen (s. Abb. 5-13).

Bei einer Temperatur von 50 K, also weit über der magnetischen Ordnungstemperatur von GaMo_4Se_8 und weit über einer möglichen magnetischen Ordnungstemperatur der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 2.5 - 3.5$), beobachtet man für alle Verbindungen den für Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung. Bei 5 T beträgt die Magnetisierung von GaMo_4Se_8 nur $0.21 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$. Die Magnetisierung von $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$ liegt mit $0.04 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$ deutlich darunter. Bei den anderen Verbindungen mit $x = 0.1 - 3$ ergeben sich sehr kleine Magnetisierungen, welche zwischen $0.006 \mu_{\text{B}}$ und $0.02 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$ liegen.

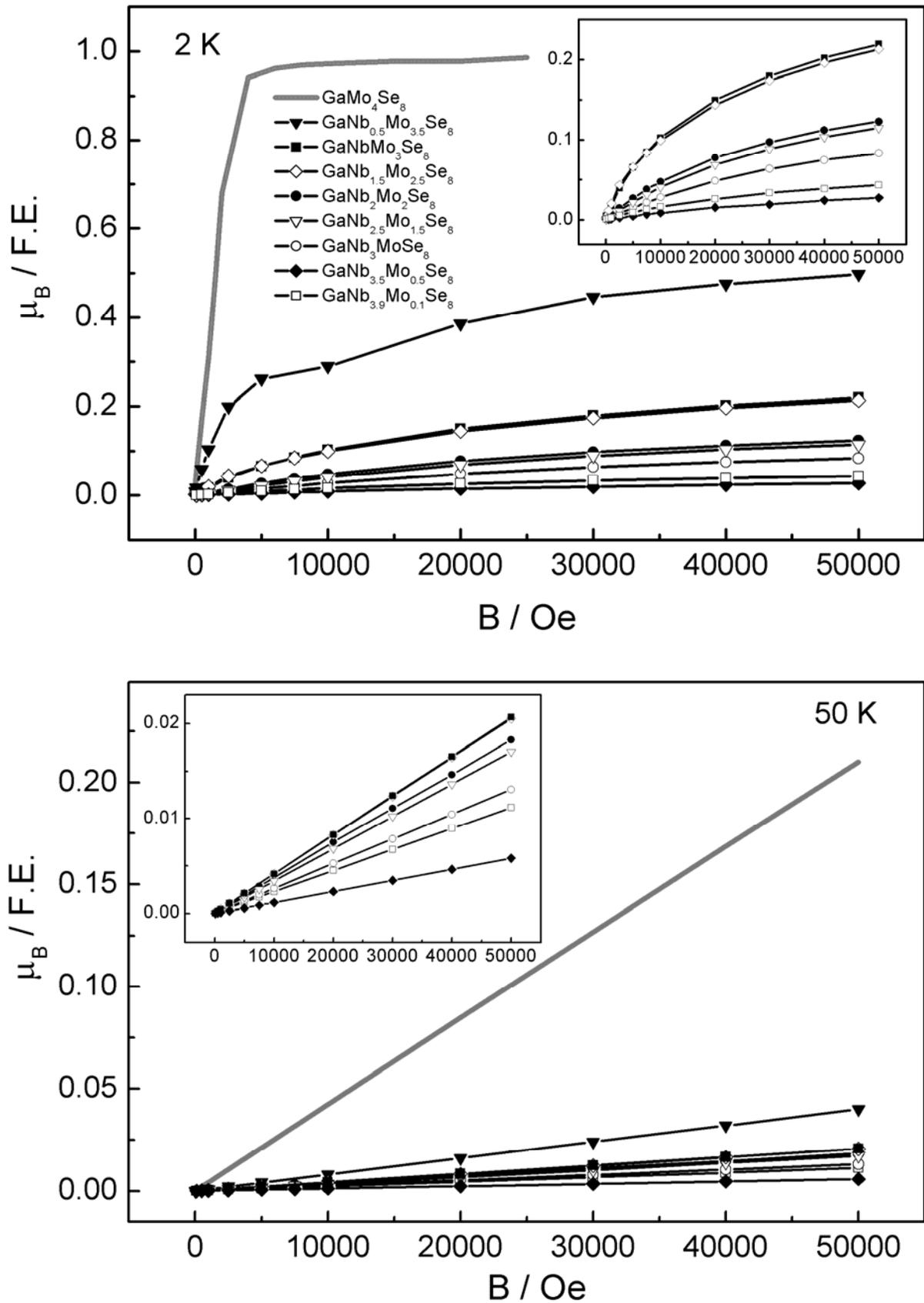


Abbildung 5-13: Magnetisierungsisothermen von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ bei 2 K (oben) und 50 K (unten). Die inneren Graphen zeigen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0.1 - 3$.

Einen sehr viel steileren Anstieg der Magnetisierung beobachtet man bei 2 K. Die Kurve von GaMo_4Se_8 erreicht schon bei 0.5 T die maximal mögliche Sättigungsmagnetisierung von $1 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$. $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}$ erreicht dagegen bei 5 T nur eine Sättigungsmagnetisierung von $0.5 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$. Die Magnetisierung der Verbindung $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ist noch mal deutlich kleiner ($0.22 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$). Die Kurve weist eine Krümmung auf, so dass bei einem höheren Feld eine Sättigungsmagnetisierung erreicht werden kann. Die Magnetisierung sinkt mit steigendem Niob-Gehalt soweit, bis bei $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$ nur noch eine Gerade sichtbar ist und bei 5 T gerade mal $0.02 \mu_{\text{B}}/\text{F.E.}$ erreicht werden. Somit ist keine ferromagnetische Ordnung mehr vorhanden. Dies ist auch mit dem Auftreten einer negativen Curie-Weiss-Konstante bei den Niob-reicheren Phasen im Einklang.

Um zu überprüfen, ob bei der Verbindung $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ noch eine ferromagnetische Ordnung vorhanden ist, wurde eine Kinkpoint-Messung^[93] durchgeführt. Dazu wird im Nullfeld (zfc) unterhalb der vermuteten Ordnungstemperatur gekühlt, dann wird ein kleines Feld angelegt (2 mT), um dann im Feld über die Ordnungstemperatur zu erwärmen. Hat man die Ordnungstemperatur überschritten, wird mit angeschaltetem Feld wieder gekühlt (fc). Unterscheiden sich die Kurven der zfc- und fc-Messungen unterhalb der kritischen Temperatur, so liegen irreversible magnetische Effekte vor, die typisch für Ferromagnetismus sind.

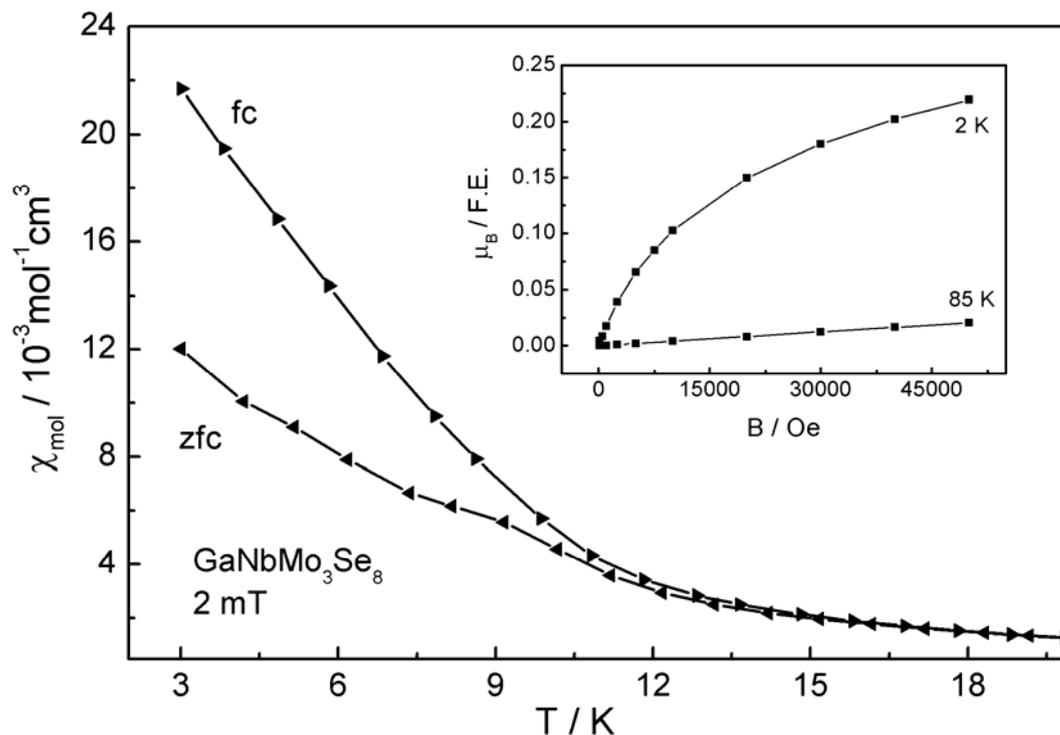


Abbildung 5-14: Kinkpoint-Messung von $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ bei 2 mT. Der innere Graph zeigt die Magnetisierungs-isothermen bei 2 K und 85 K.

In Abbildung 5-14 erkennt man unterhalb der Temperatur von 14 K einen irreversiblen Verlauf der beiden Linien. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine ferromagnetische Ordnung handelt. Unklar ist, ob diese ferromagnetischen Wechselwirkungen von der Verbindung $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ herrühren oder von einer Verunreinigung. Eine Verunreinigung ist aber höchstwahrscheinlich auszuschließen. Die lineare Magnetisierungsisotherme bei 85 K lässt auf keine ferromagnetische Verunreinigung mit $T_C > 85$ K schließen. Auch im Pulverdiffraktogramm war keine Fremdphase zu erkennen. Zudem ist keine Verbindung mit den Elementen Ga, Mo, Nb und Se bekannt, welche bei etwa 14 K ferromagnetisch ordnet. In Frage könnte nur noch die Verbindung GaMo_4Se_8 kommen. Wenn sich kleine Spuren dieser Verbindung in $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ befänden, könnte sich auch die Ordnungstemperatur zu tiefen Temperaturen verschieben. Doch bei einer Magnetisierung von $0.2 \mu_B / \text{F.E.}$ müssten 20% der vorhandenen Probe aus GaMo_4Se_8 bestehen. Diese Mengen muss man im Pulverdiffraktogramm detektieren können. Da dies nicht der Fall ist, kommt GaMo_4Se_8 als Verunreinigung nicht in Frage.

5.5 Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten

Wie schon in Kapitel 4.2 berichtet, zeigt die temperaturabhängige Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaNb_4Se_8 zwei kleine Signale bei 33 K und 48 K. Betrachtet man dazu im Vergleich die Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0.05$ und 0.1 (s. Abb. 5-15), so lassen sich auch hier jeweils noch zwei Signale erkennen. Die Signale sind kleiner und etwas zu tieferen Temperaturen hin verschoben (32 K und 46 K). Von einer Berechnung der Flächenintegrale der Signale wurde abgesehen, da es sich als schwierig erwies, innerhalb der Messgenauigkeit den zu integrierenden Bereich der Signale eindeutig zu bestimmen.

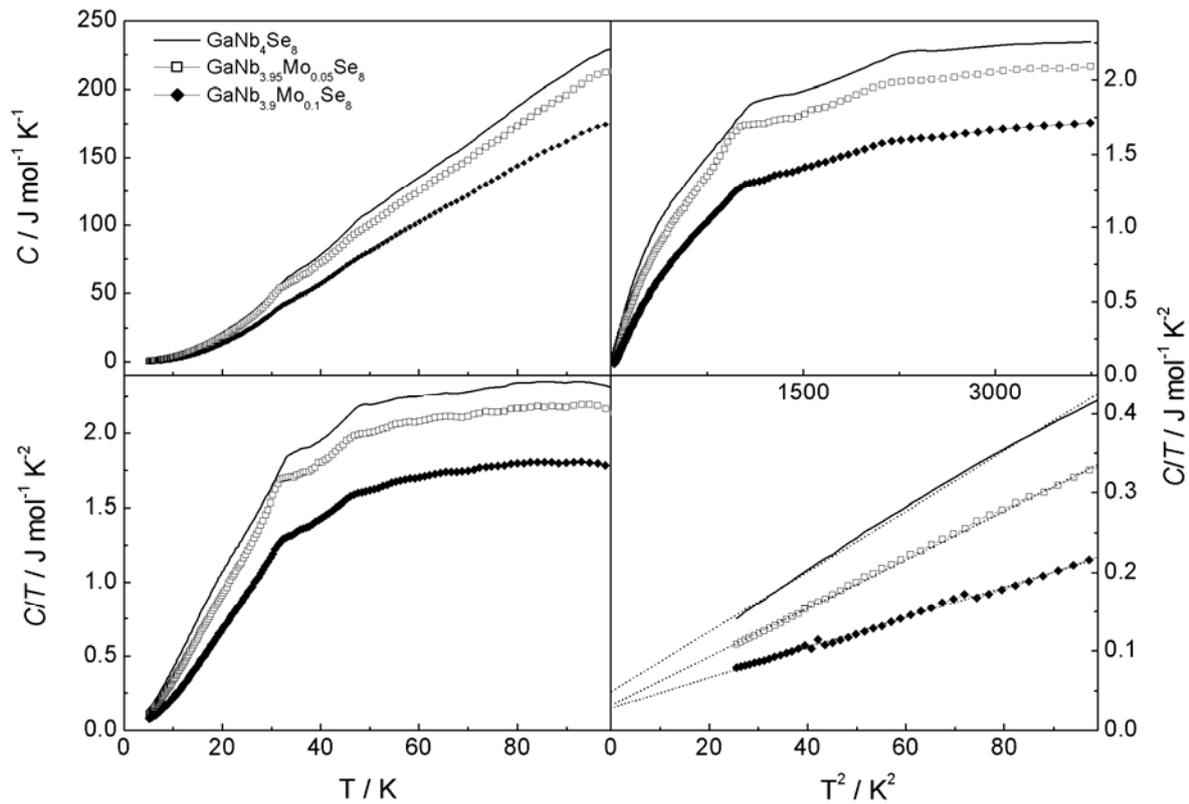


Abbildung 5-15: Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0, 0.05, 0.1$).

Der Gitterbeitrag β und der elektronische Beitrag γ konnten in dem Temperaturbereich von $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ in der Auftragung C/T gegen T^2 ermittelt werden. Durch eine lineare Anpassung an die Messwerte kann die Steigung (β) und der Achsenabschnitt (γ) wiedergegeben werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-6 aufgelistet.

Tabelle 5-6: Beiträge der Elektronen (γ) und des Gitters (β) aus den Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten für die Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 3.5$)

Verbindung	γ ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$)	β ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$)
GaNb_4Se_8	50	4
$\text{GaNb}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}\text{Se}_8$	31	3
$\text{GaNb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$	29	2
$\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$	157	6
$\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	86	2
$\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$	239	3
$\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$	291	2

Abbildung 5-16 zeigt die Messungen der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 1, 2, 3$ und 3.5 . Darin sind für keine

Verbindung kennzeichnende Anomalien in der Auftragung C gegen T zu sehen. Dies schließt magnetische Ordnungseffekte aus. Die in den magnetischen Messungen beobachtete ferromagnetische Ordnung bei den Verbindungen $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$ und $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ist hier nicht zu erkennen. Dies könnte daran liegen, dass dieser Effekt in diesem Fall zu klein ist. Durch die Auftragung C/T gegen T^2 wurden in einem Temperaturbereich von $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ die Beiträge des Gitters (β) und der Elektronen (γ) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

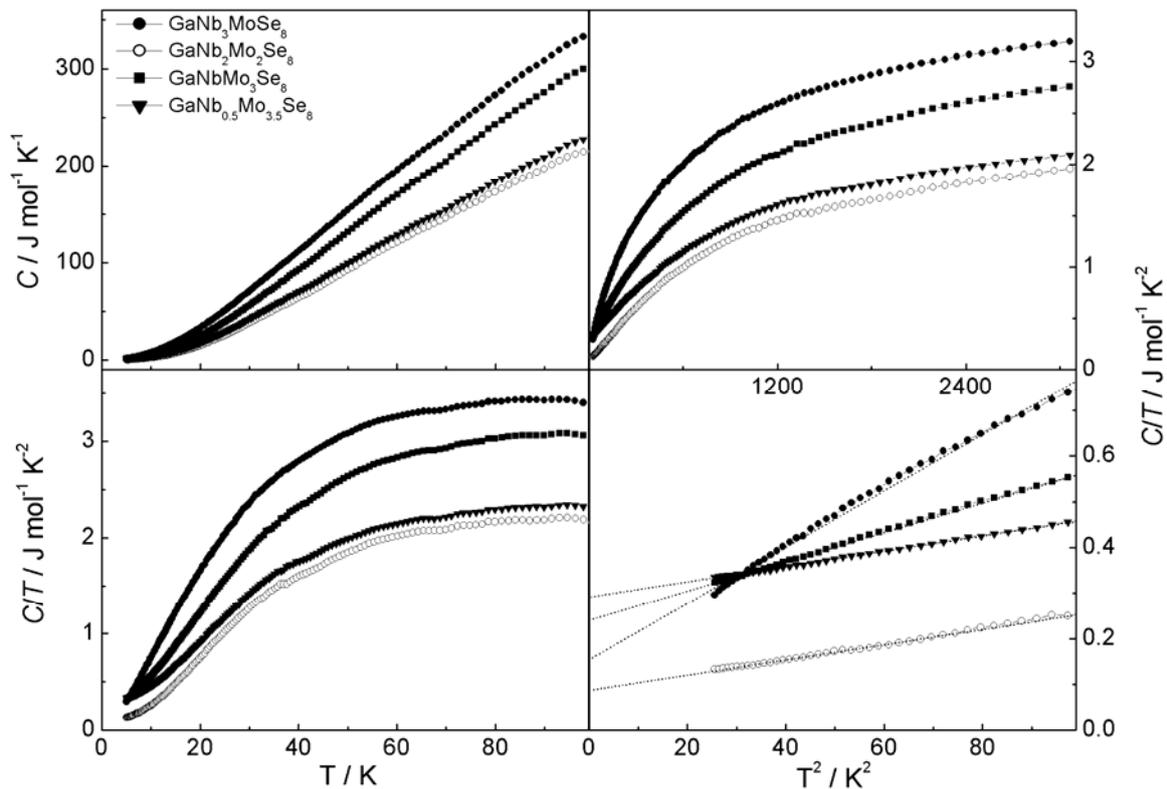


Abbildung 5-16: Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3, 3.5$).

Bei einem geringen Anteil von Molybdän in GaNb_4Se_8 ($\gamma = 50 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$) sinkt der Beitrag der Elektronen zunächst auf etwa die Hälfte ab. So besitzt $\text{GaNb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$ einen Wert von $29 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$. Danach ist ein Sprung zu verzeichnen. Die Verbindung $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ weist mit $\gamma = 157 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ einen großen elektronischen Beitrag auf, der bei $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$ seinen Höchstwert erreicht ($\gamma = 291 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$). Rastogi et al. berichten für GaMo_4Se_8 ein $\gamma = 81.5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$.^[61, 62] Dieser Wert ist etwas größer als von der Verbindung GaNb_4Se_8 ($\gamma = 50 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$). Die Autoren gingen davon aus, dass es sich bei GaMo_4Se_8 um ein Metall mit hoher Zustandsdichte handelt und begründeten dies mit dem Stoner-Modell für iteranten Ferromagnetismus.^[64, 65] Da es sich aber bei der Verbindung um einen Mott-Isolator handelt, kann dieses Modell nicht angewendet werden. Aus diesem Grunde wurde auch von

GaMo₄Se₈ eine Messung der spezifischen Wärmekapazität durchgeführt, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können.

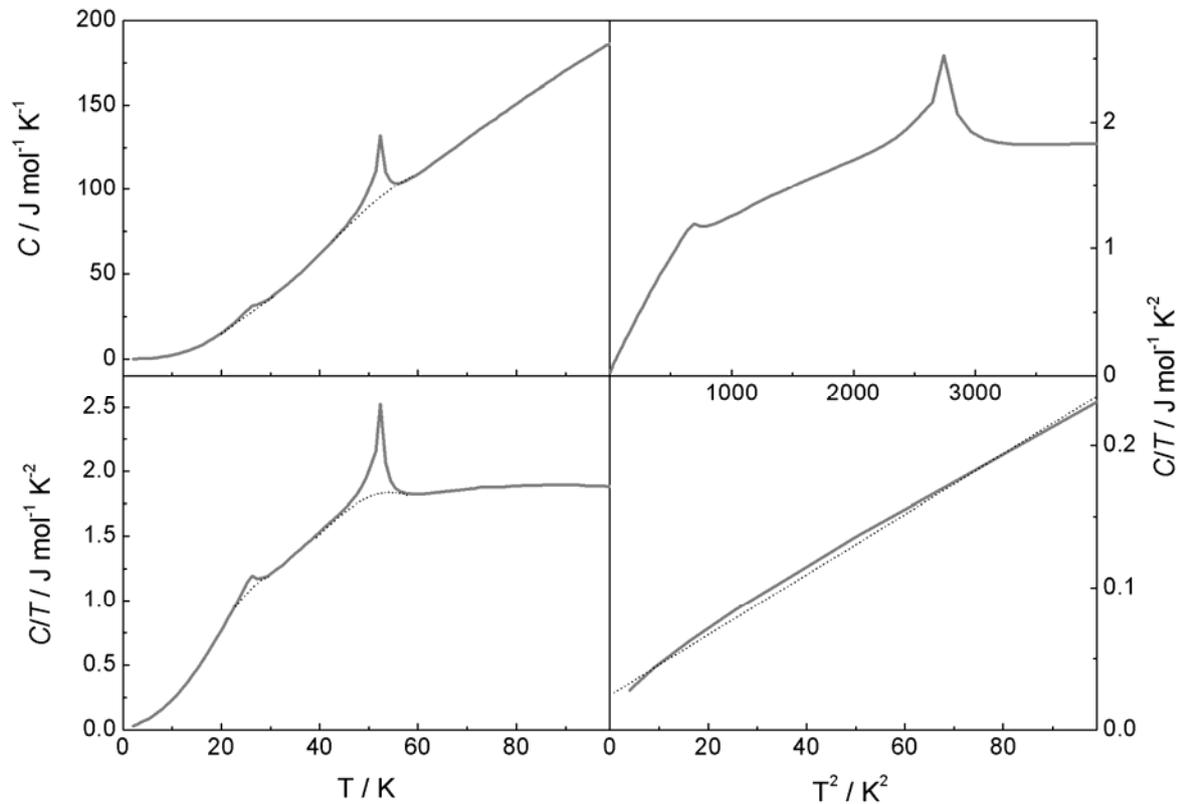


Abbildung 5-17: Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaMo₄Se₈.

Die Abbildungen 5-17 und 5-18 zeigen für GaMo₄Se₈ jeweils zwei Signale. Das Signal bei 52 K stammt von der strukturellen Phasenumwandlung von der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ zur rhomboedrischen Raumgruppe $R3m$.^[83] Im Vergleich der beiden Messungen fällt auf, dass die Intensität des Signals von Rastogi et al. mehr als das Doppelte größer ist und zudem viel schmaler. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Messungen unter verschiedenen Bedingungen (z. B. unterschiedliche Abkühlrate) durchgeführt wurden. Die Integration des Signals zwischen $T_1 = 40$ K und $T_2 = 65$ K ergibt eine Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_t = 109$ Jmol⁻¹ und eine Entropie von $\Delta S_t \cong 2.1$ Jmol⁻¹K⁻¹. Die Übergangstemperatur beträgt $T_t = \Delta H_t / \Delta S_t = 51.9$ K.

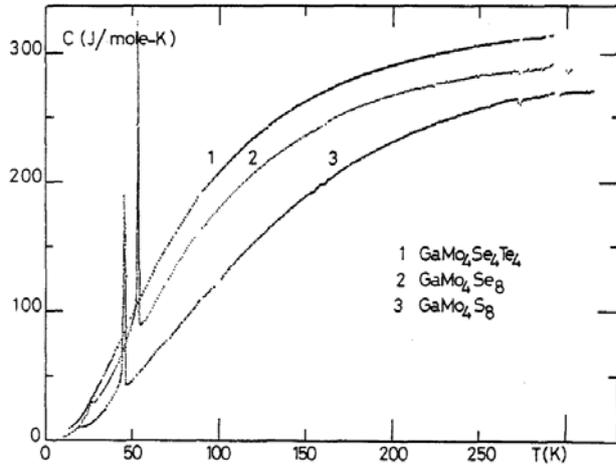


Fig. 1. Molar heat capacities of GaMo_4S_8 , GaMo_4Se_8 , and $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ between 10 and 290 K.

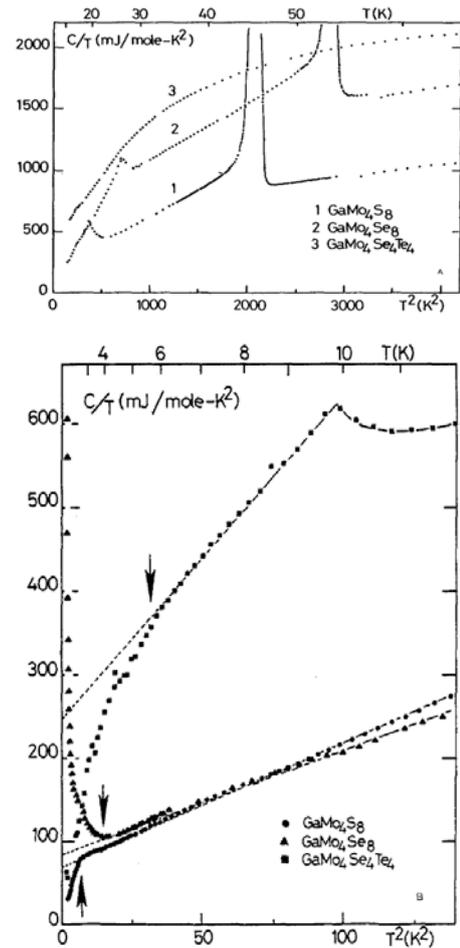


Fig. 2. Plot of C_p/T vs. T^2 for the three compounds at low temperature.

Abbildung 5-18: Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaMo_4Se_8 von Rastogi et al.^[61]

Das zweite, deutlich kleinere Signal bei $T \cong 27$ K wird durch die ferromagnetische Ordnung hervorgerufen.^[61] Auch hier ist das Signal bei der Messung von Rastogi intensiver. Das Flächenintegral des zwischen $T_1 = 20$ K und $T_2 = 32$ K ergibt eine Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_t = 6.4 \text{ Jmol}^{-1}$ und eine Entropie von $\Delta S_t \cong 0.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Eine Übergangstemperatur von $T_t = \Delta H_t / \Delta S_t = 21.3$ K ($T_C = 26.7$ K) wurde ermittelt. Die Abweichung von der berechneten Temperatur zur experimentell bestimmten Temperatur ist durch systematische Fehler in der Berechnung der Integrale der breiten Signale zu erklären. Die errechneten Werte sind ziemlich klein, so dass geringe Abweichungen große Änderungen hervorrufen. In der Messung der spezifischen Wärmekapazität in Abbildung 5-17 ist das Signal bei $T = 25$ K, welches von der ferromagnetischen Ordnung herrührt, sehr klein. Daher kann es sein, dass die ferromagnetischen Wechselwirkungen in den Verbindungen $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$ und $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ zu gering sind, um detektiert zu werden. Aus diesem Grund sieht man in der Messung der spezifischen Wärmekapazität keinen Hinweis auf eine ferromagnetische Ordnung, obwohl diese in den magnetischen Messungen sichtbar ist. Der Gitterbeitrag β und

der elektronische Beitrag γ konnten jeweils in den Temperaturbereichen von $5\text{ K} < T < 10\text{ K}$ aus den Auftragungen C/T gegen T^2 ermittelt werden. Die Auswertungen ergaben für $\gamma = 25\text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ und für $\beta = 2\text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$. Dies ist eindeutig niedriger als von Rastogi et al. gemessen. Der Wert liegt damit im Bereich der Verbindungen GaM_4Q_8 (GaNb_4S_8 : $\gamma = 19\text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$, GaNb_4Se_8 : $\gamma = 50\text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$, GaTa_4Se_8 : $\gamma = 7.5\text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$).

5.6 ^{71}Ga -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Um die lokale Symmetrie der Ga-Atome in den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) zu detektieren, wurden ^{71}Ga -MAS-Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen (s. Abb. 5-19). Betrachtet man zunächst die chemische Verschiebung der Signale, so liegen diese bei kleinen Mo-Anteilen ($x = 0.1 - 1$) bei kleineren ppm im Vergleich zu GaNb_4Se_8 . Bei dem Signal von $\text{GaNb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Se}_8$ ist ein Sprung zu höheren ppm zu verzeichnen, der sich bis zu dem von GaMo_4Se_8 fortsetzt. Dieser Verlauf ähnelt sehr dem der effektiven magnetischen Momente in Kapitel 5.4 (s. Abb. 5-11). Dort wird auch bei den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0.1 - 0.5$ zunächst ein kleineres effektives magnetisches Moment gefunden, welches mit zunehmendem Mo-Anteil wieder langsam steigt. Die Ursache der NMR-Verschiebungen könnte eventuell im Magnetismus der Verbindungen liegen. Ebenso könnte das NMR-Signal auch auf die Korrelationseffekte reagieren. So enthalten die Gruppen A + B Verbindungen mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen ($\Theta < 0$), C + D Verbindungen mit ferromagnetischen ($\Theta > 0$).

Anhand der Verschiebungen der Signale wäre folgende Einteilung der Verbindungen in vier verschiedene Gruppen möglich. So enthält die Gruppe A die Verbindungen GaNb_4Se_8 und $\text{GaNb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$. Hier wurde jeweils nur ein scharfes Signal bei etwa 687 ppm gefunden. Die Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0.3 - 1$ gehören zur Gruppe B. Bei diesen Verbindungen wird jeweils nur ein breites Signal mit einer Breite von etwa 1000 ppm sichtbar. Der Mittelpunkt des Signals verschiebt sich mit zunehmendem Mo-Anteil von 648 ppm ($x = 0.3$) über 621 ppm ($x = 0.5$) zu 575 ppm ($x = 1$). Gruppe C enthält die Verbindungen mit $x = 2 - 3$, welche jeweils ein scharfes Signal bei 973 ppm aufweisen. Verbindung $\text{GaNb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Se}_8$ besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch der Gruppe B und C. Hier wird sowohl das scharfe Signal bei 973 ppm von Gruppe C als auch das breite Signal bei 570 ppm von Gruppe B beobachtet. Analog zeigt $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$ zwei Signale im NMR-Spektrum. Das Signal bei 973 ppm ist der Gruppe C zuzuordnen, das Signal bei 1090 ppm der Gruppe D. GaMo_4Se_8 weist wiederum ein scharfes Signal bei 1085 ppm auf.

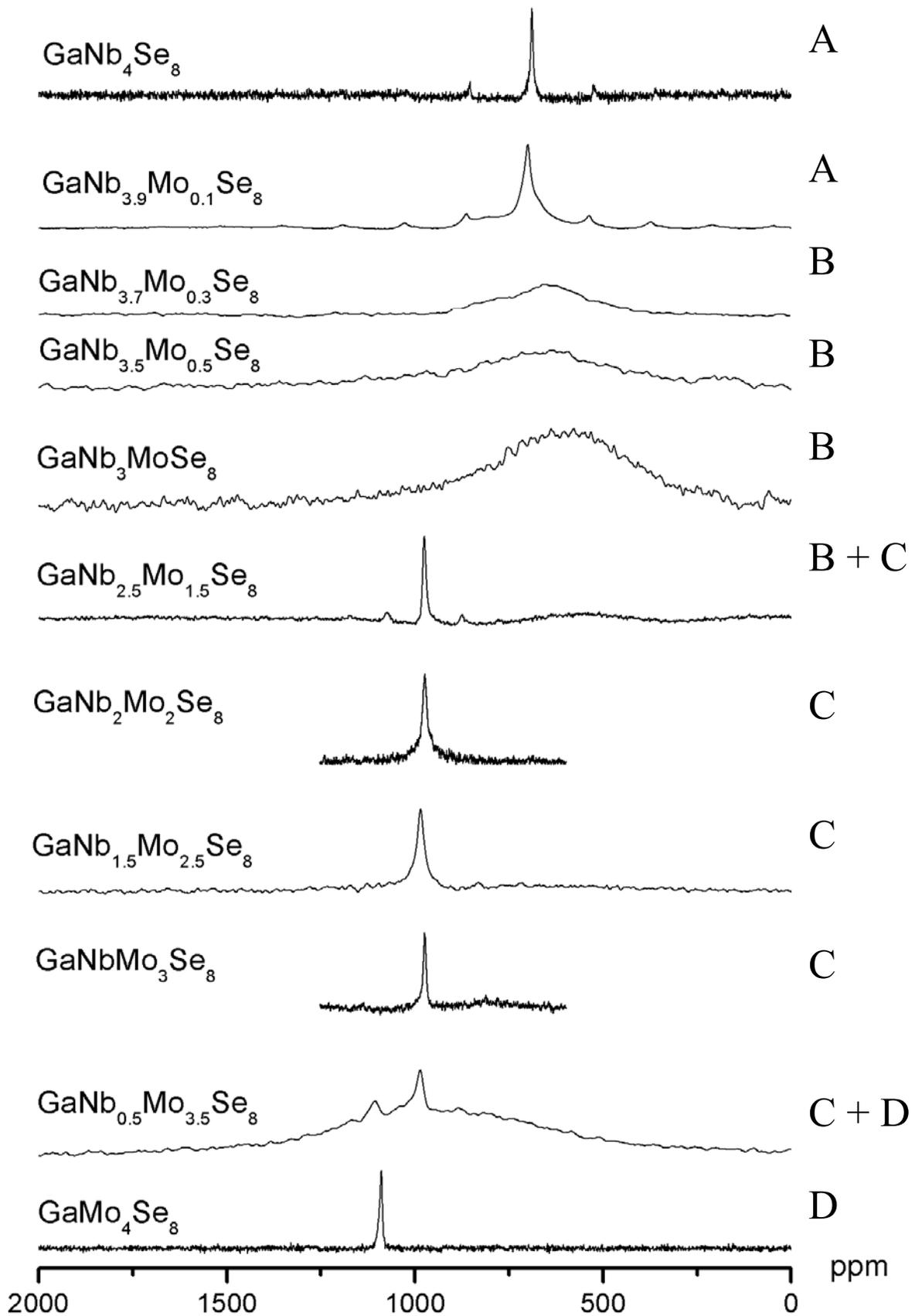


Abbildung 5-19: ^{71}Ga -MAS-Festkörper-NMR-Spektren von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$).

Die Gruppe A enthält die Verbindungen GaNb_4Se_8 und $\text{GaNb}_{3,9}\text{Mo}_{0,1}\text{Se}_8$. Die gleiche Verschiebung der Signale ist in Bezug auf die Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten zu verstehen. So zeigen beide Verbindungen fast analoges Verhalten. Die Kurven der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen weisen dagegen einen großen Unterschied auf. Ebenso sind die effektiven magnetischen Momente als auch die Weiss-Konstanten verschieden.

Die Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.3 - 1$) der Gruppe B sind sich im Verlauf der Kurven in den Suszeptibilitätsmessungen recht ähnlich. Zudem weisen beide Verbindungen ungefähr das gleiche effektive magnetische Moment auf.

Die Kurve der Suszeptibilitätsmessung von $\text{GaNb}_{2,5}\text{Mo}_{1,5}\text{Se}_8$ liegt bei den Verbindungen $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ und $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ und zeigt zudem einen ähnlichen Kurvenverlauf und fast gleiche effektive magnetische Momente. So wird schon auf Grund der Zusammensetzung verständlich, dass diese Verbindung sowohl Anteile der Gruppe B als auch der Gruppe C im ^{71}Ga -MAS-Festkörper-NMR-Spektrum aufweist.

Nicht zu erklären ist die gleiche Verschiebung der NMR-Signale von $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ und $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$. Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen weisen einen starken Abfall zwischen den Kurven von $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ und $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ auf. Ebenso vergrößern sich μ_{eff} und Θ . Auch in der spezifischen Wärmekapazität ist ein deutlicher Unterschied erkennbar. So beträgt der elektronische Beitrag von $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ nur $86 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$, der von $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ $239 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$.

Der Kurvenverlauf der magnetischen Suszeptibilitätsmessung der Verbindung $\text{GaNb}_{1,5}\text{Mo}_{2,5}\text{Se}_8$ ist ähnlichen dem von $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ und besitzt die gleichen Werte für μ_{eff} und Θ , so dass auch die Verschiebung des Signals des ^{71}Ga -MAS-Festkörper-NMR-Spektrums gleich der Verschiebung des Signals von $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ist. In der Suszeptibilitätsmessung liegt die Kurve von $\text{GaNb}_{0,5}\text{Mo}_{3,5}\text{Se}_8$ genau zwischen den beiden Verbindungen $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ und GaMo_4Se_8 . Im ^{71}Ga -MAS-Festkörper-NMR-Spektrum zeigt $\text{GaNb}_{0,5}\text{Mo}_{3,5}\text{Se}_8$ zwei Signale, wovon das eine der Verschiebung von $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ entspricht, das andere der von GaMo_4Se_8 .

Um feststellen zu können, ob die Signale von hochsymmetrischen Ga-Lagen stammen, wurden MQ-MAS-Spektren von einigen Verbindungen aufgenommen. GaNb_4Se_8 zeigt ein relativ schmales Signal (s. Abb. 5-20), welches bei etwa 682 ppm leicht verbreitert ist. Diese Verbreiterung kann von Fehlstellen in den Kristalliten verursacht werden. Da der Mittelpunkt des 1D-Signals (688 ppm) nicht mit dem Schwerpunkt der Verbreiterung zusammenfällt,

kann man von einer sehr kleinen Quadrupolkopplungskonstante (NQCC) ausgehen. Dies fordert für die Ga-Position eine kubische Umgebung. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$, in welcher die Ga-Atome auf der Punktlage $\bar{4}3m$ tetraedrisch von vier Selen-Atomen umgeben sind und damit T_d -Symmetrie besitzen.

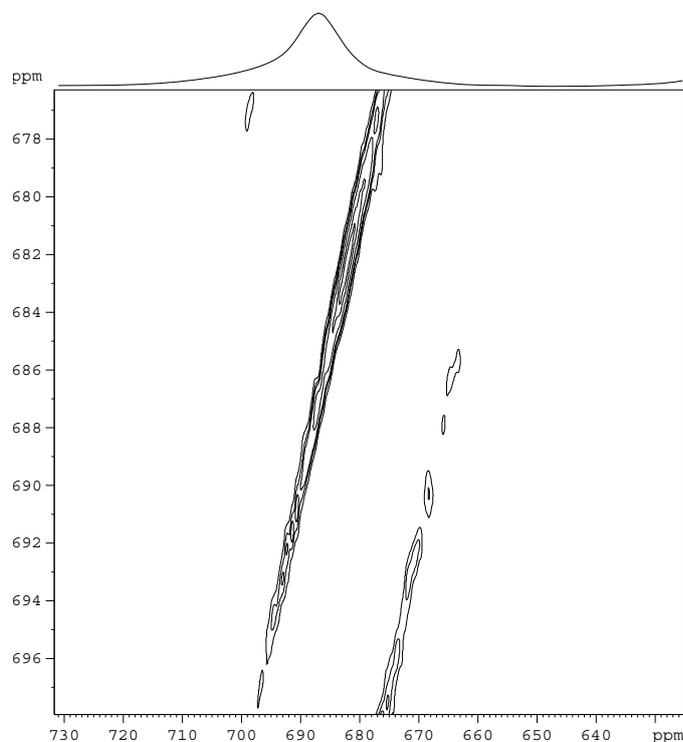


Abbildung 5-20: ^{71}Ga -MQ-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von GaNb_4Se_8 .

In dem ^{71}Ga -MQ-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von $\text{GaNb}_{3,7}\text{Mo}_{0,3}\text{Se}_8$ lassen sich viele Signale beobachten (s. Abb. 5-21). Da diese alle sehr schmal sind, ergibt sich eine $\text{NQCC} \cong 0$. Damit sollte die Ga-Lage ebenso kubische Symmetrie aufweisen, was jedoch zunächst im Widerspruch zu der Zusammensetzung steht. Es kann jedoch sein, dass nur die Ga-Atome mit der Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ detektiert wurden.

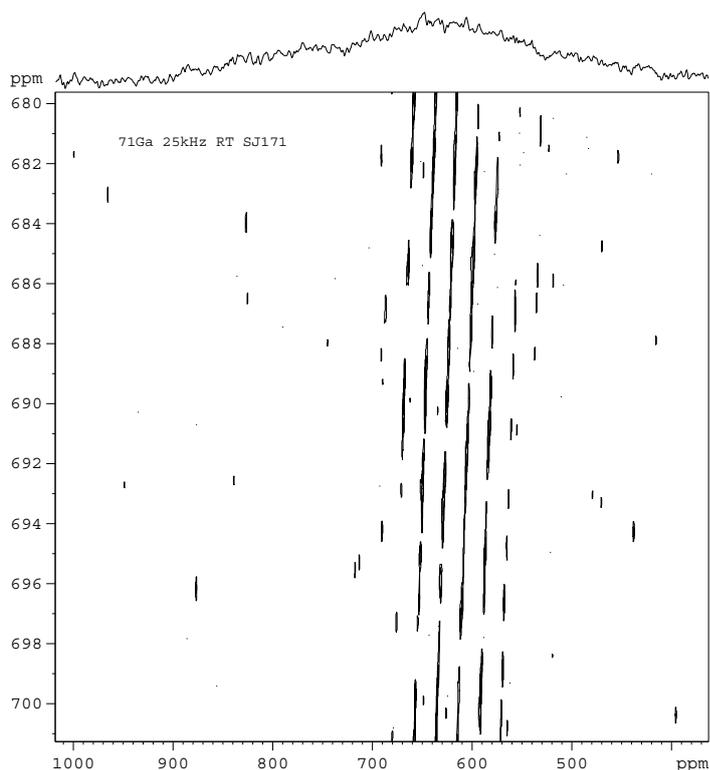


Abbildung 5-21: ^{71}Ga -MQ-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von $\text{GaNb}_{3.7}\text{Mo}_{0.3}\text{Se}_8$.

Von den Verbindungen $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ und GaMo_4Se_8 konnte kein MQ-MAS-Spektrum aufgenommen werden. Da aber die Nutationskurven sehr scharf waren, entspricht dies erneut einer NQCC von 0. Das ist ein Beleg für eine T_d -Symmetrie der Ga-Atome. Damit sind auch die Verbindungen der Gruppe C und D aus Sicht der ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie kubisch.

Um wie viele Ga-Lagen es sich jeweils in den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ handelt, kann hier nicht geklärt werden, da sich die Lagen eventuell auch überlagern können. Zudem kann nicht sicher gesagt werden, ob es sich um rein kubische Verbindungen handelt, da eventuell nur die Ga-Atome mit der Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ detektiert werden.

5.7 Diskussion

Alle Kristallstrukturen der Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) wurden mittels Rietveldverfeinerungen in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ bestimmt. Leitfähigkeitsmessungen ergeben für alle halbleitendes Verhalten ($E_g \cong 0.3$ eV) und weisen auf einen VRH-Mechanismus^[87] hin, der typisch für Mott-Isolatoren ist. In den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ergaben sich unerwartete Ergebnisse. Nach dem MO-Schema für M_4 -Cluster mit der Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ sollten sich zunächst mit steigender Elektronenzahl auch die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} bis zum Maximum von drei ungepaarten Spins pro Cluster bei $n_{\text{CE}} = 9$ erhöhen. Bei $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ergeben dann zehn Clusterelektronen auf Grund von Spinpaarung zwei ungepaarte Spins. Letztendlich liefert die Verbindung GaMo_4Se_8 mit $n_{\text{CE}} = 11$ wieder ein ungepaartes Elektron (s. Abb. 5-1). Vergleicht man dazu die Verbindungen $\text{GaV}_{4-x}\text{Cr}_x\text{S}_8$ ($x = 0 - 2$), welche ebenfalls im GaMo_4S_8 -Strukturtyp kristallisieren, stimmen die experimentellen Ergebnissen mit dem so theoretisch Vorhergesagtem überein.^[84] So besitzt die Verbindung $\text{GaV}_2\text{Cr}_2\text{S}_8$ mit $n_{\text{CE}} = 9$ tatsächlich drei ungepaarte Elektronen, was einem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} von $3.83 \mu_B$ entspricht. Bei den magnetischen Messungen der Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.1 - 3.5$) sind stark verringerte magnetische effektive Momente μ_{eff} pro M_4 -Cluster zu beobachten (s. Abb. 5-11). Die Werte fallen auf der Niob-reichen Seite bis $x = 0.5$ zunächst steil ab und steigen dann exponentiell mit x wieder an.

Eine Erklärung für die Verringerung der magnetischen Momente kann das MO-Schema nicht geben. Eine Strukturverzerrung könnte jedoch durch Symmetrierniedrigung zu einer Spinpaarung führen. Röntgenographisch wurden dafür aber keinerlei Hinweise gefunden. Auch ^{71}Ga -FK-NMR-Spektroskopie konnte für alle Verbindungen ideale T_d -Symmetrie für die Ga-Lagen bestätigen, wodurch nur kubische Raumgruppen in Frage kommen.

Eine andere Möglichkeit ergibt sich aus der Annahme, dass es sich möglicherweise nicht um statistisch verteilte heteronukleare Cluster handelt, sondern um homonukleare Nb_4 - und Mo_4 -Tetraeder, welche wiederum ihrerseits statistisch verteilt sein können. Die Mo-Mo-Bindungen sind deutlich stärker als die Nb-Nb-Bindungen und werden damit bevorzugt gebildet. Dies liegt daran, dass Mo mehr Elektronen in den $M-M$ bindenden MO's besitzt als Nb und dass die Mo-Atome kleiner sind als die Nb-Atome. Somit verkleinern sich auch die Bindungslängen (Mo-Mo: 289 pm, Nb-Nb: 305 pm) und die Mo-Mo-Bindungen werden deutlich stärker.

Um dieses Szenario näher zu untersuchen, wurden von Helen Müller erste Bandstrukturrechnungen durchgeführt. Ein geeignetes Strukturmodell mit homonuklearen Clustern lässt sich kubisch-primitiv in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ aufstellen. In der Elementarzelle von $\text{GaNb}_3\text{MoSe}_8$ befinden sich drei Nb_4 - und ein Mo_4 -Cluster, umgekehrt enthält $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ einen Nb_4 -Cluster und drei Mo_4 -Tetraeder pro Elementarzelle. Abbildung 5-22 zeigt dieses Strukturmodell mit homonuklearen Clustern am Beispiel von $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$.

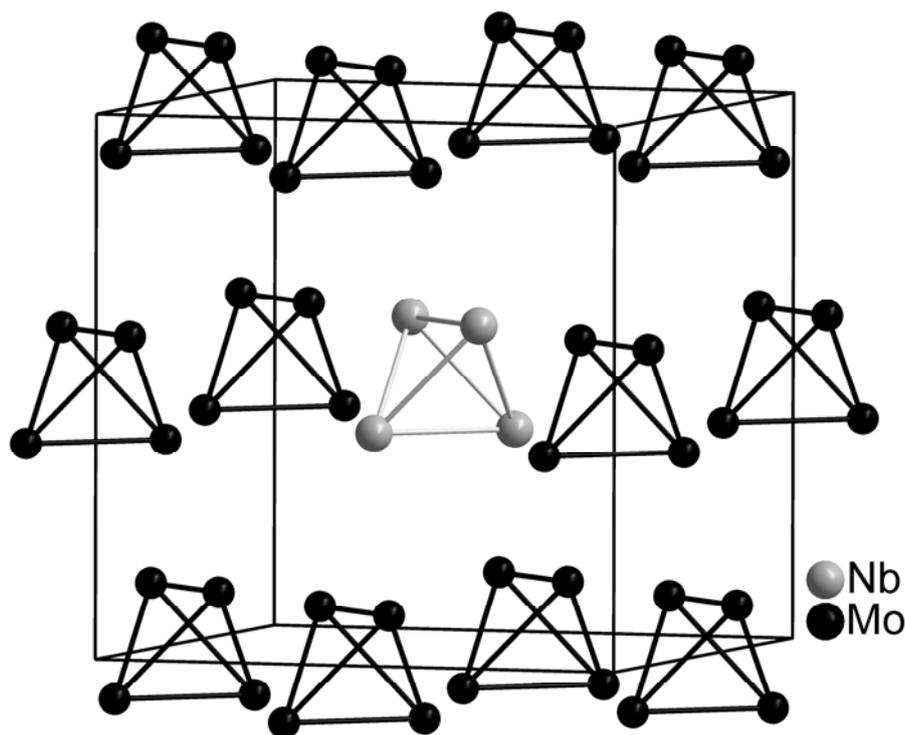


Abbildung 5-22: Strukturmodell für $\text{Ga}_4\text{Nb}_4(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{32}$ in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ mit homonuklearen M_4 -Clustern. Ga- und Se-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Rechnungen wurden spinpolarisiert durchgeführt und brachten erneut ein überraschendes Ergebnis: Die magnetischen Momente pro Elementarzelle sind um 75% gegenüber der Vorhersage des MO-Modells verringert, d.h. für $\text{Ga}_4(\text{Nb}_4)_3\text{Mo}_4\text{Se}_{32}$ ergeben die Rechnungen anstatt acht ungepaarten Elektronen pro Elementarzelle (vier Nb_3Mo -Cluster mit je zwei ungepaarten Elektronen im t_2 -MO) nur zwei ungepaarte Spins.

In Abbildung 5-23 ist das Modell schematisch dargestellt. Nur die dreifach entarteten t_2 -Orbitale der Cluster-MO sind gezeigt. Da die Mo-Mo-Bindungen erheblich stärker sind, liegen die MO's der Mo_4 -Cluster bei deutlich niedrigerer Energie als die der Nb_4 -Cluster. Die Mo_4 -Cluster wirken so als eine Art „Oxidationsmittel“ gegenüber den Nb_4 -Clustern. In diesen ist das t_2 -MO nur mit einem Elektron besetzt, während den Mo_4 -Clustern genau ein Elektron

zur vollständigen Besetzung fehlt. Durch einen „Redox-Prozess“ wird dieses vom Nb₄-Cluster auf das MO vom Mo₄-Cluster übertragen. Das MO des Mo₄-Clusters ist nun vollständig gefüllt. Dieser Vorgang tritt auch in Ga₄Nb₄(Mo₄)₃Se₃₂ auf, allerdings steht hier für die drei Mo₄-Cluster nur ein Elektron des Nb₄-Clusters zur Verfügung. Durch die resultierenden leeren Nb₄- und vollständig gefüllten Mo₄-Cluster verringert sich die Anzahl der ungepaarten Spins in der Elementarzelle.

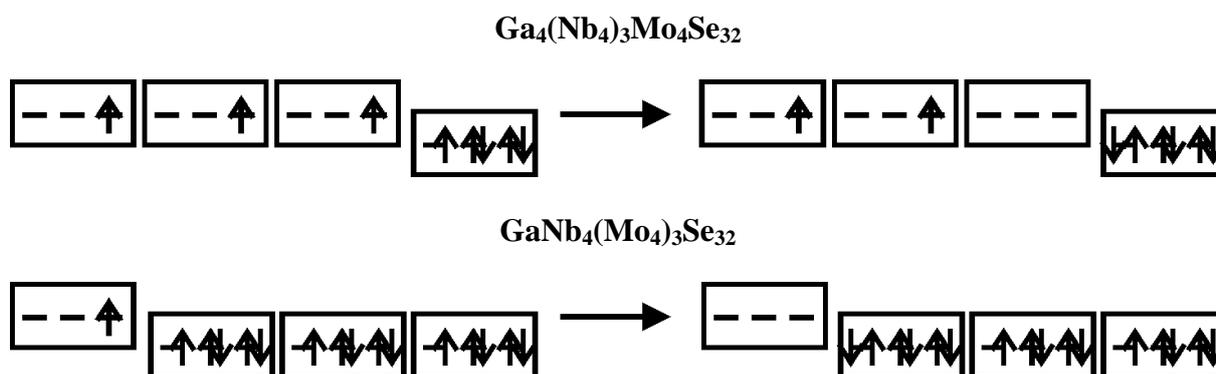


Abbildung 5-23: Schematische Darstellung der Besetzung der t_2 -MO's von Ga₄(Nb₄)₃MoSe₃₂ und GaNb₄(Mo₄)₃Se₃₂.

Dieses „Redox-Modell“ sagt für GaNb₃MoSe₈ und GaNbMo₃Se₈ das gleiche effektive magnetische Moment μ_{eff} von 1.12 μ_B pro Formeleinheit voraus (Spin-only Formel mit $\frac{1}{2}$ ungepaarten Spin pro Cluster). Die ermittelten Werte betragen 0.8 μ_B (GaNb₃MoSe₈) und 1.1 μ_B (GaNbMo₃Se₈), was angesichts dieses stark vereinfachten Modells schon eine recht gute Übereinstimmung darstellt.

Bei gleicher Anzahl von Nb₄- und Mo₄-Clustern müssten sich alle magnetischen Momente kompensieren. Erste spinpolarisierte Rechnungen mit Verbindungen der Zusammensetzung Ga₄(Nb₄)₂(Mo₄)₂Se₃₂ ergeben auch ein magnetisches Moment von Null. Es sind jedoch verschiedene Strukturvarianten möglich um ein 1:1-Verhältnis der Cluster zu realisieren. Für eine umfassende und hinreichende Beschreibung sind weitere Rechnungen geplant.

Der mögliche Aufbau der Verbindungen GaM_{4-x}Mo_xSe₈ ($M = \text{Nb, Ta}$; $x = 0 - 4$) aus homonuklearen Clustern ist ein überraschendes Ergebnis. Bisher gibt es jedoch noch keinen sicheren strukturellen Beweis für oder gegen diese Hypothese. Allein der beobachtete Magnetismus ist bisher nicht anders zu erklären.

Natürlich stellt sich nun die Frage, ob und warum sich Strukturen aus verschiedenen homonuklearen Clustern wie z. B. (Nb₄)₃Mo₄ aufbauen und sogar bevorzugt gegenüber solchen aus Clustern mit verschiedenen Atomen wie z. B. (Nb₃Mo)₄ gebildet werden.

Röntgenographisch konnte bisher kein Hinweis auf eine Ordnung der M_4 -Cluster in den Mischkristallverbindungen gefunden werden. Alle Beugungsbilder weisen kubische Symmetrie auf. Offenbar liegt immer eine statistische Verteilung vor.

In der sehr umfangreichen Literatur über Metallcluster aus Elementen der 5. – 7. Nebengruppe finden sich erstaunlich wenige Hinweise auf Festkörperverbindungen mit gemischten Clustern. Hönle et al. berichten über partiell substituierte Mo_6 -Cluster in $(Mo_{6-x}M_x)Se_8$ ($M = Ru, Re, x \leq 2$) und die Auswirkung der Substitution auf die Metall-Metall-Bindungen.^[94] Die Telluride $(Mo_{4.5}Ru_{1.5})Te_8$ und $(Mo_5Ru)Te_8$ wurden von Berry et al. strukturell untersucht und $(Mo_{6-x}Ru_x)Te_8$ ($x = 0 - 1.5$) zusätzlich mit ^{125}Te -Mössbauer-Spektroskopie charakterisiert.^[95, 96] Molybdän- und Ruthenium-Atome sind hier statistisch verteilt, allerdings wäre wegen des geringen Röntgenkontrastes zwischen Mo und Ru auch keine Ordnung detektierbar.

In der Molekülchemie sind molekulare Spezies mit Metallclustern aus verschiedenen Atomen zahlreich bekannt und sollen hier nicht diskutiert werden. Interessant sind jedoch die Verbindungen $[(M_6X_{12})(EtOH)_6][(Mo_6Cl_4X_2) \cdot n EtOH \cdot m Et_2O$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br$).^[97] Hier liegen homonukleare Mo_6 -Oktaedercluster neben Nb_6 - oder Ta_6 -Clustern vor, und zwar in der Form von Clusterkationen wie z. B. $[(Nb_6Cl_{12})(EtOH)_6]^{2+}$ und $[(Mo_6Cl_8)Cl_6]^{2-}$. Bemerkenswert, dass ebenso wie in dem oben vorgestellten Modell der Nb_4 - und Mo_4 -Cluster die Molybdän-Cluster die „elektronegative“ Komponente bilden. Somit könnte das „Redox-Modell“ recht plausibel sein.

Durch die Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten wurden bei den Verbindungen $GaNb_{4-x}Mo_xSe_8$ mit $x = 0.05 - 0.1$ jeweils ein Phasenübergang analog zu $GaNb_4Se_8$ beobachtet. Die Phasenübergänge sind um ca. 2 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei $x = 0.5 - 3.5$ sind keine Unstetigkeiten zu erkennen, so dass magnetische Ordnungseffekte sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden können. Damit ist es eher unwahrscheinlich, dass die Verbindungen mit $x = 0.5 - 3.5$ unter Druck supraleitend werden. Die Ergebnisse aus den Kapiteln 3 und 4 unterstützen diese Annahme. Darin wurde angenommen, dass die antiferromagnetischen Korrelationen der ungepaarten Elektronen durch die Unterdrückung der Phasenumwandlung nicht mehr zur magnetischen Ordnung, sondern zur Supraleitung führen. Da bei $x = 0.5 - 3.5$ keine Ordnungseffekte mehr sichtbar sind und die Weiss-Konstante zunehmend positiver wird, kann angenommen werden, dass unter Druck keine Supraleitung mehr stattfindet. In naher Zukunft sollen in der Arbeitsgruppe von Abd-Elmeguid magnetische Suszeptibilitätsmessungen unter Druck realisiert werden. Damit

bestünde die Möglichkeit, die magnetischen Eigenschaften dieser Clusterverbindungen unter Druck zu untersuchen und Supraleitung eindeutig zu identifizieren.

Zudem konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Mo-Anteil der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität stark ansteigt. Solche hohen Beiträge der Elektronen sind typisch für sogenannte „schwere Fermi-Ionen“-Verbindungen. Dies sind meist intermetallische Verbindungen, in denen sich Elektronen auf Grund starker Korrelationen in schmalen Bändern in der Nähe der Fermikante aufhalten. Dies zeigt sich experimentell unter anderem in einem hohen elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme. Diese Elektronen scheinen eine große effektive Masse zu haben (sind „schwer“). Man hat den Begriff schwere Fermionen zunächst für Seltene Erd-Verbindungen benutzt, bei denen auf Grund besonderer Wechselwirkungsmechanismen der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme $\gamma \geq 400 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ ist.^[98] In den hier untersuchten Verbindungen liegen ebenfalls Elektronen an der Fermikante in sehr schmalen Bändern vor, womit sich die relativ hohen γ -Werte (\gg Metalle $<$ heavy-Fermion) zumindest qualitativ erklären. Für eine quantitative Auswertung sind die gemessenen Daten zu ungenau.

6 Die Mischkristallreihe $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$)

6.1 Einleitung

Die Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ zeigt unerwartete Ergebnisse in den magnetischen Messungen. Diese können durch ein Strukturmodell mit homonuklearen Nb_4 - und Mo_4 -Clustern erklärt werden. Wegen dem geringen Streukontrast zwischen Niob und Molybdän ist eine röntgenographische Zuordnung, ob eine statistische oder geordnete Verteilung der Metallatome in den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ vorliegt, nicht möglich. Dagegen besteht zwischen Ta und Mo ein großer Streukontrast, so dass hier röntgenographisch beide Metallatome unterscheidbar sind. GaTa_4Se_8 kristallisiert isotyp zu GaNb_4Se_8 und besitzt ebenfalls sieben Elektronen pro Cluster. Durch den systematischen Einbau von Molybdän in die GaTa_4Se_8 -Struktur kann nun durch röntgenographische Untersuchungen überprüft werden, ob in der Mischkristallreihe $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) eine statistische oder geordnete Verteilung der Metallatome vorliegt. Ebenso werden die Eigenschaften durch Leitfähigkeitsmessungen, magnetische Messungen und Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten bestimmt. Diese werden mit denen der Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ verglichen.

6.2 Röntgenographische Untersuchungen

6.2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Von den Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.1, 1, 2, 3$) wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Diese konnten analog zum GaMo_4S_8 -Typ kubisch flächenzentriert indiziert werden. Die Strukturbestimmungen erfolgten in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ anhand von Rietveldverfeinerung mit dem Programm GSAS^[26]. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 6-1 und 6-2 aufgelistet.

Tabelle 6-1: Details der Rietveldverfeinerungen an den Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Nom. Zus.	$\text{GaTa}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$	$\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$	$\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	$\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$
Ber. M_4 -Zus.	$\text{Ta}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}$	$\text{Ta}_{2.9}\text{Mo}_{1.1}$	$\text{Ta}_{2.1}\text{Mo}_{1.9}$	TaMo_3
M / g mol^{-1}	1416.69	1336.57	1260.94	1170.17
Kristallsystem	kubisch			
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)			
a /pm	1038.35(1)	1034.63(1)	1029.27(1)	1022.65(1)
V / 10^6pm^3	1119.50(1)	1107.52(1)	1090.04(1)	1069.50(1)
Z	4			
Diffraktometer	STOE	HUBER	HUBER	HUBER
Messbereich	$10.0^\circ \leq 2\theta \leq 90.8^\circ$		$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	
Datenpunkte	8079	16000	16000	16000
Beob. Reflexe	40	39	39	39
Profilparameter	28	15	15	28
Atomparameter	6	7	6	7
R_F	0.1487	0.0240	0.0394	0.0200
wR_p	0.2054	0.0396	0.0629	0.0319
R_p	0.1832	0.0355	0.0321	0.0359
R_F^2	0.0927	0.0954	0.0733	0.1016

Tabelle 6-2: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/pm^2 und Besetzungsfaktoren von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Atom	Wyck., U_{eq} , sof	$\text{Ta}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}$	Ta_3Mo	$\text{Ta}_{2.1}\text{Mo}_{1.9}$	TaMo_3
Ga	$4a (0,0,0)$	0	0	0	0
	U_{eq}	61(3)	27(2)	15(2)	43(2)
M	$16e (x, x, x)$	0.6018(1)	0.60246(7)	0.60207(6)	0.60015(7)
	U_{eq}	177(6)	30(7)	22(5)	23(7)
	sof (Ta)	0.975	0.739(1)	0.517(7)	0.256(6)
Se1	$16e (x, x, x)$	0.3625(2)	0.3612(1)	0.3634(1)	0.3653(1)
	U_{eq}	224(8)	26(1)	70(6)	74(6)
Se2	$16e (x, x, x)$	0.8665(2)	0.8652(1)	0.8641(1)	0.8629(1)
	U_{eq}	224(8)	26(1)	70(6)	74(6)

Die Pulverdiffraktogramme zeigen keinen Hinweis auf Abweichungen von der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Die Rietveldverfeinerungen der Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 1 - 3$ ergaben gute Gütefaktoren. Ebenso stimmen die nominellen Zusammensetzungen der Verbindungen gut mit den berechneten überein. Nur $\text{GaNb}_{3,9}\text{Mo}_{0,1}\text{Se}_8$ weist dagegen relativ schlechte Gütefaktoren auf. Zudem konnten die Besetzungsfaktoren für diese Verbindung nicht frei verfeinert werden. Dies kann daran liegen, dass das aufgenommene Pulverdiffraktogramm nicht von guter Qualität war.

Um eventuell eine Ordnung der Metallatome und somit vielleicht eine Symmetrierniedrigung bei den Verbindungen zu beobachten, wurden Einkristallmessungen von Kristallen aus den Präparaten der Zusammensetzungen $\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ und $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ durchgeführt.

6.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Aus den Präparaten der Zusammensetzung $\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ und $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ wurden Kristalle ausgelesen. Die Zellbestimmung lieferte bei beiden Verbindungen ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Durch das Auftreten von Reflexen $hk0$ mit $h + k \neq 4n$ kann die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Spinell-Typ) ausgeschlossen werden. Damit resultiert die Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Es wurden keine Überstrukturreflexe gefunden. Die Einkristallstrukturanalysen wurden mit den Gitterparametern aus den Rietveldverfeinerungen durchgeführt. In Tabelle 6-3 sind die Daten der Einkristallstrukturanalysen von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit den nominellen Zusammensetzungen $x = 2$ und 3 zusammengefasst. Tabellen 6-4 und 6-5 enthalten die verfeinerten Ortsparameter, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren.

Tabelle 6-3: Parameter der Kristallstrukturanalyse von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Nominelle Zusammensetzung	$\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	$\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$
Berechnete Zusammensetzung	$\text{GaTa}_{2.3}\text{Mo}_{1.7}\text{Se}_8$	$\text{GaTa}_{0.9}\text{Mo}_{3.1}\text{Se}_8$
$M / \text{g mol}^{-1}$	1278.13	1162.09
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		$F\bar{4}3m$
Z		4
a / pm	1029.3(1)	1022.7(1)
$V / 10^6 \text{pm}^3$	1090.4(2)	1069.5(2)
$\rho_{\text{rö.}} / \text{g cm}^{-3}$	7.786	7.217
$\theta / ^\circ$	3.4 – 32.9	3.4 – 32.8
μ / mm^{-1}	53.7	42.4
Datensammlung		Stoe IPDS
Absorptionskorrektur		Habitus
gemessene Reflexe	2326	2854
symm.unabh. Reflexe	246	244
davon Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	218	217
R_{int}	0.079	0.056
h, k, l	$-15 \leq h \leq 12$	$-15 \leq h \leq 15$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-15 \leq l \leq 15$	$-12 \leq l \leq 15$
T_{min}	0.1147	0.1533
T_{max}	0.1984	0.2478
Verfeinerung		
R_1	0.037	0.038
wR_2	0.060	0.073
Goof	0.968	1.076
Parameter	12	12
$\Delta\rho_{\text{max}}$	1.167	1.483
$\Delta\rho_{\text{min}}$	-1.158	-1.834
Flack	0.3(3)	-0.2(1)

Tabelle 6-4: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/pm^2 und Besetzungsfaktoren von $\text{GaTa}_{2.3}\text{Mo}_{1.7}\text{Se}_8$

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	sof
Ga	$4a$	0	0	0	135(8)	
Ta	$16e$	0.60257(5)	0.60257(5)	0.60257(5)	159(2)	0.568(5)
Mo	$16e$	0.60257(5)	0.60257(5)	0.60257(5)	159(2)	0.432(5)
Se1	$16e$	0.3637(2)	0.3637(2)	0.3637(2)	156(7)	
Se2	$16e$	0.8649(2)	0.8649(2)	0.8649(2)	146(6)	

Tabelle 6-5: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/pm^2 und Besetzungsfaktoren von $\text{GaTa}_{0.9}\text{Mo}_{3.1}\text{Se}_8$

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	sof
Ga	$4a$	0	0	0	152(7)	
Ta	$16e$	0.60168(6)	0.60168(6)	0.60168(6)	162(3)	0.225(9)
Mo	$16e$	0.60168(6)	0.60168(6)	0.60168(6)	162(3)	0.775(9)
Se1	$16e$	0.3639(2)	0.3639(2)	0.3639(2)	160(5)	
Se2	$16e$	0.8638(2)	0.8638(2)	0.8638(2)	137(5)	

6.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Sowohl die Einkristallstrukturanalysen wie auch die Rietveldverfeinerungen an den Pulverdiffraktogrammen zeigen keine Abweichungen der Struktur von der Raumgruppensymmetrie $F\bar{4}3m$. Die Verteilung der M -Atome scheint statistisch zu sein, da im Falle einer Ordnung eine Symmetrierniedrigung zu sehen sein müsste. Die Metallatome konnten jeweils nur zusammen auf der Lage $16e$ verfeinert werden. Es besteht dennoch die Möglichkeit, dass es sich um homonukleare M_4 -Cluster handelt, die ihrerseits statistisch in der Elementarzelle verteilt liegen. Röntgenographische Hinweise hierfür gibt es jedoch nicht.

Bei Strukturlösungen mit niedrigerer Symmetrie (z. B. $R3m$) konnten keine guten Ergebnisse erzielt werden. Zudem ließen sich auch hier die Metallatome jeweils nur zusammen auf den Punktlagen verfeinern.

Die Gitterparameter und die Volumina der Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) verlaufen linear, was zunächst im Einklang mit der Vegard'schen Regel^[86] steht (s. Abb. 6-1).

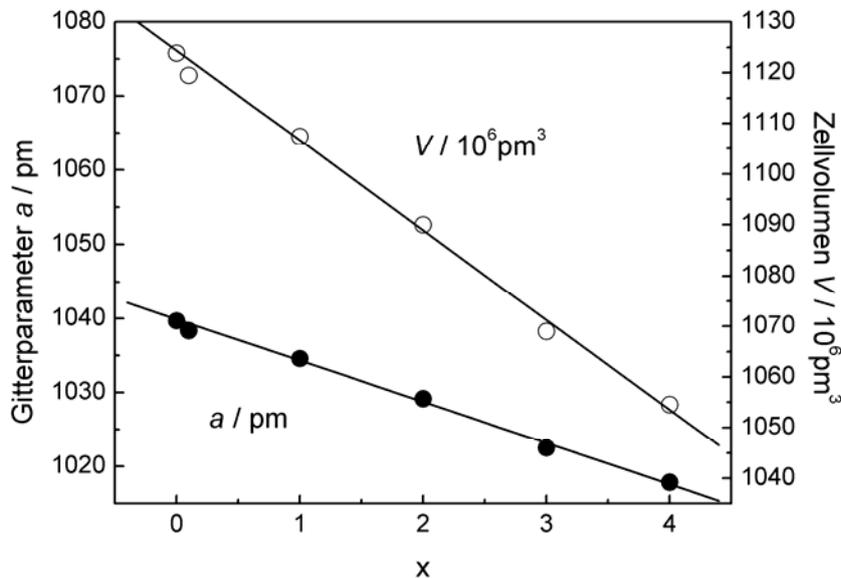


Abbildung 6-1: Variation der Gitterparameter a / pm und Zellvolumina $V/10^6\text{pm}^3$ von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$.

Sowohl die Daten aus der Pulververfeinerung als auch aus den Einkristallstrukturanalysen weisen in den Bindungslängen in etwa die gleichen Werte auf (s. Abb. 6-2). Die M -Se1-Bindungslängen verringern sich mit zunehmendem Mo-Einbau stärker als die M -Se2-Abstände. Am stärksten ist die Verringerung der M - M -Intraclusterabstände mit zunehmendem Mo-Gehalt zu beobachten. Die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse ergeben eine ständige Verringerung der M - M -Intraclusterabstände auf. Bei den Daten aus der Pulververfeinerung ist zwischen den Verbindungen GaTa_4Se_8 und GaMo_4Se_8 ein fast linearer Abfall der M - M -Intraclusterabstände zu erkennen. Die Verbindung $\text{GaNb}_{3,9}\text{Mo}_{0,1}\text{Se}_8$ fällt dabei deutlich aus dem Rahmen. Diese Abweichung kann durch die nicht sehr gute Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms zustande kommen. Die M - M -Interclusterabstände zeigen keine großen Veränderungen. Der Se1- M -Se1-Bindungswinkel wird mit steigendem Mo-Gehalt größer und der Se2- M -Se2-Bindungswinkel kleiner. Auch hier kommt die Verringerung des Zellvolumens nur dadurch zustande, dass die $[\text{M}_4\text{Se}_4]^{5+}$ -Würfel in sich kleiner werden. Dadurch verliert die Vegard'sche Regel hier ihre Gültigkeit, da sich nicht alle Bindungslängen kontinuierlich ändern.

In den Tabellen 6-6 und 6-7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den Einkristallstrukturanalysen und den Rietveldverfeinerungen zusammengefasst.

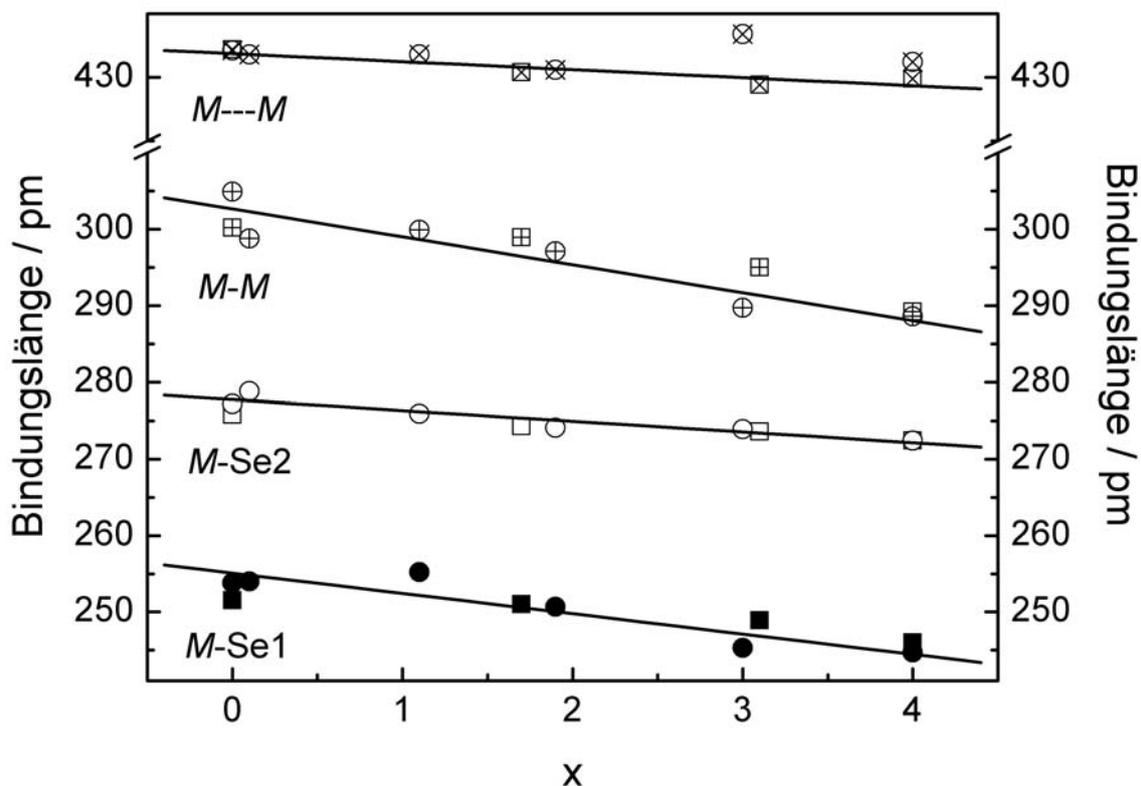


Abbildung 6-2: Variation der Bindungslängen /pm von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) aus Einkristalldaten (Quadrate) und Pulverdaten (Kreise).

Tabelle 6-6: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Bindungswinkel /° von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ aus den Einkristalldaten. Die Werte für GaTa_4Se_8 ^[69] wurden von Pocha übernommen, für GaMo_4Se_8 von Ben Yaich^[82]

	GaTa_4Se_8 ^[69]	$\text{GaTa}_{2.3}\text{Mo}_{1.7}\text{Se}_8$	$\text{GaTa}_{0.9}\text{Mo}_{3.1}\text{Se}_8$	GaMo_4Se_8 ^[82]
Ga – Se2 4×	242.9(2)	241.0(2)	241.9(2)	240.0
M – Se1 3×	251.5(2)	251.0(2)	248.9(2)	246.0
Se2 3×	275.8(2)	274.3(1)	273.6(1)	272.4
M 3×	300.2(2)	298.9(1)	295.0(2)	289.2
M 3×	432.2(1)	430.4(1)	429.4(2)	429.9
Se1 – M – Se1	102.2(1)	104.63(4)	104.93(5)	105.44
Se2 – M – Se1	88.8(1)	88.06(5)	88.22(5)	88.12
Se2 – M – Se2	77.5(1)	75.23(8)	74.28(8)	73.62

Tabelle 6-7: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Bindungswinkel /° von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ aus den Pulverdaten

	$\text{GaTa}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$	$\text{GaTa}_{2.9}\text{Mo}_{1.1}\text{Se}_8$	$\text{GaTa}_{2.1}\text{Mo}_{1.9}\text{Se}_8$	$\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$
Ga – Se2 4×	240.1(4)	241.6(3)	242.2(2)	242.9(2)
M – Se1 3×	254.0(3)	255.2(2)	250.7(2)	245.3(1)
Se2 3×	278.8(2)	275.9(2)	274.1(1)	273.9(1)
M 3×	298.8(3)	299.9(2)	297.1(2)	289.7(2)
M 3×	431.8(2)	431.8(2)	430.6(1)	433.4(2)
Se1 – M – Se1	105.36(8)	105.45(5)	104.94(4)	105.14(5)
Se2 – M – Se1	87.37(8)	87.47(5)	88.10(4)	88.52(5)
Se2 – M – Se2	75.7(1)	75.29(7)	74.57(6)	73.14(6)

6.3 Leitfähigkeitsmessungen

Elektrische Widerstandsmessungen wurden an gesinterten Pulverpresslingen der Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.1, 1, 2, 3$) durchgeführt. In der Abbildung 6-3 ist der relative elektrische Widerstand ρ/ρ_{300} aufgetragen. Die Widerstandsmessung von GaTa_4Se_8 wurde von Pocha^[88] übernommen. Die bei den Messungen angelegten Stromstärken betragen $5 \mu\text{A}$ für $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3$), $0.2 \mu\text{A}$ für $\text{GaTa}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$ sowie 1 mA für GaTa_4Se_8 .

Der Einbau von kleinen Mengen von Molybdän in die Verbindung GaTa_4Se_8 hat große Auswirkungen auf die Leitfähigkeit. Bei 320 K bleibt der Widerstand bei beiden Verbindungen annähernd gleich. Zu tiefen Temperaturen steigt dann der Widerstand von $\text{GaTa}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$ ab etwa 75 K exponentiell an und erreicht bei 49 K einen Wert von $0.39 \text{ M}\Omega$. Im Gegensatz dazu lässt sich der Widerstand von GaTa_4Se_8 bis 8 K messen und liegt bei 27.32Ω . Er ändert sich somit kaum. Durch den weiteren Einbau von Molybdän wird die Leitfähigkeit nicht mehr merklich beeinflusst. Die Widerstände liegen alle bei 320 K zwischen 6.00Ω ($\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$) und 24.76Ω ($\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$) und steigen zu tiefen Temperaturen exponentiell an bis sie im $\text{M}\Omega$ -Bereich liegen. Damit zeigen alle Verbindungen halbleitendes Verhalten.

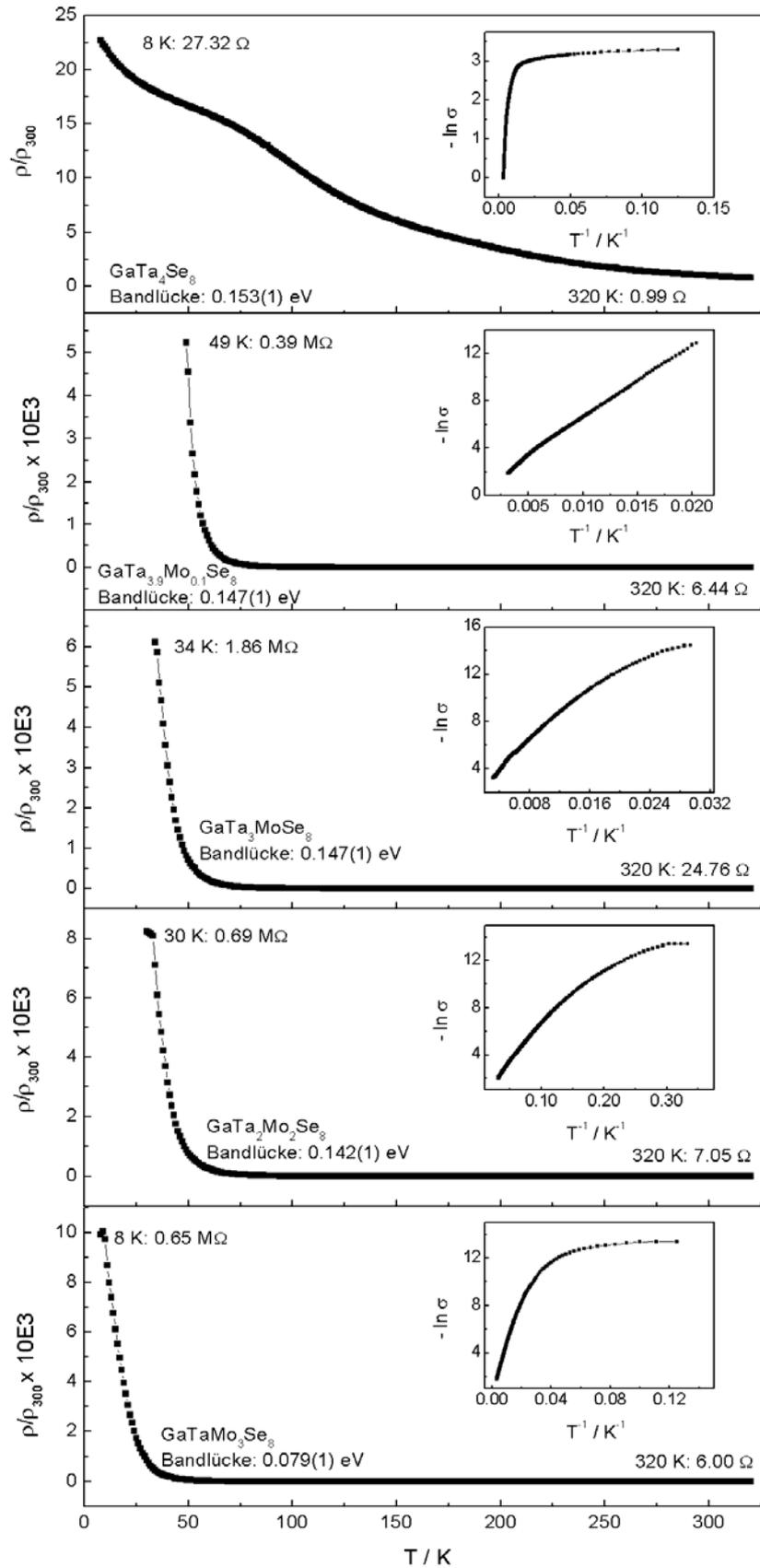


Abbildung 6-3: Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0^{[88]}, 0.1, 1, 2, 3$). Die inneren Graphen zeigen die Arrhenius-Auftragungen.

Die Arrhenius-Auftragungen (innere Graphen) zeigen leicht gekrümmte Kurven, wobei mit steigendem Molybdän-Einbau die Krümmung stärker wird. Dies ist der typische Verlauf eines VRH-Mechanismus^[87], der auch schon bei den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ beobachtet wurde. Die experimentell bestimmten Bandlücken in einem Temperaturbereich von 320 K bis 250 K liegen im Bereich von 0.08 eV bis 0.14 eV und unterscheiden sich wenig. Damit kann man die Verbindungen aufgrund ihres Leitfähigkeitsverhaltens zu den Mott-Isolatoren zählen, bei denen es trotz der partiell besetzten Cluster-MO's nicht mehr zu metallischer Leitfähigkeit kommt. Die Elektronen sind in den Metall-Clustern lokalisiert und können sich dadurch im Kristall nicht mehr frei bewegen. Die Leitfähigkeit wird durch das „hopping“ der Elektronen zwischen den Cluster-MO's hervorgerufen.

6.4 Magnetische Messungen

Bei den Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0 - 4$ wurde schwach paramagnetisches Verhalten gefunden. Die Molsuszeptibilitäten liegen in einem Temperaturbereich von 300 K bis 50 K bei $0.01 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3$ für GaMo_4Se_8 und etwa $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3$ für $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 3$). In Abbildung 6-4 sind die Temperaturabhängigkeiten der inversen magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$) dargestellt.

Die Kurven der Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 1, 2$ und 3 liegen zwischen denen von GaTa_4Se_8 und GaMo_4Se_8 . Dies stimmt mit den Lagen der Kurven von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ überein (s. Kap. 5-4). $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ weist einen gekrümmten Kurvenverlauf auf und zeigt bei etwa 25 K eine Unstetigkeit, die eventuell auf eine ferromagnetische Ordnung ähnlich zu GaMo_4Se_8 ^[61] zurückzuführen ist. Die Verbindungen $\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ und $\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$ weisen ebenfalls gekrümmte Kurven auf, zeigen aber keine Unstetigkeiten.

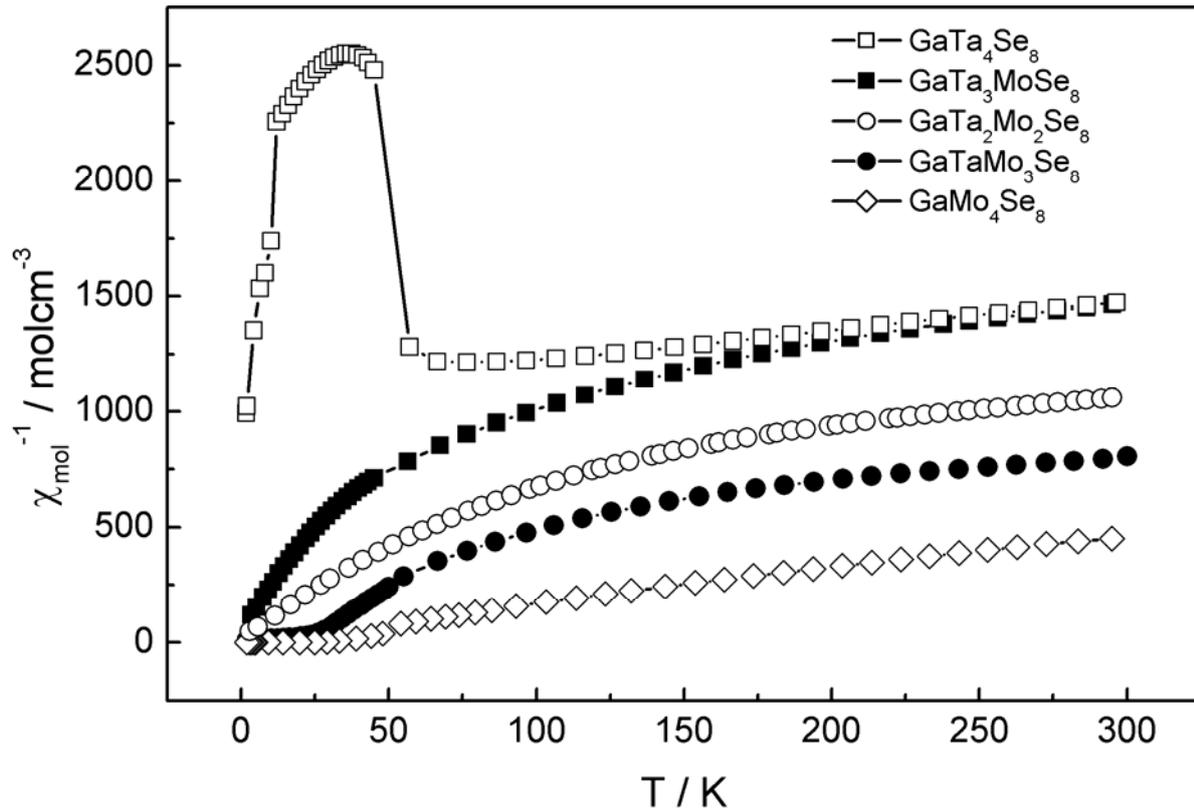


Abbildung 6-4: Temperaturabhängigkeiten der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0, 1, 3$ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T, mit $x = 2$ bei einer magnetischen Flussdichte von 2 T und mit $x = 4$ bei einer magnetischen Flussdichte von 0.2 T.

In Tabelle 6-8 sind die Daten aufgelistet, die sich aus den Auswertungen mit dem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz ergeben. Da einige Kurven eine leichte bis starke Krümmung aufweisen, besitzt das Curie-Weiss-Gesetz nur eingeschränkte Gültigkeit. Somit sind die erhaltenen Werte kritisch zu beurteilen.

Tabelle 6-8: Details der Suszeptibilitätsmessungen an den Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0, 1, 2, 3$ und 4

Verbindung	χ_0 ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$)	μ_{eff} (μ_{B})	theo. μ_{eff} (μ_{B})	Θ (K)
GaTa_4Se_8	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1.6(1)	1.73	-482(51)
$\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	0.70(1)	2.83	-22(1)
$\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	$7.1 \cdot 10^{-4}$	0.73(1)	3.87	13(2)
$\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	0.81(1)	2.83	24(2)
GaMo_4Se_8	$5.2 \cdot 10^{-4}$	1.91(1)	1.73	15(1)

Betrachtet man den temperaturunabhängigen Teil von $\chi(\chi_0)$ der Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$), so steigt dieser mit erhöhtem Molybdän-Anteil auf bis zu $9.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3$ für

GaTaMo₃Se₈ an. Im Allgemeinen ist χ_0 recht hoch und liegt etwa in der Größenordnung von metallischem Tantal ($\chi_p = 5.79 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ für [Ta₄]^[91]) und damit im Bereich von Pauli-paramagnetischen Metallen.

Die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} von GaTa_{4-x}Mo_xSe₈ liegen im Bereich von 0.7 μ_B und 1.91 μ_B . Bei Einbau von einem Mo-Atom sinkt das effektive magnetische Moment von 1.6 μ_B auf 0.7 μ_B ab. Mit zunehmendem Gehalt von Molybdän steigt das μ_{eff} exponentiell wieder an, bis bei $x = 4$ ein μ_{eff} von 1.91 μ_B erreicht wird. Dieser Verlauf der effektiven magnetischen Momente wurde auch schon bei den Verbindungen GaNb_{4-x}Mo_xSe₈ beobachtet. In Abbildung 6-5 sind die μ_{eff} beider Mischreihen zum Vergleich dargestellt.

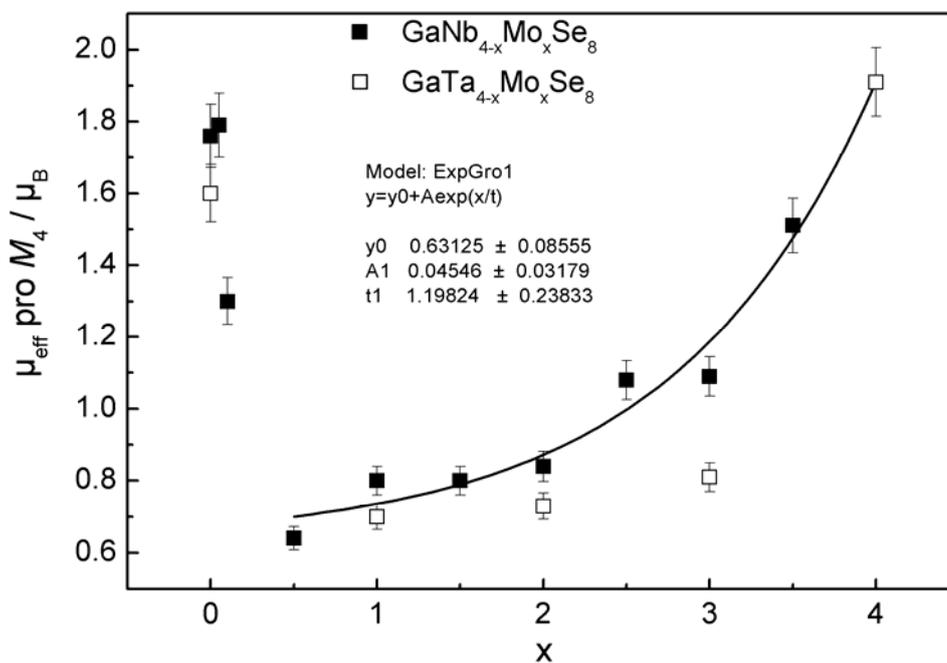


Abbildung 6-5: Effektive magnetische Momente μ_{eff} von GaM_{4-x}Mo_xSe₈ mit $M = \text{Nb, Ta}$ und $x = 0 - 4$.

Die effektiven magnetischen Momente von GaTa_{4-x}Mo_xSe₈ liegen im gleichen Bereich wie die der Verbindungen GaNb_{4-x}Mo_xSe₈. Damit wäre das in Kapitel 5.7 vorgeschlagene Modell einer statistischen Verteilung homonuklearer Cluster zur Erklärung des magnetischen Verhaltens auch für die Ta-Reihe anwendbar. Ein geeignetes Modell mit homonuklearen Clustern lässt sich in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ aufstellen. In der Elementarzelle von Ga₄(Ta₄)₃Mo₄Se₈ befinden sich dann drei Ta₃- und ein Mo₄-Cluster, umgekehrt enthält Ga₄Ta₄(Mo₄)₃Se₈ einen Ta₄- und drei Mo₄-Cluster pro Elementarzelle (vgl. Kap. 5.7, Abb. 5-22).

Die paramagnetische Weiss-Konstante Θ verändert sich sehr stark mit steigendem Mo-Gehalt (s. Abb. 6-6). Die antiferromagnetischen Wechselwirkungen verringern sich drastisch von

GaTa₄Se₈ ($\Theta = -482$ K) zu GaTa₃MoSe₈ ($\Theta = -22$ K). In den Suszeptibilitätsmessungen dieser Verbindungen (s. Abb. 6-4) ist kein Hinweis mehr auf eine magnetische Ordnung zu finden.

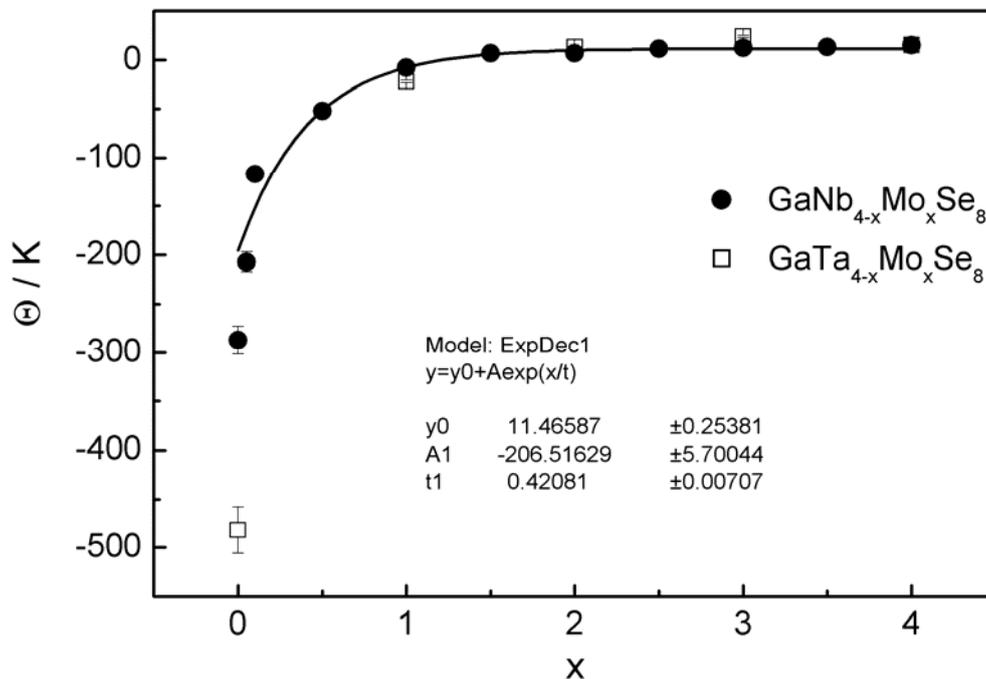


Abbildung 6-6: Weiss-Konstanten Θ von $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $M = \text{Nb, Ta}$ und $x = 0 - 4$.

Die Verbindungen mit $x=2-4$ zeigen dagegen positive Weiss-Konstanten entsprechend ferromagnetischen Wechselwirkungen. So zeigt die Suszeptibilitätsmessung der Verbindung GaTaMo₃Se₈ bei ca. 25 K eine Unstetigkeit, die von einer magnetischen Ordnung herrühren könnte. Aus diesem Grund wurden Magnetisierungsisothermen aufgenommen, die in Abbildung 6-7 dargestellt sind.

Bei RT weisen alle Verbindungen den für Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung auf. Die Magnetisierung ist sehr klein ($0.3 \cdot 10^{-4} - 1.5 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{F.E.}$).

Bei 2 K zeigt GaMo₄Se₈ bereits bei 0.5 T eine Sättigungsmagnetisierung von $1 \mu_B/\text{F.E.}$. Ein großer Sprung ist zwischen den Magnetisierungsisothermen von GaMo₄Se₈ und GaTaMo₃Se₈ zu beobachten. Die Verbindung GaTaMo₃Se₈ erreicht bei 5 T gerade eine Magnetisierung von $0.23 \mu_B/\text{F.E.}$. Höchstwahrscheinlich wird bei einem höheren Feld als 5 T eine Sättigungsmagnetisierung erreicht. Zwischen GaTaMo₃Se₈ und GaTa₂Mo₂Se₈ ist nochmals ein Sprung in den Magnetisierungskurven zu verzeichnen. So verringert sich die Magnetisierung von GaTa₂Mo₂Se₈ bei 5 T um die Hälfte ($0.12 \mu_B/\text{F.E.}$). Hier kommt es zu keiner Sättigungsmagnetisierung mehr. Bei GaTa₃MoSe₈ und GaTa₄Se₈ sind die Werte so gering, dass hier von keiner Magnetisierung ausgegangen werden kann. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denen der Verbindungen GaNb_{4-x}Mo_xSe₈ (s. Abb. 5-13). So zeigt

$\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ebenfalls bei 5 T ein μ_B von 0.22 /F.E. und die Andeutung einer Sättigungsmagnetisierung. Bei $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ ist ebenfalls eine Verringerung der Magnetisierung zu erkennen. Eine Sättigungsmagnetisierung tritt nicht mehr auf.

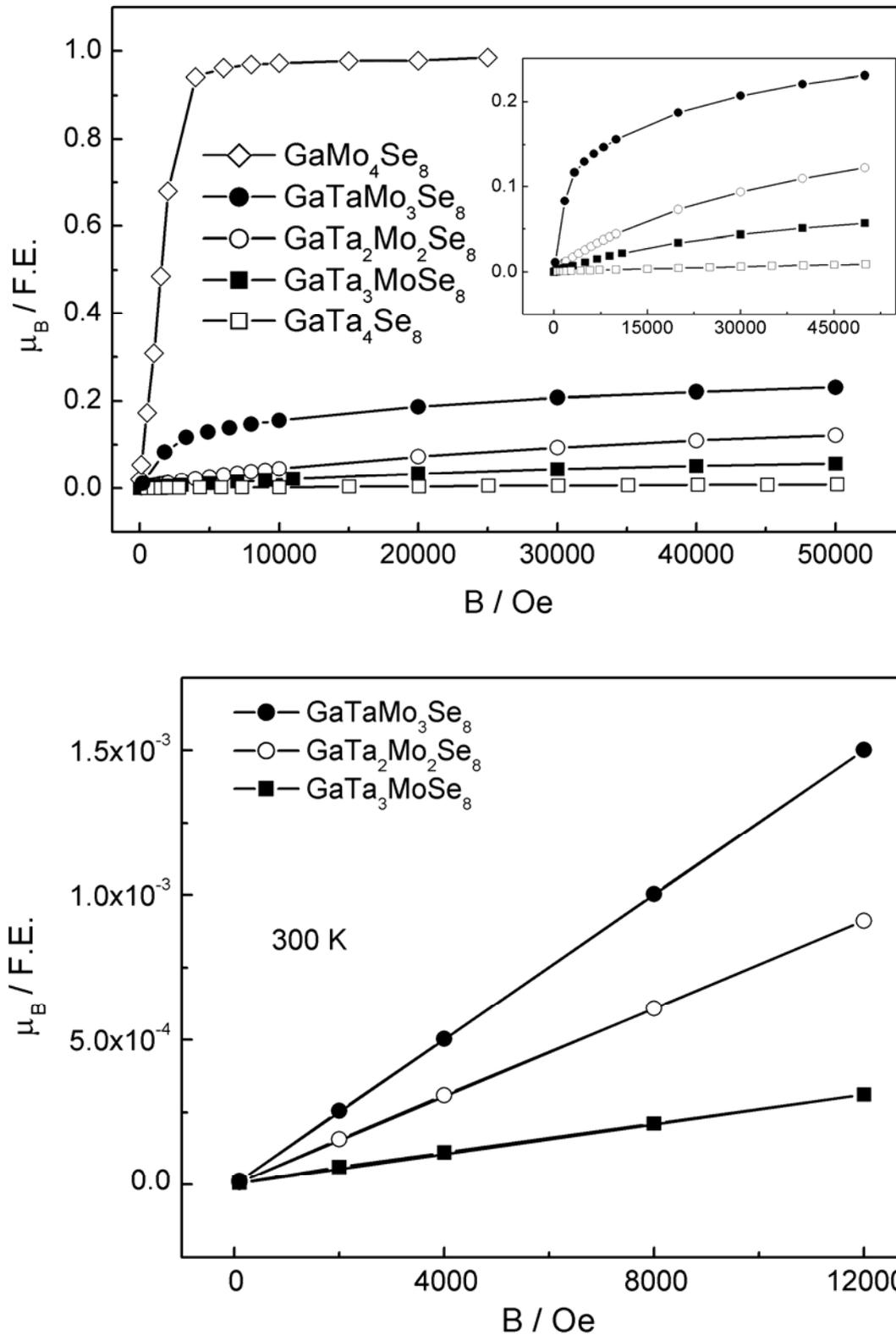


Abbildung 6-7: Magnetisierungsisothermen von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ bei 2 K (oben) und 300 K (unten). Der innere Graph zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $x = 0 - 3$.

Um eine ferromagnetische Ordnung von $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ nachweisen zu können, wurde eine Kinkpoint-Messung^[93] durchgeführt (s. Kap. 5.4), die in Abbildung 6-8 dargestellt ist.

Bei etwa 21 K ist ein deutlich irreversibler Verlauf der beiden Linien zu erkennen. Dies belegt das Vorliegen einer ferromagnetischen Ordnung in dem System $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$. Es stellt sich aber auch die Frage, ob die ferromagnetische Ordnung von kleinen Anteilen von GaMo_4Se_8 stammt. Dagegen spricht, dass die Ordnungstemperatur von $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ etwas unterhalb von GaMo_4Se_8 ($T_C = 25$ K) liegt. Wenn sich kleine Spuren dieser Verbindung in $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ befänden, könnte sich zwar die Ordnungstemperatur zu tiefen Temperaturen verschieben. Doch bei einer Magnetisierung von $0.2 \mu_B/\text{F.E.}$ müssten 20% der vorhandenen Probe aus GaMo_4Se_8 bestehen. Diese Mengen sollten im Pulverdiffraktogramm detektierbar sein. Da dies nicht der Fall ist, kommt GaMo_4Se_8 als Verunreinigung vermutlich nicht in Frage. Ebenfalls zeigt die isotype Verbindung $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ ferromagnetische Ordnung bei $T_C = 14$ K. Es ist damit sehr wahrscheinlich, dass $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ bei $T_C = 21$ K ferromagnetisch ordnet.

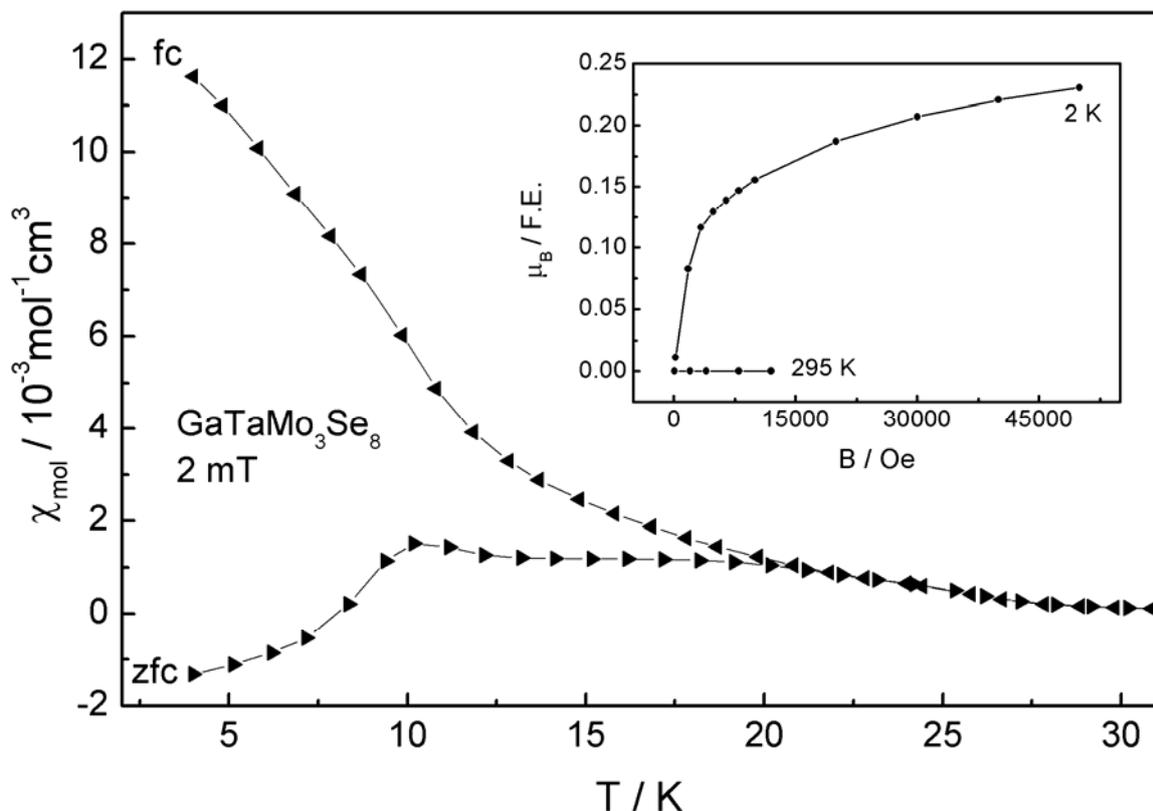


Abbildung 6-8: Kinkpoint-Messung von $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ bei 2 mT. Der innere Graph zeigt die Magnetisierungs-isothermen bei 2 K und 295 K.

6.5 Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten

In Abbildung 6-9 sind die temperaturabhängigen Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3$) zu sehen. Man erkennt keine signifikante Änderung in den Kurvenverläufen, so dass magnetische Ordnungseffekte ausgeschlossen werden können. Die ferromagnetische Ordnung, welche bei der Verbindung $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ in der magnetischen Messung noch beobachtet wurde, ist hier nicht mehr zu erkennen. Dies könnte daran liegen, dass der Effekt zu gering ist, um hier detektiert zu werden. So weisen auch die Verbindungen $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$ und $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ in den magnetischen Messungen bei tiefen Temperaturen auf ferromagnetische Ordnung hin, die aber in den Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten nicht beobachtet wurden. Eine Messung der spezifischen Wärmekapazität von GaMo_4Se_8 hat bereits gezeigt, dass das Signal bei 25 K, welches zweifelsfrei von der ferromagnetischen Ordnung verursacht wird, schon sehr klein ist. Die Magnetisierungsisothermen der Verbindungen $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$, $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ und $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ weisen geringe Sättigungsmomente auf ($0.5 \mu_B/\text{F.E.}$ und $0.2 \mu_B/\text{F.E.}$). Diese sind erheblich kleiner als von GaMo_4Se_8 ($1 \mu_B/\text{F.E.}$). Aus diesem Grund liegt es nahe, dass die ferromagnetischen Wechselwirkungen zu gering sind, um signifikante Signale in der spezifischen Wärmekapazität zu liefern.

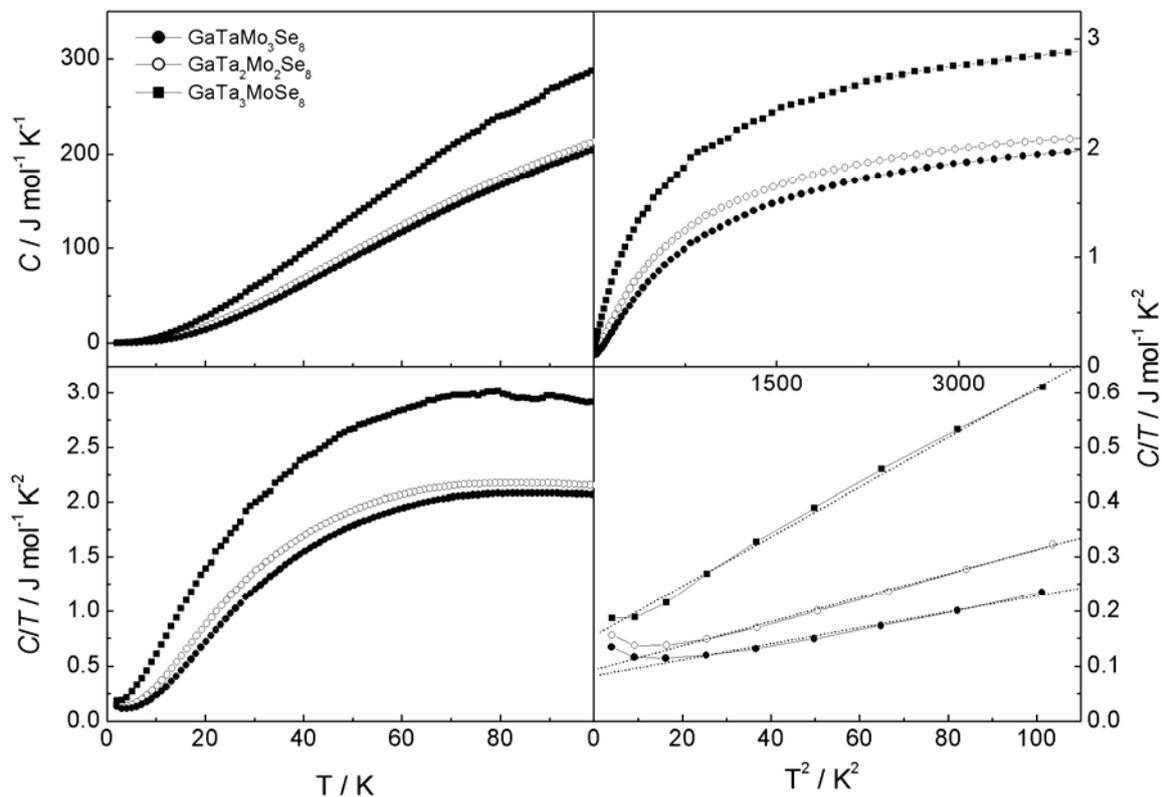


Abbildung 6-9: Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3$).

Die Auftragung C/T gegen T^2 zeigt bei Temperaturen von etwa 3 K bei jeder Verbindung einen kleinen Anstieg und gibt einen Hinweis auf Ordnungseffekte unterhalb von 3 K. Eine genauere Aussage ist hier aber nicht möglich, da man dafür Messungen bei noch tieferen Temperaturen bräuchte.

Um zu untersuchen, ob bei Verbindungen mit $x < 1$ analog zur Verbindung GaTa_4Se_8 eine Phasenumwandlung stattfindet, wurden von der Verbindung $\text{GaTa}_{3,9}\text{Mo}_{0,1}\text{Se}_8$ Messungen der spezifischen Wärmekapazität durchgeführt. In Abbildung 6-10 sind die Messungen von GaTa_4Se_8 und $\text{GaTa}_{3,9}\text{Mo}_{0,1}\text{Se}_8$ zum Vergleich gezeigt.

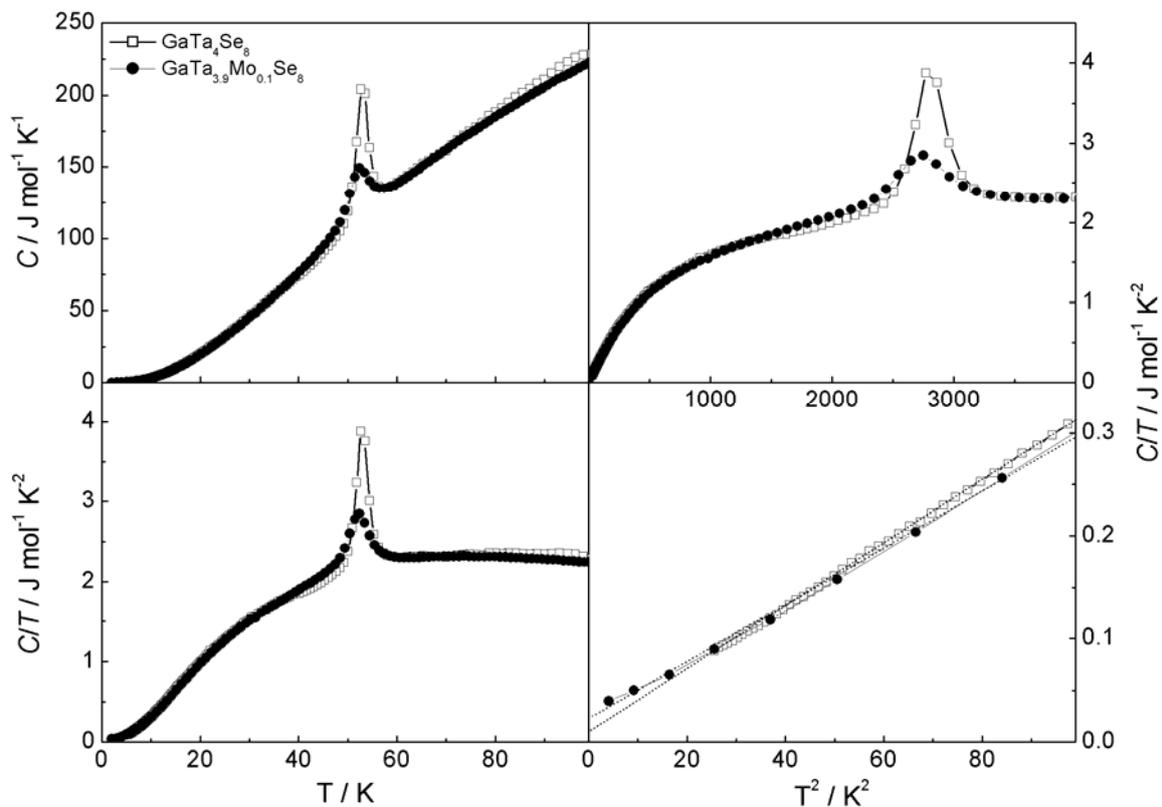


Abbildung 6-10: Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0, 0.1$).

Die Verbindung $\text{GaTa}_{3,9}\text{Mo}_{0,1}\text{Se}_8$ zeigt bei 52 K ein Signal, welches zu dem von GaTa_4Se_8 um 1 K verschoben und deutlich kleiner ist. Durch Integration des Signals zwischen $T_1 = 40$ K und $T_2 = 60$ K wurde eine Umwandlungsenthalpie von $\Delta H_t = 117 \text{ J mol}^{-1}$ und eine Entropie von $\Delta S_t \cong 2.25 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ abgeschätzt. Die Übergangstemperatur ergibt sich zu $T_t = \Delta H_t / \Delta S_t = 52.0$ K.

Durch die Auftragung C/T gegen T^2 wurden in einem Temperaturbereich von $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ durch eine lineare Anpassung jeweils der Gitterbeitrag (γ) und der elektronische Beitrag (β) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-8 aufgelistet.

Tabelle 6-8: Beiträge der Elektronen (γ) und des Gitters (β) aus der Messung der spezifischen Wärmekapazität für die Verbindungen $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$)

Verbindung	γ ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$)	β ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$)
GaTa_4Se_8	7.5	3
$\text{GaTa}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$	21	3
$\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$	83	2
$\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$	94	2
$\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$	155	5
GaMo_4Se_8	25	2

Mit steigendem Molybdän-Gehalt erhöht sich der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärmekapazität. Mit dem Einbau von einem Mo-Atom in die Ausgangsverbindung (GaTa_4Se_8 : $\gamma = 7.5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$) steigt der Anteil um eine Größenordnung. Bei weiterem Einbau von Molybdän steigt der Wert bis auf $155 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ für $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$. Die Zunahme der elektronischen Beiträge bedeutet eine Zunahme der Zustandsdichte an der Fermikante und somit abnehmende Beweglichkeit der Leitungselektronen. Dadurch ergibt sich eine höhere effektive Masse bzw. geringerer Metallcharakter. Dies wurde auch in den Leitfähigkeitsmessungen (s. Abb. 6-3) beobachtet. Die Widerstände aller Verbindungen liegen bei 320 K im Bereich von 1Ω bis 25Ω . Während sich der Widerstand von GaTa_4Se_8 mit abnehmender Temperatur nur um ca. 25Ω vergrößert, weisen die Verbindungen mit $x = 0.1 - 3$ bei tiefen Temperaturen Widerstände im $\text{M}\Omega$ -Bereich auf.

Der Sprung von $155 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ ($\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$) auf $25 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ für GaMo_4Se_8 kann folgendermaßen erklärt werden. GaMo_4Se_8 liegt bei diesen tiefen Temperaturen schon verzerrt vor und ist ferromagnetisch geordnet. Dies führt zu einer Verringerung der Zustandsdichte an der Fermikante, was zu einer Verringerung der elektronischen Beiträge der spezifischen Wärmekapazität führt. In den Leitfähigkeitsmessungen ist kein unterschiedliches Verhalten der beiden Verbindungen zu sehen.

7 Die Mischkristallreihe $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$)

7.1 Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass in den heterokuban-analogen M_4Q_4 -Würfeln Niob und Molybdän sukzessive ersetzbar sind und sich damit die Eigenschaften stark verändern. Es stellt sich jetzt die Frage, wie sich eine Änderung der Elektronenzahl der Cluster in den Systemen $M_4Q_4X_4$ mit $M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ auswirkt. Ein Teil dieser Verbindungen ist schon in der Literatur erwähnt^[85, 99] und war bereits Gegenstand einiger Untersuchungen während der Diplomarbeit^[17]. Mit $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ enthalten die Verbindungen acht Elektronen pro Cluster und kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Die Struktur enthält Einheiten von kuban-analogen $[M_4Q_4]^{4+}$ -Würfeln und I_4^{4-} -Tetraedern. Es liegen jetzt zwei verschiedene Anionen vor, welche sich auch auf zwei verschiedenen Lagen ausordnen. Gleichzeitig sind die Cluster auf Grund der großen Γ -Ionen wesentlich weiter voneinander separiert als in den Ga-Verbindungen. Damit wäre ein elektronisch wesentlich stärker lokalisiertes Verhalten zu erwarten, was aber bei den bisherigen Untersuchungen nicht der Fall war. Um den Ladungsausgleich zu erreichen, bleibt die tetraedrisch koordinierte Kationenlage (Ga^{3+}) frei. Diese Verbindungen sind isostrukturell zu Mo_4S_4X_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit zwölf Elektronen pro Mo_4 -Cluster. Somit kann auch in diesem System die Elektronenanzahl durch Austausch von Niob durch Molybdän von acht bis zwölf variiert werden und deren Eigenschaften untersucht werden.

7.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme lassen sich mit kubisch flächenzentrierten Elementarzellen indizieren. Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ mit dem von $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt, dass diese isostrukturell sind. Ein Vergleich der Gitterparameter der schon bekannten Verbindungen $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ($a = 1066.18(1) \text{ pm}$) und $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ($a = 1032.94(1) \text{ pm}$) mit den Literaturwerten von Federov et al. ($\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$, $a = 1063.9(3) \text{ pm}$)^[99] und Perrin et al. ($\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$, $a = 1033 \text{ pm}$)^[14] zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die Strukturbestimmungen erfolgten durch Rietveldverfeinerungen der Pulverdiffraktogramme mit dem Programm GSAS^[26], da keine Kristalle ausreichender Größe und Qualität isoliert werden konnten. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 7-1 bis 7-3 zusammengefasst.

Tabelle 7-1: Details der Rietveldverfeinerung an den Verbindungen Nb_{4-x}Mo_xS₄I₄

	Nb ₄ S ₄ I ₄	Nb ₃ MoS ₄ I ₄	Nb ₂ Mo ₂ S ₄ I ₄	NbMo ₃ S ₄ I ₄	Mo ₄ S ₄ I ₄
M /gmol ⁻¹	1007.48	1010.52	1013.56	1016.60	1019.64
Kristallsystem	kubisch				
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$				
a /pm	1066.19(1)	1057.21(1)	1046.34(1)	1036.93(1)	1032.94(1)
V /10 ⁶ pm ³	1211.99(1)	1181.64(1)	1145.55(1)	1114.92(1)	1102.11(1)
Z	4				
Messbereich	10° ≤ 2θ ≤ 80°		10° ≤ 2θ ≤ 81°		
Datenpunkte	14000	14200	14200	14200	14200
Beob. Reflexe	34	34	34	34	33
Profilparameter	34	29	29	29	29
Atomparameter	5	6	5	6	6
R _F	0.0183	0.0487	0.0247	0.0438	0.0175
wR _p	0.0251	0.0798	0.0336	0.0585	0.0237
R _p	0.0310	0.0249	0.0258	0.0241	0.0338
R _F ²	0.0677	0.0481	0.0284	0.0408	0.0182

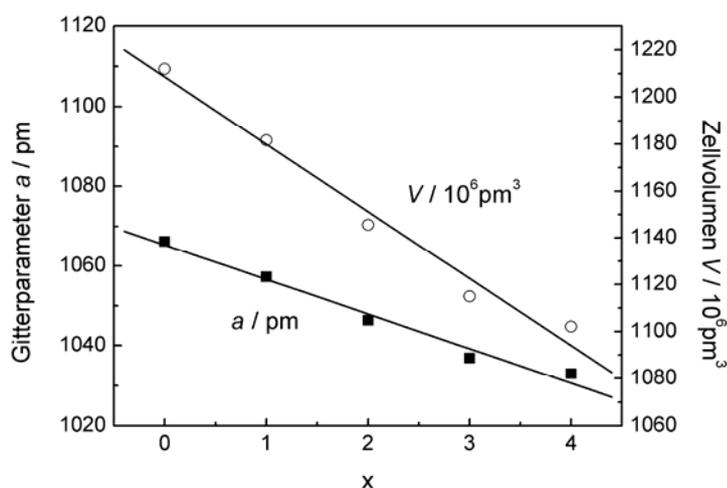
Tabelle 7-2: Verfeinerte Ortsparameter der Atome von Nb_{4-x}Mo_xS₄I₄

Atom	Wyck., U _{eq}	Nb ₄ S ₄ I ₄	Nb ₃ MoS ₄ I ₄	Nb ₂ Mo ₂ S ₄ I ₄	NbMo ₃ S ₄ I ₄	Mo ₄ S ₄ I ₄
M	16e (x, x, x)	0.59744(9)	0.59685(7)	0.59646(3)	0.59656(6)	0.59568(4)
	U _{eq}	313(6)	99(5)	66(2)	87(4)	27(3)
S	16e (x, x, x)	0.3718(2)	0.3724(2)	0.37216(9)	0.37673(1)	0.3721(1)
	U _{eq}	96(4)	54(11)	23(1)	103(10)	52(7)
I	16e (x, x, x)	0.87430(6)	0.87469(6)	0.87444(2)	0.87324(4)	0.87421(3)
	U _{eq}	96(4)	57(4)	23(1)	20(4)	21(3)

Tabelle 7-3: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$

		$\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$	$\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$	$\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$
$M -$	$S \ 3\times$	245.0(3)	241.8(3)	239.2(1)	231.3(2)	235.7(2)
	$I \ 3\times$	298.3(1)	296.8(1)	294.0(1)	290.3(1)	291.1(1)
	$M \ 3\times$	293.8(3)	289.6(2)	285.5(1)	283.2(2)	279.5(1)
	$M \ 3\times$	461.0(2)	457.5(2)	453.8(1)	449.7(2)	450.7(1)
$S - M - I$		87.32(6)	87.28(6)	87.23(2)	88.57(5)	87.14(3)
$S - M - S$		104.18(9)	104.26(9)	104.50(4)	102.81(8)	104.87(4)
$I - M - I$		77.87(5)	77.83(4)	77.55(2)	77.01(3)	77.76(2)

Wie zu erwarten war, verkleinern sich die Elementarzellen bei zunehmenden Einbau der kleineren Molybdän-Atome. Es handelt sich hierbei um eine lineare Abnahme der Gitterparameter und Zellvolumina von $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ bis zum $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$, die in Abbildung 7-1 dargestellt ist. Diese lineare Beziehung stimmt mit der Vegard'schen Regel^[86] überein.

**Abbildung 7-1:** Variation der Gitterparameter a /pm und Zellvolumina V / 10^6 pm^3 von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$).

Die Nb-Nb-Abstände in $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ sind mit 293.8 pm kürzer als die in GaNb_4S_8 (297.5 pm)^[69]. Im Vergleich zum Abstand in metallischem Niob (285.8 pm) ist dieser Abstand länger. Die reine Mo-Verbindung besitzt einen Mo-Mo-Abstand von 279.5 pm und ist ebenfalls kürzer als in GaMo_4S_8 (281.4 pm)^[100] und länger als im Mo-Metall (272.4 pm). Dies könnte auf die unterschiedliche Besetzung der Elektronen in den $M-M$ -bindenden MO's zurückzuführen sein, da die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen jeweils ein Elektron mehr besitzen.

Vergleicht man die $M-M$ -Abstände zwischen den benachbarten Clustern, so fällt auf, dass diese in $M_4\text{S}_4\text{I}_4$ ($M = \text{Nb}$: 461.0 pm und $M = \text{Mo}$: 450.7 pm) sehr viel länger sind als die $M-M$ -Abstände in GaNb_4S_8 (408.5 pm) und GaMo_4S_8 (407.0 pm). Auf Grund der großen I-Ionen

sind die Cluster wesentlich weiter voneinander separiert als in den Ga-Verbindungen. Somit ist ein elektronisch wesentlich stärker lokalisiertes Verhalten zu erwarten, da jetzt keine direkten Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Clustern mehr zu erwarten sind.

Die $M-M$ -Abstände der Verbindungen $Nb_{4-x}Mo_xS_4I_4$ ($x = 1 - 2$) liegen erwartungsgemäß zwischen denen von $Nb_4S_4I_4$ und $Mo_4S_4I_4$ und werden kürzer mit steigendem Mo-Gehalt. Die Verbindung $NbMo_3S_4I_4$ fällt hier etwas aus dem Rahmen. Die $M-S$ -Abstände sind deutlich kleiner (231.3 pm) als von $Mo_4S_4I_4$ (235.7 pm). Die $M-I$ - (290.3 pm) und $M-M$ -Intercluster-Abstände (449.7 pm) sind fast gleich lang wie in $Mo_4S_4I_4$ (Mo-I: 291.1 pm, Mo-Mo: 450.7 pm). Allein die $M-M$ -Intracluster-Abstände sind größer.

Im Gegensatz zu den Verbindungen $GaM_{4-x}Mo_xSe_8$ (s. Kap. 5-2 und 6-2) verändern sich alle Bindungslängen von $Nb_{4-x}Mo_xS_4I_4$ praktisch gleich. Dies steht somit im Einklang mit der Vegard'schen Regel.

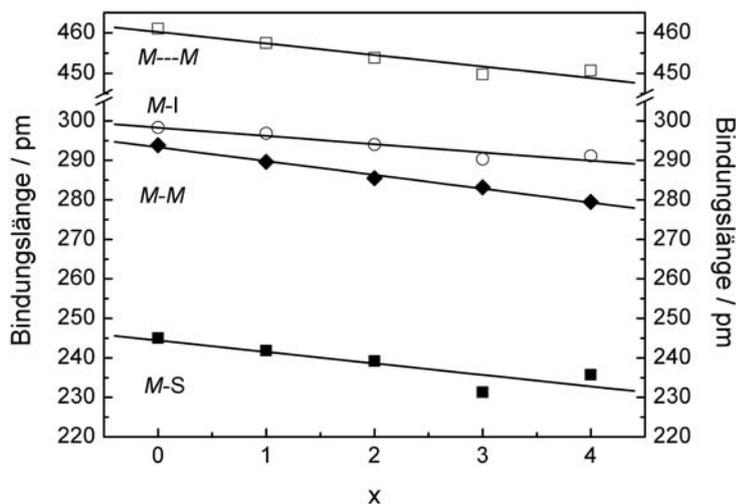


Abbildung 7-2: Variation der Bindungslängen /pm von $Nb_{4-x}Mo_xS_4I_4$ ($x = 0 - 4$).

7.3 Leitfähigkeitsmessungen

An gesinterten Pulverpresslingen der Verbindungen $Nb_{4-x}Mo_xS_4I_4$ wurden elektrische Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 8 K bis 320 K durchgeführt. In der Abbildung 7-3 ist der relative elektrische Widerstand ρ/ρ_{300} aufgetragen.

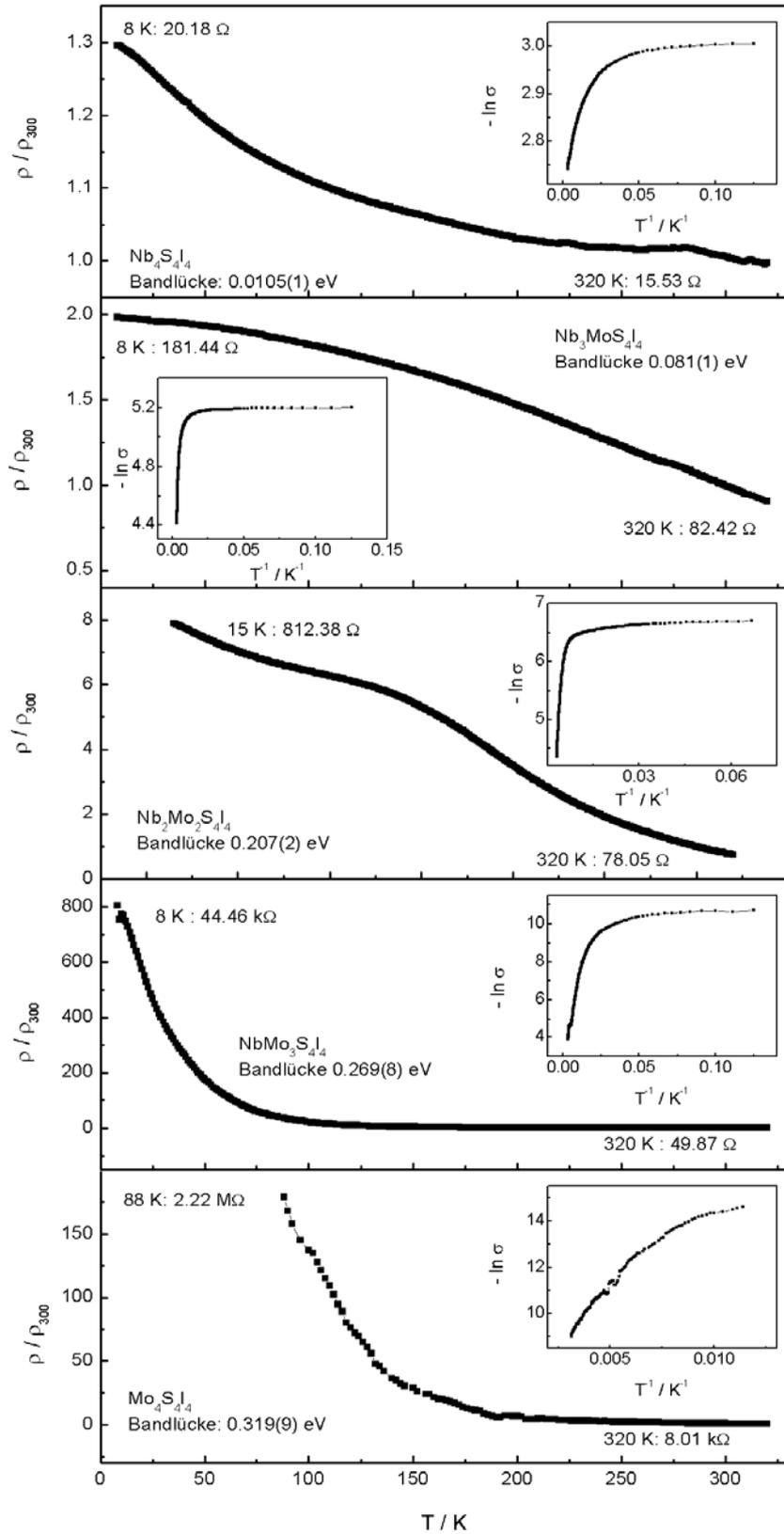


Abbildung 7-3: Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$). Die inneren Graphen zeigen die Arrhenius-Auftragungen.

Alle Verbindungen zeigen halbleitendes Verhalten. Die Widerstände der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) liegen bei 320 K zwischen 16 Ω und 83 Ω . $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt den niedrigsten Widerstand. $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ fällt mit einem Widerstand von 8.01 k Ω bei 320 K aus dem Rahmen. Dies ist erwartet, da die Cluster-MO's vollständig gefüllt sind und $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ein normaler Bandleiter ist. Zu tiefen Temperaturen hin steigen die Widerstände an. Mit steigendem Mo-Gehalt werden die Widerstände größer und erreichen bei $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ bei 88 K einen Wert von 2.22 M Ω .

Vergleicht man die Leitfähigkeit von GaNb_4S_8 mit $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$, so liegt der Widerstand bei 320 K im Falle der Ga-Verbindung bei 0.99 Ω und ist somit etwas kleiner als bei $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ (15.53 Ω). Zu tiefen Temperaturen hin steigt jedoch der Widerstand von GaNb_4S_8 exponentiell an und übersteigt bei 44 K mit 1.96 M Ω den Messbereich der Apparatur. $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt dagegen nur eine geringe Änderung des Widerstandes von 5 Ω (320 K – 8 K). Somit zeigt $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ die Eigenschaften eines schlecht leitenden Metalls. Dies ist erstaunlich, da eigentlich auf Grund der weiter separierten Cluster ein stärker lokalisiertes Verhalten erwartet wurde.

Die Verbindung $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ zeigt nahezu einen linearen Verlauf des Widerstandes. Die Differenz der Widerstände beträgt von 8 K bis 320 K etwa 100 Ω . Der Verlauf des Widerstandes der Verbindung $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ erinnert an die Widerstandsmessung von GaTa_4Se_8 ^[69], wobei noch keine Gründe für die Unstetigkeit bei 150 K bekannt sind. Es könnte sich hier um Strukturübergänge oder Verzerrungen handeln, ähnlich wie bei den Tieftemperaturstrukturen von GaNb_4S_8 und GaTa_4Se_8 , welche in den Kapiteln 3 und 4 erläutert wurden. Die Änderung des Widerstandes bei $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ ist jedoch beträchtlich größer ($\cong 800 \Omega$) als bei GaTa_4Se_8 ($\cong 26 \Omega$). Die Messung von $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ ähnelt sehr den Leitfähigkeitsmessungen der Verbindungen $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_4\text{Se}_8$. Der Widerstand steigt zu tiefen Temperaturen exponentiell ab etwa 75 K an. $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt typisches halbleitendes Verhalten. Bei 88 K erreicht die Verbindung bereits einen Widerstand von 2.22 M Ω . Unterhalb von 88 K überstieg der Widerstand den Messbereich der Apparatur. Die bei den Messungen angelegten Stromstärken betragen 50 μA für $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$, 0.8 mA für $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$, 0.5 μA für $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$, 0.2 μA für $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ und 0.1 mA für $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$.

Die Arrhenius-Auftragungen (innere Graphen, s. Abb. 7-3) sind nicht linear, sondern zeigen den typischen Verlauf eines „variable range hopping“-Mechanismus (VRH)^[87] der Leitfähigkeit für die Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$). Aus den Arrhenius-Auftragungen für den Hochtemperaturbereich zwischen 320 K und 250 K ergeben sich annähernd lineare Abhängigkeiten, mit denen Aktivierungsenergien E_g von 0.01 eV für

$\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$, 0.08 eV für $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$, 0.21 eV für $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$, 0.27 eV für $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ und 0.32 eV für $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ abgeschätzt werden können. Man erkennt, dass die Bandlücke mit steigendem Mo-Gehalt größer wird. Bei den Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) sind die sehr kleinen Werte mit der schwarzen Farbe, dem kleinen Widerstand bei Raumtemperatur und auch mit der Vorstellung, dass es sich um Substanzen handelt, deren Eigenschaften sich nahe denen eines Metalls befinden, in Einklang zu bringen. Dennoch sind die Eigenschaften noch nicht wirklich metallisch. Dafür sind die Widerstände von 15Ω bis 50Ω bei RT noch viel zu hoch. Selbst wenn isolierende Korngrenzen die Leitfähigkeit verringern, so genügen bei Metallen schon wenige Kontaktstellen zwischen den Kristalliten, um bereits Widerstände von nur $10^{-3} \Omega$ aufzuweisen.

Allein die Verbindung $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ fällt hier aus dem Rahmen. Hierbei handelt es sich um einen normalen Bandleiter mit $12 e^-$ /Cluster.

7.4 Magnetische Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$) wurde gemessen (s. Abb. 7-4). Zwischen 300 K und 50 K sind die Molsuszeptibilitäten χ_{mol} mit $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ für $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) schwach paramagnetisch. Für $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ wurde diamagnetisches Verhalten mit einer Molsuszeptibilität $\chi_{\text{mol}} = -1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ zwischen 300 K und 100 K gefunden.

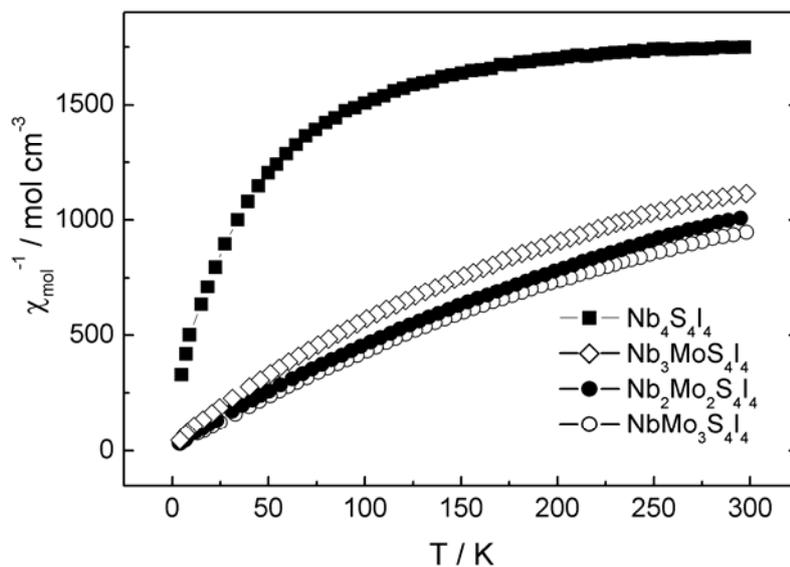


Abbildung 7-4: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) bei einer magnetischen Flussdichte von 2 T.

In Abbildung 7-4 sind die magnetischen inversen Suszeptibilitäten der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T dargestellt. $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt einen stark gekrümmten Verlauf, der an die Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.5 - 2$) in Kapitel 5.4 erinnert. Bei den anderen Verbindungen ist ein annähernd linearer Verlauf zu erkennen.

Auch hier wurde wieder das modifizierte Curie-Weiss-Gesetz angewandt, da die Kurven zum Teil stark gekrümmt sind und somit nicht mehr streng dem Curie-Weiss-Gesetz gehorchen. In Tabelle 7-5 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 7-5: Details der Suszeptibilitätsmessungen an den Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$

Verbindung	$\chi_0/\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	theo. $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	Θ/K
$\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	0.22(1)	2.83	92(3)
$\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	1.10(1)	3.87	-3(1)
$\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	1.30(1)	2.83	-2(2)
$\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1.34(1)	1.73	-3(2)

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} von $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ist mit $0.22(1) \mu_{\text{B}}$ erheblich kleiner als nach dem Cluster-MO erwartet: Eine Besetzung von acht Elektronen ($S = 1$) sollte nach der Spin-Only-Formel $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} = 2.83 \mu_{\text{B}}$ ergeben. Dies ist insofern unerwartet, als dass die Nb_4 -Cluster in $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ kürzere Nb-Nb-Bindungen und gleichzeitig mit $461(1) \text{ pm}$ längere Interclusterabstände aufweisen als GaNb_4S_8 . Damit sollte die Tendenz zur elektronischen Lokalisierung in $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ stärker sein als in GaNb_4S_8 , was aber offenbar nicht der Fall ist. Es fällt weiterhin auf, dass der temperaturunabhängige Teil von $\chi(\chi_0)$ mit $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ recht hoch ist. Der Verlauf der $\chi(T)$ -Kurve ähnelt mehr einem typischen Pauli-Paramagnetischem Metall. Das ermittelte χ_0 hat zudem etwa die Größenordnung von metallischem Niob: $\chi_{\text{p}} = 8.17 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ (für Nb_4)^[91]. Der Magnetismus und die Leitfähigkeit zeigen für $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ damit ein eher für Metalle typisches Verhalten.

Die Kurven der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 1 - 3$) sind sehr ähnlich. Die effektiven magnetischen Momente steigen mit erhöhter Anzahl der Elektronen im Cluster an, erreichen aber nie den theoretisch erwarteten Wert (s. Tab. 7-5). Außerdem sollte das magnetische Moment bei der Verbindung $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ mit einer Clusterelektronenzahl $n_{\text{CE}} = 9$ am größten sein und danach wieder absinken. Dieses besitzt jedoch die Verbindung $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$, die elf Elektronen zur Verfügung hat. Das effektive magnetische Moment von $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ mit $n_{\text{CE}} = 8$

($\mu_{\text{eff}} \cong 0.22 \mu_{\text{B}}$) ist zwar niedriger als bei den analogen Verbindungen $\text{GaM}_3\text{MoSe}_8$ ($\mu_{\text{eff}} \cong 0.8 \mu_{\text{B}}$), doch ist danach ein kontinuierlicher Anstieg mit steigendem Mo-Gehalt sichtbar. Die Verbindung $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ mit $1.3 \mu_{\text{B}}$ erreicht nicht ganz sein erwartetes magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ wie GaMo_4Se_8 mit $n_{\text{CE}} = 11$.

$\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt mit einer Clusterelektronenzahl $n_{\text{CE}} = 12$ diamagnetisches Verhalten, was den Erwartungen entspricht.

Von den Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ wurden Magnetisierungsisothermen bei 298 K und 4 K aufgenommen. Diese sind in der Abbildung 7-5 abgebildet.

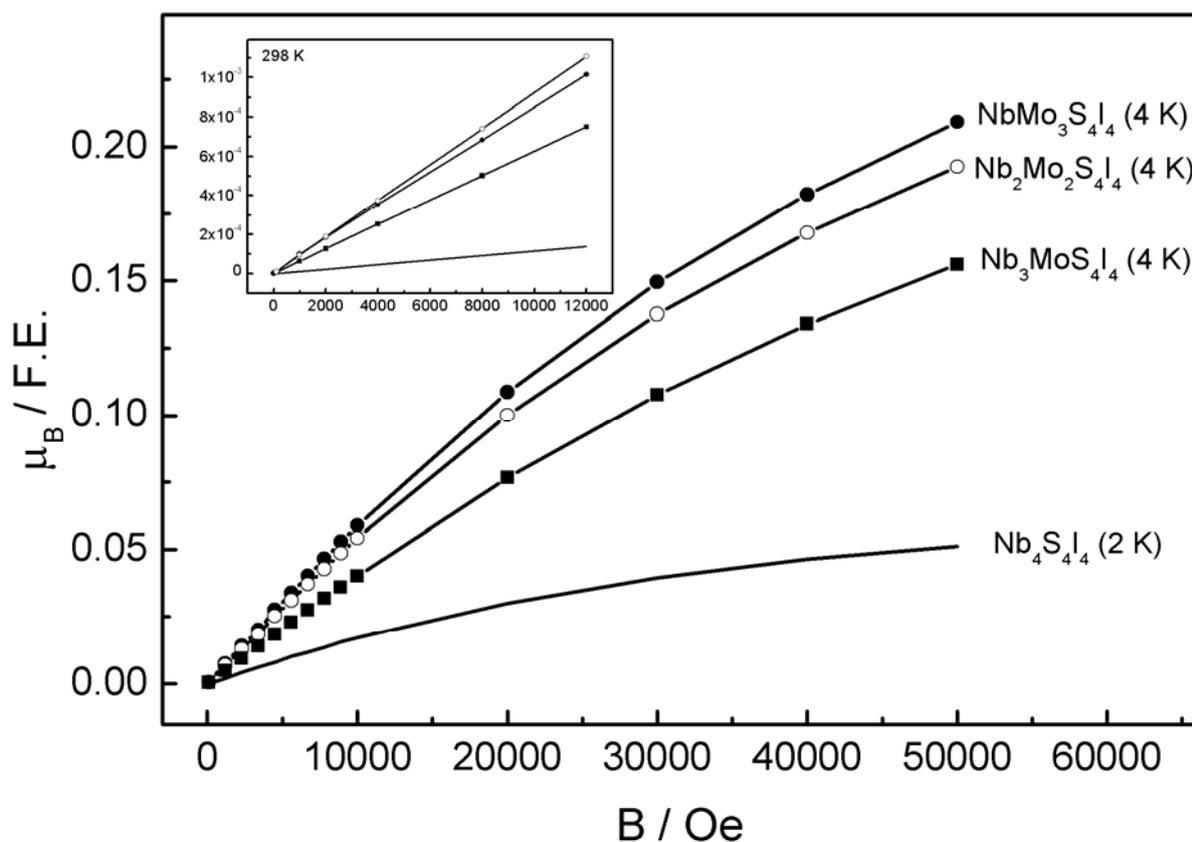


Abbildung 7-5: Magnetisierungsisothermen von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) bei 2 K – 4 K und 298 K (innerer Graph).

Bei Raumtemperatur zeigt jede Verbindung einen linearen Verlauf. Die Werte liegen zwischen $10^{-4} \mu_{\text{B}} / \text{F.E.}$ für $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ und $1.1 \cdot 10^{-3} \mu_{\text{B}} / \text{F.E.}$ für $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$. Die Magnetisierungsisothermen bei 2 K bis 4 K zeigen einen leicht gekrümmten Verlauf. Keine Verbindung zeigt eine Sättigungsmagnetisierung. $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ besitzt mit $0.05 \mu_{\text{B}} / \text{F.E.}$ den niedrigsten Wert. Mit steigendem Mo-Gehalt werden die magnetischen Momente höher und erreichen $0.20 \mu_{\text{B}} / \text{F.E.}$ bei $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$.

7.5 Diskussion

Die Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$) kristallisieren in einer Variante des GaMo_4S_8 -Strukturtyp. Die Ga-Tetraederlücke bleibt hierbei unbesetzt und $[\text{M}_4\text{S}_4]^{4+}$ -Würfel und I_4^{4-} -Tetraeder werden gebildet. Dadurch sind die benachbarten M_4 -Cluster weiter voneinander entfernt, so dass eine stärkere Lokalisierung der Elektronen im Gegensatz zu den GaM_4Q_8 -Verbindungen zu erwarten wäre. Leitfähigkeitsmessungen zeigen für alle Verbindungen halbleitendes Verhalten. Der VRH-Mechanismus^[87], welcher typisch für Mott-Isolatoren ist, konnte bei den Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) beobachtet werden. $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ist ein normaler Bandleiter.

Die Verbindung $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ mit einer Clusterelektronenzahl $n_{\text{CE}} = 8$ zeigt ein sehr kleines effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $0.22 \mu_{\text{B}}$. Dies könnte einerseits durch direkte Spinpaarung im t_2 -MO bei kubischer Symmetrie erklärt werden oder durch eine Symmetrierniedrigung zu $R3m$ in Analogie zu GaV_4S_8 ^[66], wodurch die t_2 -MO in zwei verschiedene MO (a_1 - und e -Niveau) aufspalten. Das a_1 -Niveau wird abgesenkt und das e -Niveau angehoben. Dadurch kann es im a_1 -Niveau zur Spinpaarung kommen und zu einem effektiven magnetischen Moment nahe Null. Beweise für eines dieser Modelle gibt es jedoch nicht.

$\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt, wie erwartet, mit seinen zwölf Elektronen diamagnetisches Verhalten. Die effektiven magnetischen Momente der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ mit $x = 1 - 3$, die zwischen $1.1 \mu_{\text{B}}$ und $1.3 \mu_{\text{B}}$ liegen, sind kleiner als erwartet und lassen sich mit ihren Elektronenzahlen $n_{\text{CE}} = 9 - 11$ nicht mit dem Cluster-MO in Einklang bringen. Dies ist vergleichbar mit den effektiven magnetischen Momenten der Verbindungen $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $M = \text{Nb, Ta}$ und $x = 1 - 3$ aus den Kapiteln 5 und 6. Dort können die Verbindungen mit den Cluster-Zusammensetzungen $M_3\text{Mo}$ und $M\text{Mo}_3$ aus homonuklearen aufgebauten M_4 - und Mo_4 -Clustern verstanden werden. Bei den Verbindungen mit $M_2\text{Mo}_2$ -Clustern besteht noch großer Aufklärungsbedarf. Wendet man dieses Modell bei der Mischkristallreihe $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ an, so entstehen die in Abbildung 7-6 gezeigten MO's. Die Mo-Cluster sind immer vollständig mit $12 e^-$ gefüllt. Die Verbindung $\text{Nb}_4(\text{Mo}_4)_3\text{S}_{16}\text{I}_{16}$ würde dann zwei ungepaarte Spins aufweisen. Dies entspricht einem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} von $1.12 \mu_{\text{B}}$ pro Formeleinheit. Der ermittelte Wert von $1.34 \mu_{\text{B}}$ stellt eine gute Übereinstimmung angesichts dieses stark vereinfachten Modells dar.

Für die Verbindung $(\text{Nb}_4)_2(\text{Mo}_4)_2\text{S}_{16}\text{I}_{16}$ ergeben sich aus dem MO-Schema vier ungepaarte Spins, für $(\text{Nb}_4)_3\text{Mo}_4\text{S}_{16}\text{I}_{16}$ sechs. Wie sich die Elektronen in den Nb_4 -Clustern verteilen, kann

hier nicht genau bestimmt werden. Für eine umfassende und hinreichende Beschreibung sind DFT-Rechnungen geplant.

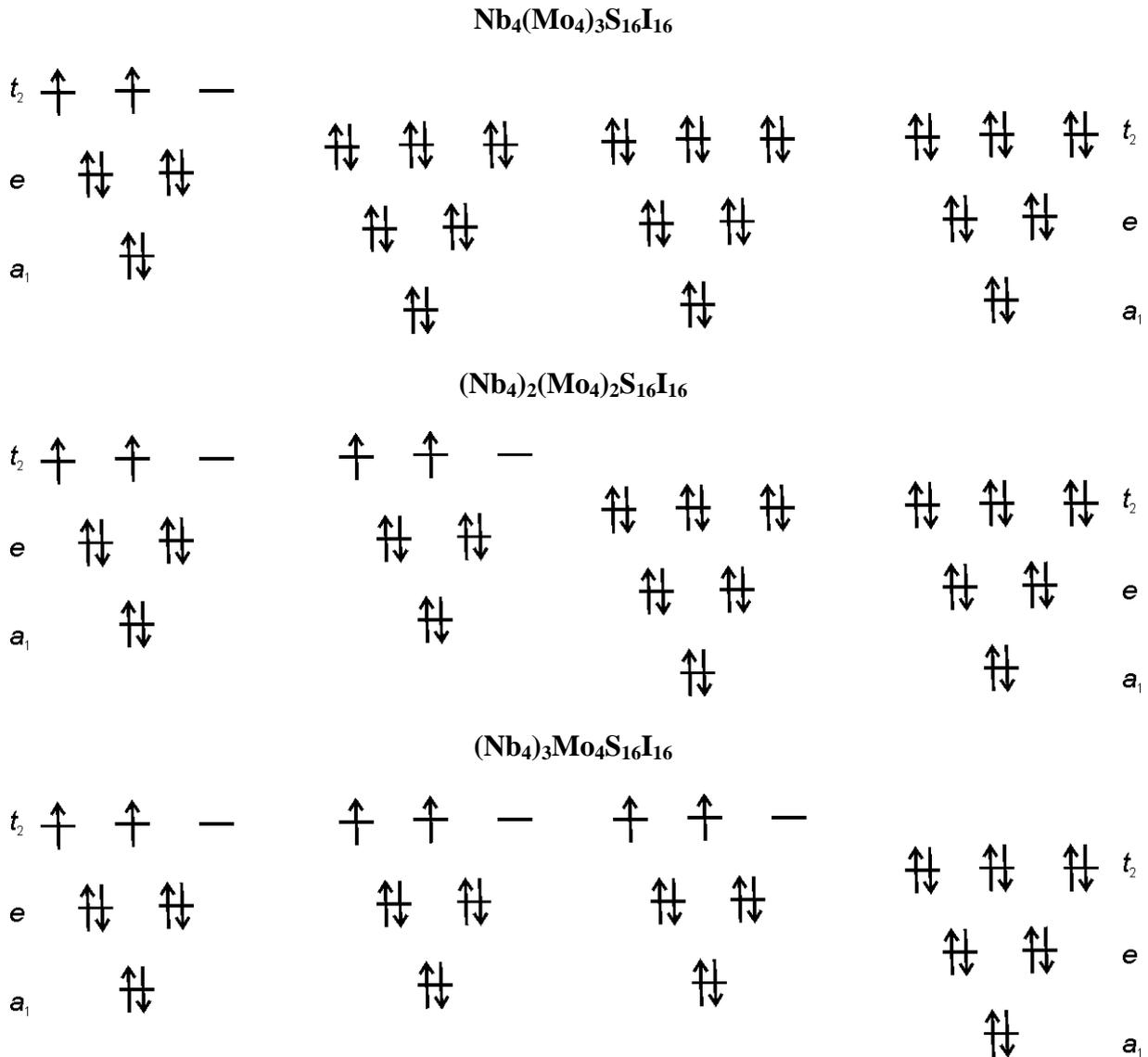


Abbildung 7-6: Schematische Darstellung der MO's von $(\text{Nb}_4)_{4-x}(\text{Mo}_4)_x\text{S}_{16}\text{I}_{16}$ mit $x = 1 - 3$.

Die Verbindungen aller Mischkristallreihen mit $x = 1 - 3$ weisen ähnliche effektive magnetische Momente auf (s. Abb. 7-7). Die Werte der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ sind zwar etwas höher, doch dies kann daran liegen, dass die M_4 -Cluster von Schwefel-Atomen umgeben sind.

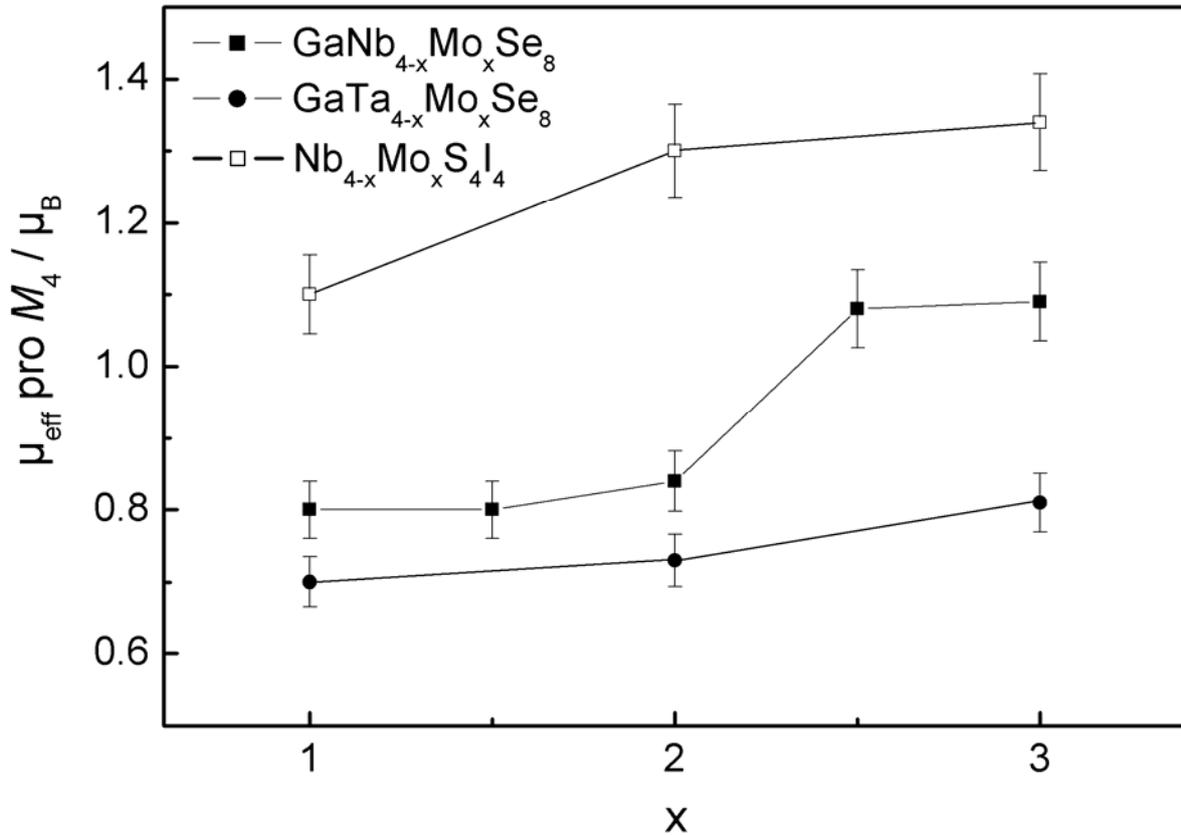


Abbildung 7-7: Effektive magnetische Momente μ_{eff} der Mischkristallreihen $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ und $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ mit $M = \text{Nb, Ta}$ und $x = 1 - 3$.

Vergleicht man die Mischreihen untereinander, so lässt sich erkennen, dass die Verbindungen mit $x = 0$ und 4 den theoretischen Erwartungen entsprechen. Das kleine effektive magnetische Moment in $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ kann gut durch direkte Spinpaarung im t_2 -MO erklärt werden. Die Verbindungen GaM_4Q_8 ($M = \text{Nb, Ta, Mo}$; $Q = \text{S, Se}$) mit Clusterelektronenzahlen n_{CE} von sieben und elf zeigen jeweils einen ungepaarten Spin und $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ mit $n_{\text{CE}} = 12$ ist diamagnetisch.

8 Die Mischkristallreihe $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$)

8.1 Einleitung

Ein wichtiger Aspekt bei Verbindungen des Typs GaM_4Q_8 und $\text{M}_4\text{Q}_4\text{X}_4$ ($M = \text{Nb, Ta, Mo}$; $Q = \text{S, Se}$; $X = \text{Cl, Br, I}$) ist die Veränderung der Bindungslängen in den M_4 -Clustern in Abhängigkeit von den umgebenden Liganden. Wie aus den vorangegangenen Kapiteln ersichtlich, verändern sich die M - M -Bindungen mit unterschiedlichen Chalkogenid-Atomen. Diese Bindungslängen sind noch mal in Tabelle 8-1 zusammengefasst.

Tabelle 8-1: Experimentell bestimmte Metall-Metall-Bindungslängen in GaM_4Q_8 -Verbindungen

	GaMo_4Q_8	GaNb_4Q_8
Kürzester Abstand $Q = \text{S}$	281.4(3) pm ^[100]	297.5(1) pm ^[69]
d_{M-M} im M_4 -Cluster $Q = \text{Se}$	288.1(2) pm ^[83]	302.6(1) pm ^[85]
Abstand d_{M-M} im	Mo-Mo	Nb-Nb
elementaren Metall	272.4 pm	285.8 pm

Rechnungen von Le Beuze et al. zeigen eine starke Reorganisation der elektronischen Struktur des Mo_4 -Cluster-Netzwerkes durch Wechselwirkungen mit verschiedenen Chalkogeniden, welche die Stärke der M - M -Bindung stark verringern.^[101] Eine Substitution von Schwefel in GaMo_4S_8 durch Selen verändert nicht die Zahl der Valenzelektronen im Metallcluster, dennoch nimmt die Stärke der M - M -Bindung ab. Der Effekt resultiert aus dem energetischen Anstieg der Chalkogenid-Bänder und der geringeren Elektronegativität von Selen. Der Anteil des Chalkogenid am M - Q -Band nimmt ab und steigt dafür im M - M -Band an. Im Gegenzug verschiebt sich der Anteil der M - M -Bindungen von den M - M -Bändern zu den M - Q -Bändern hin. Da sich die Valenzelektronenkonfiguration und damit die Fermikante aber nicht verändert, bedeutet dies eine Zunahme der Metall-Chalkogenid-Bindungsstärke auf Kosten der M - M -Bindung.

Um zu untersuchen, wie sich der Austausch von Schwefel durch Selen in dem System $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_4\text{I}_4$ sowohl auf die Struktur wie auch auf die elektronischen Eigenschaften bemerkbar macht, wurden die Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ synthetisiert und auf ihre Eigenschaften untersucht.

8.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 1 - 3$) lassen sich analog zu $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ ^[99] kubisch indizieren. Die Strukturbestimmungen erfolgten anhand von Rietveldverfeinerungen mit dem Programm GSAS^[26], da keine Kristalle ausreichender Größe und Qualität isoliert werden konnten. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 8-2 bis 8-4 zusammengefasst.

Tabelle 8-2: Details der Rietveldverfeinerung an den Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$

	$\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_3\text{MoSe}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$	$\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$
M / g mol^{-1}	1195.08	1198.12	1201.16	1204.2
Kristallsystem	kubisch			
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$			
a / pm	1077.52(1)	1070.58(2)	1064.40(1)	1053.88(1)
V / 10^6pm^3	1251.07(1)	1227.02(1)	1205.91(1)	1170.50(1)
Z	4			
Messbereich / 2θ	$10^\circ \rightarrow 81^\circ$	$10^\circ \rightarrow 74^\circ$	$10^\circ \rightarrow 80^\circ$	$10^\circ \rightarrow 80^\circ$
Datenpunkte	14200	12800	14000	14000
Beob. Reflexe	35	29	34	34
Profilparameter	23	23	22	49
Atomparameter	4	5	6	4
R_F	0.0172	0.0221	0.0158	0.0262
wR_p	0.0257	0.0327	0.0354	0.0381
R_p	0.0354	0.0312	0.0245	0.0290
R_F^2	0.0714	0.0511	0.0449	0.0262

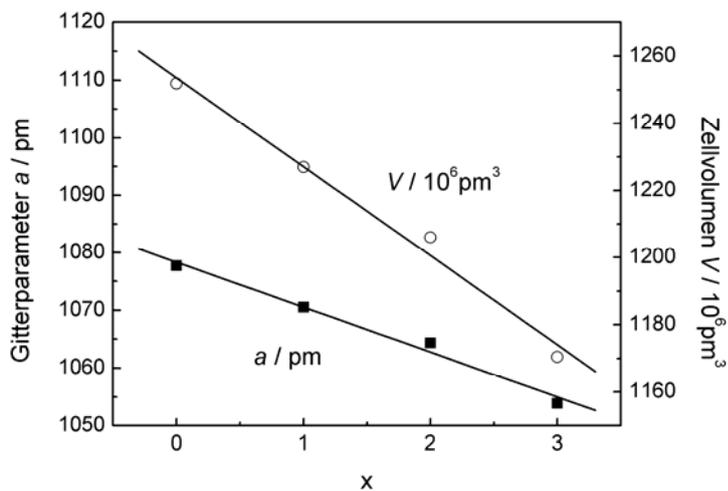
Tabelle 8-3: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente Auslenkungsparameter / pm^2 der Atome von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$

Atom	Wyck., U_{eq}	$\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_3\text{MoSe}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$	$\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$
M	$16e (x, x, x)$	0.59827(9)	0.59697(9)	0.59737(7)	0.59653(8)
	U_{eq}	192(4)	105(7)	142(1)	20(1)
Se	$16e (x, x, x)$	0.3679(1)	0.3655(1)	0.36675(9)	0.36514(9)
	U_{eq}	192(4)	61(5)	140(8)	12
I	$16e (x, x, x)$	0.87380(7)	0.87306(7)	0.87377(7)	0.87369(6)
	U_{eq}	192(4)	61(5)	109(6)	12

Tabelle 8-4: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$

		$\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_3\text{MoSe}_4\text{I}_4$	$\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$	$\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$
$M - \text{Se}$	$3 \times$	253.5(2)	254.3(2)	251.3(1)	250.5(1)
I	$3 \times$	299.9(1)	299.0(2)	297.4(1)	295.5(1)
M	$3 \times$	299.5(2)	293.6(3)	293.1(2)	287.7(2)
M	$3 \times$	462.4(2)	463.4(3)	459.5(2)	457.5(2)
$\text{Se} - M - I$		86.64(3)	86.06(4)	86.26(3)	85.80(3)
$\text{Se} - M - \text{Se}$		105.12(6)	106.46(5)	105.89(4)	106.74(5)
$I - M - I$		77.96(5)	77.08(5)	77.58(4)	77.21(4)

Die Gitterparameter vergrößern sich durch den Austausch von Schwefel zu Selen. Mit zunehmendem Mo-Gehalt werden sie kleiner. Die Gitterparameter und Zellvolumina verlaufen linear und sind damit mit der Vegard'schen Regel^[86] in Einklang zu bringen (s. Abb. 8-1).

**Abbildung 8-1:** Variation der Gitterparameter a /pm und Zellvolumina $V/10^6\text{pm}^3$ von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$).

Vergleicht man die $M-M$ -Abstände zwischen den benachbarten Clustern, so fällt auf, dass die Nb-Nb-Abstände in $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ (462.4 pm) sehr viel länger sind als die Nb-Nb-Abstände in GaNb_4Se_8 (431.2 pm). Dies liegt an den großen I-Ionen, welche die Cluster weiter voneinander separieren. In $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ beträgt der $M-M$ -Interclusterabstand 461.0 pm. Dies ist geringfügig kleiner als in $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ (462.4 pm). Mit steigendem Mo-Gehalt verkürzen sich die $M-M$ -Interclusterabstände. Die Abnahme ist bei $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ deutlicher. So verkürzt sich der Abstand bis $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ um 10 pm, innerhalb der Reihe $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ jedoch nur um 5 pm bis $\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$.

Der $M-Q$ -Abstand ist in $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ wegen des größeren Atomradius von Selen deutlich größer als in $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$. Innerhalb der Mischkristallreihen ist mit einer Zunahme von x eine

Verkürzung der Abstände zu beobachten. Auch hier ist die Änderung in den Schwefel-Verbindungen größer (ca. 10 pm) als in den Selen-Verbindungen (3 pm).

Die M - I -Abstände der Verbindungen $Nb_4S_4I_4$ und $Nb_4Se_4I_4$ liegen im gleichen Bereich. Mit größerem Mo -Gehalt der Verbindungen verkleinern sich die Abstände, wobei auch hier die Abnahme bei $Nb_{4-x}Mo_xS_4I_4$ deutlicher ist.

Da sich die Gitterparameter innerhalb der Mischkristallreihe $Nb_{4-x}Mo_xS_4I_4$ bis zu $NbMo_3S_4I_4$ stärker ändern (30 pm) als in $Nb_{4-x}Mo_xSe_4I_4$ (25 pm), ist der Unterschied in den Bindungslängen erklärbar.

Die M - M -Abstände innerhalb der Cluster betragen 287.7–299.9 pm und werden erwartungsgemäß mit zunehmendem Mo -Gehalt kürzer. Die Nb - Nb -Abstände in $Nb_4Se_4I_4$ sind mit 299.5 pm kürzer als in $GaNb_4Se_8$ (304.9 pm). Dies könnte auf die unterschiedliche Besetzung der Elektronen in den M - M -bindenden MO 's zurückzuführen sein. Im Vergleich zum Abstand im Nb -Metall (285.8 pm) ist der Abstand deutlich länger. $Nb_4S_4I_4$ weist einen Nb - Nb -Abstand von 293.8 pm auf und ist etwas kleiner als in $Nb_4Se_4I_4$. Durch die kleineren Schwefel-Atome rücken die Niob-Atome enger zusammen. Innerhalb der Mischkristallreihen ist jeweils eine Verringerung der Nb - Nb -Abstände um 10 pm zur entsprechenden $NbMo_3$ -Verbindung zu beobachten.

Alle Bindungslängen verändern sich praktisch gleich. Dies ist mit der Mischkristallreihe $Nb_{4-x}Mo_xS_4I_4$ vergleichbar. Somit besitzt hier die Vegard'sche Regel volle Gültigkeit.

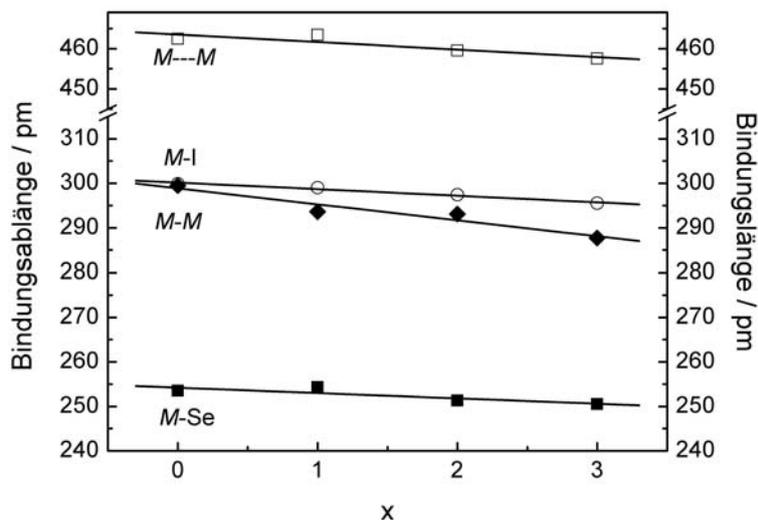


Abbildung 8-2: Variation der Bindungslängen /pm von $Nb_{4-x}Mo_xSe_4I_4$ ($x = 0 - 3$).

8.3 Leitfähigkeitsmessungen

An gesinterten Pulverpresslingen der Verbindungen $Nb_{4-x}Mo_xSe_4I_4$ wurden elektrische Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 8 K bis 320 K durchgeführt. Bei $Nb_4Se_4I_4$ und $Nb_2Mo_2Se_4I_4$ waren die Widerstände bei tiefer Temperatur so groß, dass die Messungen erst bei 112 K bzw. 84 K begonnen werden konnten. Die bei den Messungen angelegte Stromstärke betrug $1 \mu A$. In Abbildung 8-2 ist der relative elektrische Widerstand ρ/ρ_{300} aufgetragen.

Auf den ersten Blick zeigen alle Verbindungen halbleitendes Verhalten, jedoch sind die gemessenen Widerstände sehr unterschiedlich. Sie liegen bei 320 K zwischen 9.94Ω für $Nb_2Mo_2Se_4I_4$ und $0.94 k\Omega$ für $Nb_4Se_4I_4$. Bei tiefen Temperaturen steigen sie exponentiell auf bis zu 3.84Ω ($Nb_2Mo_2Se_4I_4$) an.

Auffällig ist hier, dass jeweils die Verbindungen mit gerader und mit ungerader Elektronenzahl ähnlich sind. In $Nb_4Se_4I_4$ stehen acht Elektronen für die *M-M*-bindenden Zustände pro Cluster zur Verfügung, bei $Nb_2Mo_2Se_4I_4$ sind es zehn Elektronen. $Nb_4Se_4I_4$ und $Nb_2Mo_2Se_4I_4$ stimmen im Verlauf mit den Leitfähigkeitsmessungen des Bandlhalbleiters $Mo_4S_4I_4$ (s. Kap. 7-3) überein. Bei 320 K liegt der Widerstand bei beiden Verbindungen im $k\Omega$ -Bereich und steigt erst bei ca. 150 K ($Nb_4Se_4I_4$) bzw. bei ca. 125 K ($Nb_2Mo_2Se_4I_4$) exponentiell an. Für $Nb_4Se_4I_4$ wird bei 112 K ein Wert von $1.45 M\Omega$ erreicht und für $Nb_2Mo_2Se_4I_4$ bei 84 K $3.84 M\Omega$.

Die Arrhenius-Auftragungen (innere Graphen) sind fast linear für $Nb_4Se_4I_4$ bzw. nur leicht gekrümmt für $Nb_2Mo_2Se_4I_4$, die berechneten Bandlücken (bei 320 – 250 K) von 0.26 eV für $Nb_4Se_4I_4$ bzw. 0.27 eV für $Nb_2Mo_2Se_4I_4$ unterscheiden sich kaum. Von der Verbindung $Nb_2Mo_2Se_4I_4$ wurde zusätzlich der spezifische Widerstand bestimmt. Er beträgt $79.3 m\Omega cm$ und liegt damit noch in dem Bereich eines „schlechten“ Metalls.

Auch die Kurvenverläufe von $Nb_3MoSe_4I_4$ mit neun bzw. $NbMo_3Se_4I_4$ mit elf Elektronen sind ähnlich. Die Kurve von $Nb_3MoSe_4I_4$ ähnelt sehr der von $Nb_2Mo_2S_4I_4$ und $GaTa_4Se_8$. Hier ist ebenfalls wie bei $Nb_2Mo_2S_4I_4$ bei 150 K eine Unstetigkeit zu erkennen, die wohl auf Strukturübergänge oder Verzerrungen zurückzuführen ist. Jedoch sind in diesem Fall die Gründe noch nicht geklärt. Der Widerstand liegt bei 320 K bei 9.94Ω und steigt bis 8 K auf 46.70Ω .

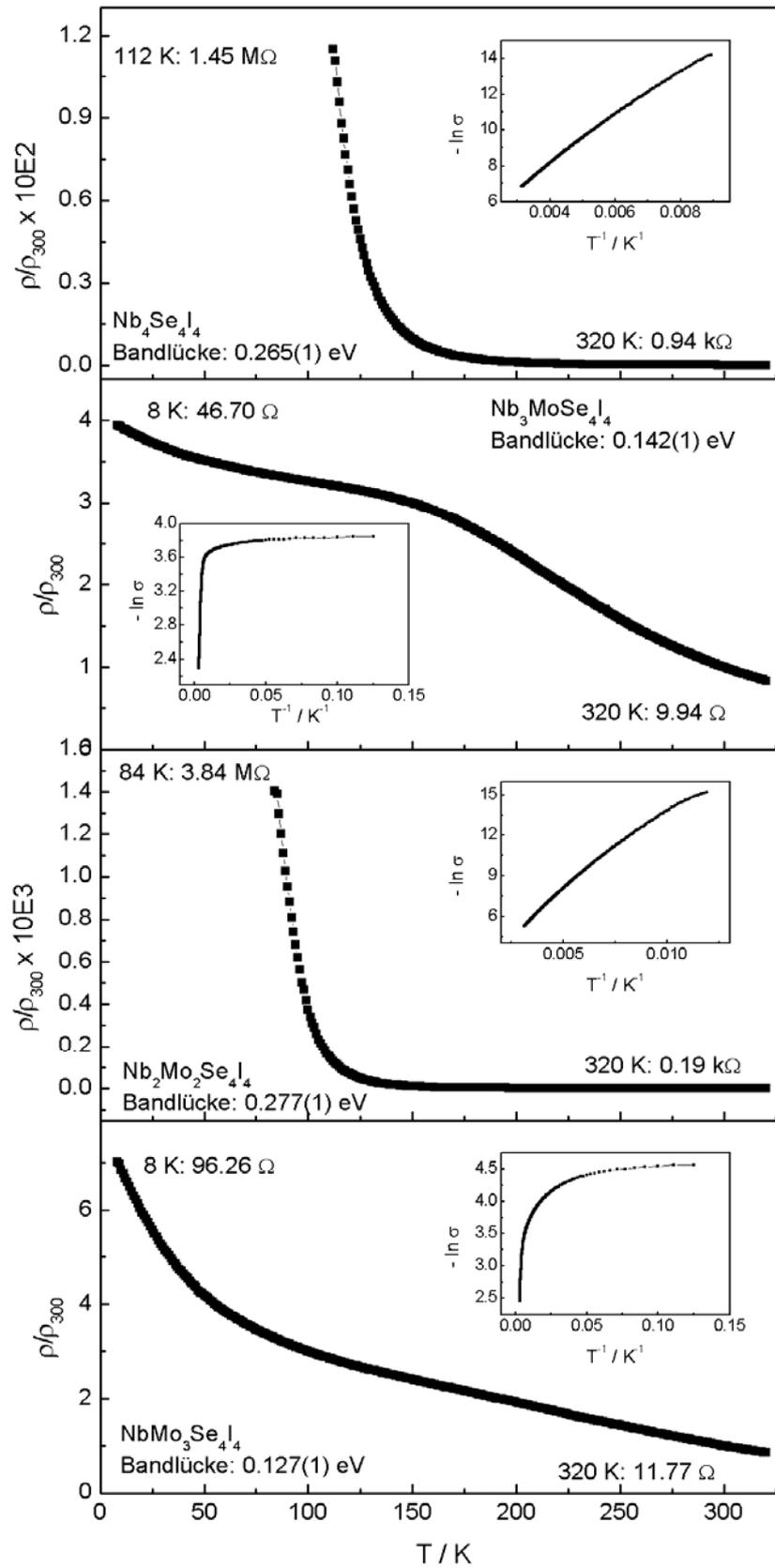


Abbildung 8-2: Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$). Die inneren Graphen zeigen die Arrhenius-Auftragungen.

$\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$ zeigt einen ähnlichen Verlauf wie $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$. Der Widerstand ändert sich stärker zu tiefen Temperaturen ($\cong 85 \Omega$). Bei 50 K wird die Steigung der Kurve etwas steiler, was eventuell auch auf einen Phasenübergang schließen lässt.

Auch bei den Verbindungen mit Clusterelektronenzahlen $n_{\text{CE}} = 9$ bzw. $n_{\text{CE}} = 11$ sind die Arrhenius-Auftragungen (innere Graphen) sehr ähnlich. Sie sind im Gegensatz zu $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ und $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$ sehr stark gekrümmt und zeigen den typischen Verlauf eines „variable range hopping“-Mechanismus (VRH)^[87] der Leitfähigkeit. Die Bandlücken von 0.13 eV ($\text{Nb}_3\text{MoSe}_4\text{I}_4$) und 0.10 eV ($\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$) sind ebenfalls vergleichbar und deutlich kleiner als die von $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ und $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$.

8.4 Magnetische Messungen

In Abbildung 8-3 ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ dargestellt. Der $\chi(T)$ -Verlauf aller Verbindungen zeigt paramagnetisches Verhalten. Die Molsuszeptibilitäten χ_{mol} betragen zwischen 300 K und 50 K etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ und sind damit sehr klein.

Der Kurvenverlauf der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ähnelt sehr denen von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ (s. Kap. 7.4). Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilitäten verläuft bei allen Verbindungen nur zwischen 300 K und 150 K annähernd linear (s. Abb. 8-3).

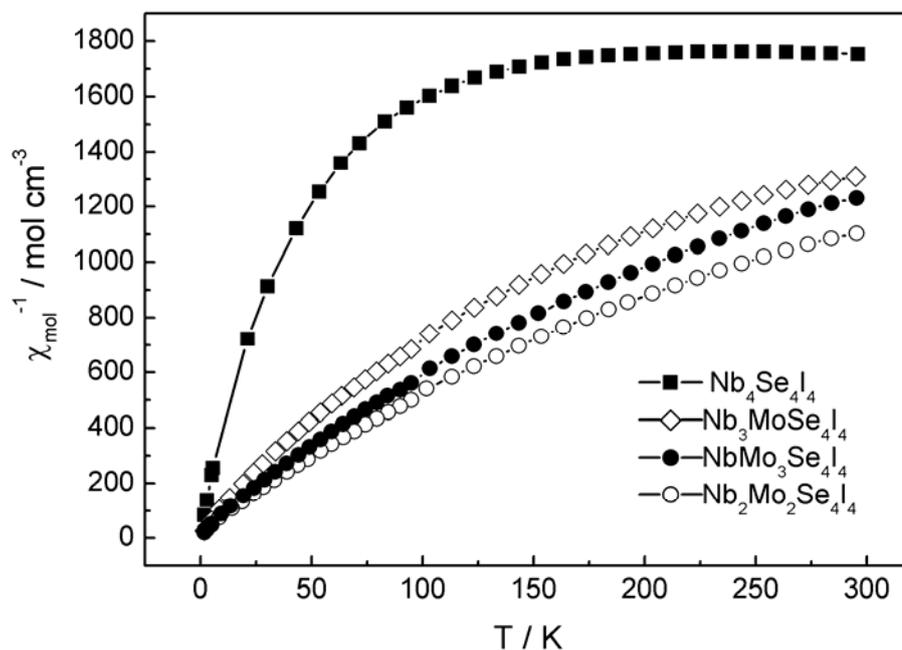


Abbildung 8-3: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) bei einer magnetischen Flussdichte von 0.2 T.

Durch die Anpassung der Messwerte in diesem Temperaturbereich an ein modifiziertes Curie-Weiss-Gesetz ergeben sich die in Tabelle 8-4 zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle 8-4: Details der Suszeptibilitätsmessungen an den Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$

Verbindung	$\chi_0/\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$	$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	theo. $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$	Θ/K
$\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	0.22(1)	2.83	31(2)
$\text{Nb}_3\text{MoSe}_4\text{I}_4$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.80(1)	3.87	12(1)
$\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	1.06(1)	2.83	5(1)
$\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	1.00(1)	1.73	4(1)

Der temperaturunabhängige Teil von $\chi(\chi_0)$ mit $5.4 \cdot 10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$ ist bei $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ vergleichbar mit metallischem Niob: $\chi_{\text{p}} = 8.17 \cdot 10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$ (für Nb_4)^[91]. Mit steigendem Mo-Gehalt sinkt der temperaturabhängige Teil von $\chi(\chi_0)$ bis auf $3.8 \cdot 10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$ für $\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$ und nähert sich damit dem Wert von metallischem Molybdän mit $\chi_{\text{p}} = 3.45 \cdot 10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$ (für Mo_4)^[91] an.

$\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ weist ein sehr kleines effektives magnetisches Moment mit $\mu_{\text{eff}} = 0.22(1) \mu_{\text{B}}$ auf. Die magnetischen Momente der anderen Verbindungen werden mit steigendem Mo-Gehalt größer und erreichen einen Höchstwert von $\mu_{\text{eff}} = 1.06(1) \mu_{\text{B}}$ für $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$. Dies ist mit den Ergebnissen der effektiven magnetischen Momente der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ vergleichbar.

Ebenso sinkt die Weiss-Konstante mit zunehmendem Mo-Gehalt. Auch dies wurde bei $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ beobachtet. Doch wurde für $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ keine ferromagnetische Ordnung festgestellt. Auch bei $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ liefern die inversen Suszeptibilitätsmessungen bei tiefen Temperaturen keine Hinweise auf ferromagnetische Wechselwirkungen.

8.5 Diskussion

Die Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) sind isotyp zu $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ und kristallisieren in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Eine Vergrößerung der Gitterparameter ist zu beobachten. Alle Bindungslängen nehmen ebenso wie in $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ mit zunehmendem Mo-Gehalt ab.

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen für alle Verbindungen halbleitendes Verhalten. Die Verbindungen mit acht ($\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$) und zehn ($\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$) Elektronen sind auf Grund ihrer

höheren Widerstände bei RT ($\cong 0.9 \text{ k}\Omega$) in den Bereich von normalen Bandhalbleitern zu zuordnen. Dies ist unerwartet, da die isotypen Verbindungen $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ und $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ niedrige Widerstände bei RT aufweisen ($\cong 15 \text{ }\Omega$) und eher metallisches Verhalten zeigen.

Spinpaarung durch Symmetrierniedrigung könnte dieses Verhalten erklären. In $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ befinden sich acht Elektronen in den sechs bindenden MO's. Verzerrt sich die Struktur rhomboedrisch, so dass der Winkel $\alpha_{\text{rh}} < 60^\circ$ ist analog zu GaV_4S_8 ^[66], senkt sich ein a_1 -Niveau ab. Dies wird nun von den zwei Elektronen aus dem t_2 -Niveau besetzt. Übrig bleiben zwei unbesetzte e -Niveaus. Es resultiert eine Bandlücke zwischen den a_1 - und e -Zuständen. In $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$ muss eine Symmetrierniedrigung analog GaMo_4Se_8 ^[83] erfolgen. Hier führt die rhomboedrische Verzerrung zu einem Winkel $\alpha_{\text{rh}} > 60^\circ$. Dadurch wird das zweifach entartete e -Niveau abgesenkt und das einfach entartete a_1 -Niveau angehoben. Die zehn Elektronen werden in den sechs MO's verteilt. Fünf MO's werden mit jeweils zwei gepaarten Elektronen besetzt. Das a_1 -Niveau bleibt unbesetzt. Es resultiert auch hier eine Bandlücke zwischen den e - und a_1 -Zuständen. Die MO-Schemen sind in Abbildung 8-4 zur Verdeutlichung dargestellt.

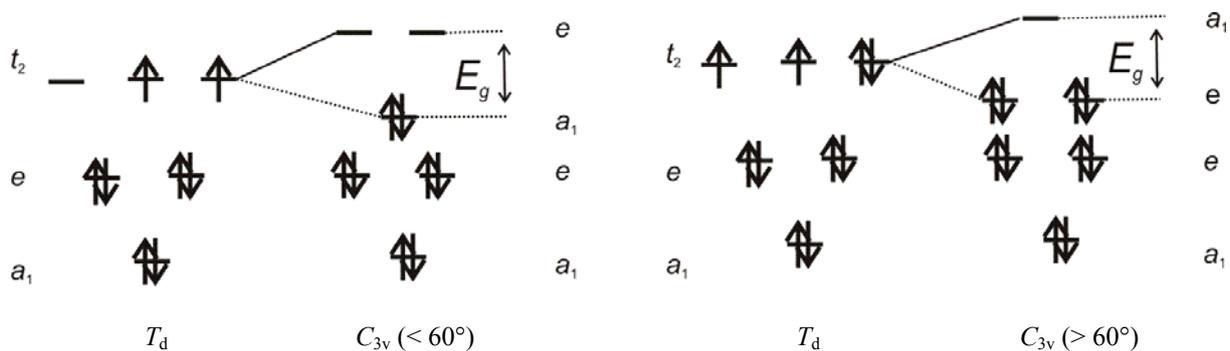


Abbildung 8-4: MO-Schemata für $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ (links) und $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$ (rechts).

Dieses Modell klingt plausibel, doch konnte in den Pulverdiffraktogrammen kein Hinweis auf eine Symmetrierniedrigung in den Verbindungen $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ und $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$ gefunden werden. Unklar ist außerdem, warum sich die isotypen Verbindungen $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ und $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ anders verhalten.

Die Verbindungen mit neun ($\text{Nb}_3\text{MoSe}_4\text{I}_4$) und elf ($\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$) Elektronen weisen wie die isotypen Schwefel-Verbindungen kleine Widerstände bei RT auf. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, dass es sich um Substanzen handelt, deren Eigenschaften sich nahe denen eines Metalls befinden.

Der Austausch von Schwefel durch Selen bewirkt im magnetischen Verhalten fast keine Änderung. Die Verbindung Nb_4SeI_4 mit einer Clusterelektronenzahl $n_{\text{CE}} = 8$ weist wie

$\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $0.22 \mu_{\text{B}}$ auf. Dies könnte einerseits durch direkte Spinpaarung im t_2 -MO bei kubischer Symmetrie erklärt werden oder durch eine Symmetrierniedrigung zu $R3m$ in Analogie zu GaV_4S_8 ^[66]. Dieses Modell wurde auch schon zur Erklärung der Leitfähigkeit herangezogen (s. Abb. 8-4).

Die effektiven magnetischen Momente der Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ liegen zwischen $0.8 \mu_{\text{B}}$ und $1.1 \mu_{\text{B}}$. In diesem Bereich wurden auch die Werte der Verbindungen $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $x = 1 - 3$) gefunden. $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ zeigt etwas höhere effektive magnetische Momente. Dies kann daran liegen, dass die M_4 -Cluster von Schwefel-Atomen und nicht von Selen-Atomen umgeben sind. In Abbildung 8-5 sind die effektiven magnetischen Momente aller Verbindungen mit $x = 1 - 3$ gezeigt.

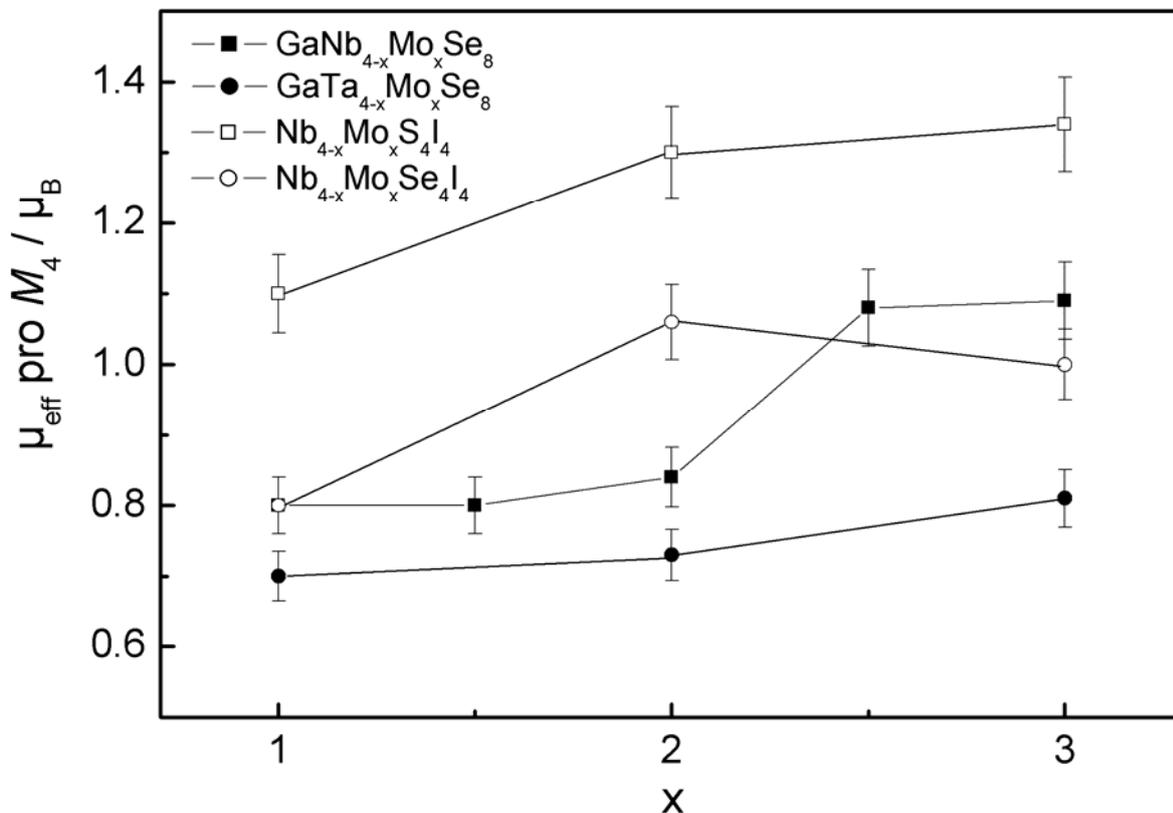


Abbildung 8-5: Effektive magnetische Momente μ_{eff} der Mischkristallreihen $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ und $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_4\text{I}_4$ mit $M = \text{Nb}, \text{Ta}$, $Q = \text{S}, \text{Se}$ und $x = 1 - 3$.

Die Vorstellung, dass es sich um homonukleare Nb_4 - und Mo_4 -Cluster handelt, kann für die Verbindung $\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$ angenommen werden. Das MO-Schema kann analog zu $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ erstellt werden (s. Kap. 7-5, Abb. 7-6). Die Verbindung $\text{Nb}_4(\text{Mo}_4)_3\text{Se}_{16}\text{I}_{16}$ würde dann zwei ungepaarte Spins aufweisen. Dies entspricht einem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} von $1.12 \mu_{\text{B}}$ pro Formeleinheit. Der ermittelte Wert von $1.00 \mu_{\text{B}}$ steht in guter Übereinstimmung angesichts dieses stark vereinfachten Modells.

Für die Verbindung $(\text{Nb}_4)_2(\text{Mo}_4)_2\text{Se}_{16}\text{I}_{16}$ ergeben sich aus dem MO-Schema vier ungepaarte Spins, für $(\text{Nb}_4)_3\text{Mo}_4\text{Se}_{16}\text{I}_{16}$ sechs. Wie sich die Elektronen in den Nb_4 -Clustern verteilen, kann hier nicht genau bestimmt werden. Für eine umfassende und hinreichende Beschreibung sind DFT-Rechnungen geplant.

Die magnetischen Messungen zeigen für die Verbindungen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ fast metallisches Verhalten, obwohl es sich hier nicht um „richtige“ Metalle handelt. In den Leitfähigkeitsmessungen wurde dies teilweise bestätigt. Für $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ kann zur Erklärung des Magnetismus und der Leitfähigkeit das Modell für eine Symmetrierniedrigung zu $R3m$ in Analogie zu GaV_4S_8 ^[66] herangezogen werden.

9 $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$

9.1 Synthese und EDX-Analyse

Bei dem Versuch der Synthese der Verbindung „ $\text{Mo}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ “ wurden dunkelblau glänzende Einkristalle isoliert (s. Abb. 9-1).

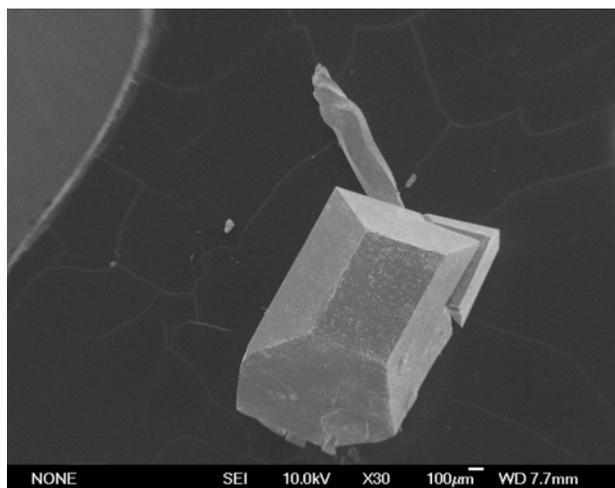


Abbildung 9-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$.

Mittels EDX-Analysen konnte eine ungefähre Zusammensetzung berechnet werden (s. Abb. 9-2): $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$, $1899.63 \text{ gmol}^{-1}$, Mo 28.6 (ber. 30.3), Se 6.7 (6.2), I 64.7 (63.5) Gew.-%.

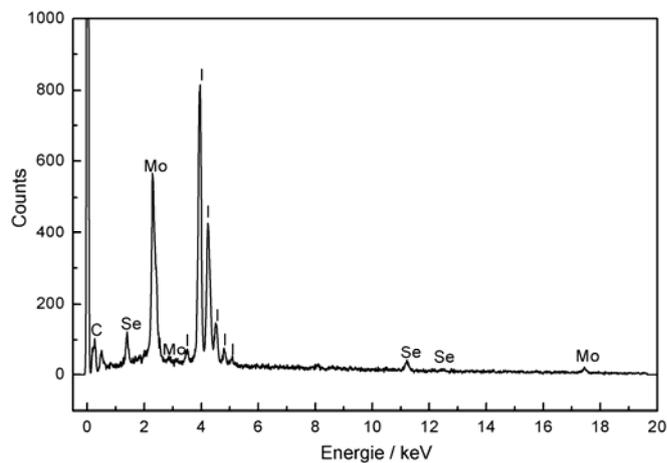


Abbildung 9-2: EDX-Spektrum von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ (24 kV Beschleunigungsspannung; beschichtet mit Kohlenstoff).

Die Verbindung $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ wurde anschließend in einer Quarzglasampulle aus den Elementen bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Sie fiel als dunkelgraues Pulver mit metallischem Glanz an.

9.2 Röntgenographische Untersuchungen

9.2.1 Einkristallstrukturanalyse

Nach der Erfassung der Reflexintensitäten eines unter dem Mikroskop ausgewählten Kristalls auf dem IPDS-Diffraktometer ergab die Bestimmung der Zellparameter ein orthorhombisch-primitives Gitter mit $a = 1084.4(2)$ pm, $b = 1525.2(3)$ pm und $c = 1308.2(3)$ pm. Die Messung lieferte 23458 Reflexe, von denen nach der Symmetriereduktion 2430 der Bedingung $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Aus den Auslöschungsbedingungen $0kl:l = 2n + 1$, $h0l:l = 2n + 1$ und $hk0:h + k = 2n + 1$ resultierte allein die Raumgruppe $Pccn$. Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Positionen aller Atome lokalisiert werden. Die Zusammensetzung der Verbindung ergab sich nach der Strukturverfeinerung zu $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.49(9)}\text{I}_{9.51(9)}$. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 9-1 aufgelistet. Die Ortsparameter sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 9-2 zusammengefasst.

Tabelle 9-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$.

Strukturdaten $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.49(9)}\text{I}_{9.51(9)}$	
$M = 1900.23 \text{ gmol}^{-1}$	$V = 2163.7(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Orthorhombisch, $Pccn$ (Nr. 56)	$Z = 4$
$a = 1084.4(2) \text{ pm}$	$\rho_{\text{rö.}} = 5.833 \text{ gcm}^{-3}$
$b = 1525.2(3) \text{ pm}$	$2\theta = 6.7 - 65.9^\circ$
$c = 1308.2(3) \text{ pm}$	$\mu = 19.43 \text{ mm}^{-1}$
Datensammlung	
STOE IPDS	2430 mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur: Habitus	$R_{\text{int}} = 0.0779$
$T_{\text{min}} = 0.1309$	$h = -16 \rightarrow 15$
$T_{\text{max}} = 0.2638$	$k = -22 \rightarrow 21$
22209 gemessene Reflexe	$l = -19 \rightarrow 19$
3948 symmetrieunabhängig	
Verfeinerung	
$R_1 = 0.0362$	82 Parameter
$wR_2 = 0.0797$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 3.073 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
GooF = 0.832	$\Delta\rho_{\text{min}} = -3.036 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 9-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² und Besetzungsfaktoren der Atome. Besetzte Punktlagen sind $4c$ (0.25, 0.25, z) und $8e$ (x , y , z).

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	sof
Mo1	8e	0.09690(5)	0.10145(4)	0.97720(4)	153(1)	1
Mo2	8e	0.13213(5)	0.95082(4)	0.07770(4)	146(1)	1
Mo3	8e	0.93402(5)	0.05009(4)	0.12154(2)	148(1)	1
I1	8e	0.16088(5)	0.10921(4)	0.17680(4)	247(2)	0.676(3)
Se1	8e	0.16088(5)	0.10921(4)	0.17680(4)	247(2)	0.324(3)
I2	8e	0.02508(5)	0.10613(4)	0.72784(4)	229(2)	0.865(3)
Se2	8e	0.02508(5)	0.10613(4)	0.72784(4)	229(2)	0.135(3)
I3	8e	0.90327(5)	0.29225(4)	0.02411(4)	248(2)	0.819(3)
Se3	8e	0.90327(5)	0.29225(4)	0.02411(4)	248(2)	0.181(3)
I4	8e	0.30442(5)	0.99996(4)	0.93392(4)	245(2)	0.896(3)
Se4	8e	0.30442(5)	0.99996(4)	0.93392(4)	245(2)	0.104(3)
I5	8e	0.83761(5)	0.12638(4)	0.30799(4)	288(1)	1
I6	4c	0.25	0.25	0.92314(7)	461(3)	1

9.2.2 Pulverdiffraktometrie

Die Berechnung des Pulverdiffraktogramms aus den Einkristalldaten stimmt mit der Messung (HUBER G670 Diffraktometer, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1540.51$ pm) in Bezug auf die Lage und Intensität der Reflexe gut überein (vgl. Abb. 9-3).

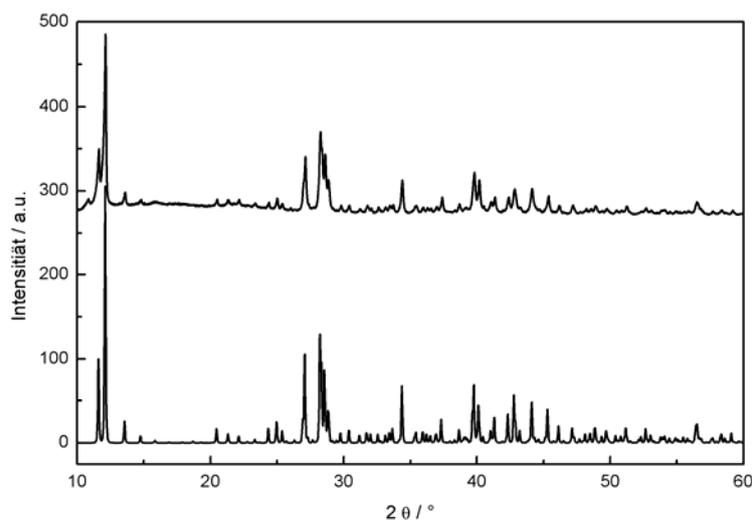


Abbildung 9-3: Pulverdiffraktogramm von gemessenem $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ (oben) im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten simulierten Diagramm (unten). Der Reflex bei $2\theta = 10.8^\circ$ konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

9.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

In der Literatur wird von Perrin et al.^[102] eine Struktur mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_6\text{SeI}_{10}$ erwähnt. Diese kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $Pccn$ mit den Gitterparametern $a = 1086$ pm, $b = 1524$ pm und $c = 1318$ pm. Vergleicht man die Daten mit denen der Verbindung $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ ($a = 1084.4(2)$ pm, $b = 1525.2(3)$ pm und $c = 1308.2(3)$ pm), so stimmen diese relativ gut überein, lediglich die c -Achse ist um 10 pm unterschiedlich. In der Publikation von Perrin et al.^[102] wurden keine Einkristalldaten angegeben, lediglich eine hypothetische Struktur der isotypen Verbindung $\text{Mo}_6\text{SeBr}_{10}$ wurde beschrieben. Dieselbe Forschergruppe beschreibt im Jahre 1978 eine Kristallstruktur der Verbindung $\text{Mo}_6\text{SeCl}_{10}$ ^[103]. Diese ist isotyp zu den Verbindungen $\text{Mo}_6\text{SeI}_{10}$ und Nb_6I_{11} ^[104]. Die oben erwähnten Verbindungen enthalten oktaedrische $[M_6X_8]$ -Einheiten. Die acht Halogen- bzw. Chalkogen-Atome liegen über den acht Flächenmitten des Oktaeders. Nach Schäfer und Von Schnering^[105] können über den sechs Oktaederspitzen maximal sechs weitere Halogen- bzw. Chalkogen-Atome angeordnet sein, welche entweder nur zu einem Oktaeder gehören (X_1^a) oder zwei Oktaeder miteinander verknüpfen ($X_{1/2}^{a-a}$). Die oben erwähnten Verbindungen Nb_6I_{11} , $\text{Mo}_6\text{SeCl}_{10}$ und $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ bestehen aus $[M_6X_8]$ -Gruppen, die allseitig durch sechs $X_{1/2}^{a-a}$ weiter verknüpft sind. Perrin et al.^[103] beschreiben die Verbindung $\text{Mo}_6\text{SeCl}_{10}$ mit der Formel $(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Se})\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}$, da sich die Liganden-Besetzung der $[M_6X_8]$ -Einheit zu $X \cong 7/8 \text{ Cl} + 1/8 \text{ Se}$ ergibt. Die Verbindung $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ kann man analog mit der Formel $[\text{Mo}_6X_8]\text{I}_{4/2}\text{I}_{2/2}$ beschreiben, wobei das Verhältnis von $X \cong 6.5/8 \text{ I} + 1.5/8 \text{ Se}$ beträgt. In beiden Verbindungen verteilen sich die Iod-/Selen-Atome über den Flächenmitten der Oktaeder, während die Halogen-Atome die Oktaeder miteinander verbrücken (s. Abb. 9-4 und 9-5).

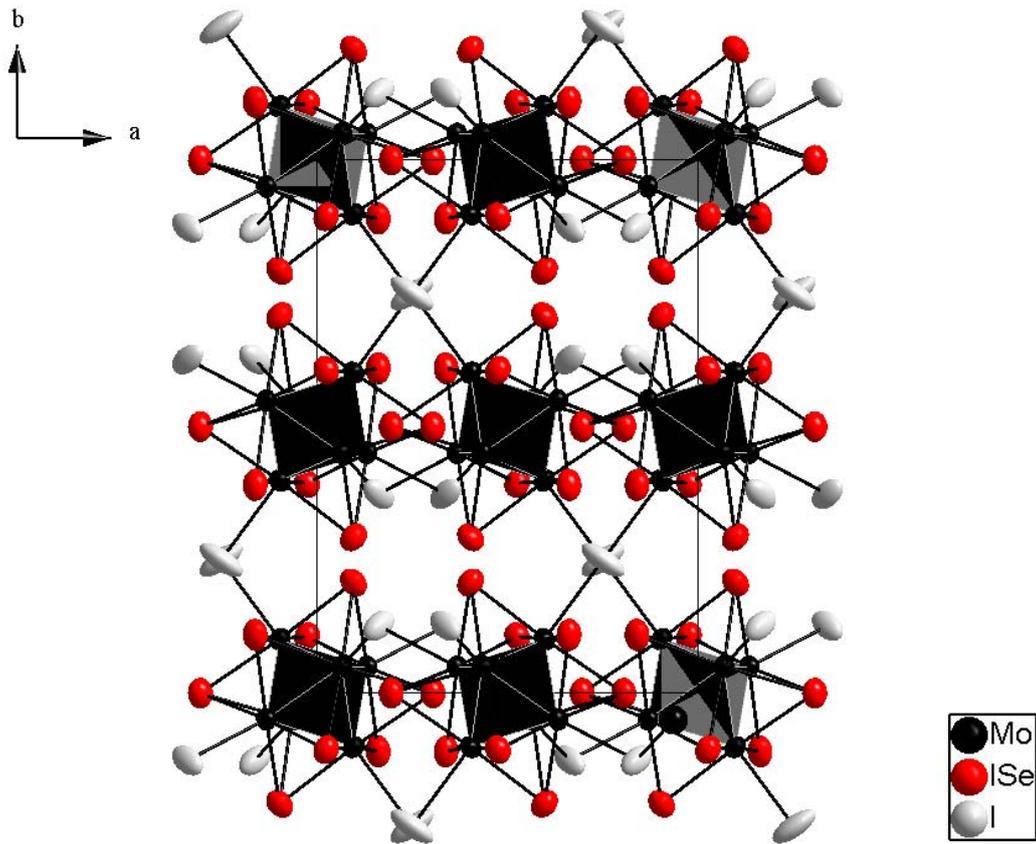


Abbildung 9-4: Kristallstruktur von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$; Blick entlang $[001]$. Die Höhenparameter der Schwerpunkte verschiedener $[\text{Mo}_6\text{X}_8]$ -Gruppen betragen: 0, $\frac{1}{2}$, 1. Gezeigt sind die Schwingungsellipsoide bei 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

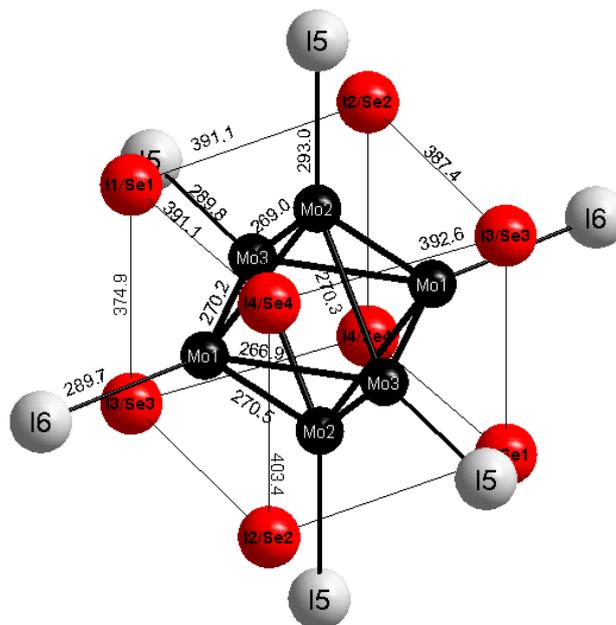


Abbildung 9-5: Die Einheit $(\text{Mo}_6\text{X}_8)\text{I}_{4/2}\text{I}_{2/2}$ mit Bindungslängen /pm (vgl. Tab. 9-3).

Die Mo-Mo-Bindungslängen liegen zwischen 267 pm und 271 pm (s. Tab. 9-3). Vergleicht man diese mit anderen Mo₆-Clustern, so liegen alle Abstände in diesem Bereich (Mo₆I₈⁴⁺: 262 pm^[106], [(Mo₆I₈)I₆]²⁻: 268 pm^[107], Mo₃Se₄: 268 pm – 283 pm^[108]). Das Mo₆-Oktaeder ist damit fast regulär. Die Mo-Se/I-Bindungslängen zu den Atomen über den acht Oktaederflächen betragen 270 pm bis 279 pm. (MoSe₂: 253 pm^[109], [(Mo₆I₈)I₆]²⁻: 277 pm, Mo₆I₈⁴⁺: 272 pm). Die Abstände für Mo-Se-Bindungen sind etwas zu lang, was aber durch die Mischbesetzung mit Iod- und Selen-Atomen verständlich wird. Es zeigt sich auch, dass sich auf den äußeren Positionen nur Iod-Atome befinden können, da die Abstände noch länger (290 pm – 293 pm) und mit anderen Literaturdaten konsistent sind ([Mo₆I₈)I₆]²⁻: 285 pm). Weitere relevante Abstände und Winkel sind in Tabelle 9-3 aufgeführt.

Tabelle 9-3: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° von Mo₆Se_{1,5}I_{9,5}. X = I/Se-Mischbesetzung.

Mo1-Mo2	267.5(1)	Mo1-X1	270.4(1)
Mo1-Mo2	270.5(1)	Mo1-X2	279.4(1)
Mo1-Mo3	270.2(1)	Mo1-X3	272.3(1)
Mo1-Mo3	266.9(1)	Mo1-X4	278.9(1)
Mo2-Mo3	269.0(1)	Mo2-X1	276.0(1)
Mo2-Mo3	270.3(1)	Mo2-X2	274.2(1)
Mo1-Mo1	378.8(1)	Mo2-X3	278.7(1)
Mo2-Mo2	382.0(1)	Mo2-X4	275.5(1)
Mo3-Mo3	380.7(1)	Mo3-X1	271.8(1)
Mo1-I6	289.7(1)	Mo3-X2	279.4(1)
Mo2-I5	289.8(1)	Mo3-X3	274.2(1)
Mo3-I5	293.0(1)	Mo3-X4	279.2(1)
Mo1-Mo2-Mo3	60.48(2)	X4-Mo3-X2	92.47(2)
Mo1-Mo2-Mo3	59.51(2)	X4-Mo3-X3	90.37(2)
Mo1-Mo3-Mo2	59.71(2)	X1-Mo2-X2	90.63(3)
Mo1-Mo3-Mo2	60.07(2)	X1-Mo2-X4	90.34(3)
Mo1-Mo2-Mo3	59.30(2)	X3-Mo2-X2	88.96(3)
Mo1-Mo2-Mo3	59.93(2)	X3-Mo2-X4	90.19(3)
Mo1-Mo3-Mo2	59.48(2)	X2-Mo1-I6	84.57(3)
Mo1-Mo3-Mo2	59.71(2)	X1-Mo1-I6	93.13(3)
Mo2-Mo1-Mo3	60.07(2)	X3-Mo1-I6	91.79(3)
Mo2-Mo1-Mo3	60.00(2)	X4-Mo1-I6	85.54(3)

Mo2-Mo1-Mo3	60.78(2)	X1-Mo2-I5	91.50(3)
Mo2-Mo1-Mo3	60.05(2)	X2-Mo2-I5	88.85(3)
X1-Mo1-X4	90.77(2)	X3-Mo2-I5	89.99(3)
X1-Mo1-X3	87.37(2)	X4-Mo2-I5	86.68(3)
X2-Mo1-X4	92.52(2)	X1-Mo3-I5	88.24(3)
X2-Mo1-X3	89.21(2)	X2-Mo3-I5	88.90(3)
X1-Mo3-X3	86.72(3)	X3-Mo3-I5	89.73(3)
X1-Mo3-X2	90.39(2)	X4-Mo3-I5	89.69(3)
Mo1-I6-Mo1	151.73(4)	Mo3-I5-Mo2	122.86(3)

9.3 Leitfähigkeitsmessungen

An einem gesinterten Pulverpressling der Verbindung $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ wurden elektrische Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 99 K bis 320 K durchgeführt (s. Abb. 9-6).

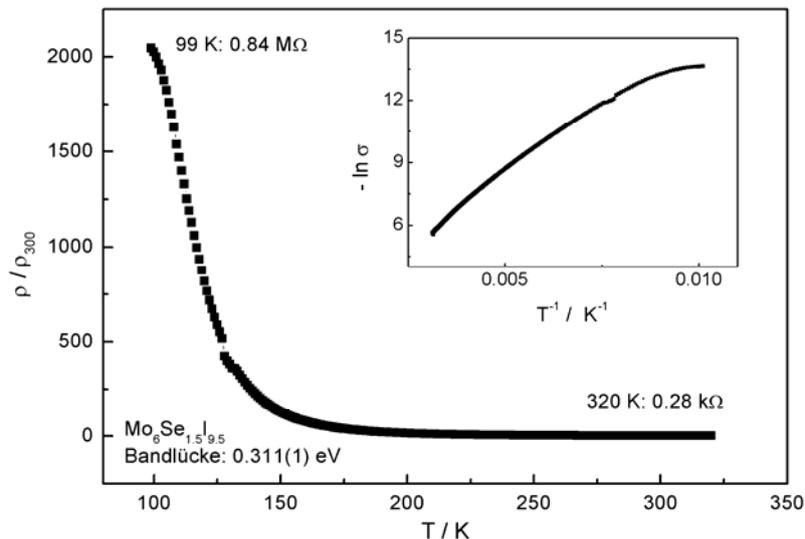


Abbildung 9-6: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$. Der innere Graph zeigt die Arrhenius-Auftragung.

Die Verbindung zeigt halbleitendes Verhalten mit einem recht großen Widerstand von 0.28 k Ω bei 320 K. Dieser steigt exponentiell bis 0.84 M Ω (99 K) an. Unterhalb von 99 K lag der Widerstand außerhalb des Messbereichs des Instrumentes. Die angelegte Stromstärke betrug 0.5 μA . Diese Kurve ist vergleichbar mit der von $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ (s. Kap. 7-3). Aus der Arrhenius-Auftragung für den Hochtemperaturbereich zwischen 320 K und 250 K ergibt sich annähernd eine lineare Abhängigkeit, aus der sich eine Aktivierungsenergie E_G von 0.31 eV ergibt.

In der Auftragung des relativen elektrischen Widerstandes ist bei 125 K eine Unstetigkeit zu erkennen. Leider konnten bisherige Untersuchungen keine Erklärung für diese Ursache geben. Dies könnte auf eine kleine Verunreinigung in der Probe zurückzuführen sein, da das Pulverdiffraktogramm (s. Kap. 9.2.2) ein Hinweis auf eine Fremdphase lieferte.

Pilet et al.^[110] fanden für die Verbindung $\text{Mo}_6\text{SeI}_{10}$ dielektrisches Verhalten. Dies ist verständlich, wenn man die Clusterelektronenzahl dieser Verbindung betrachtet. Die Anzahl der Elektronen in den Metall-Metall-Zuständen ergibt sich aus der Anzahl der Valenzelektronen des Metalls, vermindert um die Anzahl der Elektronen, die formal auf die Chalkogen- und Halogenatome (X) übertragen werden. Somit ergibt sich für $\text{Mo}_6\text{SeI}_{10}$: $6 \cdot 6 e^- - (2 e^- + 10 \cdot 1 e^-) = 24 e^-$. Bedingt durch direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Clustern mit $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Einheiten, liegt bei Verbindungen mit $24 e^-$ (z.B. $\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{S}_2$, $\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_3$) eine Bandlücke zwischen den bindenden und antibindenden Zuständen, so dass diese Verbindungen Halbleiter sind.

Bei der Verbindung $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ mit einer Clusterelektronenzahl n_{CE} von 23.5 wurde ebenfalls halbleitendes Verhalten gefunden. Die Mo-Mo-Bindungen zwischen den benachbarten Clustern betragen zwischen 378.8 pm und 388.7 pm, so dass hier direkte M - M -Wechselwirkungen vorliegen können.

9.4 Magnetische Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ ist in Abbildung 9-7 gezeigt.

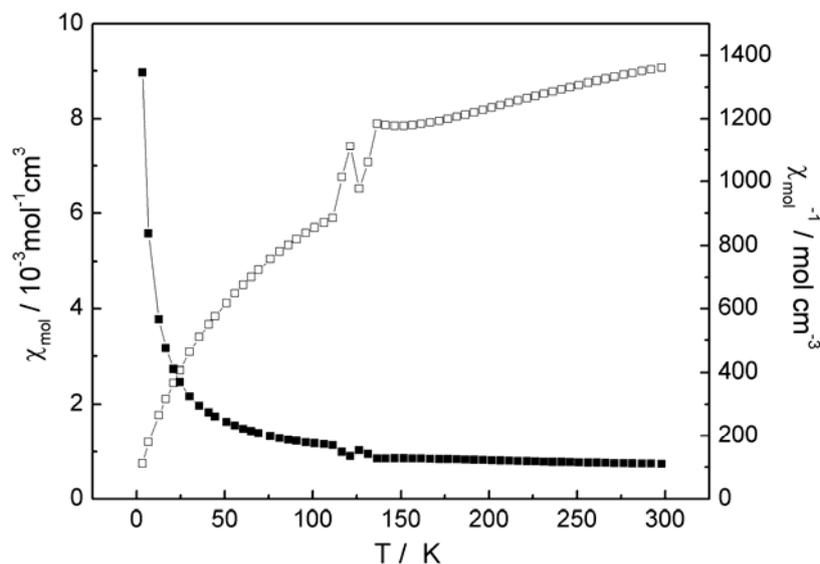


Abbildung 9-7: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (■) und inversen Suszeptibilität (□) von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ bei einer Flussdichte von 0.8 T

Der Verlauf der $\chi(T)$ -Kurve ähnelt mehr einem typischen Pauli-Paramagnetischem Metall. Das ermittelte $\chi_0 = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ hat zudem etwa die Größenordnung von metallischem Molybdän: $\chi_p = 5.18 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ (für Mo_6)^[91]. Für das nach dem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 2-10) im Bereich von 300 K – 150 K ermittelte effektive magnetische Moment ergibt sich $\mu_{\text{eff}} = 1.02 \mu_B / \text{Mo}_6\text{-Cluster}$. Da die Verbindung wie oben beschrieben 23.5 e^- besitzt, ist auch ein $\mu_{\text{eff}} > 0$ zu erwarten.

Die Verbindung $\text{Mo}_6\text{SeI}_{10}$ sollte mit 24 e^- diamagnetisches Verhalten aufweisen. Perrin et al. haben für die isotype Verbindung $\text{Mo}_6\text{SeCl}_{10}$ (24 e^-) magnetische Messungen durchgeführt. Es wurde ein $\chi_g = -0.12 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m.C.G.S.}$ gemessen.^[103] Dieses Ergebnis kann auch auf $\text{Mo}_6\text{SeI}_{10}$ übertragen werden. Somit weisen die Verbindungen $\text{Mo}_6\text{SeI}_{10}$ und $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ unterschiedliches Verhalten auf, was sich aus der nicht mehr vollständigen Clusterbesetzung ergibt.

Auch in der magnetischen Messung ist bei ca. 125 K eine Unstetigkeit zu beobachten. Einerseits kann es sich aber um eine Verunreinigung handeln, da im Pulverdiffraktogramm ein Reflex bei $2\theta = 10.8$ nicht indiziert werden konnte. Andererseits könnte auch eine Phasenumwandlung die Ursache dafür sein. Um dies zu überprüfen, wurden Tieftemperatur-Röntgenpulveraufnahmen bei 100 K und 10 K durchgeführt. Die Messung ergab keinen Hinweis auf eine Abweichung von der orthorhombischen Symmetrie, sondern konnte widerspruchsfrei unter der Annahme der Raumgruppe *Pccn* indiziert werden. Denkbar wäre aber auch ein rein elektronischer Effekt wie z. B. Ladungsordnung oder das „Einfrieren“ der Spinbeweglichkeit (Spinglas-Verhalten, Mictomagnetismus).^[111, 112] Für keine dieser Hypothesen konnte jedoch ein noch eindeutiger experimenteller Beweis gefunden werden.

10 Supraleitung im System Ta₄Se₄I₄

10.1 Einleitung

In der Diplomarbeit wurde die neue Verbindung Ta₄Se₄I₄ synthetisiert und magnetisch untersucht.^[17] Diese Verbindung ist isotyp zu Nb₄Se₄I₄ und zeigt schwach paramagnetisches Verhalten. Bei einer Temperatur von $T_C = 3.8$ K wurde Supraleitung, allerdings nur mit einem Volumenanteil von 3.4 % gefunden. Das kritische Magnetfeld B_C wurde durch Integration der beiden Flächen a und b bei $T = 2$ K zu ca. 425 Oe ermittelt (Flächeninhalt a = b). Die in Abbildung 10-1 gezeigte Magnetisierungskurve der Ta₄Se₄I₄-Probe ist typisch für Supraleiter des Typs II. Da die Verbindung nicht phasenrein dargestellt werden konnte, besteht die Frage, ob die Supraleitung von dem System Ta₄Se₄I₄ ausgeht. In Frage käme metallisches Tantal, das eine Sprungtemperatur von $T_C = 4.4$ K^[113-115] besitzt. Tantal ist ebenfalls ein Typ-II-Supraleiter, das kritische Feld bei $T = 2$ K beträgt 640 Oe.^[116]

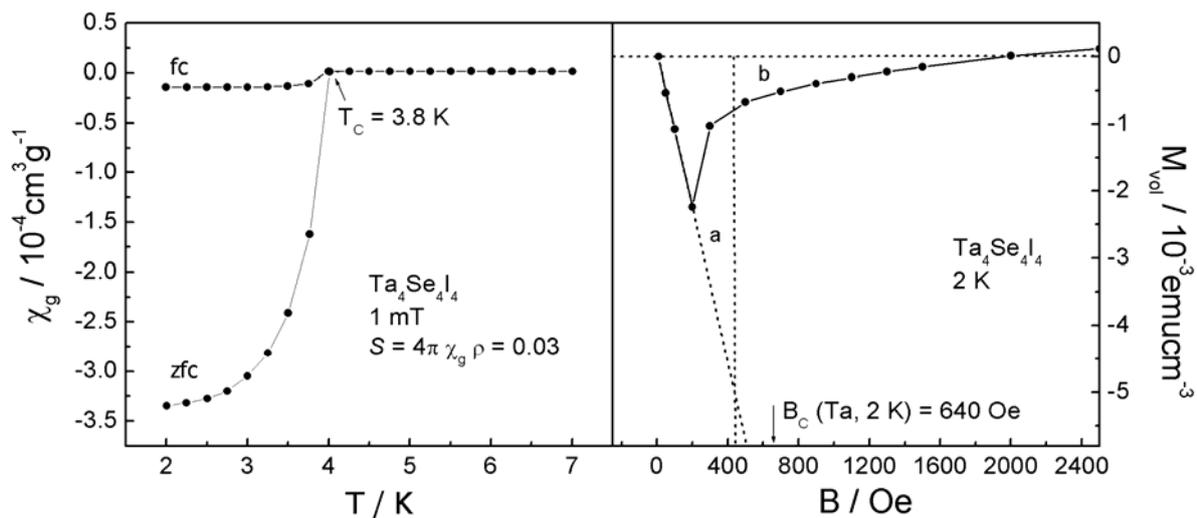


Abbildung 10-1: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von Ta₄Se₄I₄ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 2 K bis 7 K (links). Magnetisierungskurve von Ta₄Se₄I₄ bei 2 K (rechts).

Da die experimentell bestimmte Sprungtemperatur und das experimentell bestimmte kritische Feld niedriger sind und im Pulverdiffraktogramm kein Anzeichen von metallischem Tantal erkennbar war, wurde dieses System noch mal näher untersucht. Ta₄Se₄I₄ sollte röntgenographisch phasenrein dargestellt und nochmals magnetisch untersucht werden. Dotierungsversuche im System Ta₄Se₄I₄ sollen eine denkbare Auswirkung auf die Supraleitung zeigen. Dafür kann ein kleiner Teil der Iod-Atome durch Tellur-

Atome ersetzt werden. Zudem können die Tetraederlücken der I_4^{4-} -Tetraeder mit Silizium-Atomen gefüllt werden. Weitere Versuche werden durch Zusätze von kleinen Mengen Molybdän und Titan durchgeführt.

10.2 Röntgenographische Untersuchungen

Von allen Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Pulverdiffraktogramme lassen sich alle kubisch flächenzentriert analog zum $GaMo_4S_8$ -Typ indizieren.

Die Strukturbestimmungen erfolgten anhand von Rietveldverfeinerungen an Pulverdiffraktogrammen mit dem Programm GSAS^[26]. Bei den dotierten Verbindungen mit Silizium, Molybdän und Titan blieb die Dotierung unberücksichtigt. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung für ausgewählte Verbindungen sind in den Tabellen 10-1 bis 10-3 aufgelistet und in den Abbildungen 10-2 und 10-3 dargestellt.

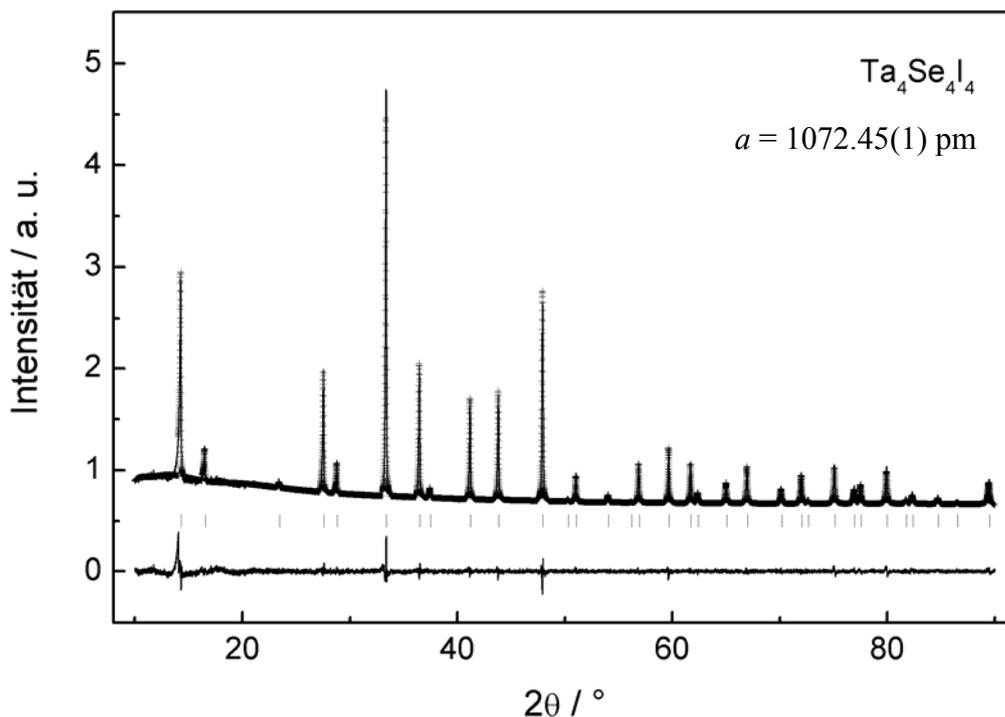


Abbildung 10-2: Beobachtetes (Linie) und berechnetes (Kreuze) Pulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche) von $Ta_4Se_4I_4$.

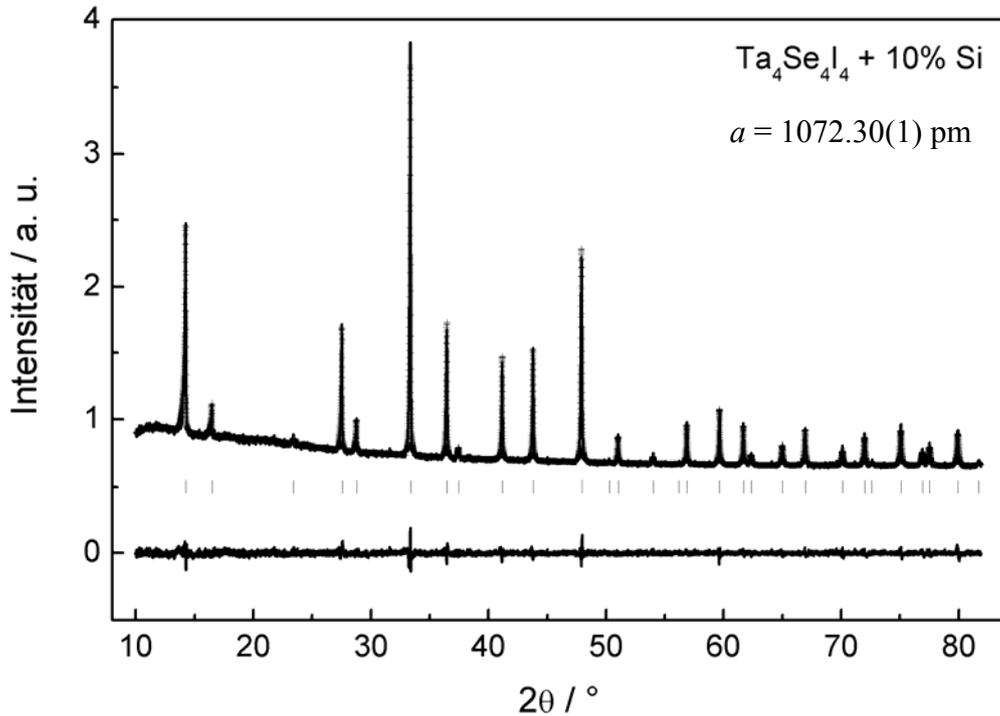


Abbildung 10-3: Beobachtetes (Linie) und berechnetes (Kreuze) Pulverdiffraktogramm sowie Differenzplot und mögliche Reflexpositionen (Striche) von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ mit 10% Si.

Tabelle 10-1: Details der Rietveldverfeinerung von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ und von den Verbindungen $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ mit unterschiedlichen Dotierungsgraden

Summenformel	$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$	$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$	$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 5% Mo	$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 10% Si
M / g mol^{-1}	1547.24	1547.40	1547.24	1547.24
Kristallsystem			kubisch	
Raumgruppe			$F\bar{4}3m$	
a / pm	1072.45(1)	1073.59(1)	1072.22(1)	1072.30(1)
V / 10^6 pm^3	1233.49(1)	1237.42(1)	1232.68(1)	1232.94(1)
Z			4	
Messbereich		$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$		$10^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$
Datenpunkte		16000		14400
Beob. Reflexe	41	41	41	37
Profilparameter	33	33	33	29
Atomparameter	6	6	5	5
R_F	0.0137	0.0138	0.0152	0.0122
wR_p	0.0215	0.0191	0.0216	0.0162
R_p	0.0361	0.0356	0.0332	0.0363
R_F^2	0.0217	0.0328	0.0374	0.0225

Tabelle 10-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² von Ta₄Se₄I₄ und von den Verbindungen Ta₄Se₄I₄ mit unterschiedlichen Dotierungsgraden

Atom	Wyck.	Ta ₄ Se ₄ I ₄	Ta ₄ Se ₄ I _{3,8} Te _{0,2}	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 5% Mo	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 10% Si
Ta	16e (x, x, x)	0.59784(5)	0.59784(4)	0.59799(5)	0.59790(5)
	U_{eq}	88(4)	156(3)	39(3)	59(3)
Se	16e (x, x, x)	0.3664(1)	0.36673(8)	0.3667(1)	0.36681(9)
	U_{eq}	80(11)	139(8)	12(3)	36(3)
I/Te	16e (x, x, x)	0.87328(8)	0.87292(5)	0.87359(6)	0.87319(6)
	U_{eq}	47(7)	92(5)	12(3)	36(3)

Tabelle 10-3: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° von Ta₄Se₄I₄ und von den Verbindungen Ta₄Se₄I₄ mit unterschiedlichen Dotierungsgraden

		Ta ₄ Se ₄ I ₄	Ta ₄ Se ₄ I _{3,8} Te _{0,2}	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 5% Mo	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 10% Si
Ta – Se	3×	254.1(1)	253.9(1)	253.7(1)	253.5(1)
	I/Te 3×	298.6(1)	298.7(1)	298.6(1)	298.4(1)
	Ta 3×	296.8(2)	297.1(1)	297.2(2)	296.9(1)
	Ta 3×	461.6(2)	462.1(2)	461.0(2)	461.3(2)
Se – Ta – I/Te		86.35(3)	86.49(2)	86.38(3)	86.47(3)
Se – Ta – Se		105.80(4)	105.69(3)	105.63(4)	105.63(4)
I/Te – Ta – I/Te		77.53(4)	77.35(3)	77.74(3)	77.51(3)

Sowohl die Intensitäten der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen als auch die Gitterparameter zeigen keine Unterschiede. Die Ta-Ta-Abstände sind mit 297 pm etwas kürzer als in GaTa₄Se₈ (300 pm). Dies könnte wie in Nb₄S₄I₄ und Nb₄Se₄I₄ auf die unterschiedliche Besetzung der Elektronen in den *M-M*-bindenden MO's zurückzuführen sein. Die Ta-Ta-Interclusterabstände sind aufgrund der großen I₄⁴⁻-Tetraeder weiter voneinander entfernt (Ta₄Se₄I₄: 461 pm, GaTa₄Se₈: 434 pm). Sowohl die Ta-Se-Bindungslängen als auch die Ta-I/Te-Abstände weichen kaum voneinander ab und entsprechen in etwa der Summe der Kovalenzradien.^[117] Alle Bindungswinkel sind mit denen von GaTa₄Se₈ vergleichbar.

10.3 Leitfähigkeitsmessungen

An einem gesinterten Pulverpressling der Verbindung $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ wurden elektrische Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 320 K bis 80 K durchgeführt. Unterhalb von 80 K überstieg der Widerstand den Messbereich der Messapparatur. In Abbildung 10-4 ist der relative elektrische Widerstand ρ/ρ_{300} aufgetragen. Die bei der Messung angelegte Stromstärke betrug $1 \mu\text{A}$.

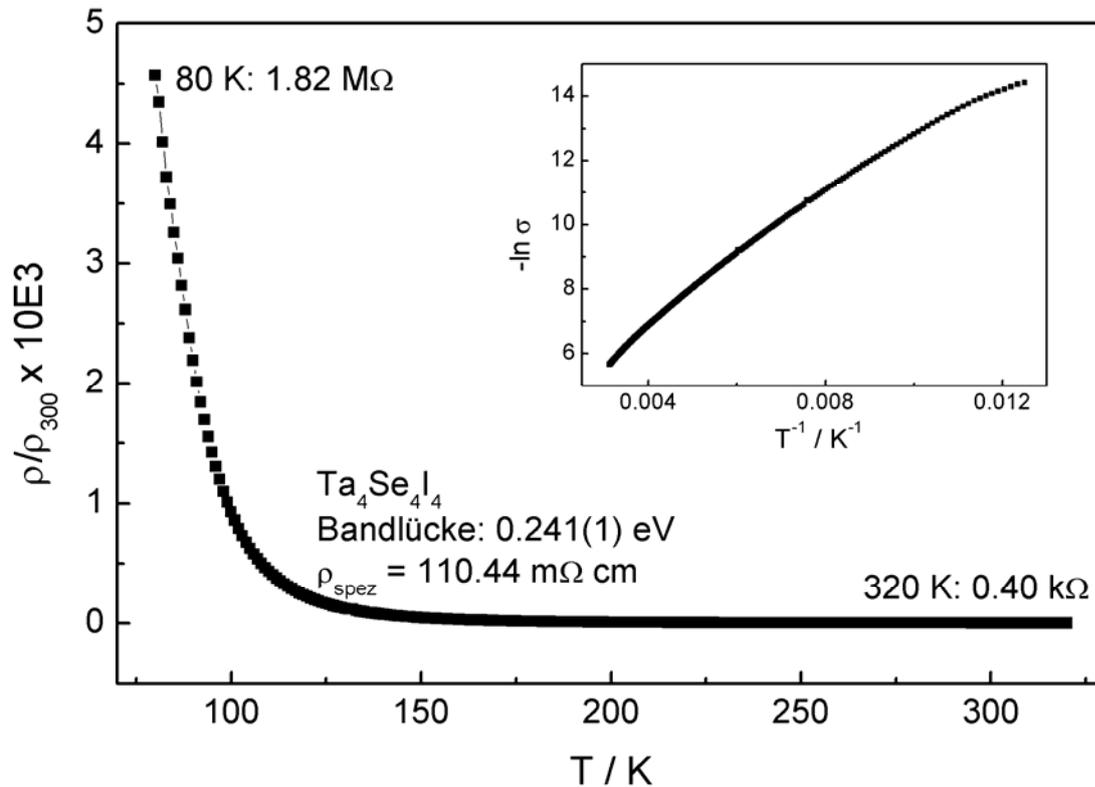


Abbildung 10-4: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$. Der innere Graph zeigt die Arrhenius-Auftragung.

Auch bei dieser Verbindung wurde halbleitendes Verhalten beobachtet. Der Widerstand bei 320 K ist mit $0,40 \text{ k}\Omega$ recht hoch und steigt zu tiefen Temperaturen hin exponentiell an bis er bei 80 K einen Wert von $1,82 \text{ M}\Omega$ erreicht. Die Arrhenius-Auftragung ist leicht gekrümmt und zeigt damit den typischen Verlauf des VRH-Mechanismus^[87] der Leitfähigkeit. Die Bandlücke konnte in einem Temperaturbereich von 320 K bis 250 K zu $0,24 \text{ eV}$ ermittelt werden. Zusätzlich wurde der spezifische Widerstand zu $110,44 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bestimmt. Dieser liegt wie der von $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$ im Bereich eines „schlechten“ Metalls.

Die Verbindung $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie die isotype Verbindung $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$, die in Kapitel 8.3 beschrieben worden ist.

10.4 Magnetische Messungen

Von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ und den dotierten Proben wurden die magnetischen Suszeptibilitäten gemessen. Die gemessenen Suszeptibilitäten wurden um die diamagnetischen Inkremente der enthaltenen Atome korrigiert, wobei die Dotierungen mit Silizium, Molybdän und Titan unberücksichtigt blieben. Da die Verbindungen alle zu Pillen gepresst wurden, entfällt hier die Korrektur um den diamagnetischen Anteil der Gelatinekapsel.

In der Abbildung 10-5 sind exemplarisch vier Messungen der inversen Suszeptibilität von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$, $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$, $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 1% Si und $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 5% Ti dargestellt.

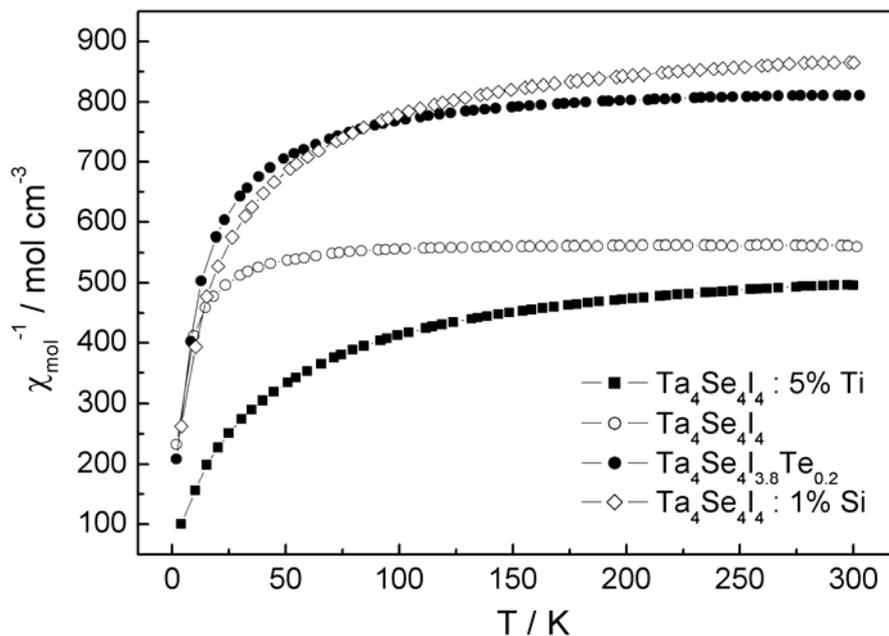


Abbildung 10-5: Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ und $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 5% Ti bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T und von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$ und $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 1% Si bei einer magnetischen Flussdichte von 0.9 T.

Von einer Auswertung nach dem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz wurde abgesehen, da es sich hier um fast temperaturunabhängige Suszeptibilitäten handelt.

Das effektive magnetische Moment von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ liegt nahe null ($\mu_{\text{eff}} \cong 0.04 \mu_{\text{B}}$). Dies ist noch kleiner als in den isotypen Verbindungen $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ und $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ ($\mu_{\text{eff}} = 0.22 \mu_{\text{B}}$). Da es sich um eine Verbindung mit $n_{\text{CE}} = 8$ handelt, könnte das effektive magnetische Moment entweder durch direkte Spinpaarung im t_2 -MO unter Erhalt der kubischen Symmetrie erklärt werden oder durch Spinpaarung nach Symmetrierniedrigung durch Strukturverzerrung, wie z. B. in GaV_4S_8 ^[66] (s. Abb. 10-6). Hinweise auf eine Symmetrierniedrigung wurden weder im Pulverdiffraktogramm (s. Abb. 10-2) noch in der Einkristallstrukturbestimmung gefunden.

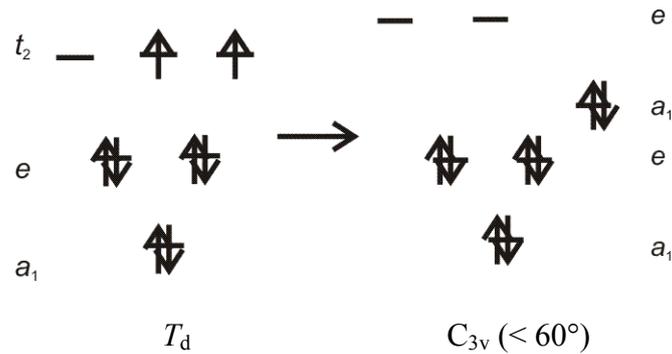


Abbildung 10-6: Cluster MO-Schemen von Ta₄Se₄I₄ mit T_d-Symmetrie (links) und C_{3v}-Symmetrie (rechts).

Die Supraleitung der Proben wurde durch eine „shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc) Messung überprüft. Um eine Verunreinigung von Ta₄Se₄I₄ mit Tantal auszuschließen, wurde eine Probe von röntgenographisch reinem Ta₄Se₄I₄ (s. Abb. 10-2) mit 5% Tantal-Metall vermenget. Zunächst wird die Probe ohne Magnetfeld auf 1.8 K abgekühlt (zfc) und anschließend bei sehr kleinem Feld von 1 mT bis 5 K aufgewärmt. Abbildung 10-7 zeigt das deutlich diamagnetische Signal, welches sich durch die Abschirmung der magnetischen Flusslinien durch die supraleitende Substanz ergibt. Dieser „shielding“-Effekt nimmt mit steigender Temperatur ab und wird bei der Sprungtemperatur T_C gleich Null. Anschließend wird die Probe nochmals bei eingeschaltetem Feld (1 mT) abgekühlt (fc), wobei erneut bei T_C der Diamagnetismus die Feldlinien aus dem Supraleiter verdrängt (Meißner-Effekt).

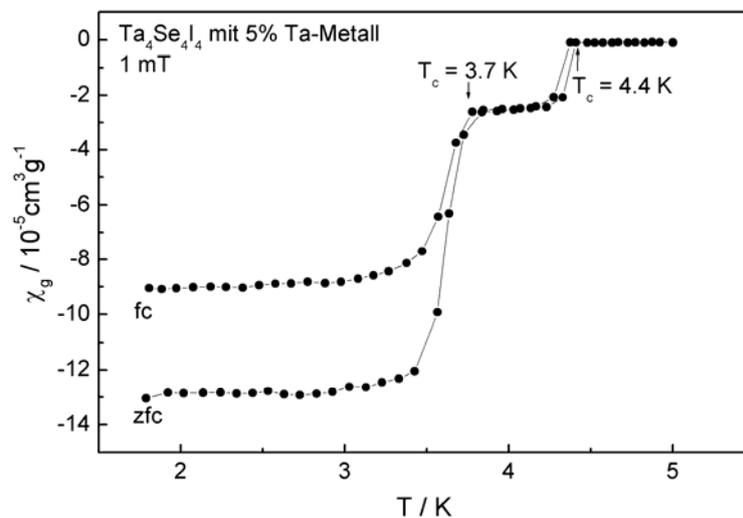


Abbildung 10-7: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von Ta₄Se₄I₄ mit 5% Ta-Metall bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 5 K.

In Abbildung 10-5 sind zwei Stufen zu erkennen. Die Sprungtemperatur bei $T_C = 4.4 \text{ K}$ kann eindeutig dem Tantal-Metall zugeordnet werden.^[113-115] Die zweite Stufe bei $T_C = 3.7 \text{ K}$ liegt deutlich darunter. Es ist daher unwahrscheinlich, dass dieses Signal ebenfalls von reinem Ta-Metall verursacht wird, sondern eher von der Probe selbst. Dies ist auch mit den Ergebnissen

aus der Diplomarbeit in Einklang zu bringen, in der eine Sprungtemperatur von $T_C = 3.8$ K gefunden wurde.

Durch verschiedene Dotierungsversuche wurde der Einfluss der Supraleitung näher untersucht. In den Abbildungen 10-8 und 10-9 sind „shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc) Messungen und Magnetisierungskurven von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$ und $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{Ti}$ dargestellt.

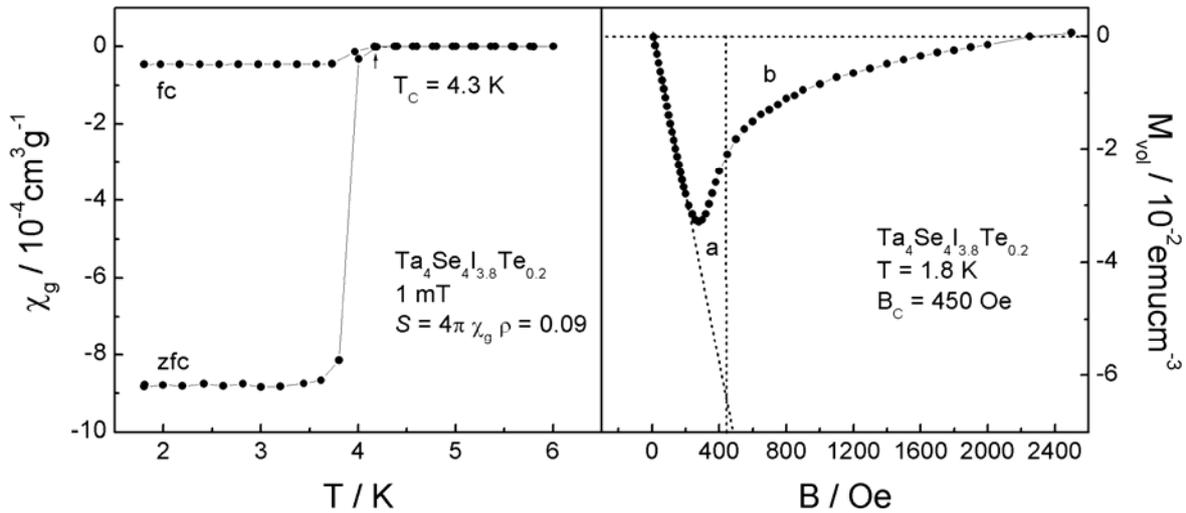


Abbildung 10-8: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 6 K (links). Magnetisierungskurve von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$ bei 1.8 K (rechts).

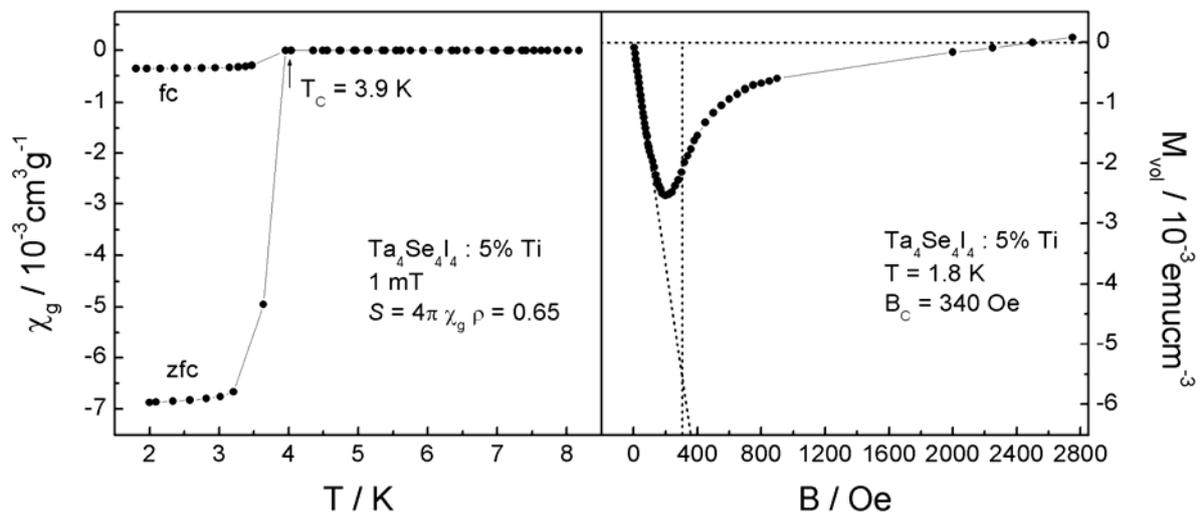


Abbildung 10-9: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{Ti}$ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 8 K (links). Magnetisierungskurve von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{Ti}$ bei 1.8 K (rechts).

Die gezeigten Magnetisierungskurven der dotierten $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ -Proben sind typisch für Supraleiter des Typs II. Das kritische Magnetfeld B_C wurde durch Integration der Flächen a und b ermittelt (Flächeninhalt $a = b$). Es liegt bei fast allen Verbindungen bei etwa 450 Oe

($T = 1.8$ K). Nur die Verbindung $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{Ti}$ zeigt ein niedrigeres B_C mit 340 Oe. Ebenso verändert sich die Sprungtemperatur nur wenig. Von einem ursprünglichen T_C von 3.8 K konnte nur ein maximaler Anstieg von 0.5 K auf 4.3 K bei den Verbindungen $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$ und $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 10\% \text{Si}$ erreicht werden (s. Tab. 10-4).

Ein deutlicher Unterschied ist in dem supraleitenden Anteil der Probe zu verzeichnen. Da Supraleiter ideale Diamagneten sind ($\chi = -1$), lässt sich aus dem χ_g -Wert der „shielding“-Messung bei tiefsten Temperaturen der Volumenanteil der supraleitenden Phase etwa abschätzen. Nach der Formel $S = 4\pi\chi_g\rho_{(\text{Subst.})}$, wobei $\rho = 8.26 \text{ cm}^{-3}\text{g}$ ist, lässt sich der supraleitende Anteil berechnen. Dies ist aber problematisch, da die Dichte idealisiert ist. Die Messung wurde nicht an einem Einkristall durchgeführt, für den aber die Dichte genau berechnet wurde, sondern an Pulverpresslingen. Somit liegt die Dichte sicher deutlich unter dem berechneten Wert. Aus diesem Grund sind die Angaben nur als ungefähre Werte zu betrachten. Die Dotierungsversuche führen zu etwa 30 Vol-% supraleitender Phase. Die Phase $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{Ti}$ ergibt sogar einen Volumenanteil von 65%. Dies kann als „Bulk“-Supraleitung bezeichnet werden.

Tabelle 10-4: Ergebnisse der magnetischen zfc- und fc-Messungen von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ und von den Verbindungen $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ mit unterschiedlichen Dotierungsgraden

	B_C (Oe)	T_C (K)	S
$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$	425	3.8	0.03
$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$	450	4.3	0.09
$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.9}\text{Te}_{0.1}$	450	4.1	0.14
$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 1\% \text{Si}$	450	4.2	0.20
$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{Mo}$	475	4.1	0.29
$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 10\% \text{Si}$	425	4.3	0.31
$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{Ti}$	340	3.9	0.65

10.5 Diskussion

Es lag die Vermutung nahe, dass nur in dotiertem $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ Supraleitung auftritt und in reinen Phasen die Supraleitung vielleicht nur durch geringe Inhomogenitäten verursacht wird. Um dies näher zu untersuchen, wurden verschiedene Dotierungsversuche unternommen. Durch einen geringen Austausch von Iod- durch Tellur-Atome konnte bei einer Zusammensetzung $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3,8}\text{Te}_{0,2}$ die Sprungtemperatur T_C auf 4.3 K erhöht werden, doch blieb der supraleitende Anteil relativ gering ($\cong 10$ Vol-%). Dotierungsversuche mit 1% und 10% Silizium zeigten sowohl einen leichten Anstieg der Sprungtemperatur auf $T_C = 4.3$ K als auch eine Erhöhung der supraleitenden Phase auf 20% für 1% Si und auf 31% für 10% Si. Im Gegensatz dazu zeigen die dotierten Proben $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\%$ Mo und $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\%$ Ti ungefähr 30% (Mo) bzw. 65% (Ti) diamagnetische Abschirmung bei wenig veränderten Sprungtemperaturen von $T_C = 4.1$ K (Mo) und $T_C = 3.9$ K (Ti). Obwohl der Anteil der supraleitenden Phase auf bis zu 65% gesteigert werden konnte und somit als „Bulk“-Supraleitung angesehen werden kann, ist dies noch nicht ausreichend abgesichert. Zunächst muss der supraleitende Phasenanteil nochmals unabhängig durch Messungen der spezifischen Wärmekapazität ermittelt werden. Zudem wären nochmals Dotierungsreihen mit z. B. sehr kleinen Mo- bzw. Ti-Anteilen erforderlich, um das Einsetzen der Supraleitung genau festzulegen. Denkbar wäre nämlich, dass bereits geringere Mengen an Mo bzw. Ti ($\ll 5\%$) ausreichen; 5%-Intervalle sind eventuell zu grob gewählt. Sollte sich die Supraleitung in dotiertem $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ bestätigen, wäre dies außerordentlich bemerkenswert, weil so ein Übergang von einem Mott-Isolator zum Supraleiter stattfinden würde. Solche sind praktisch nur in oxidischen Systemen bekannt und wurden noch nie in Clusterverbindungen beobachtet.

11 Zusammenfassung

GaM₄Q₈ (M = Nb, Ta; Q = S, Se)

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die strukturellen Eigenschaften der bereits bekannten Hochdrucksupraleiter^[15, 69] GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ bei tiefen Temperaturen aufgeklärt. Anhand einer Tieftemperatureinkristallstrukturbestimmung von GaNb₄S₈ wurde ein Phasenübergang von $F\bar{4}3m$ zu $P\bar{4}2_1m$ mit den Gitterparametern $a = 999.13(1)$ pm und $c = 997.84(3)$ pm bei $T = 31$ K ermittelt. Durch temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie und Messungen der spezifischen Wärmekapazität wurde dies bestätigt. Die Anordnung der verzerrten Nb₄-Cluster in der Tieftemperaturstruktur führen zu einer nicht kollinearen antiferromagnetischen Spinstruktur, welche eine plausible Erklärung für die Anomalie in der magnetischen Suszeptibilität bietet. DFT-Rechnungen bestätigten diese Anordnung.

Ebenso zeigen die Verbindungen GaNb₄Se₈ ($T \cong 33$ K) und GaTa₄Se₈ ($T \cong 53$ K) in Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten und in temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen einen strukturellen Phasenübergang. Durch Rietveldverfeinerung eines Pulverdiffraktogramms von GaTa₄Se₈ bei $T = 15$ K wurde die Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ mit den Gitterparametern $a = 1038.39(2)$ pm und $c = 1037.86(1)$ pm mit hinreichend guten Gütefaktoren bestätigt. Eine Le Bail-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von GaNb₄Se₈ bei $T = 15$ K führte mit guter Übereinstimmung zu der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ mit den Gitterparametern $a = 1040.70(1)$ pm und $c = 1040.21(2)$ pm. Somit wären beide Verbindungen bei tiefen Temperaturen isotyp zur Tieftemperaturstruktur von GaNb₄S₈.

Die Mischkristallreihen GaM_{4-x}Mo_xSe₈ (M = Nb, Ta; x = 0 – 4)

Die Mischkristallreihen GaNb_{4-x}Mo_xSe₈ und GaTa_{4-x}Mo_xSe₈ ($x = 0 - 4$) wurden erfolgreich synthetisiert. Nach Rietveldverfeinerungen und Einkristallstrukturanalysen kristallisieren alle Verbindungen in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Die Verbindungen sind Mott-Isolatoren mit kleinen Energielücken (0.08 eV – 0.31 eV), deren korrelierte Einheiten aus tetraedrischen Metallclustern bestehen. Ihre elektrische Leitfähigkeit basiert auf einem „variable range hopping“-Mechanismus (VRH)^[87] lokalisierter Elektronen zwischen den recht weit voneinander ($\cong 400$ pm) entfernten M₄-Einheiten.

Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen ergaben für die oben genannten Verbindungen ein viel kleineres effektives magnetisches Moment als nach dem Cluster-MO

erwartet. Schon der Einbau von wenig Molybdän verursacht ein rasches Absinken des effektiven magnetischen Moments, welches bei $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$ das niedrigste μ_{eff} von $0.6 \mu_{\text{B}}$ aufweist. Mit zunehmendem Mo-Gehalt steigen die effektiven magnetischen Momente wieder exponentiell bis $1.9 \mu_{\text{B}}$ für GaMo_4Se_8 an.

Die Molybdän-reicheren Verbindungen $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$, $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ und $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ zeigen ähnlich wie in GaMo_4Se_8 ^[61, 62] in den Magnetisierungsisothermen ferromagnetisches Verhalten. Für $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ wurde eine Curietemperatur bei $T_{\text{C}} = 14 \text{ K}$ ermittelt, für $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ bei $T_{\text{C}} = 21 \text{ K}$.

Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten detektierten für die Verbindungen $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($0 < x < 0.5$) Phasenübergänge analog zu GaM_4Se_8 . Für die Verbindungen mit einem Mo-Gehalt ab $x = 0.5$ wurden keine signifikanten Signale gefunden.

Durch DFT-Rechnungen wurde ein Modell für die elektronische Struktur der Verbindungen $\text{GaM}_3\text{MoSe}_8$ und $\text{GaMMo}_3\text{Se}_8$ erstellt, welches die kleinen effektiven magnetischen Momente in den Verbindungen erklären könnte. Die Verbindungen bestehen demnach aus homonuklearen M_4 - und Mo_4 -Clustern, die sich in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ anordnen. Röntgenographisch wurde dieses Modell nicht bestätigt. ^{71}Ga -Festkörper-NMR-Spektren weisen jedoch für die Ga-Atome der Mischkristallreihe $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ T_{d} -Symmetrie auf.

Die Mischkristallreihen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_4\text{I}_4$ ($Q = \text{S, Se}; x = 0 - 4$)

Die Mischkristallreihen $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$) und $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) wurden mittels Rietveldverfeinerungen an Pulverdiffraktogrammen röntgenographisch untersucht. Im System $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ nimmt die Bandlücke mit steigendem Mo-Gehalt zu und liegt zwischen 0.01 eV und 0.32 eV . Die Bandlücken der Verbindungen von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ mit einer Clusterelektronenzahl n_{CE} von 8 und 10 sind vergleichbar (0.27 eV), ebenso die Verbindungen mit $n_{\text{CE}} = 9$ und 11 (0.14 eV). Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zeigen für $x = 0 - 3$ paramagnetisches Verhalten. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} liegt für $x = 0$ bei $0.2 \mu_{\text{B}}$, was für eine direkte Spinpaarung im t_2 -MO spricht. Für $x = 1 - 3$ konnten effektive magnetische Momente zwischen $0.8 \mu_{\text{B}}$ und $1.3 \mu_{\text{B}}$ gefunden werden. Damit entsprechen die Werte denen der Clusterverbindungen $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ mit $M = \text{Nb, Ta}$ und $x = 1 - 3$.

Fazit aller Mischkristallreihen

Alle Verbindungen der Mischkristallreihen mit $0 < x < 4$ zeigen ähnliches Verhalten. Es scheint, als würde es keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindungen haben, wie hoch der Substitutionsgrad zwischen den Metallen ist. Sie befinden sich sehr nahe an der Grenze zum metallischen Zustand, sind aber dennoch keine Metalle. Die eigentlichen Exoten dieser Verbindungsreihen stellen die Verbindungen mit $x = 0$ und 4 dar. Sie zeigen ausgeprägte magnetische Eigenschaften und strukturelle Phasenumwandlungen. Sie reagieren alle deutlich auf Substitutionsversuche mit geringen Mengen, indem ihre Eigenschaften fast vollständig verschwinden.

Mo₆I_{9,5}Se_{1,5}

Mo₆I_{9,5}Se_{1,5} wurde erstmalig dargestellt und kristallisiert in der Raumgruppe *Pccn* mit den Gitterparametern $a = 1084.4(2)$ pm, $b = 1525.2(3)$ pm, $c = 1308.2(3)$ pm. Die Kristallstruktur besteht aus [Mo₆X₈]I_{4/2}I_{2/2}-Einheiten. Über den acht Mo₆-Oktaederflächenmitten befinden sich acht Liganden-Atome, welche sich aus einer Mischung von Iod- und Selen-Atomen zusammensetzen. Die Verknüpfung der Oktaeder erfolgt durch sechs $X_{1/2}^{a-a}$. Leitfähigkeitsmessungen zeigen halbleitendes Verhalten, magnetische Untersuchungen weisen Paramagnetismus auf.

Das System Ta₄Se₄I₄

Ta₄Se₄I₄ wurde röntgenographisch phasenrein dargestellt. Die Verbindung ist halbleitend mit einer Bandlücke von 0.24 eV und einem spezifischen Widerstand von 110.4 mΩcm. Die supraleitenden Eigenschaften wurden bestätigt ($T_C = 3.7$ K, $B_C = 425$ Oe, $S = 0.03$). Durch verschiedene Dotierungsversuche konnte der supraleitende Anteil auf bis zu 65 Vol-% für Ta₄Se₄I₄ : 5% Ti erhöht werden. Das kritische Feld B_C liegt bei $T = 2$ K zwischen 425 Oe und 475 Oe (Ausnahme: B_C (Ta₄Se₄I₄ : 5% Ti) = 340 Oe) und die Sprungtemperaturen T_C zwischen 3.9 K und 4.3 K. Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Dotierungsgraden und der Auswirkung auf die Supraleitung ist Gegenstand aktueller Forschung.

12 Summary

GaM₄Q₈ (M = Nb, Ta; Q = S, Se)

The first part of this thesis investigates the structural properties of the known high-pressure-superconductors ^[15, 69] GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ and GaTa₄Se₈ at low temperatures. Single crystal structure determination of GaNb₄S₈ showed a phase transition from $F\bar{4}3m$ to $P\bar{4}2_1m$ at about $T = 31$ K with the corresponding lattice parameters $a = 999.13(1)$ pm and $c = 997.84(3)$ pm. Temperature-dependent X-ray powder diffraction and specific heat measurements confirmed this. The alignment of the distorted Nb₄ clusters in the low temperature structure lead to a non-collinear antiferromagnetic spin structure, which may give a plausible explanation for the simultaneously occurring fast decrease of the magnetic moment. DFT band structure calculations supported this model.

Furthermore, specific heat measurements and temperature-dependent X-ray powder diffraction experiments show a structural phase transition for both compounds GaNb₄Se₈ ($T \cong 33$ K) and GaTa₄Se₈ ($T \cong 53$ K). Refinement of the powder data of GaTa₄Se₈ using the Rietveld method confirms the space group $P\bar{4}2_1m$ with lattice parameters $a = 1038.39(2)$ pm and $c = 1037.86(1)$ pm. A Le Bail fit to the powder data of GaNb₄Se₈ ($T = 15$ K) finally resulted in space group $P\bar{4}2_1m$ with the lattice parameters $a = 1040.70(1)$ pm and $c = 1040.21(2)$ pm. At low temperatures both compounds are isotyp to the low-temperature structure of GaNb₄S₈.

Mixed crystals of the series GaM_{4-x}Mo_xSe₈ (M = Nb, Ta; x = 0 – 4)

Mixed crystals of the composition GaM_{4-x}Mo_xSe₈ ($M = \text{Nb, Ta; } x = 0 - 4$) were successfully grown. Refinement of single-crystal data and powder data using the Rietveld method showed that all compounds crystallize in space group $F\bar{4}3m$. These compounds are considered to be Mott-Insulators with small band gaps (0.08 eV – 0.31 eV). The correlated units are formed by tetrahedral metal clusters. Electronic conduction takes place by a variable range hopping (VRH)^[87] mechanism of electrons between widely ($\cong 400$ pm) separated tetrahedral M_4 -clusters.

For the aforementioned compounds temperature-dependent magnetic measurements revealed smaller effective magnetic moments than expected in the cluster-MO. A marginal increase of Mo caused a sharp decline of the effective magnetic moment. GaNb_{3.5}Mo_{0.5}Se₈ offered the

lowest μ_{eff} with $0.6 \mu_{\text{B}}$. An increase of the Mo concentration was accompanied by an exponential rise of the effective magnetic moments to $1.9 \mu_{\text{B}}$ for GaMo_4Se_8 .

The Mo-rich compounds $\text{GaNb}_{0.5}\text{Mo}_{3.5}\text{Se}_8$, $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ und $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ show similar ferromagnetic behaviour as GaMo_4Se_8 in the isothermal magnetization. A Curie temperature of $T_{\text{C}} = 14 \text{ K}$ and $T_{\text{C}} = 21 \text{ K}$ was determined for $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ and $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$, respectively.

Specific heat measurements revealed phase transitions for the compounds $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($0 < x < 0.5$) in analogy to those of GaM_4Se_8 . Compounds with $x = 0.5 - 3.5$ did not show any significant signals.

DFT-calculations generated a model for the electronic structure of $\text{GaM}_3\text{MoSe}_8$ and $\text{GaMMo}_3\text{Se}_8$, which can give an explanation for the small effective magnetic moments observed. The compounds consist of homonuclear M_4 - and Mo_4 -clusters (space group $P\bar{4}3m$). X-ray measurements did not support this model, whereas ^{71}Ga solid-state NMR predicted T_d -symmetry for the Ga atoms in the mixed crystals of the series of $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$.

Mixed crystals of the series $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_4\text{I}_4$ ($Q = \text{S, Se}; x = 0 - 4$)

Mixed crystals of the series $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$) and $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$) were accurately characterized from X-ray powder diffraction data using the Rietveld method. In the system $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ the band gap increases with rising Mo content to between 0.01 eV and 0.32 eV . The band gaps of $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ with $n_{\text{CE}} = 8, 10$ and $n_{\text{CE}} = 9, 11$ show similar values with 0.27 eV and 0.14 eV , respectively. In contrast compounds with $x = 0 - 3$ are paramagnetic. For $x = 0$ the effective magnetic moment μ_{eff} is $0.2 \mu_{\text{B}}$ which can be considered a strong sign for direct spin pairing in the t_2 -MO. The effective magnetic moments for $x = 1 - 3$ are located between $0.8 \mu_{\text{B}}$ and $1.3 \mu_{\text{B}}$. These data are therefore comparable with that of the cluster compounds $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ with $M = \text{Nb, Ta}$ und $x = 1 - 3$.

Conclusions from the mixed crystals of the series $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ and $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_4\text{I}_4$ ($M = \text{Nb, Mo}; Q = \text{S, Se}; x = 0 - 4$)

All compounds in the $\text{GaM}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ and $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Q}_4\text{I}_4$ mixed crystal series with $0 < x < 4$ show similar behaviour. Most probably the ratio between the metals has no influence on the properties of the compounds. They are very near the metallic state, but they are not metals. An exception to be mentioned in these series are the compounds with $x = 0$ und 4 . These show distinct magnetic properties and structural phase transitions and they are sensitive

towards a marginal increase of the degree of substitution, losing almost all their electromagnetic properties.

Mo₆I_{9.5}Se_{1.5}

Mo₆I_{9.5}Se_{1.5} was synthesized for the first time and crystallizes in space group *Pccn* with the lattice parameters $a = 1084.4(2)$ pm, $b = 1525.2(3)$ pm, $c = 1308.2(3)$ pm. The crystal structure is built up of [Mo₆X₈]I_{4/2}I_{2/2}-units. Eight ligand atoms (a mixture of I und Se) are located above the centre of the eight Mo₆ octahedron faces. The octahedra are connected to each other by six X_{1/2}^{a-a}. Conductivity measurements show semi-conducting behaviour while magnetic measurements indicated paramagnetism.

The system Ta₄Se₄I₄

Ta₄Se₄I₄ showed semi-conducting behaviour with a band gap of 0.24 eV and a specific resistance of 110.4 mΩcm. Superconductivity was observed ($T_C = 3.7$ K, $B_C = 425$ Oe, $S = 0.03$). Various doping experiments lead to an increase of superconductivity up to 65 vol-% for Ta₄Se₄I₄ : 5% Ti. The critical field B_C at $T = 2$ K is located between 425 Oe and 475 Oe (exception: B_C (Ta₄Se₄I₄ : 5% Ti) = 340 Oe) and the critical temperature T_C between 3.9 K und 4.3 K. The correlation between the various doping levels and their influence on superconductivity of the compound is the subject of ongoing research.

13 Anhang

13.1 Abkürzungsverzeichnis

\varnothing	Durchmesser	Hz	Hertz
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	int.	intern
\AA	Ångström	J	Joule
χ	Suszeptibilität	K	Kelvin
ΔE	Energiedifferenz	kJ	Kilojoule
ΔH_t	Umwandlungsenthalpie	kV	Kilovolt
ΔS_t	Umwandlungsentropie	LB	Leitungsband
λ	Wellenlänge	LDA	Local Density Approximation
μ_B	Bohrmagneton	mA	Milliampere
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment	MAS	Magic Angle Spinning
μA	Mikroampere	mg	Milligramm
Θ	Weiss-Konstante	mmol	Millimol
Ω	Ohm	MO	Molekülorbital
a. u.	arbitrary units	n_{CE}	Clusterelektronenzahl
B_c	kritisches Feld	nm	Nanometer
DFT	Density Functional Theory	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
DOS	Density of State	pm	Picometer
E_g	Aktivierungsenergie	ppm	parts per million
EDX	energiedispersive Röntgen- analyse	REM	Rasterelektronenmikroskop
eV	Elektronenvolt	RT	Raumtemperatur
F_c	berechneter Strukturfaktor	S	Gesamtspin
F_o	beobachteter Strukturfaktor	sof	site occupation factor
fc	field cooling	T	Tesla
F. E.	Formeleinheit	T	Temperatur
FOM	figure of merit	T_c	Sprungtemperatur
GooF	Goodness of Fit	T_t	Übergangstemperatur
GPa	Gigapascal	V	Volt
h	Stunden	VL	Valenzband
		VRH	variable range hopping
		zfc	zero field cooling

13.2 Synthesevorschriften

Tabelle 13-1: Darstellungsbedingungen aller synthetisierten Verbindungen dieser Arbeit

Verbindung	Heizrate	Temperatur	Dauer	Abkühlrate	Tempern
GaNb ₄ S ₈	50 °C /h	1000 °C	20 h	abgeschreckt	1 x (1050 °C, 20 h)
GaNb ₄ Se ₈	50 °C /h	1000 °C	20 h	abgeschreckt	1 x (1100 °C, 20 h)
GaTa ₄ Se ₈	50 °C /h	1000 °C	20 h	abgeschreckt	1 x (1100 °C, 20 h)
GaNb _{4-x} Mo _x Se ₈	50 °C /h	1000 °C	20 h	abgeschreckt	1 x (1050 °C, 20 h)
GaTa _{4-x} Mo _x Se ₈	50 °C /h	1000 °C	20 h	abgeschreckt	3 x (1100 °C, 15 h)
Nb ₄ S ₄ I ₄	50 °C /h	650 °C	5 h	50 °C /h	-
Nb ₃ MoS ₄ I ₄	50 °C /h	650 °C	20 h	abgeschreckt	-
Nb ₂ Mo ₂ S ₄ I ₄	50 °C /h	650 °C	15 h	50 °C /h	-
NbMo ₃ S ₄ I ₄	50 °C /h	650 °C	15 h	50 °C /h	-
Mo ₄ Se ₄ I ₄	50 °C /h	900 °C	15 h	300 °C /h	-
Nb _{4-x} Mo _x Se ₄ I ₄	50 °C /h	850 °C	15 h	300 °C /h	-
Mo ₆ I _{9.5} Se _{1.5}	50 °C /h	950 °C	20 h	300 °C /h	1 x (1000 °C, 20 h)
Ta ₄ Se ₄ I ₄	50 °C /h	750 °C	20 h	300 °C /h	-
Ta ₄ Se ₄ I _{4-x} Te _x	50 °C /h	750 °C	20 h	300 °C /h	-
Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 1 % Si	50 °C /h	750 °C	20 h	300 °C /h	-
Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 10 % Si	50 °C /h	750 °C	20 h	300 °C /h	-
Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 5 % Mo	50 °C /h	750 °C	20 h	300 °C /h	-
Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 5 % Ti	50 °C /h	750 °C	20 h	300 °C /h	-

13.3 Pulverdiffraktogramm von GaNb_4S_8 bei 50 K

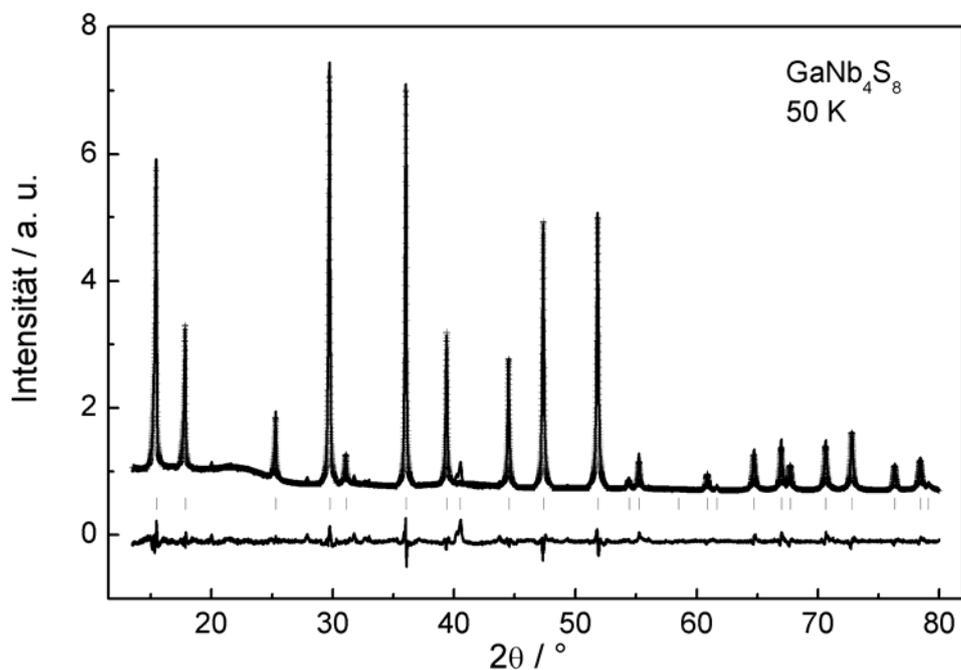


Abbildung 13-1: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von GaNb_4S_8 bei 50 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 998.47(1)$ pm, $V = 995.42 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 29 beobachtete Reflexe, 45 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0326$, $R_p = 0.0439$.

13.4 Pulverdiffraktogramm von GaNb_4Se_8 bei 60 K

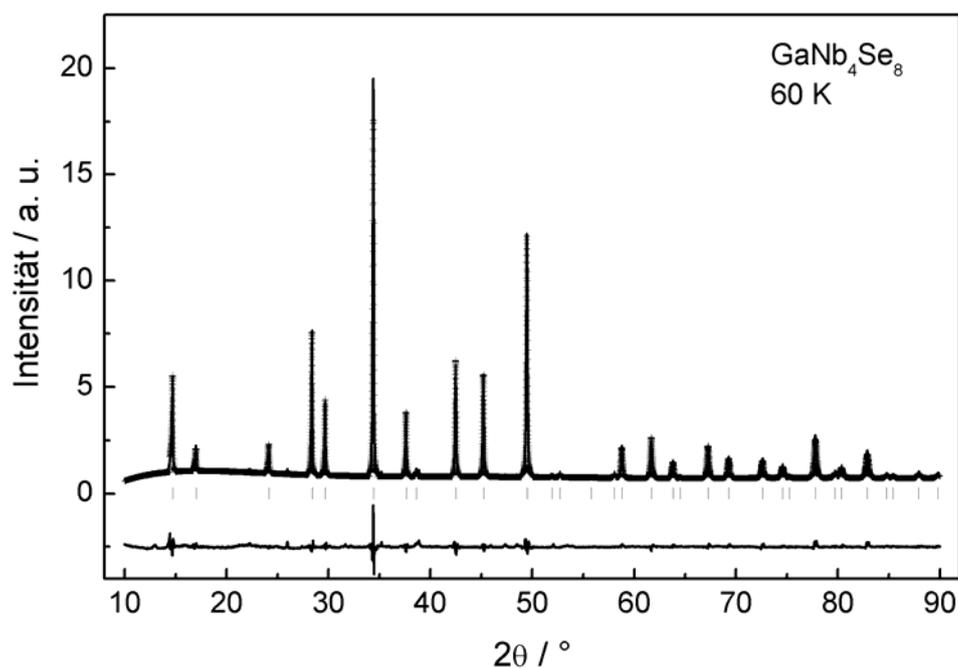


Abbildung 13-2: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von GaNb_4Se_8 bei 60 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1040.81(1)$ pm, $V = 1127.48 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 40 beobachtete Reflexe, 19 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0319$, $R_p = 0.0477$.

13.5 Pulverdiffraktogramm von GaTa_4Se_8 bei 60 K

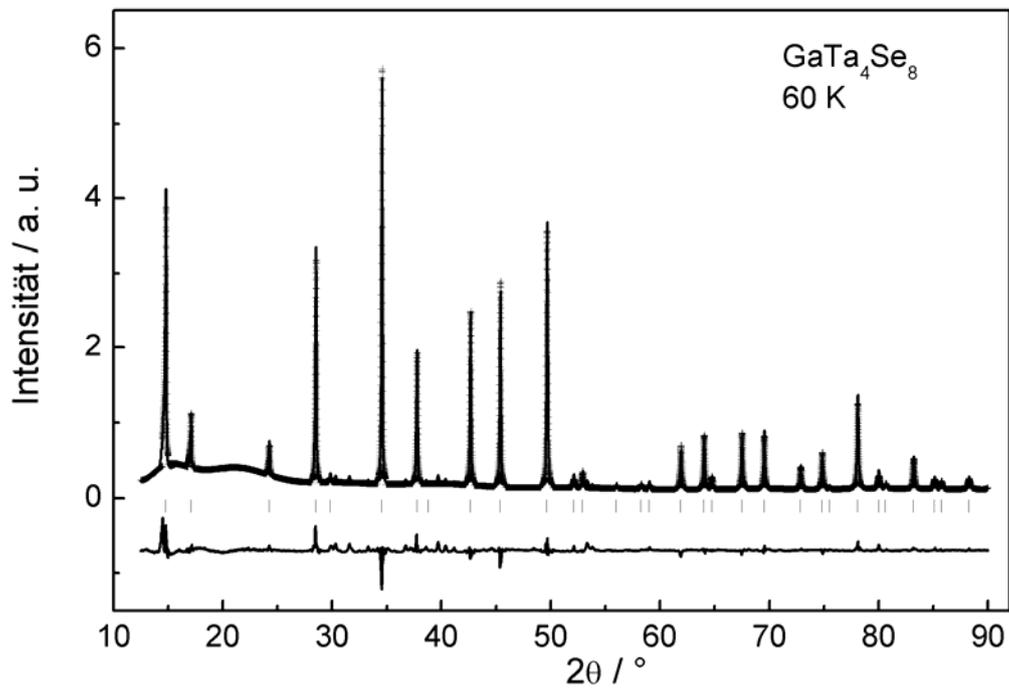


Abbildung 13-3: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von GaTa_4Se_8 bei 60 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1038.17(1)$ pm, $V = 1118.95 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 39 beobachtete Reflexe, 37 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0197$, $R_p = 0.0766$.

13.6 Daten der Rietveldverfeinerung von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.05 - 4$)

Tabelle 13-2: Details der Rietveldverfeinerung an den Verbindungen $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

$\text{Nb}_{4-x}\text{M}_x$	$\text{Nb}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}$	$\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}$	$\text{Nb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}$	$\text{Nb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}$	Mo_4
$M/\text{g mol}^{-1}$	1073.18	1073.33	1074.54	1077.57	1085.16
Kristallsystem	kubisch				
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)				
a/pm	1042.60(2)	1040.00(1)	1040.90(1)	1033.01(1)	1017.85(1)
$V/10^6\text{pm}^3$	1133.33(1)	1124.88(1)	1127.79(1)	1102.34(1)	1054.52(1)
Z	4				
Messbereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 81^\circ$				
Diffraktometer	HUBER	HUBER	HUBER	STOE	HUBER
Datenpunkte	14200	14200	14200	7100	14200
Beob. Reflexe	34	34	34	33	31
Profilparameter	16	16	21	15	28
Atomparameter	5	7	6	4	5
R_F	0.0246	0.0212	0.0360	0.0695	0.0179
wR_p	0.0348	0.0321	0.0512	0.0901	0.0293
R_p	0.0341	0.0349	0.0315	0.0732	0.0352
R_F^2	0.0504	0.0471	0.0410	0.0944	0.0941

Tabelle 13-3: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/pm^2 von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

Atom	Wyck./ U_{eq}	$\text{Nb}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}$	$\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}$	$\text{Nb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}$	$\text{Nb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}$	Mo_4
Ga	$4a(0,0,0)$	0	0	0	0	0
	U_{eq}	125	116(15)	173(18)	15	121
M	$16e(x,x,x)$	0.60219(4)	0.60259(5)	0.60294(6)	0.6014(1)	0.60023(6)
	U_{eq}	87(3)	88(4)	19(6)	18(1)	45(4)
Se1	$16e(x,x,x)$	0.36236(6)	0.36380(6)	0.36461(8)	0.3629(1)	0.36494(9)
	U_{eq}	73(2)	83(3)	56(3)	28	224(4)
Se2	$16e(x,x,x)$	0.86648(5)	0.86567(6)	0.86582(8)	0.8654(1)	0.86265(9)
	U_{eq}	73(2)	128(9)	56(3)	28	224(4)

Tabelle 13-4: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$

		$\text{Nb}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}$	$\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}$	$\text{Nb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}$	$\text{Nb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}$	Mo_4
Ga –	Se2 4×	241.1(1)	242.0(1)	241.9(1)	240.9(3)	242.1(2)
<i>M</i> –	Se1 3×	255.5(1)	253.2(1)	252.6(1)	251.9(2)	244.7(1)
	Se2 3×	279.4(1)	277.6(1)	277.5(1)	277.0(2)	272.4(1)
	<i>M</i> 3×	301.4(1)	301.8(1)	303.1(2)	296.2(3)	288.6(2)
	<i>M</i> 3×	435.9(1)	433.6(1)	433.0(2)	434.2(3)	431.2(2)
Se1 – <i>M</i> –	Se2	87.41(2)	87.94(2)	87.64(6)	88.16(5)	88.48(4)
Se1 – <i>M</i> –	Se1	105.21(2)	104.58(3)	105.39(6)	105.26(6)	105.23(4)
Se2 – <i>M</i> –	Se2	75.86(3)	75.60(3)	74.95(8)	73.85(6)	73.07(4)

13.7 Pulverdiffraktogramme von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.05 - 4$)

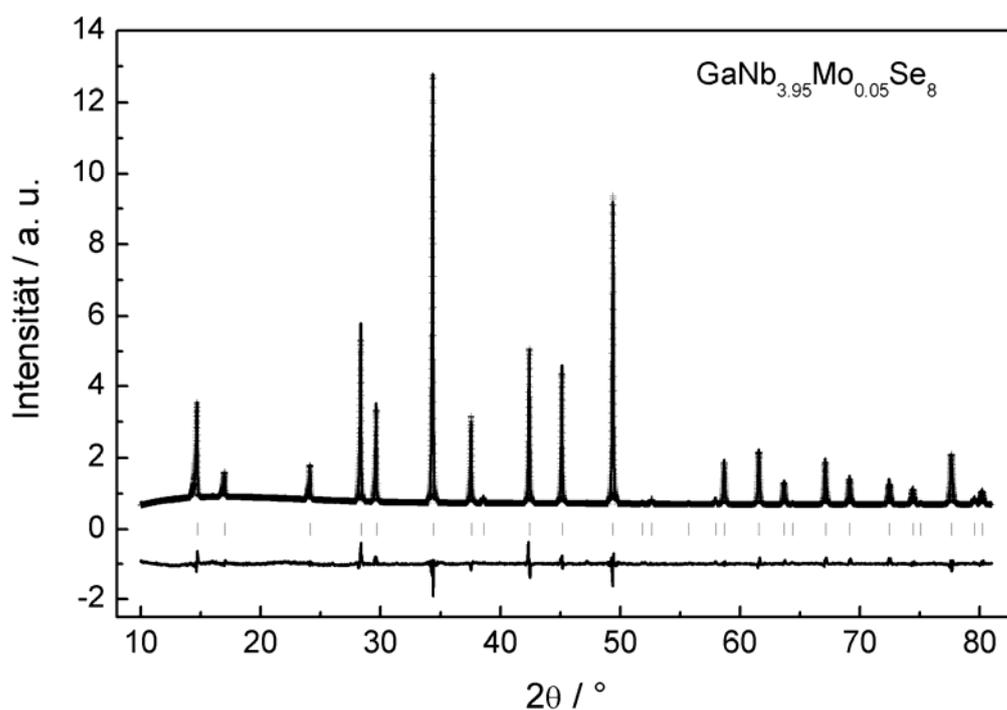


Abbildung 13-4: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaNb}_{3.95}\text{Mo}_{0.05}\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1042.60(2)$ pm, $V = 1133.33 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 21 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0348$, $R_p = 0.0341$.

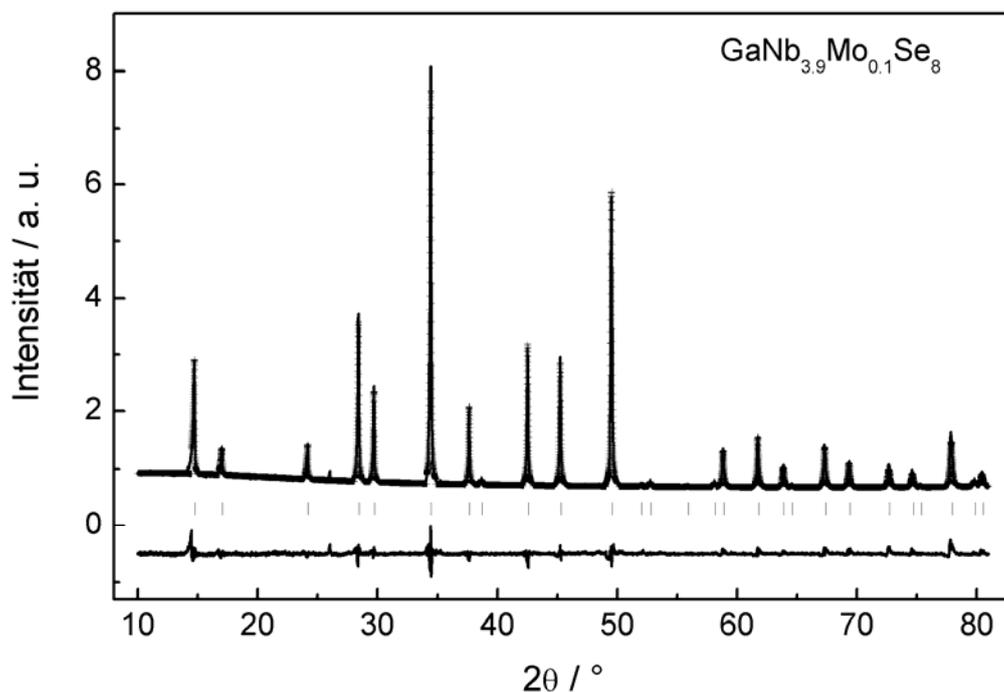


Abbildung 13-5: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaNb}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1040.00(1)$ pm, $V = 1124.88 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 23 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0321$, $R_p = 0.0349$.

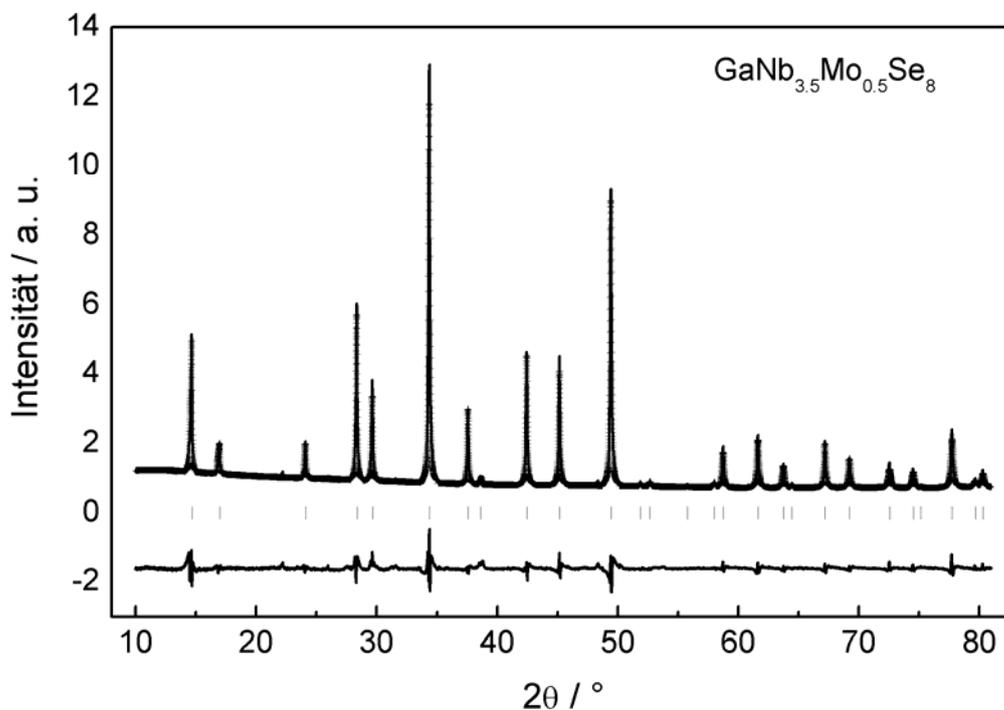


Abbildung 13-6: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaNb}_{3.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1040.90(1)$ pm, $V = 1127.79 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 27 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0512$, $R_p = 0.0315$.

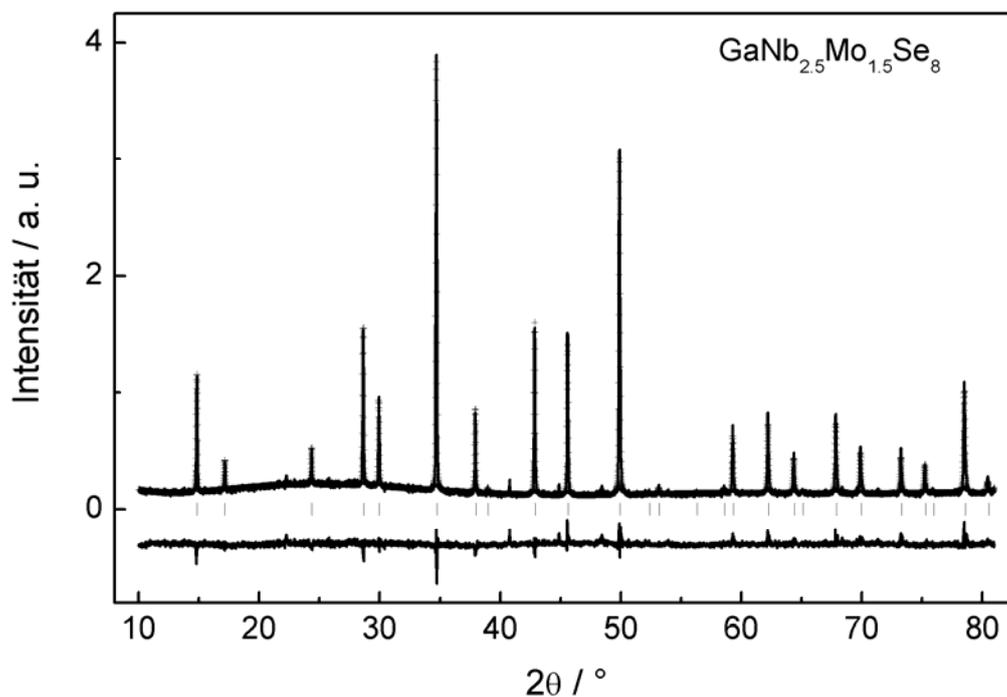


Abbildung 13-7: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaNb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1033.01(2)$ pm, $V = 1102.34 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 33 beobachtete Reflexe, 19 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0901$, $R_p = 0.0732$.

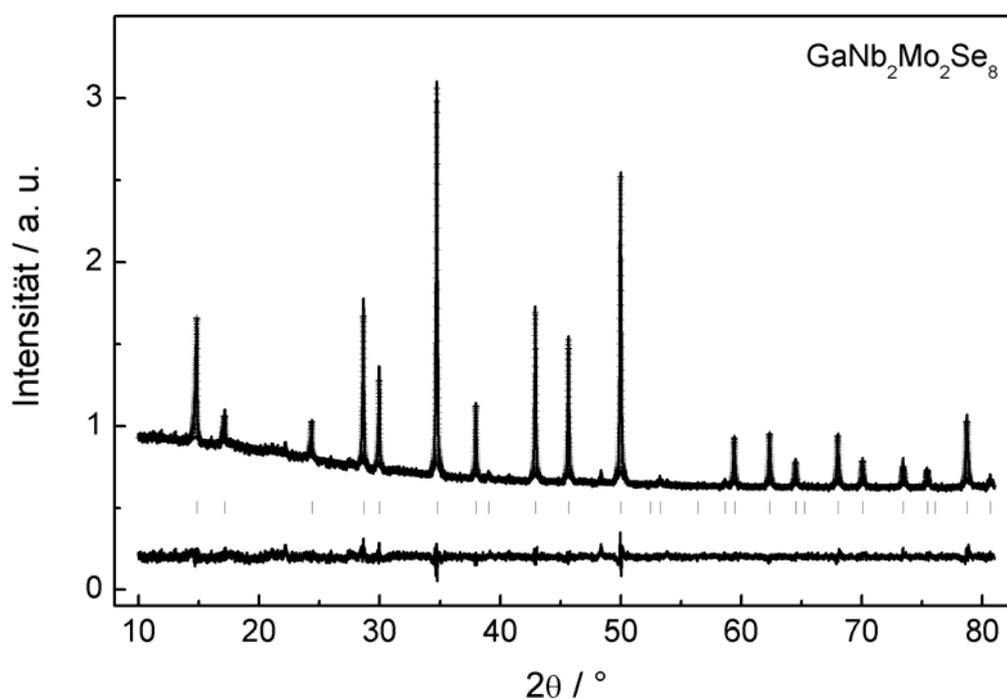


Abbildung 13-8: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaNb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1030.19(1)$ pm, $V = 1093.34 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 33 beobachtete Reflexe, 34 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0179$, $R_p = 0.0369$.

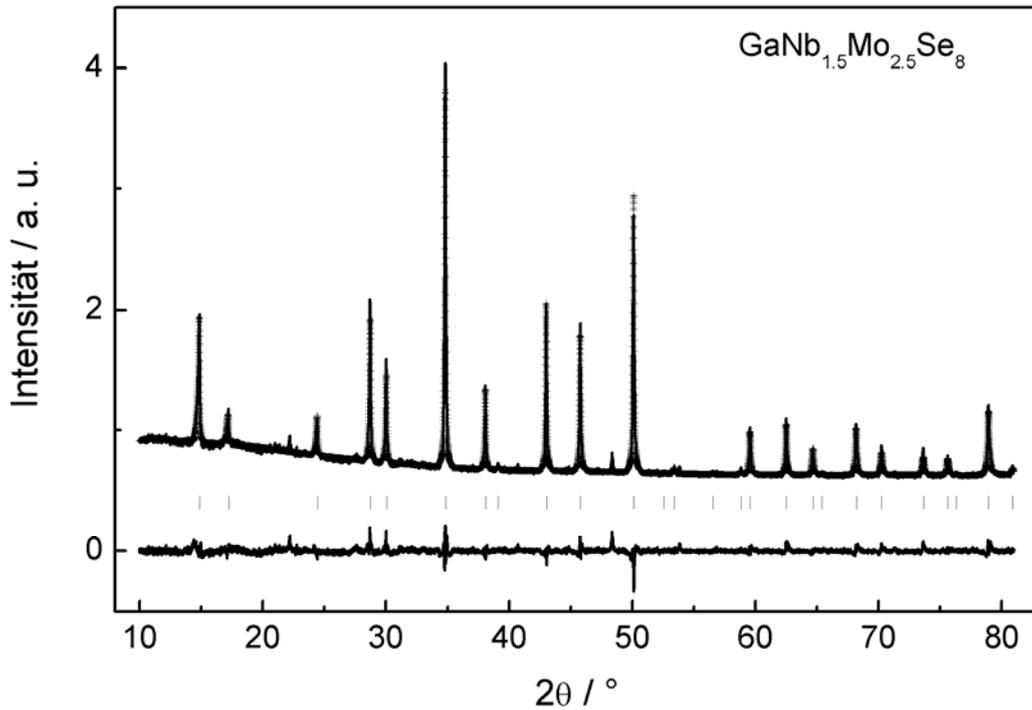


Abbildung 13-9: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaNb}_{1.5}\text{Mo}_{2.5}\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1027.83(1)$ pm, $V = 1085.82 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 33 beobachtete Reflexe, 28 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0243$, $R_p = 0.0366$.

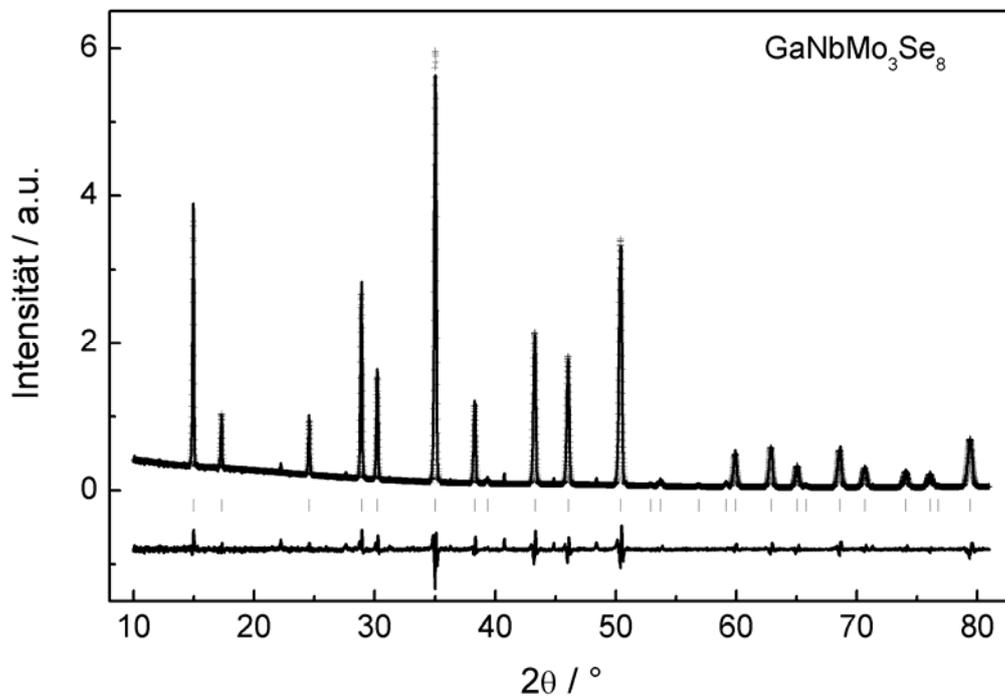


Abbildung 13-10: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaNbMo}_3\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1023.38(1)$ pm, $V = 1071.78 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 31 beobachtete Reflexe, 28 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.1042$, $R_p = 0.0685$.

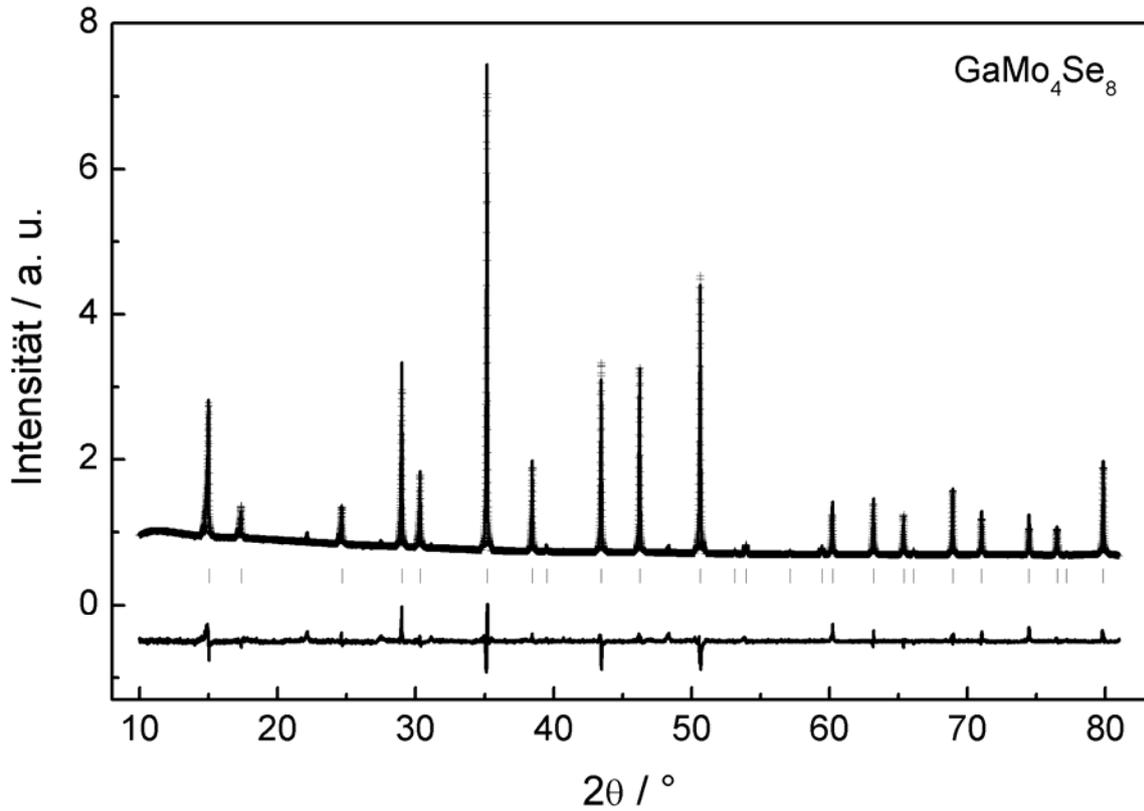
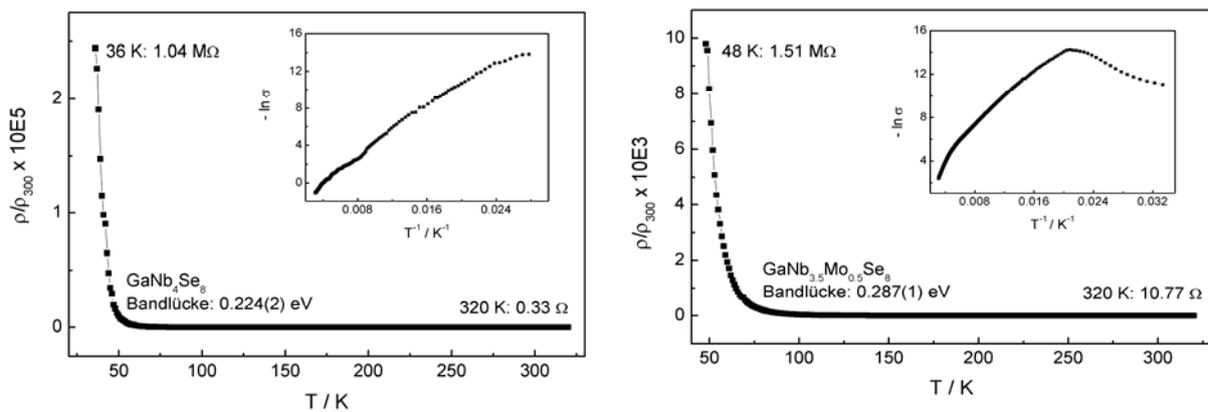


Abbildung 13-11: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von GaMo_4Se_8 bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1017.85(1)$ pm, $V = 1054.52 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 31 beobachtete Reflexe, 33 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0293$, $R_p = 0.0352$.

13.8 Leitfähigkeitsmessungen von $\text{GaNb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0 - 4$)



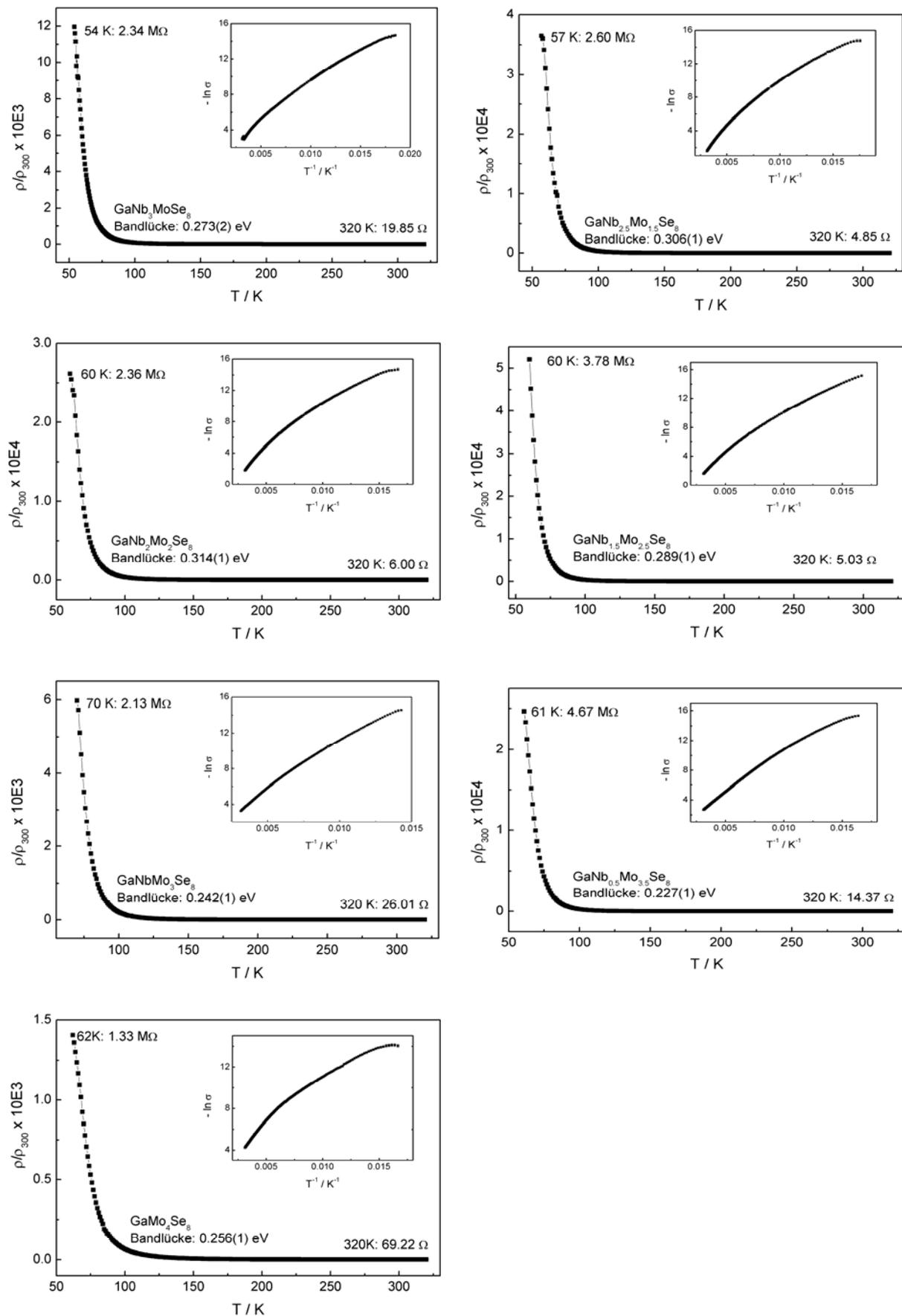


Abbildung 13-12: Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von GaNb_{4-x}Mo_xSe₈ (x = 0 – 4). Die inneren Graphen zeigen die Arrhenius-Auftragungen.

13.9 Pulverdiffraktogramme von $\text{GaTa}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8$ ($x = 0.1 - 3$)

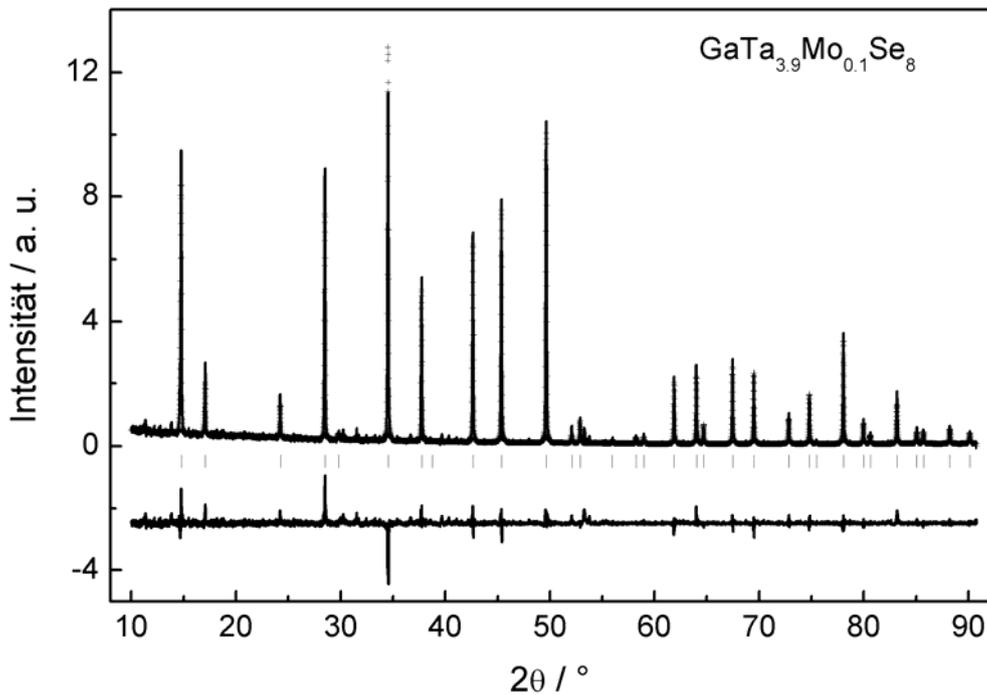


Abbildung 13-13: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaTa}_{3.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1038.35(1)$ pm, $V = 1119.50$ 10^6pm^3 , 40 beobachtete Reflexe, 34 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.2054$, $R_p = 0.1832$.

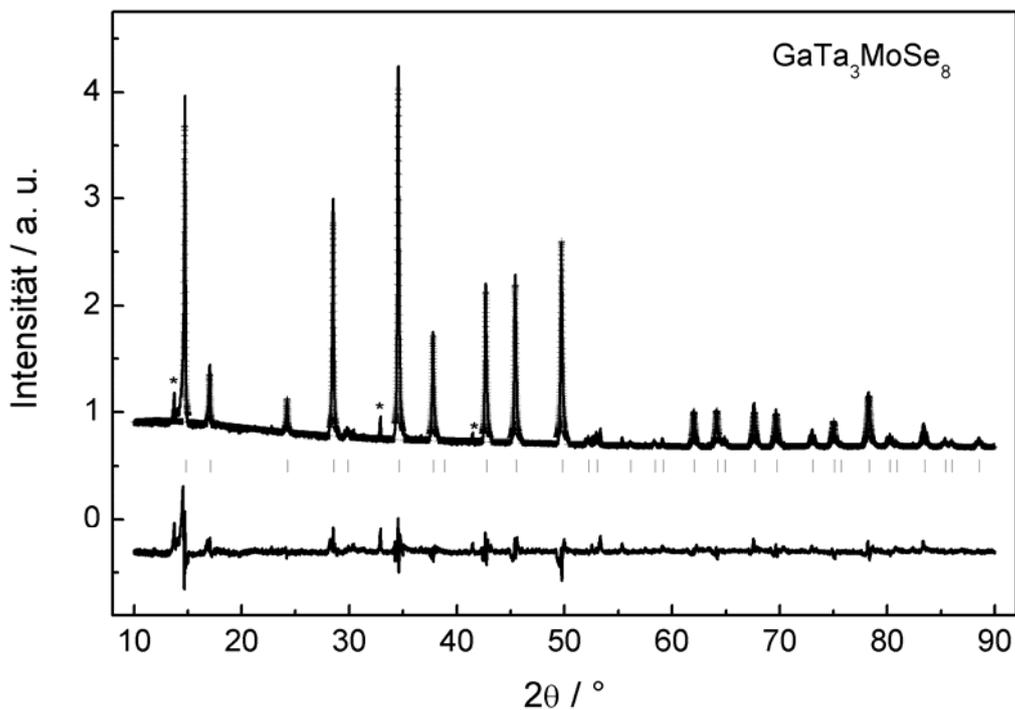


Abbildung 13-14: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaTa}_3\text{MoSe}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1034.61(1)$ pm, $V = 1107.52$ 10^6pm^3 , 39 beobachtete Reflexe, 22 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0396$, $R_p = 0.0355$. Sterne (*) markieren die Nebenphase GaSe.

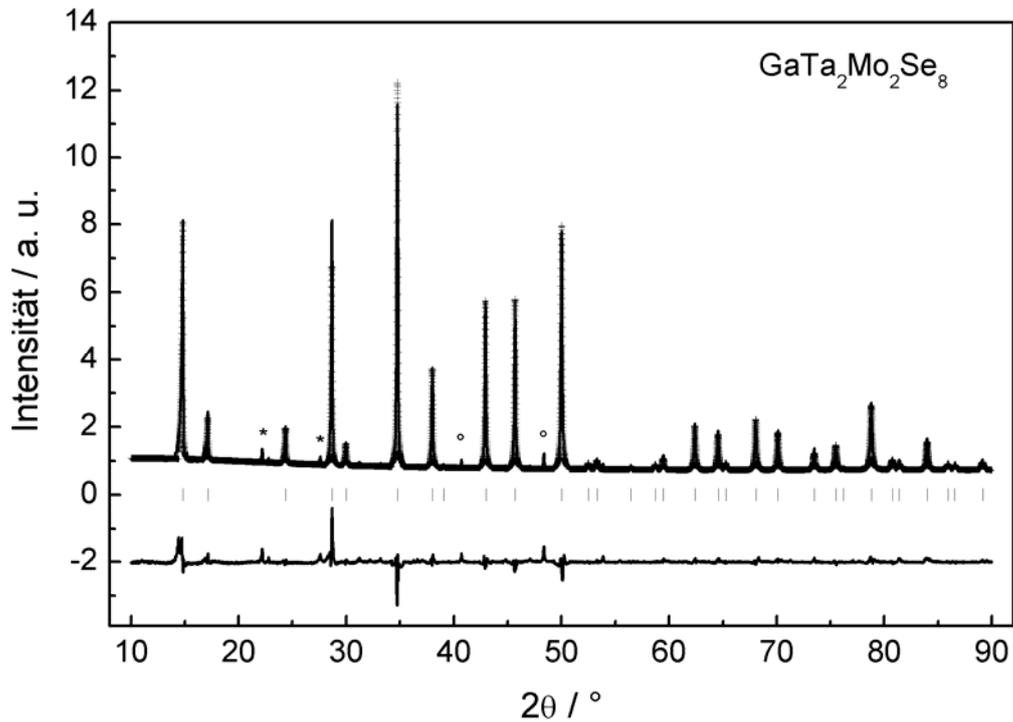


Abbildung 13-15: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaTa}_2\text{Mo}_2\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1029.27(1)$ pm, $V = 1090.04$ 10^6pm^3 , 39 beobachtete Reflexe, 21 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0629$, $R_p = 0.0321$. Sterne (*) markieren die Nebenphase GaSe, Kreise (°) GaMo_{31} .

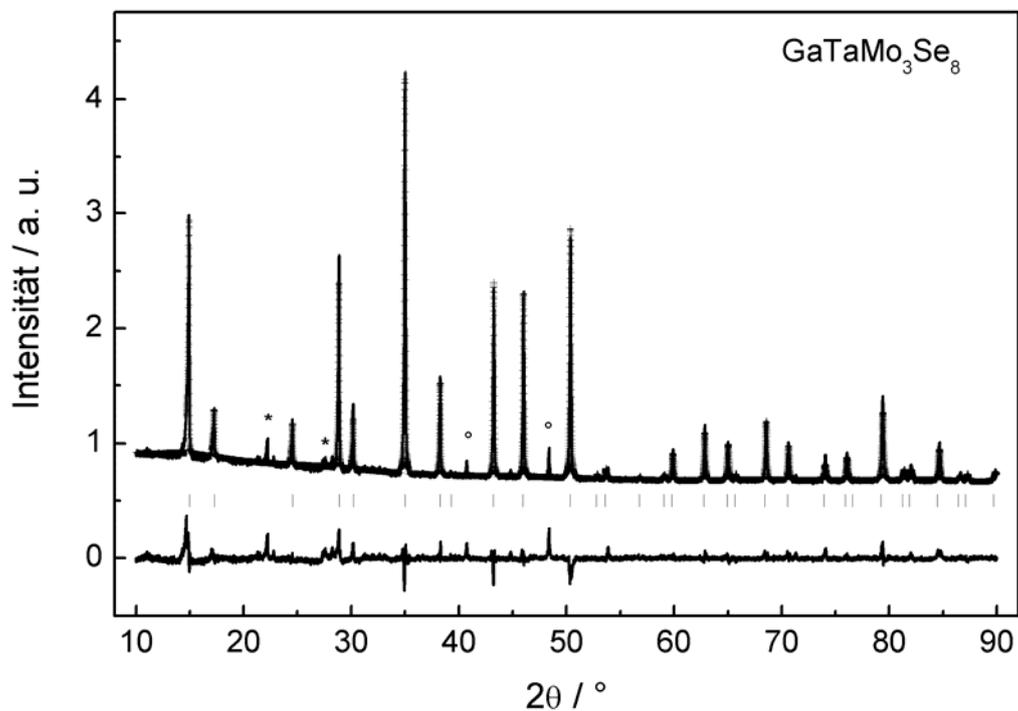


Abbildung 13-16: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{GaTaMo}_3\text{Se}_8$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1022.65(1)$ pm, $V = 1069.50$ 10^6pm^3 , 39 beobachtete Reflexe, 35 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0319$, $R_p = 0.0359$. Sterne (*) markieren die Nebenphase GaSe, Kreise (°) GaMo_{31} .

13.10 Pulverdiffraktogramme von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{S}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 4$)

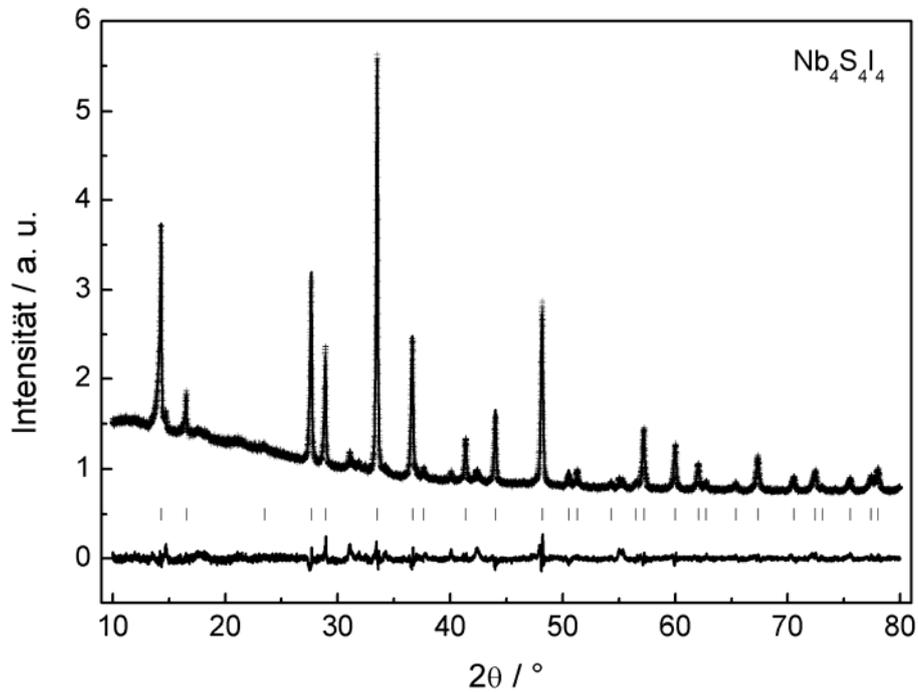


Abbildung 13-17: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_4\text{S}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1066.19(1)$ pm, $V = 1211.99 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 39 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0251$, $R_p = 0.0310$.

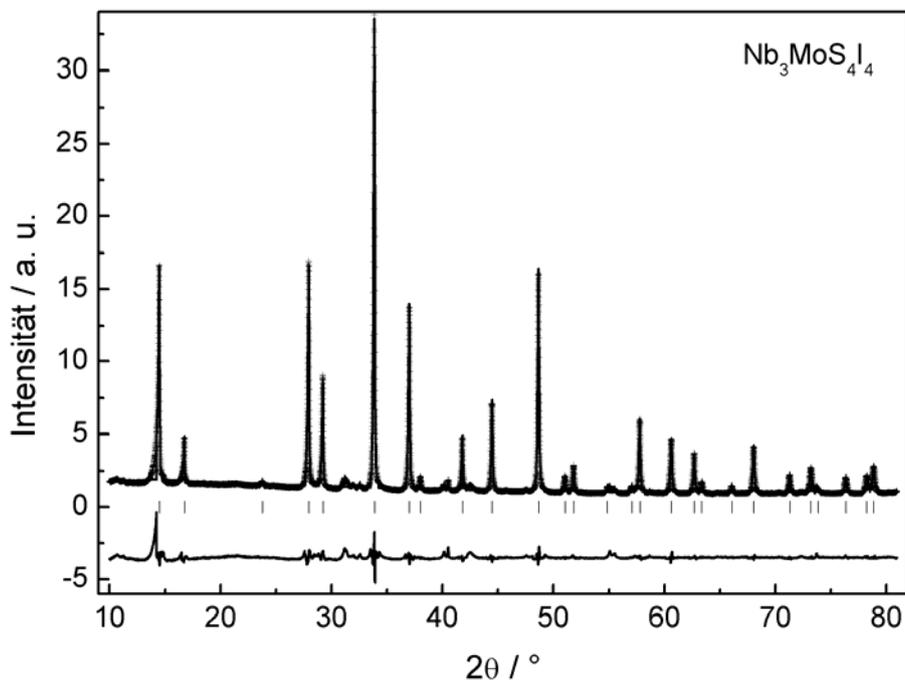


Abbildung 13-18: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_3\text{MoS}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1057.21(1)$ pm, $V = 1181.64 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 35 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0798$, $R_p = 0.0249$.

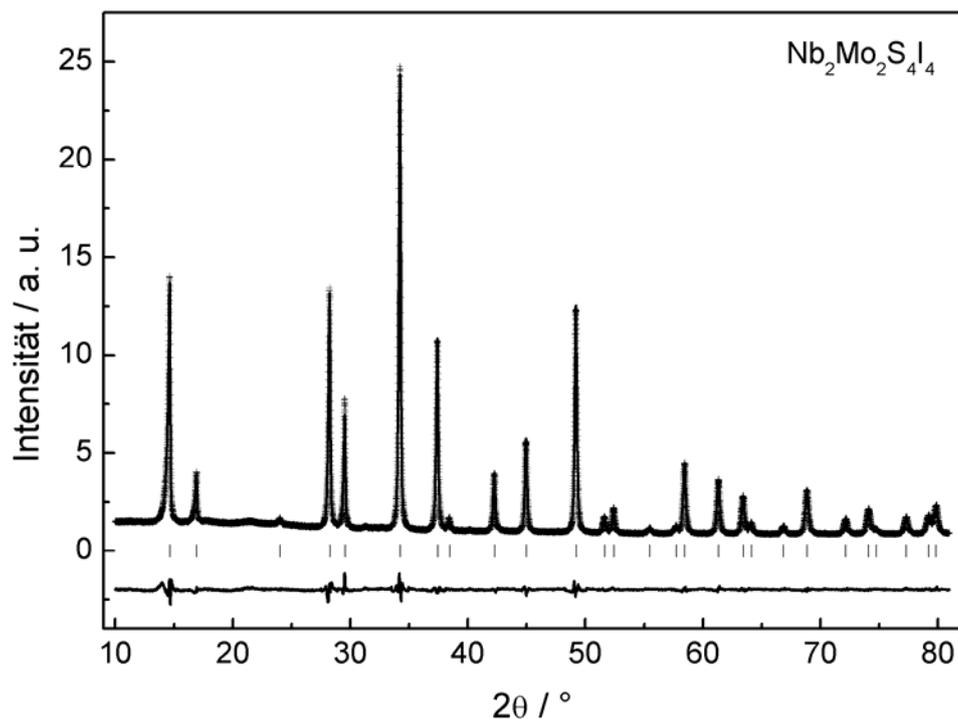


Abbildung 13-19: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{S}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1046.34(1)$ pm, $V = 1145.55 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 34 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0336$, $R_p = 0.0258$.

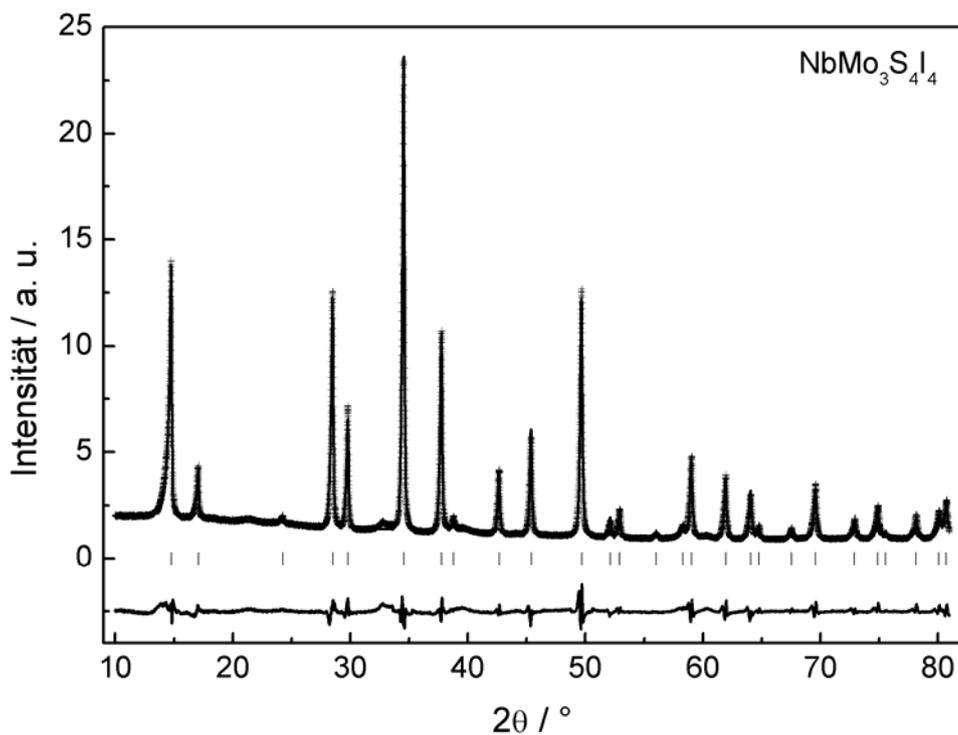


Abbildung 13-20: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{NbMo}_3\text{S}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1036.93(1)$ pm, $V = 1114.92 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 35 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0585$, $R_p = 0.0241$.

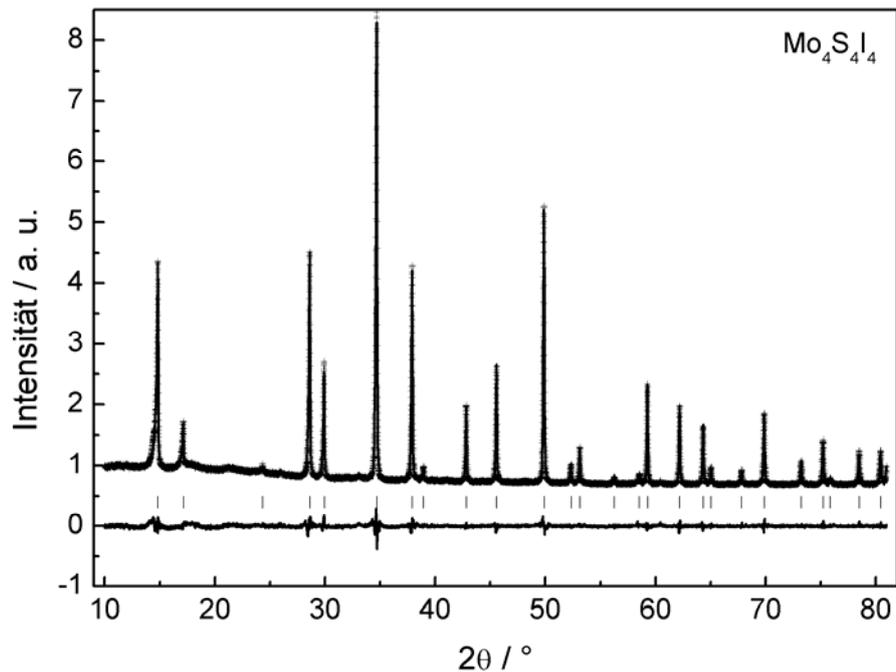


Abbildung 13-21: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1032.94(1)$ pm, $V = 1102.11 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 33 beobachtete Reflexe, 35 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0237$, $R_p = 0.0338$.

13.11 Pulverdiffraktogramme von $\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_x\text{Se}_4\text{I}_4$ ($x = 0 - 3$)

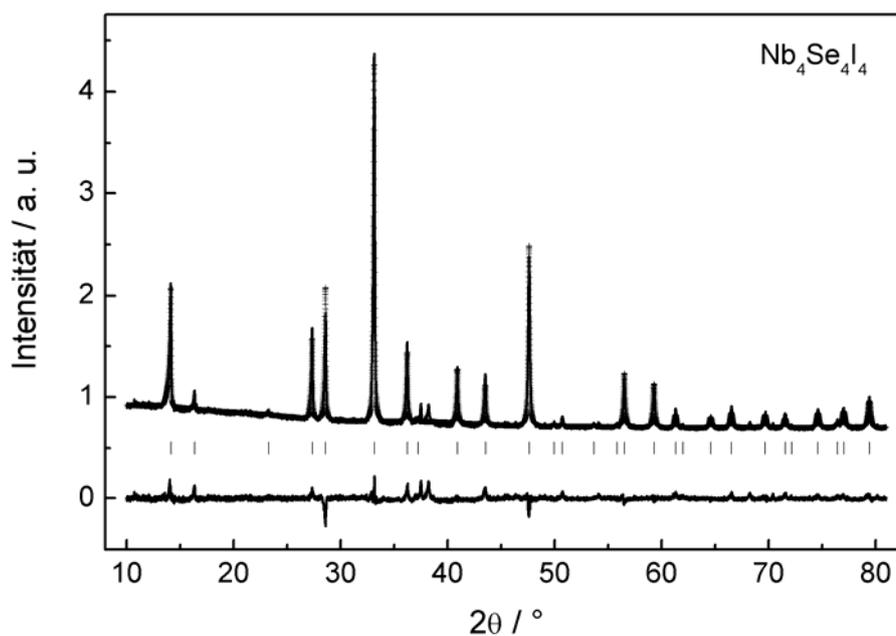


Abbildung 13-22: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1077.52(1)$ pm, $V = 1251.07 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 35 beobachtete Reflexe, 27 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0257$, $R_p = 0.0354$.

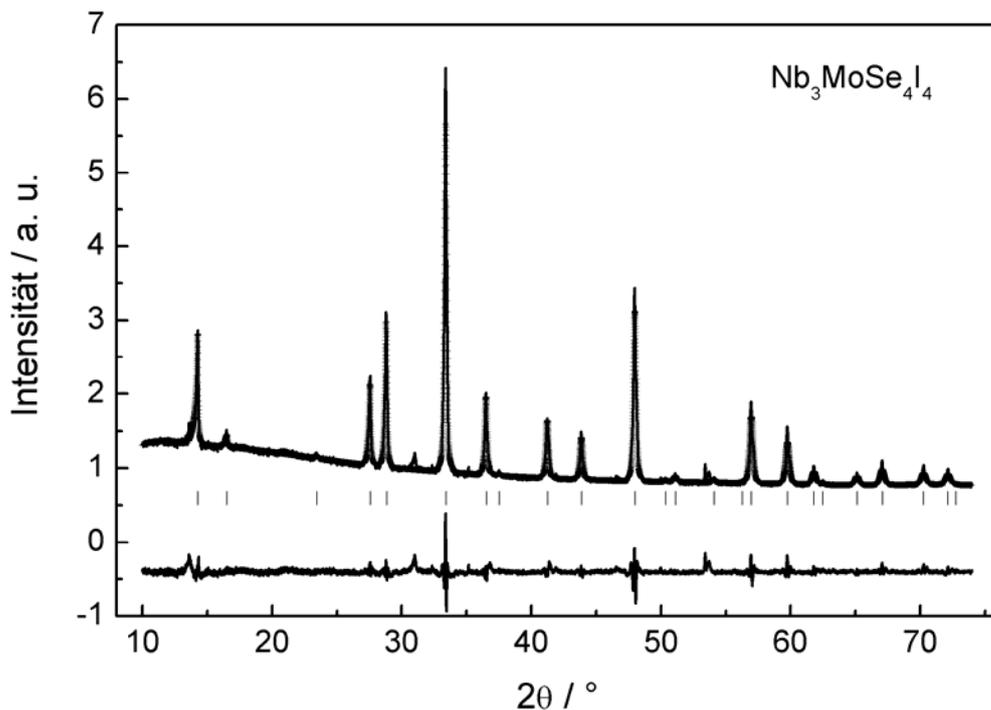


Abbildung 13-23: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_3\text{MoSe}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1070.58(2)$ pm, $V = 1227.02 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 29 beobachtete Reflexe, 28 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0327$, $R_p = 0.0312$.

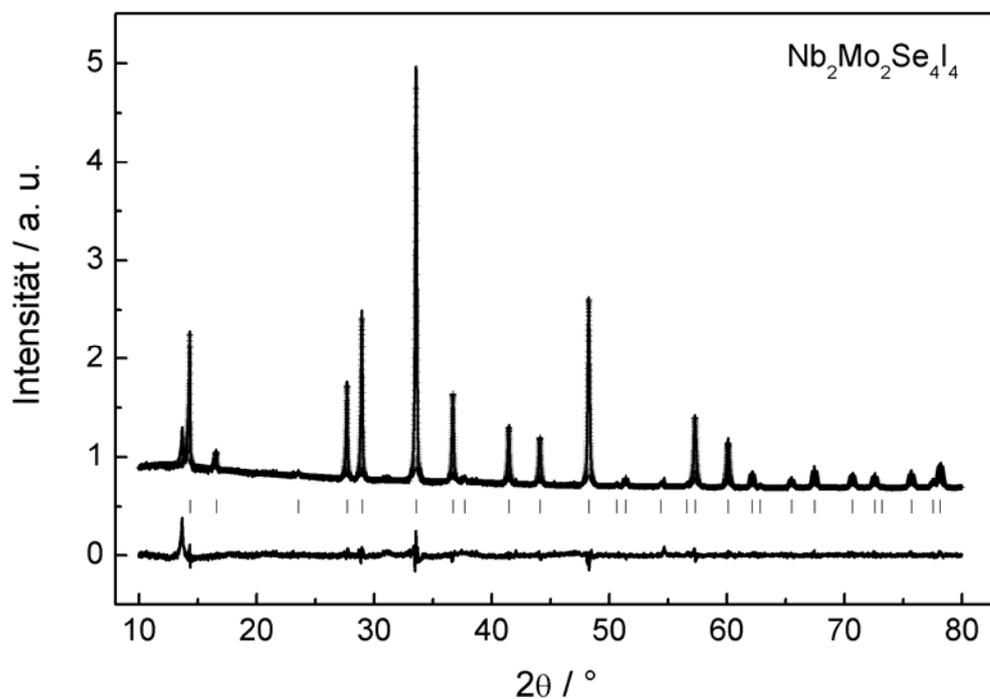


Abbildung 13-24: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Nb}_2\text{Mo}_2\text{Se}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1064.40(1)$ pm, $V = 1205.91 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 28 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0354$, $R_p = 0.0245$.

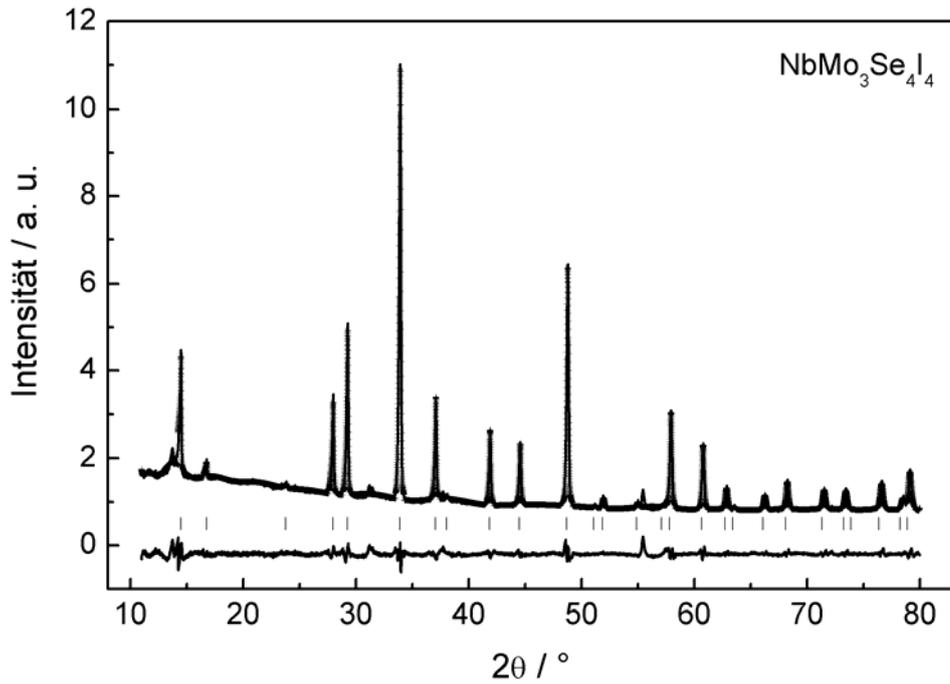


Abbildung 13-25: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{NbMo}_3\text{Se}_4\text{I}_4$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1053.88(1)$ pm, $V = 1170.50 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 34 beobachtete Reflexe, 53 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0381$, $R_p = 0.0290$.

13.12 Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$

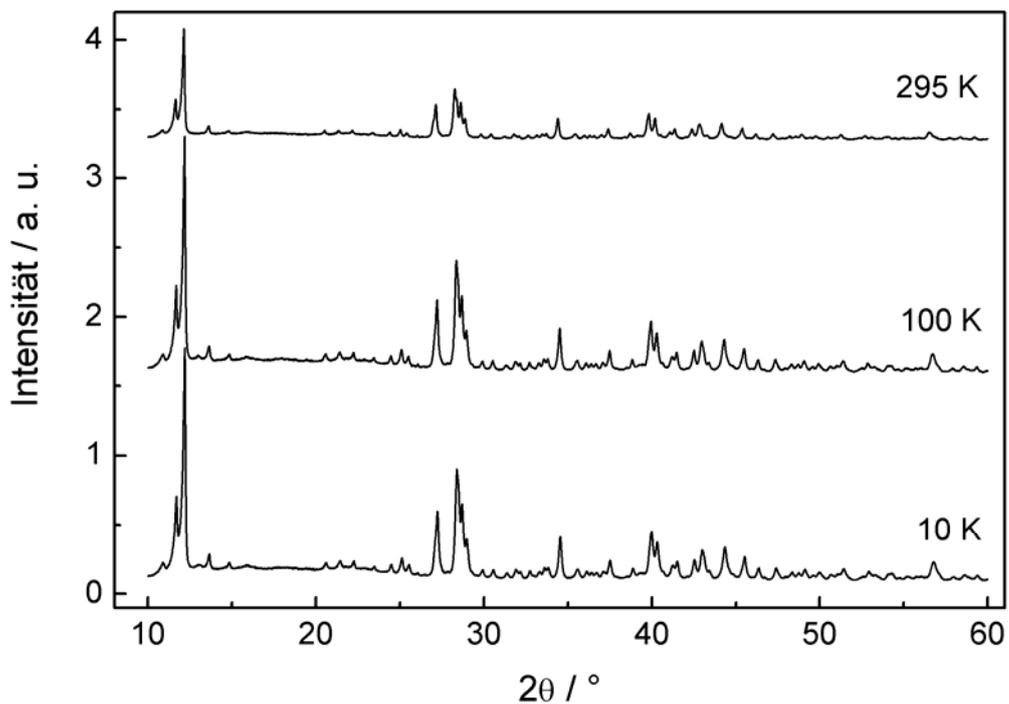


Abbildung 13-26: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von $\text{Mo}_6\text{Se}_{1.5}\text{I}_{9.5}$ bei 295 K, 100 K und 10 K.

13.13 Daten der Rietveldverfeinerung von dotiertem Ta₄Se₄I₄

Tabelle 13-5: Details der Rietveldverfeinerung von den Verbindungen Ta₄Se₄I₄ mit unterschiedlichen Dotierungsgraden

Summenformel	Ta ₄ Se ₄ I _{3.9} Te _{0.1}	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 5% Ti	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 1% Si
M /gmol ⁻¹	1547.32	1547.24	1547.24
Kristallsystem	kubisch		
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$		
a /pm	1073.59(1)	1072.54(1)	1072.30(1)
V /10 ⁶ pm ³	1237.42(1)	1233.78(1)	1232.97(1)
Z	4		
Messbereich	10° ≤ 2θ ≤ 90°	10° ≤ 2θ ≤ 90°	10° ≤ 2θ ≤ 82°
Datenpunkte	16000	16000	14400
Beob. Reflexe	41	41	37
Profilparameter	33	28	33
Atomparameter	6	3	3
R _F	0.0132	0.0155	0.0128
wR _p	0.0195	0.0214	0.0180
R _p	0.0364	0.0331	0.0363
R _F ²	0.0189	0.0476	0.0356

Tabelle 13-6: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² von den Verbindungen Ta₄Se₄I₄ mit unterschiedlichen Dotierungsgraden

Atom	Wyck.	Ta ₄ Se ₄ I _{3.9} Te _{0.1}	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 5% Ti	Ta ₄ Se ₄ I ₄ : 1% Si
Ta	16e (x, x, x)	0.59783(5)	0.59740(4)	0.59772(6)
	U_{eq}	81(4)	24	63
Se	16e (x, x, x)	0.3666(1)	0.36775(8)	0.3669(1)
	U_{eq}	98(8)	14	17
I/Te	16e (x, x, x)	0.87280(8)	0.87267(5)	0.87291(7)
	U_{eq}	21(7)	37	17

Tabelle 13-7: Ausgewählte interatomare Abstände /pm und Winkel /° von den Verbindungen $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ mit unterschiedlichen Dotierungsgraden

		$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.9}\text{Te}_{0.1}$	$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 5% Ti	$\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 1% Si
Ta –	Se 3×	254.0(2)	251.9(1)	253.2(2)
	I/Te 3×	298.6(1)	298.7(1)	298.4(1)
	Ta 3×	297.1(2)	295.5(1)	296.4(2)
	Ta 3×	(2)	(1)	(2)
Se – Ta – I/Te	86.49(4)	86.70(2)	86.52(3)	
Se – Ta – Se	105.73(5)	105.55(3)	105.67(5)	
I/Te – Ta – I/Te	77.29(4)	77.06(3)	77.30(4)	

13.14 Pulverdiffraktogramme von dotiertem $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$

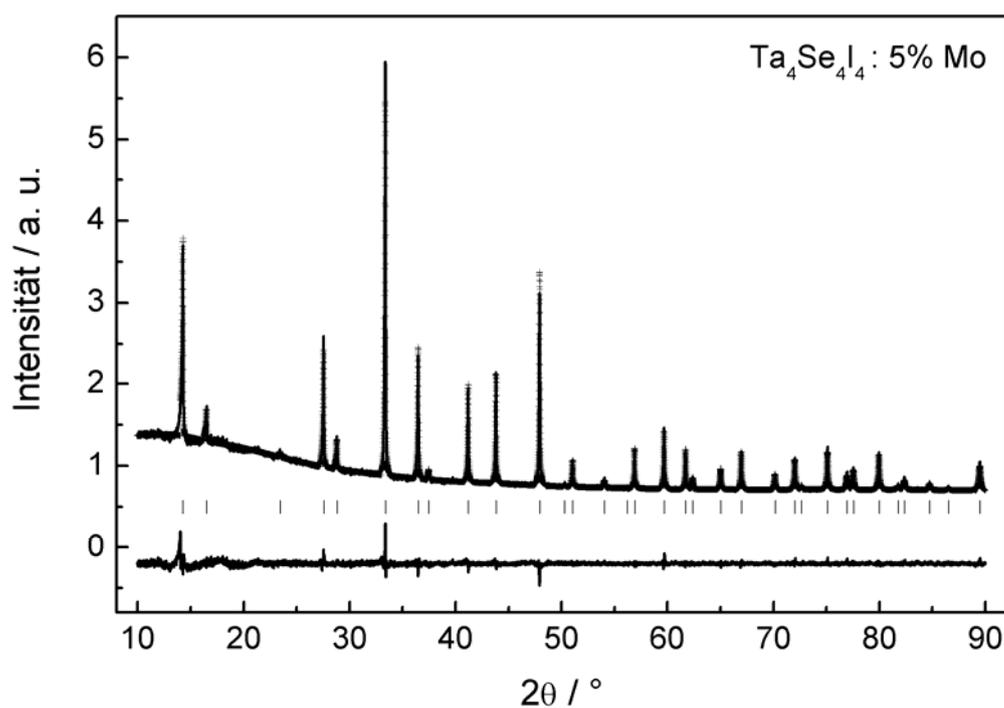


Abbildung 13-27: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 5% Mo bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1072.22(1)$ pm, $V = 1232.68 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 33 beobachtete Reflexe, 38 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0216$, $R_p = 0.0332$.

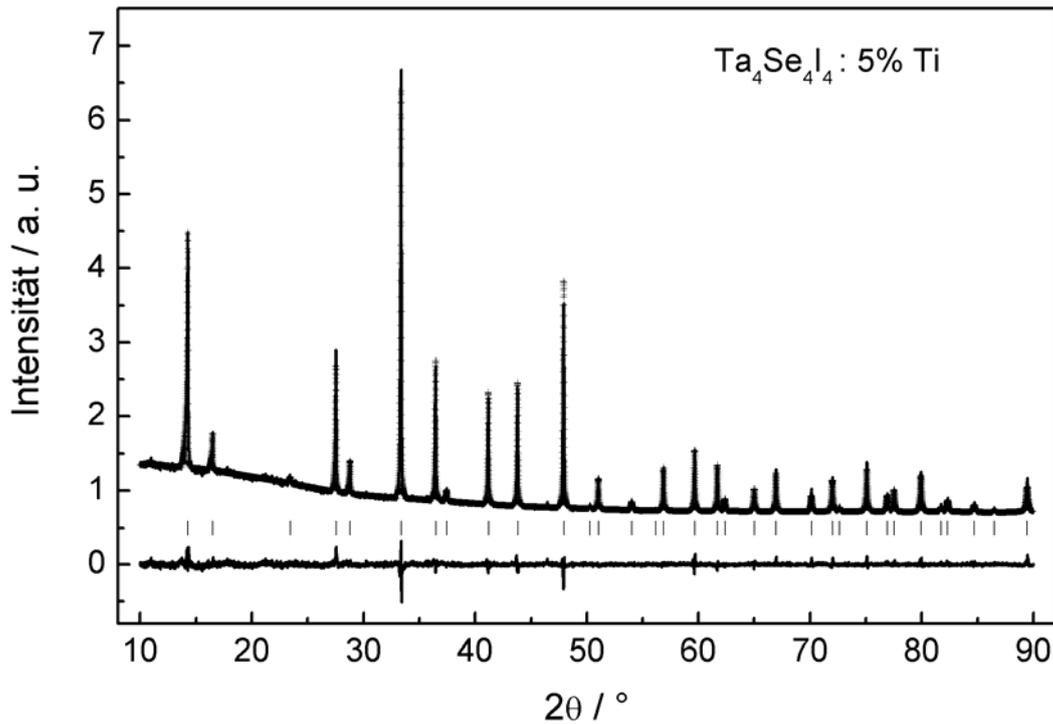


Abbildung 13-28: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 5% Ti bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1072.54(1)$ pm, $V = 1233.78 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 41 beobachtete Reflexe, 31 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0214$, $R_p = 0.0331$.

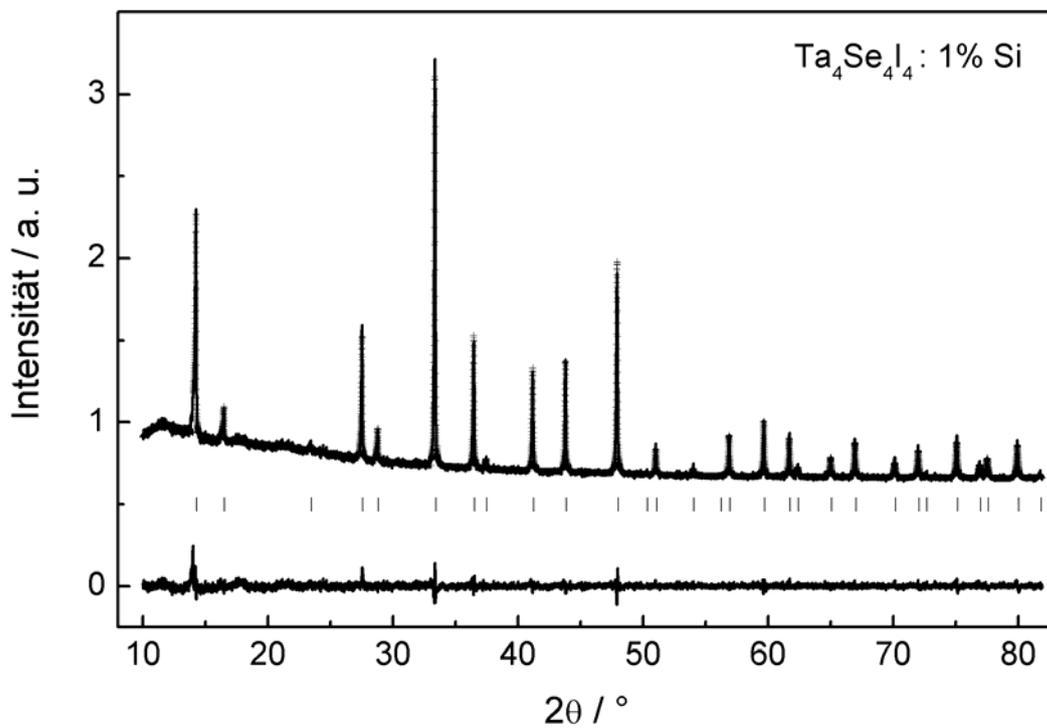


Abbildung 13-29: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$: 1% Si bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1072.30(1)$ pm, $V = 1232.97 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 37 beobachtete Reflexe, 36 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0180$, $R_p = 0.0363$.

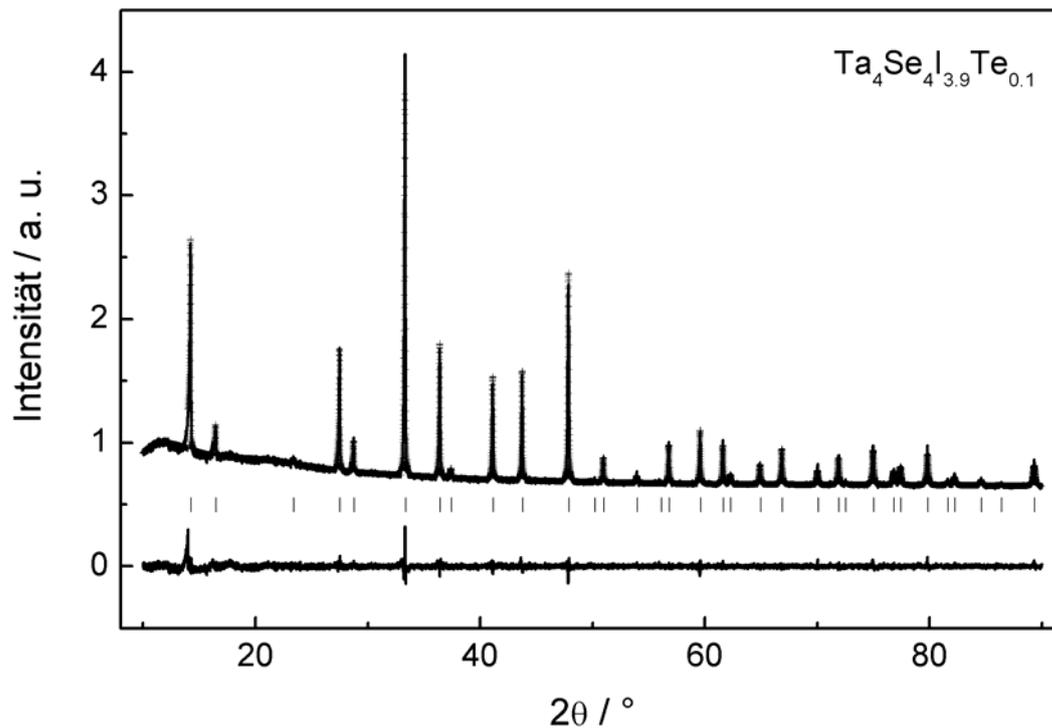


Abbildung 13-30: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.9}\text{Te}_{0.1}$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1073.59(1)$ pm, $V = 1237.42 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 41 beobachtete Reflexe, 39 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0195$, $R_p = 0.0364$.

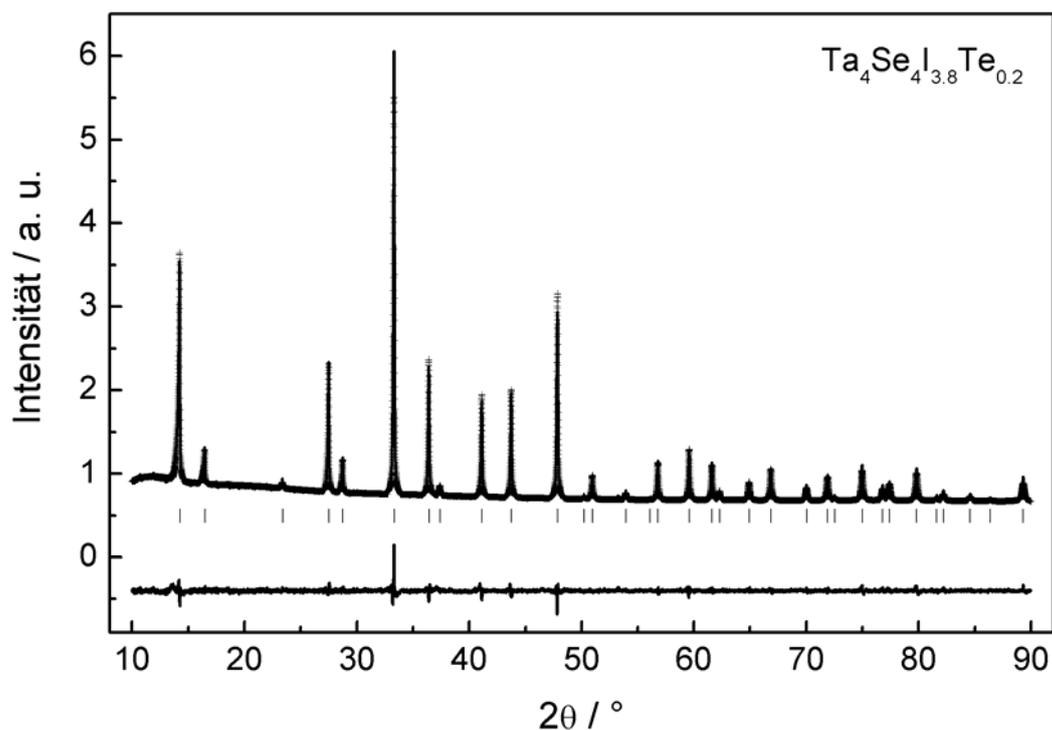


Abbildung 13-31: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.8}\text{Te}_{0.2}$ bei 295 K in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Ergebnis: $a = 1073.59(1)$ pm, $V = 1237.42 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, 41 beobachtete Reflexe, 39 verfeinerte Variablen, $wR_p = 0.0191$, $R_p = 0.0356$.

13.15 Magnetische Messungen von dotiertem $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$

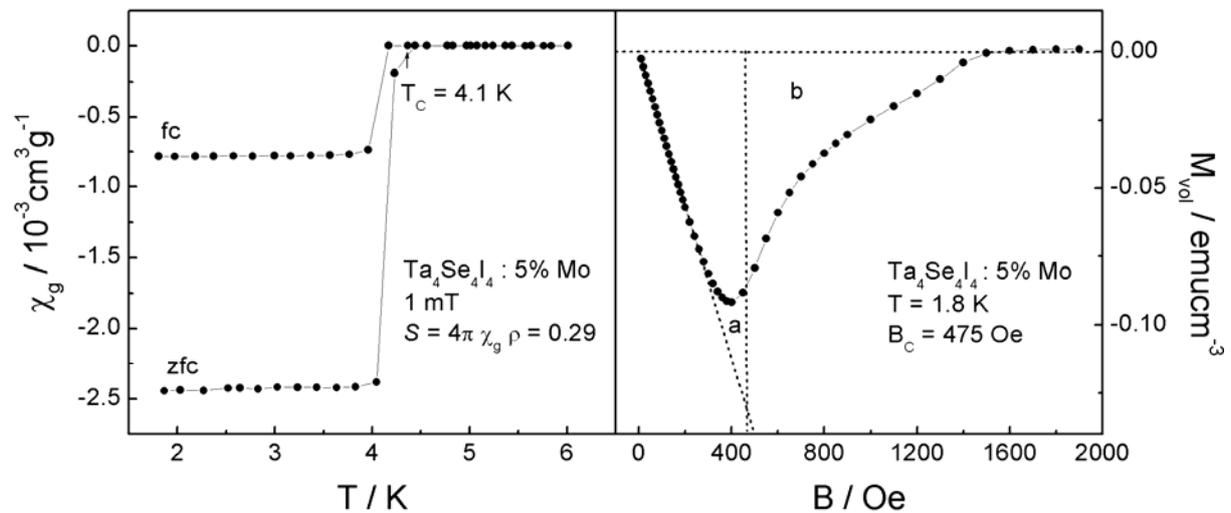


Abbildung 13-32: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{ Mo}$ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 6 K (links). Magnetisierungskurve von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 : 5\% \text{ Mo}$ bei 1.8 K (rechts).

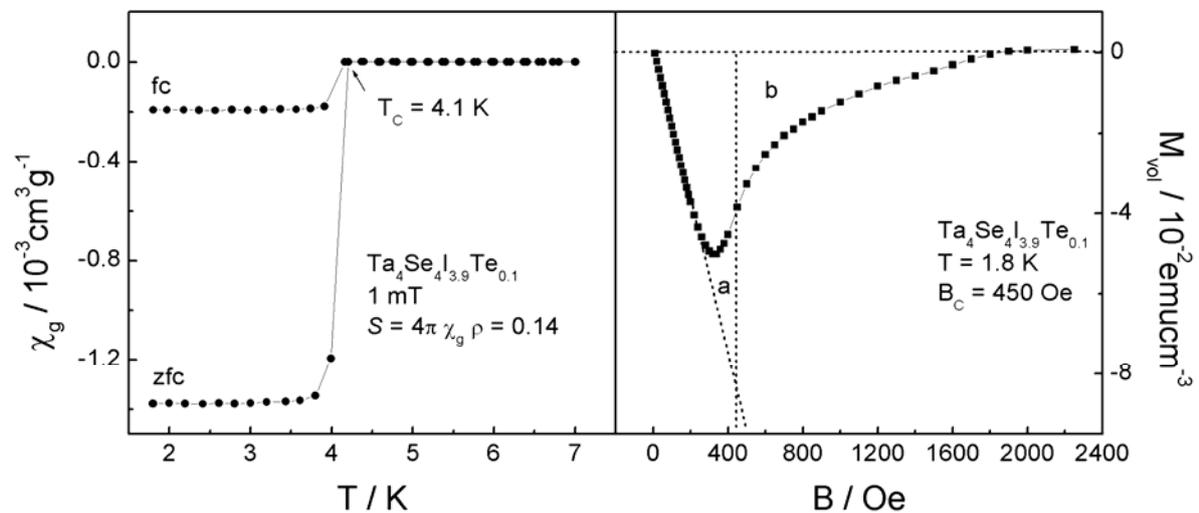


Abbildung 13-33: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.9}\text{Te}_{0.1}$ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 7 K (links). Magnetisierungskurve von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_{3.9}\text{Te}_{0.1}$ bei 1.8 K (rechts).

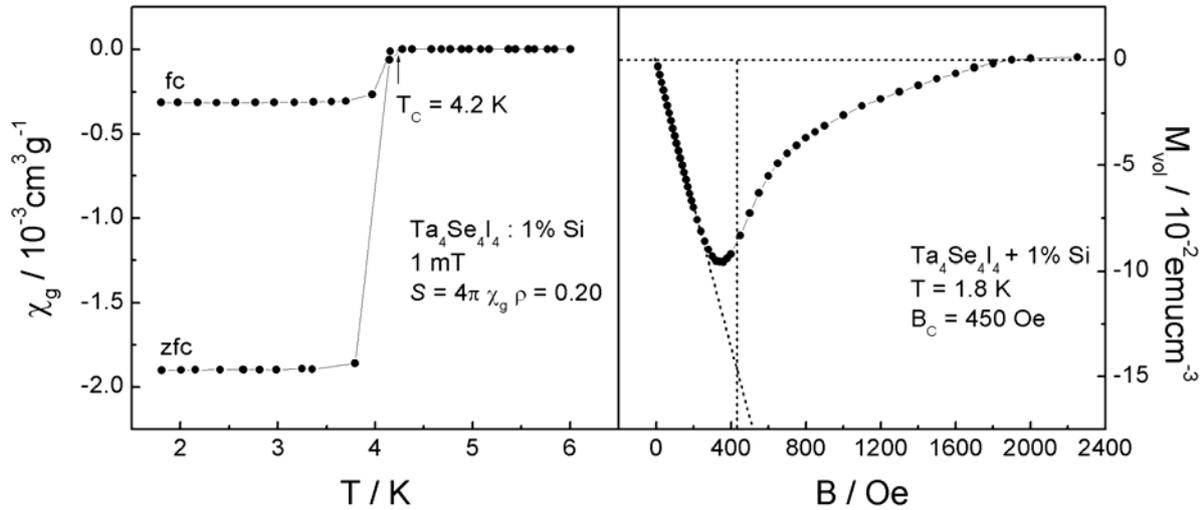


Abbildung 13-34: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 + 1\% \text{ Si}$ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 6 K (links). Magnetisierungskurve von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 + 1\% \text{ Si}$ bei 1.8 K (rechts).

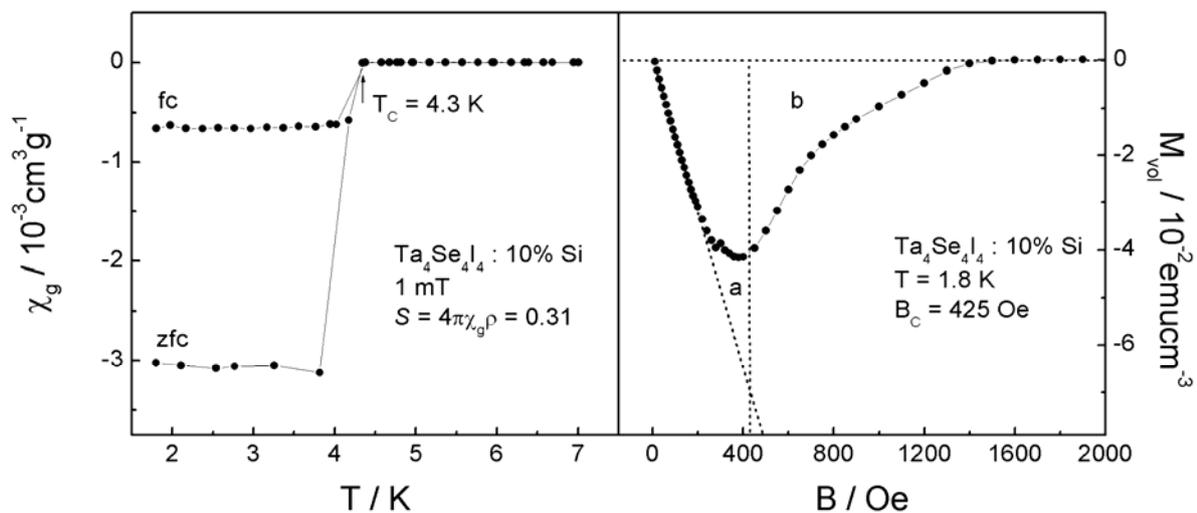


Abbildung 13-35: „Shielding“ (zfc) und „Meißner“ (fc)-Messung von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 + 10\% \text{ Si}$ bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 7 K (links). Magnetisierungskurve von $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4 + 10\% \text{ Si}$ bei 1.8 K (rechts).

14 Literaturverzeichnis

- [1] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc., London* **1949**, 62A, 416.
- [2] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 16929.
- [3] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kuebler, *Phys. Rev. B* **1984**, 30, 4734.
- [4] P. Drude, *Phys. Z.* **1900**, 1, 162.
- [5] P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, 1, 566.
- [6] P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, 78, 17.
- [7] J. G. Bednorz, K. A. Mueller, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1986**, 64, 189.
- [8] T. Yamauchi, Y. Ueda, N. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 057002.
- [9] S. A. Kivelson, V. J. Emery, *Synth. Met.* **1996**, 80, 151.
- [10] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, 70, 1039.
- [11] T. Komoto, J. T. Sparks, *Phys. Lett. A* **1967**, 25, 398.
- [12] X.-B. Feng, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 35114.
- [13] J. Hubbard, *Proc. R. Soc.* **1964**, 277, 237.
- [14] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C* **1975**, 280, 949.
- [15] M. M. Abd-Elmeguid, B. Ni, D. I. Khomskii, R. Pocha, D. Johrendt, X. Wang, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 126403/1.
- [16] 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**.
- [17] S. Jakob, Diplomarbeit, LMU (München), **2004**.
- [18] WINXPOW, Powder Diffraction Software Package, v2.12, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 2005.
- [19] P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375.
- [20] P.-E. Werner, TREOR90, Universität Stockholm (Schweden), 1990.
- [21] P.-E. Werner, L. Errikson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [22] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [23] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [24] WINXPOW SEARCH, v2.08, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 2005.
- [25] ICPDS, International Center for Diffraction Data, Swathmore (USA) 1992.
- [26] R. B. von Dreele, A. C. Larson, GSAS, General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (CA, USA) 2000.
- [27] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.

- [28] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [29] ORIGIN, Data Analysis and Technical Graphics Software, v6.1, OriginLab Corporation, Northampton (MA, USA) 2000.
- [30] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature (London)* **1988**, 336, 89.
- [31] BASREADER, v2.13a, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany) 1994.
- [32] TINA, v2.10g, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt (Germany) 1993.
- [33] G. M. Sheldrick, XPREP, Data Preparation & Reciprocal Space Exploration, v6.12, Siemens Analytical X-ray Instruments, 1996.
- [34] C. Kranenberg, D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1787.
- [35] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, v1.05, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 1999.
- [36] FACEIT, Video System, v1.35b, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) 2000.
- [37] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 220.
- [38] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- [39] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [40] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, University of Göttingen (Germany) 1997.
- [41] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen (Germany) 1997.
- [42] K. Brandenburg, DIAMOND, Programm for Xray structure analysis, v3.1a, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany) 2005.
- [43] P. Schnabel, *Philips. Res. Repts.* **1964**, 19, 43.
- [44] KEITHLEY, *Low Level Measurements, Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements*, 5 ed., Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, **1998**.
- [45] C. Kranenberg, LEITMESS, v2.5, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Germany) 1998.
- [46] L. J. van der Pauw, *Philips. Res. Repts.* **1958**, 13, 1.
- [47] L. J. van der Pauw, *Philips. Tech. Rev.* **1958**, 20, 220.
- [48] B. I. Bleaney, B. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford (England), **1994**.
- [49] M. Gerloch, *Magnetism and ligand-field analysis*, Cambridge University Press, Cambridge (England), **1983**.
- [50] S. J. Swithenby, *Contemp. Phys.* **1974**, 15, 249.
- [51] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1962**, 1, 251.

-
- [52] B. D. Josephson, *Adv. Phys.* **1965**, *14*, 419.
- [53] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig (Germany), **1999**.
- [54] INCA, v4.02, Oxford Instruments Analytical Limited, 1998 - 2002.
- [55] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielson, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296.
- [56] T. Vosegaard, A. Malmendal, N. C. Nielson, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 1555.
- [57] Mestre-C, Magnetic Resonance Companion, v2.3a, Universidad de Santiago di Compostela, Santiago di Compostela (Spain) 2000.
- [58] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515.
- [59] O. Fischer, *Appl. Phys.* **1978**, *16*, 1.
- [60] H. Barz, *Mater. Res. Bull.* **1973**, *8*, 983.
- [61] A. K. Rastogi, A. Berton, J. Chaussy, R. Tournier, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *J. Low Temp. Phys.* **1983**, *52*, 539.
- [62] A. K. Rastogi, R. Tournier, A. Berton, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *J. Low Temp. Phys.* **1984**, *55*, 551.
- [63] A. K. Rastogi, E. P. Wohlfarth, *Phys. Status Solidi B* **1987**, *142*, 569.
- [64] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1938**, *A165*, 372.
- [65] E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1939**, *A169*, 339.
- [66] R. Pocha, D. Johrendt, R. Pöttgen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2882.
- [67] D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 952.
- [68] M. Asano, R. Tanaka, S. Endo, S. Wada, S. Noguchi, K. Okuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1990**, *59*, 2179.
- [69] R. Pocha, D. Johrendt, B. Ni, M. M. Abd-Elmeguid, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8732.
- [70] J. H. Davies, P. A. Lee, T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 4260.
- [71] A. Y. Rogatchev, U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 15550.
- [72] H. Müller, W. Kockelmann, D. Johrendt, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2174.
- [73] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1964**, *136*, 864.
- [74] P. Raybaud, G. Kresse, J. Hafner, H. Toulhoat, *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 11085.
- [75] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [76] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [77] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505.

- [78] H. Chudo, C. Michioka, H. Nakamura, K. Yoshimura, *Physica B: Cond. Matter* **2006**, 378-380, 1150.
- [79] V. Zinth, Forschungsbericht, LMU (München), **2006**.
- [80] R. Gresser, Forschungsbericht, LMU (München), **2005**.
- [81] C. Rybak, Forschungsbericht, LMU (München), **2006**.
- [82] 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.
- [83] M. Francois, O. V. Aleksandrov, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Z. Kristallogr.* **1992**, 200, 47.
- [84] D. Bichler, D. Johrendt, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4316.
- [85] H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Less-Comm. Met.* **1984**, 102, 9.
- [86] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5, 17.
- [87] E. Lai, R. J. Gooding, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 1498.
- [88] R. Pocha, Dissertation, LMU (München), **2004**.
- [89] Y. Sahoo, A. K. Rastogi, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, 5, 5953.
- [90] A. K. Rastogi, A. Niazi, *Physica B (Amsterdam)* **1996**, 223&224, 588.
- [91] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg GmbH, München (Germany), **1973**.
- [92] O. Pena, H. Ben Yaich, M. Potel, M. Sergent, *Physica B: Cond. Matter* **1990**, 163, 435.
- [93] M. Rayl, P. J. Wojtowicz, *Phys. Lett. A* **1968**, 28, 142.
- [94] W. Hoenle, H. D. Flack, K. Yvon, *J. Solid State Chem.* **1983**, 49, 157.
- [95] F. J. Berry, C. D. Gibbs, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 148.
- [96] F. J. Berry, C. D. Gibbs, *Solid State Commun.* **1992**, 83, 517.
- [97] I. Basic, N. Brnicevic, U. Beck, A. Simon, R. E. McCarley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 725.
- [98] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **1984**, 56, 755.
- [99] 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.
- [100] M. Francois, W. Lengauer, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 111.
- [101] A. Le Beuze, H. Loirat, M. C. Zerrouki, R. Lissillour, *J. Solid State Chem.* **1995**, 120, 80.

-
- [102] C. Perrin, M. Sergent, J. Prigent, *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C* **1973**, 277, 465.
- [103] C. Perrin, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 197.
- [104] A. Simon, H. G. Von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 295.
- [105] H. Schäfer, H. G. Von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [106] G. Seifert, G. Großmann, H. Müller, *J. Mol. Struct.* **1980**, 64, 93.
- [107] P. Brückner, W. Preetz, M. Pünjer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 8.
- [108] O. Bars, J. Guillevic, D. Grandjean, *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 335.
- [109] K. D. Bronsema, J. L. De Boer, F. Jellinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 540/541, 15.
- [110] J. C. Pilet, F. Le Traon, A. Le Traon, C. Perrin, A. Perrin, L. Leduc, M. Sergent, *Surf. Sci.* **1985**, 156, 359.
- [111] P. A. Beck, *J. Less-Comm. Met.* **1972**, 28, 193.
- [112] J. A. Mydosh, *AIP Conf. Proc.* **1975**, 24, 131.
- [113] J. I. Budnick, *Phys. Rev.* **1960**, 119, 1578.
- [114] J. I. Budnick, W. B. Ittner, D. P. Seraphim, *Suppl. Physica* **1958**, 24, 151.
- [115] J. G. C. Milne, *Phys. Rev.* **1961**, 122, 387.
- [116] R. W. Shaw, D. E. Mapother, D. C. Hopkins, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 88.
- [117] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1976**.

15 Publikationen

Wichtige Ergebnisse dieser Arbeit wurden in den unten aufgeführten Publikationen veröffentlicht. Publikationen, die außerhalb des hier bearbeiteten Forschungsthemas veröffentlicht wurden, sind ebenfalls aufgeführt.

Structural and Magnetic Transitions in the Mott Insulator GaNb₄S₈

S. Jakob, H. Müller, D. Johrendt, S. Altmannshofer, W. Scherer, S. Rayaprol, R. Pöttgen
J. Mater. Chem. **2007**, *17*, 3833-3838.

Formation of Exclusively Edge-Sharing BO₄ Tetrahedra in the High-Pressure Borate HP-NiB₂O₄

J. S. Knyrim, F. Roeßner, S. Jakob, D. Johrendt, I. Kinski, R. Glaum, H. Huppertz
Angew. Chem. **2007**, *119* (im Druck).
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2007**, *46* (im Druck).

High-pressure Syntheses and Characterization of the Transition Metal Borates beta-MB₄O₇ (M = Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺)

J. S. Knyrim, J. Friedrichs, S. Neumair, F. Roeßner, Y. Floredo, S. Jakob, D. Johrendt, R. Glaum, H. Huppertz
Solid State Sci. **2007**, *9* (im Druck).

16 Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Stefanie Jakob
Geburtsdatum	02. März 1979
Geburtsort	München
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

SCHULBILDUNG

Sept. 1985 – Juli 1989	Grundschule in München
Sept. 1989 – Juni 1998	Gymnasium in München
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

HOCHSCHULSTUDIUM

Nov. 1998 – Juni 2004	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Johrendt mit dem Thema: „ <i>Kristallstrukturen und physikalische Eigenschaften von $M_4X_4Y_4$ ($M = Nb, Ta$; $X = S, Se$; $Y = Br, I$) und $Re_4As_{6-x}S_{3+x}$</i> “ Abschluss: Dipl. Chem. Univ.
Sept. 2004 – Sept. 2007	Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

Feb. 2004 – Juni 2004	Studentische Hilfskraft an der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Johrendt
Seit Juli 2004	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Johrendt