

6 Metallreiche Sulfide

6.1 Stand der Forschung

Die Chemie der Chalkogenide der Übergangsmetalle ist äußerst vielfältig und facettenreich. Diese Vielfalt schließt den strukturellen Aufbau, ungewöhnliche physikalische Phänomene (u.a. Supraleitfähigkeit und Ladungsdichtewellen) und eine reichhaltige Intercalationschemie mit ein. Übersichten finden sich z.B. in den Literaturstellen [260–275].

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit konzentrieren sich auf binäre und ternäre metallreiche Sulfide der Metalle (M, M') der Gruppen 4 und 5, in denen das Verhältnis x/y für $(M, M')_x S_y$ größer 1 ist. Zusammenfassende Übersichten über metallreiche Chalkogenide finden sich in den Literaturstellen [276, 277].

Im Gegensatz zu den metallreichen Halogeniden findet sich in den Chalkogeniden nicht eine isolierte Basiseinheit, aus denen die einzelnen Strukturen aufgebaut sind. Stattdessen liegen häufig ausgedehnte Netzwerke aus Metallatomen vor, die über direkte Metall–Metall-Bindungen miteinander verknüpft sind. In einigen Fällen lassen sich jedoch einzelne Metallpolyeder erkennen, die zwar nicht über Anionenbrücken isoliert vorliegen, die aber dennoch eine Einteilung der Verbindungen in zunächst drei Gruppen zulassen. Dieses sind

- metallreiche Sulfide mit kubisch-innenzentrierten (bcc) Metallfragmenten und Metallschichten,
- metallreiche Sulfide mit Metall-Ikosaedern und
- metallreiche Sulfide mit Metall-Tetrakidekaedern.

Schließlich gibt es unter den bisher charakterisierten metallreichen Sulfiden noch eine vierte Gruppe, deren Vertreter als DFSO (**D**ifferential **F**ractional **S**ite **O**ccupation)-stabilisierte Materialien bezeichnet werden [278]. Hierbei handelt es sich um ternäre Chalkogenide (und Pnictide), die sich durch die folgenden drei Eigenschaften von den anderen Chalkogeniden sowie von festen Lösungen unterscheiden:

1. Jede Metallage ist statistisch mit einer Mischung zweier Metalle besetzt.
2. Die Phasenbreite bzgl. der Metallzusammensetzung ist klein, d.h. die Teilbesetzung jeder einzelnen Metallage ist in einem sehr engen Bereich fixiert, variiert aber stark von Lage zu Lage.
3. Die Strukturen der ternären Verbindungen finden sich **nicht** in den binären Systemen.

In Tabelle 54 sind alle bisher strukturell charakterisierten metallreichen Sulfide gemäß dieser Unterteilung zusammengestellt.

Tabelle 54: Zusammenstellung der bisher bekannten metallreichen Sulfide der Metalle der Gruppen 4 und 5 des PSE.

Verbindung	Referenz	Verbindung	Referenz
Metallreiche Sulfide mit bcc-Metallfragmenten oder Metallschichten			
Hf ₂ S	[279]	Hf _{7.47} Ti _{13.53} S ₈	[280]
ZrAS, HfAS (A = Si, Ge, As)	[281]	Ti ₈ S ₃	[282]
Zr ₂₁ S ₈	[283]	Nb ₁₄ S ₅	[284]
Ta ₂ S ₂ C	[285, 286]	Nb ₂₁ S ₈	[287]
Ti ₂ S, Zr ₂ S	[288, 289]	Ta ₅ S _{1.12} Te _{0.88}	[318]
MNb ₆ S ₂ (M = Fe, Co, Ni)	[290]	Cu _x Nb ₆ S _{3-x} (x ≈ 0.46)	[291]
Nb _{14.8} Ta _{6.2} S ₈ (M ₂₁ S ₈)	[307]	Ta _{1.8} Nb _{0.2} S	[307]
Hf ₁₀ Ta ₃ S ₃	[314]	Zr ₉ S ₂	[315]
Ta ₂ (S,Se)	[308]	Ta ₅ S _{1.5} Se _{0.5}	[316]
Ta ₉ S _{2.9} Se _{1.1}	[316]	(Nb,Ta) ₉ (S,Te) ₅	[317]
Metallreiche Sulfide mit ikosaederischen Metallfragmenten			
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>			

<i>Tabelle 54: Fortsetzung von vorheriger Seite</i>			
Verbindung	Referenz	Verbindung	Referenz
AuTa ₁₄ S ₂	[292]	Hf _{9-x} Mo _{4+x} S	[293, 294]
Hf ₃ Ta ₁₀ S ₃	[295]	Ta ₆ S	[296, 297]
Ta ₂ S	[298]	Ta ₃ S ₂	[299, 300]
M _x Ta _{6-x} S (M = V, Cr; x ≈ 1)	[301]	Ta ₆ STe ₃	[302]
Nb ₂ S	[303]	Ta ₅ AuS	[304]
Ta ₅ CrS	[301]		
Metallreiche Sulfide mit Metall-Tetrakidekaedern			
M ₂ Ta ₉ S ₆ (M = Fe, Co, Ni)	[305, 306]		
DFSO-stabilisierte metallreiche Sulfide			
Ta _{1.4} Nb _{0.6} S (M ₂ S)	[308]	Ta _{6.08} Nb _{4.92} S ₄ (M ₁₁ S ₄)	[309]
Ta _{1.05} Nb _{0.95} S (M ₂ S)	[310]	Ta _{5.26} Nb _{6.74} S ₄ (M ₁₂ S ₄)	[311]
Ta _{3.28} Nb _{1.72} S (M ₅ S ₂)	[312]		

Aufgrund des hohen Metallgehaltes fast aller dieser Verbindungen ergeben sich häufig Eigenschaften, die denen der zugrunde liegenden Metalle nahe kommen. So handelt es sich häufig um harte, hochschmelzende Materialien. Dementsprechend kommen als präparative Methoden zur Herstellung solcher Materialien fast ausschließlich Hochtemperaturmethoden in Frage. Bewährt hat sich das Aufschmelzen geeigneter Ausgangsmaterialien unter Inertgas mit einem elektrischen Lichtbogen und anschließendes Tempern z.B. in einem Induktionsofen.

6.2 Forschungsziele

Aufgrund der Notwendigkeit des Einsatzes sehr hoher Temperaturen zur Präparation vieler metallreicher Chalkogenide früher Übergangsmetalle lassen sich diese Verbindungen häufig nur mühsam phasenrein herstellen. Daher ist eine präzise Bestimmung physikalischer Eigenschaften schwierig und fehlt bislang von vielen Verbindungen dieser Gruppe.

Daher ist es das Ziel dieser Arbeiten, eine Methode zur phasenreinen Präparation eines ersten Vertreters dieser Gruppe, Nb_{21}S_8 , zu entwickeln und dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften zu ermitteln. Theoretische Methoden sollen dann eingesetzt werden, um die Eigenschaften vor dem Hintergrund des strukturellen Aufbaus verständlich zu machen.

6.3 Experimentelle Einzelheiten

6.3.1 Synthesen

Wie in der Darstellung des bisherigen Kenntnisstandes über binäre bzw. ternäre metallreiche Verbindungen im Kapitel 6.1 erläutert, besteht die am häufigsten benutzte Präparationsmethode im Aufschmelzen von chalcogenhaltigen Verbindungen und den entsprechenden elementaren Metallen mittels eines elektrischen Lichtbogens und anschließendem Tempern bei hohen Temperaturen.

Erste Hinweise auf die Möglichkeit, die metallreiche Verbindung Nb_{21}S_8 bei wesentlich tieferen Temperaturen mittels chemischer Transportmethoden oder moltenflux-Methoden phasenrein präparieren zu können, wurden aus den Umsetzungen erhalten, die mit dem Ziel der Synthese neuartiger Gemischt-Chalcogenid-Halogenid-Cluster des Niobs (wie z.B. $[\text{Nb}_6\text{I}_9\text{S}]$ [319]) durchgeführt wurden. Obwohl weit unterhalb der Temperatur eines Lichtbogens durchgeführt, fand sich Nb_{21}S_8 häufig als einzige schwefelhaltige Phase in den Reaktionen.

Zur Synthese phasenreiner Proben von Nb_{21}S_8 wird eine Gesamtmasse von 100-700 mg stöchiometrischer Mengen an Niob-Pulver und elementarem Schwefel sowie weniger als 1 mg Transportmittel (NbCl_5 , NbBr_5 , NbI_5 , sublimiert) bzw. 100 mg Alkalihalogenid (CsCl) als Flußmittel in Nb-Ampullen eingeschlossen, die unter Vakuum in Quarzrohre eingeschweißt werden. Alle Reaktionen werden zunächst auf 450°C für einen Zeitraum von 2 Tagen erhitzt, um sicherzustellen, daß die gesamte Menge an elementarem Schwefel abreagiert ist. Im Anschluß daran wird auf $850\text{-}1400^\circ\text{C}$ für bis zu 34 Tage erhitzt.

Bei den hier durchgeführten Synthesen wurde eine weitere Probe (Nr. 9 in Tabelle

55) durch Aufschmelzen von NbS und Nb mittels eines Lichtbogens und anschließendem Tempern bei 950°C bei Anwesenheit von NbCl₅ in einer Nb-Ampulle gewonnen. Um die Stabilität von Nb₂₁S₈ gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit zu untersuchen, wurde das Guinier-Pulverdiagramm einer Probe erneut gemessen, nachdem sie für 4 Wochen der Luft ausgesetzt war. Sowohl die Linienverteilung, die Linienbreite als auch die daraus abgeleiteten Gitterparameter zeigten keinerlei signifikanten Unterschiede, wodurch das Vorliegen einer stabilen Phase bestätigt wurde. Um die oberflächliche Kontamination der Phasen, die durch die Bildung kleinster Mengen von Nioboxiden die Messungen der physikalischen Eigenschaften erschweren würde, zu vermeiden, wurden alle relevanten Proben ausschließlich unter Schutzgas oder im Vakuum gehandhabt.

Die Phasenidentifizierung und Berechnung präziser Gitterkonstanten erfolgte mittels Guinier-Pulvermethoden (CuK α -Strahlung, $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) auf einer evakuierbaren Enraf-Nonius FR 552 Kamera mittels elementarem Silizium als interner Standard (siehe Kapitel 2). Die experimentellen Einzelheiten der Umsetzungen sind in Tabelle 55 zusammengestellt.

6.3.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden an einer Probe durchgeführt, bei der mikrokristallines, phasenreines Nb₂₁S₈ kalt auf eine Platte mit 4 Platinelektroden gepresst wurde, so daß eine 0,6 mm dicke Schicht entstand. Der Widerstand wurde als Funktion der Temperatur im Bereich von 290 bis 3 K sowohl als Abkühl- als auch als Aufheizkurve in 0,5 - 2 K-Schritten mittels eines Stroms von 5 mA gemessen. Weitere Messungen wurden an einem größeren Materialblock als auch an einem Einkristall durchgeführt, dort mittels zweier Indium-Kontakte.

6.3.3 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Magnetische Suszeptibilitätsdaten wurden von mehreren Nb₂₁S₈-Proben gemessen. Die fein zermörsterten Proben wurden in ein definiertes Volumen in ein dünnes Quarz-

Tabelle 55: Details der Reaktionen zur Präparation von phasenreinem Nb₂₁S₈.

Nr.	Menge [mg]	Zusammensetzung		T [°C]	Zeitraum
		Transport-/Flußmittel			
1	100	Nb ₂₁ S ₈ / NbCl ₅		950	34 Tage
2	100	Nb ₂₁ S ₈ / Nb ₃ Cl ₈		950	34 Tage
3	100	Nb ₂₁ S ₈ / Nb ₃ I ₈		950	34 Tage
4	100	Nb ₂₁ S ₈ / CsCl		950	34 Tage
5	300	Nb ₂₁ S ₈ / nichts		1400	1 Std.
6	700	Nb ₂₁ S ₈ / nichts		850	2 Tage
7	200	Nb ₂₁ S ₁₀ / NbCl ₅		950	2 Tage
8	200	Nb ₂₁ S ₁₀ / NbCl ₅		950	21 Tage
9	200	Nb ₂₁ S ₁₀ / nichts		Lichtbo. / 950	2 Tage

Nr.	Nebenprodukte (gem. Guinier-Diagr.)	Gitterkonstanten	
		a [Å]	c [Å]
1	~5% Nb	16.799(2)	3.3547(9)
2	~5% Nb	16.802(2)	3.356(1)
3	nichts	16.801(3)	3.354(1)
4	nichts (CsCl)	16.812(2)	3.3540(8)
5	~10% NbS	16.807(3)	3.355(2)
6	~5% Nb, ~5% NbS	16.820(2)	3.355(1)
7	nichts	16.809(4)	3.358(2)
8	nichts	16.813(2)	3.352(1)
9	nichts	16.817(3)	3.357(1)

rohr mittels zweier Quarzstäbe eingeschlossen und unter He-Gas zugeschweißt. Die Messungen der Eigenschaften im Normalzustand wurden zwischen 40 und 306 K in 10 K-Schritten mittels eines Quantum-Design MPMS-Squid-Magnetometers durchgeführt. Daten des supraleitenden Zustandes wurden bei einem externen Feld von 10 G zwischen 2 und 20 K gesammelt, wobei die Probe sowohl bei angelegtem Feld (field cooled, fc) als auch bei abgeschaltetem Feld (zero field cooled, zfc) abgekühlt

wurde. Die Daten wurden bzgl. Effekte des Probenhalters sowie des diamagnetischen Rumpfbeitrages korrigiert [320]. Um den Einfluß größerer äußerer Magnetfeldstärken auf die Magnetisierung der Proben zu untersuchen, wurden weitere Messungen bei $H = 50 \text{ G}$ und $H = 100 \text{ G}$ durchgeführt.

6.3.4 Berechnung der elektronischen Bandstruktur

Um die speziellen Bindungsverhältnisse in der Phase Nb_{21}S_8 insbesondere auch im Hinblick auf die supraleitenden Eigenschaften besser verstehen zu können, wurde die elektronische Bandstruktur mit Hilfe der Dichte-Funktionaltheorie innerhalb der Lokalen-Dichte-Approximation (LDA) berechnet. Innerhalb dieser Theorie wird die Ein-Elektronen-Schrödingergleichung selbst-konsistent mit Hilfe der linearen Muffin-Tin-Orbital Methode (LMTO) in der Atomsphären-Näherung (ASA Atomsphären-Approximation) unter Zuhilfenahme kombinierter Korrekturen (CC) gelöst [321–324]. Nach dieser Methode wird der Kristallraum (Elementarzelle) in sich durchdringende Kugeln (Wigner-Seitz-Kugeln) unterteilt, deren Radien so gewählt werden, daß das Zellvolumen (Kristallvolumen) vollständig ausgefüllt wird. Dadurch ist das Ein-Elektronen-Potential, welches in die Schrödinger-Gleichung eingeht, eine Überlagerung von sich überlappenden kugelförmigen Potentialen, die einen kinetischen Fehler-Term beinhalten, der proportional zur relativen Überlappung der einzelnen Kugeln ist. Die Atomsphären-Näherung bewirkt eine Abrundung der Ladungsdichte innerhalb der einzelnen Kugeln und vernachlässigt die Ladung außerhalb. Dieses würde jedoch zu weitreichenden Fehlern aufgrund der starken Überlappung und einer Fehlinterpretation des Potentials führen. Daher ist es notwendig, die Zwischenräume mit leeren Kugeln zu füllen. Im allgemeinen gilt für die Wahl der Radien der Atome und Leerkugeln die Forderung, daß die Überlagerung der kugelförmigen Potentiale dem tatsächlichen, dreidimensionalen Potential soweit wie möglich angenähert sein muß, daß der Überlappungsfehler gering ist und daß die gesamte Ladungsdichte sich innerhalb der Kugeln befinden muß, d.h. die Summe der Kugelvolumina muß dem Volumen der Elementarzelle entsprechen.

Die nach dieser Methode und mittels einer automatischen Prozedur gemäß Ref.

[325] berechneten Atomradien sowie die Radien der Leerkugeln, die zugefügt wurden, um die Überlappung der Atomkugeln auf unter 16% zu drücken, sind in Tabelle 56 aufgelistet. In den Berechnungen wurden die kristallographisch ermittelten Atompositionen aus Ref. [287] benutzt. Alle Integrationen im reziproken Raum wurden gemäß der Tetraeder-Methode an 14 irreduziblen k-Punkten der Brillouin-Zone durchgeführt [324].

Tabelle 56: ASA-Radien für Nb_{21}S_8 , die in den TB-LMTO Rechnungen benutzt wurden.

Atom	ASA Radius	Atom	ASA Radius	Atom	ASA Radius
Nb1	2.964	S2	2.583	E7	1.218
Nb2	3.012	E1	1.707	E8	1.102
Nb3	2.813	E2	1.633	E9	1.152
Nb4	2.801	E3	1.561	E10	1.034
Nb5	2.760	E4	1.440	E11	1.101
Nb6	2.934	E5	1.280	E12	1.040
S1	2.620	E6	1.321	E13	1.042

Als Muffin-Tin-Orbitale wurden die 5s-, 5p-, 4d- und 4f-Zustände des Niobs und die 3s-, 3p- und 3d-Zustände des Schwefels benutzt, wobei die 4f-Zustände des Nb und 3d-Zustände von S nach der sog. *Downfolding*-Technik behandelt wurden [325].

6.4 Ergebnisse und Diskussion

Trotz der großen Vielzahl an Untersuchungen, die ausgerichtet waren (und sind) auf ein allgemein gültiges Verständnis des faszinierenden Phänomens der Supraleitung, das in einigen komplexen Kupferoxid-Schichtverbindungen gefunden wurde, so muß man feststellen, daß dieses Ziel bei weitem noch nicht erreicht ist, insbesondere wenn die Abhängigkeit des Auftretens dieses Phänomens von strukturellen Größen diskutiert wird [326]. Dieses gilt ebenso für die schon viel länger bekannten “konventionellen” Supraleitern, obwohl hier zumindest schon eine allgemein anerkannte Theorie

von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS-Theorie) existiert, die phenomenologisch die physikalisch meßbaren Eigenschaften beschreibt, die mit dem supraleitenden Zustand verbunden sind, wobei eine spezielle Form von Elektronenpaaren, die durch eine Elektronen-Phononen-Kopplung gebildet werden (Cooper-Paare), angenommen wird [326].

6.4.1 Synthese und Phasenverteilung

Die Messung physikalischer Eigenschaften (insbesondere physikalischer Eigenschaften in Bezug auf Supraleitfähigkeit) erfordert in der Regel Proben von sehr hoher Reinheit. Während das übliche Verfahren zur Herstellung metallreicher Sulfide, das Aufschmelzen im elektrischen Lichtbogen, häufig keine phasenreinen Verbindungen liefert, zeigt sich, daß phasenreines Nb_{21}S_8 auch über Schmelzfluß- oder über chemische Transportverfahren präpariert werden kann. Derart hergestellte Proben bestanden häufig aus Bündeln dünner Nadeln, die entlang $[001]$ gewachsen bis zu 2 mm lang wurden. Einzelheiten der durchgeführten Reaktionen und die Resultate sind in Tabelle 55 zusammengestellt. Die Produkte der Reaktionen Nr. 1 und 2 enthielten einen kleinen Anteil an elementarem Niob. Das gegenüber der Ausgangszusammensetzung auftretende Schwefeldefizit kann durch die Reaktion eines Teils des in der Anfangsphase noch vorhandenen elementaren Schwefels mit der Metallwand der Ampulle erklärt werden. Hierfür spricht, daß schwefelreichere Ansätze (Zusammensetzung $\text{Nb}_{21}\text{S}_{10}$) Proben lieferte, die frei von elementarem Nb waren. Interessanterweise wurde in keinem Reaktionsprodukt NbS_2 gefunden, welches sich leicht über chemische Transportreaktionen darstellen läßt [327]. Andere Nb-S-Verbindungen, wie NbS, werden nur dann als Reaktionsprodukte gefunden, wenn zu kurze Reaktionszeiten, keine Transportmittel oder Reaktionsbedingungen vorlagen, bei denen die Edukte mittels eines Lichtbogens umgesetzt wurden.

Die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle des Nb_{21}S_8 aus den verschiedenen Reaktionsansätzen, die durch least-squares-Verfeinerung der Positionen der Reflexe auf den Guinier-Filmen erhalten wurden, sind in Tabelle 55 aufgeführt. Diese Daten zeigen keine Änderung der Gitterparameter, die auf einen Einfluß des

Transportmittels zurückzuführen wäre. Alle ermittelten Werte der Gitterkonstanten fallen in einen 4σ -Bereich der Mittelwerte, $a = 16.809(3)$ und $c = 3.355(1)$ Å, die auch nahe an den ursprünglich publizierten Werten von $a = 16.794(5)$ Å und $c = 3.359$ Å liegen [282]. Weiterhin geben EDX-Messungen an einer Probe aus Reaktion Nr. 8 (Tabelle 55) keinerlei Hinweise auf einen Einbau von Cl in diese Materialien.

6.4.2 Strukturelle Eigenschaften

Obwohl die Struktur von Nb_{21}S_8 schon an verschiedenen Stellen in der Literatur beschrieben ist [7, 280, 287], sollen hier die wichtigsten Strukturmerkmale, insbesondere im Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten physikalischen Eigenschaften, diskutiert werden.

Die wichtigste strukturelle Eigenschaft von Nb_{21}S_8 ist das Vorliegen eines ausgedehnten Netzwerks von Metall-Metall-Bindungen. Es liegen zwei Arten von kondensierten Cluster-Ketten vor, die aus innenzentrierten Nb-Würfeln bestehen und entlang [001] der tetragonalen Struktur verlaufen. Der erste Cluster-Ketten-Typ besteht aus einfachen zentrierten Nb-Würfeln, die über sich gegenüberliegenden Flächen kondensiert sind (Einfach-Würfel-Ketten). Die kleinste Einheit des zweiten Ketten-Typs besteht aus zwei flächenverknüpften zentrierten Würfeln. In jeweils einer solchen Einheit ist eine zweite, um 90° relativ zur ersten gedreht, hineinkondensiert, wobei diese um $c/2$ verschoben ist. Dadurch bildet jedes Nb-Atom im Zentrum eines ersten Doppelwürfels gleichzeitig Würfecken auf der gemeinsamen Fläche des jeweils nächsten und gedrehten Doppelwürfels. Diese beiden Arten von *Metallröhren* sind in Abbildung 42, die eine [001]-Ansicht der Struktur von Nb_{21}S_8 zeigt, herausgestellt.

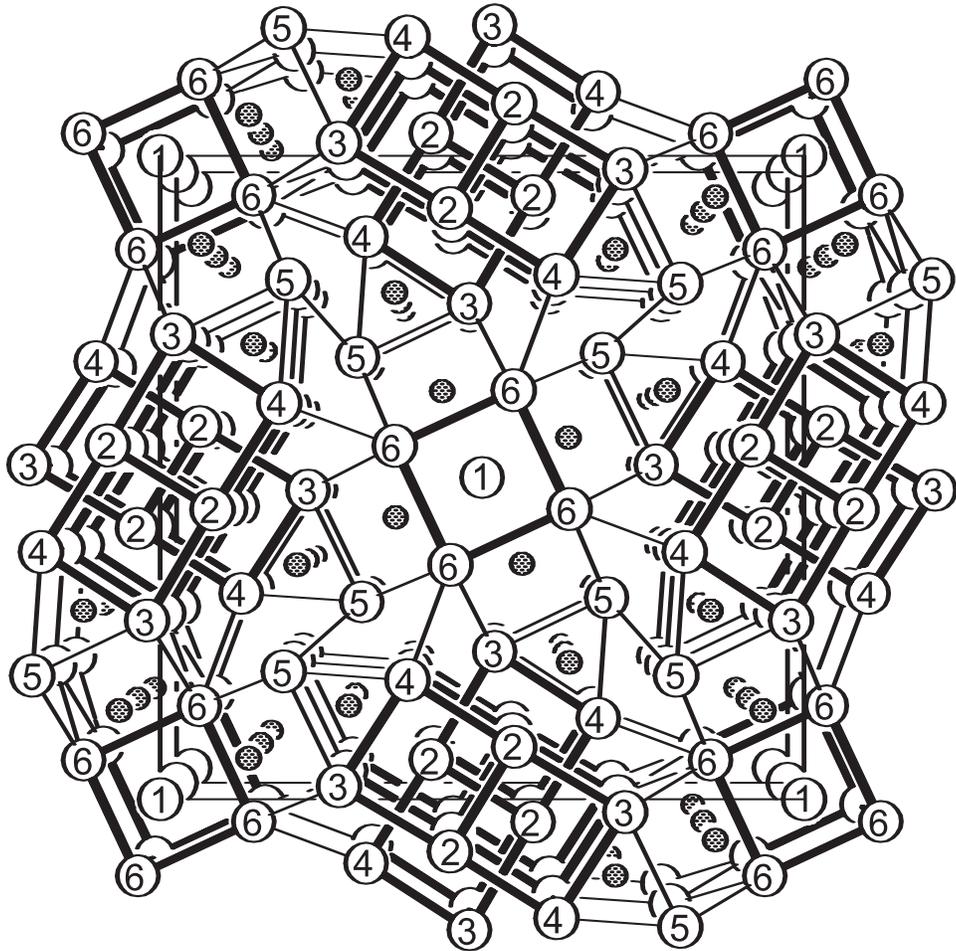


Abbildung 42: Ansicht der Struktur von Nb_{21}S_8 entlang $[001]$. Die Nb-Atome sind gemäß der Kristallstruktur nummeriert. Die S-Atome sind gepunktet dargestellt und die aus innenzentrierten Würfeln gebildeten Ketten aus Nb-Atomen hervorgehoben.

Hier zeigt sich die enge Verwandtschaft dieses binären Sulfids zum elementaren Niob. In der Tat sind die Nb–Nb-Abstände innerhalb der Würfel (2.82-2.95 Å) so kurz wie die kürzesten Abstände im elementaren Metall (2.864 Å). Abweichungen von der kubischen Symmetrie der Würfel finden sich jedoch in unterschiedlichen Kantenlängen, die von 3.202 bis 3.427 Å reichen. Die Schwefelatome in Nb₂₁S₈ haben eine trigonal-prismatische Koordinationsumgebung. Die Struktur von Nb₂₁S₈, beschrieben anhand von Metallröhren, zeigt einige Ähnlichkeiten mit der β -Wolframstruktur einiger Verbindungen des Typs Nb₃Z mit Z = Sn, Ga und Ge. Hierbei handelt es sich um technologisch genutzte Supraleiter mit T_c-Werten oberhalb von 18 K. Die Nb-Atome bilden Z-zentrierte Ketten, die parallel zu den Kanten der kubischen Elementarzellen verlaufen. Diese lassen sich von Nb-Würfeln ableiten, bei denen die gemeinsamen Flächen zu Rechtecken verzerrt sind [328].

In einer anderen Beschreibung besteht die Struktur von Nb₂₁S₈ aus gestauchten und kondensierten Nb₆-Oktaedern. Diese Darstellungsweise erlaubt den Vergleich mit den Strukturen anderer metallreicher Verbindungen [7].

Weiterhin zeigen die beiden kürzlich charakterisierten und isostrukturellen Verbindungen Zr₉Co₂P₄ und Zr₉Ni₂P₄ Ähnlichkeiten mit Nb₂₁S₈ [329].

6.4.3 Elektrische Leitfähigkeitsmessungen

Aufgrund des Vorliegens eines ausgedehnten Netzwerkes von Metall-Metall-Bindungen kann man davon ausgehen, daß Nb₂₁S₈ sich wie ein metallischer Leiter verhält. Tatsächlich zeigen die Ergebnisse von 4-Punkt-Messungen einer kaltgepressten Probe im Temperaturbereich von 5-290 K metallisches Leitfähigkeitsverhalten (Abbildung 43). Bei Raumtemperatur (293 K) beträgt der spezifische Widerstand 3.90 mΩcm. Mit fallender Temperatur erniedrigt sich der spezifische Widerstand auf schließlich 0.65 mΩcm bei 5 K. Ähnliche Werte wurden bei 2-Punkt-Messungen an einer größeren Probe sowie bei Messungen an einem Einkristall erhalten.

Da die obengenannten Messungen an mikrokristallinen Proben durchgeführt wur-

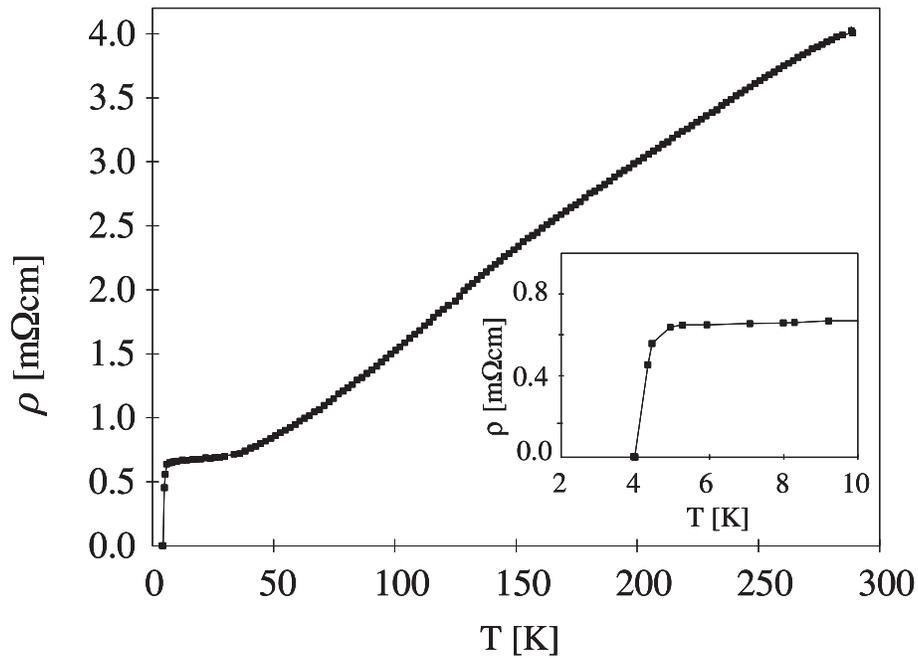


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer mikrokrystallinen Probe von Nb_{21}S_8 . Der Bildeinschub zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Übergangs in den supraleitenden Zustand.

den, wo Effekte von Domänengrenzen und Kristallinitäts-Defekte nicht quantitativ abgeschätzt werden können, ist ein direkter Vergleich mit dem spezifischen Widerstand des elementaren Niobs ($\rho_{(293\text{K})}(\text{Nb}) = 12.5 \mu\Omega\text{cm}$ [330]) schwierig. Jedoch läßt sich der Schluß ziehen, daß Nb_{21}S_8 eine Verbindung mit schwacher Leitfähigkeit ist, verglichen mit elementarem Nb. Werte der gleichen Größenordnung sind in dem ternären Sulfid $\text{Nb}_{1.72}\text{Ta}_{3.28}\text{S}_2$ gefunden worden [313]. Dieses Leitfähigkeitsverhalten ist nicht völlig unerwartet, da Nb_{21}S_8 strukturell als Metall aufgefasst werden kann, welches durch den Einbau von Schwefelatomen "verdünnt" und aufgeweitet worden ist (siehe Strukturdiskussion oben).

Bei 4.1(5) K sinkt der spezifische Widerstand drastisch ab (siehe vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 43). Hier findet ein Übergang in den supraleitenden Zustand statt.

6.4.4 Magnetische Eigenschaften

Die schwachen metallischen Leitfähigkeitseigenschaften des Nb_{21}S_8 oberhalb von $\sim 5\text{K}$, die bei den elektrischen Widerstandsmessungen beobachtet wurden, werden durch die Ergebnisse der Messungen der magnetischen Eigenschaften bestätigt. Die molare magnetische Suszeptibilität einer Probe aus Reaktion Nr. 3 (s. Tabelle 55, Seite 180) ist für einen Temperaturbereich von 40 bis 306 K in Abbildung 44 dargestellt. Es zeigt sich ein schwaches paramagnetisches Verhalten, das in der beobachte-

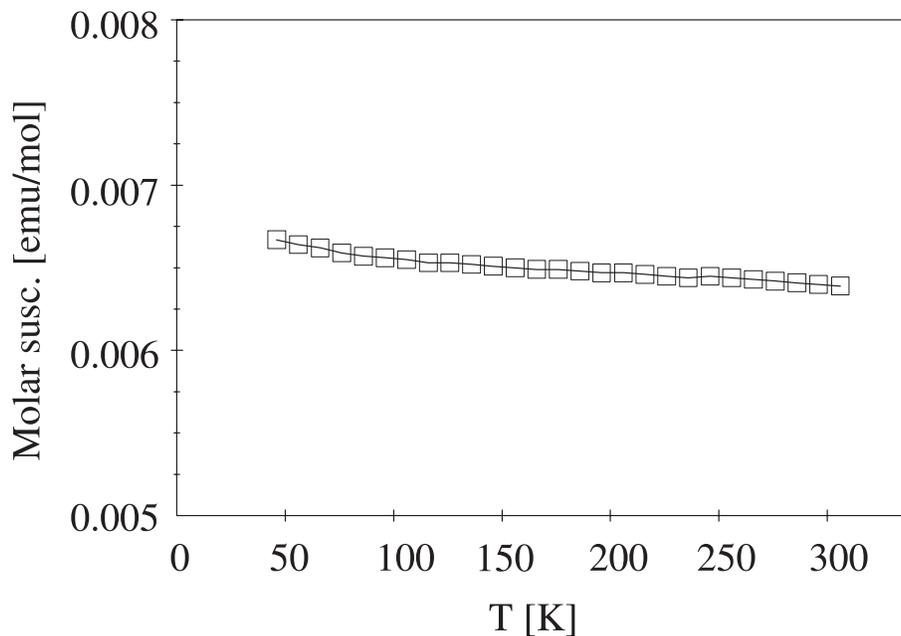


Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität einer mikrokristallinen Probe von Nb_{21}S_8 im Temperaturbereich von 40 bis 306 K.

ten Größenordnung für einen schwachen metallischen Leiter erwartet werden kann. Auch bei diesen Messungen läßt sich der Übergang in den supraleitenden Zustand beobachten. Er tritt bei $3.7(2)\text{K}$ auf und wird durch Meissner- und diamagnetische Abschirmeffekte bestätigt.

Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse der Messung an Probe Nr. 9. Die gleichen Sprungtemperaturen T_c wurden bei allen anderen Messungen (Proben Nr. 3, 4, 7

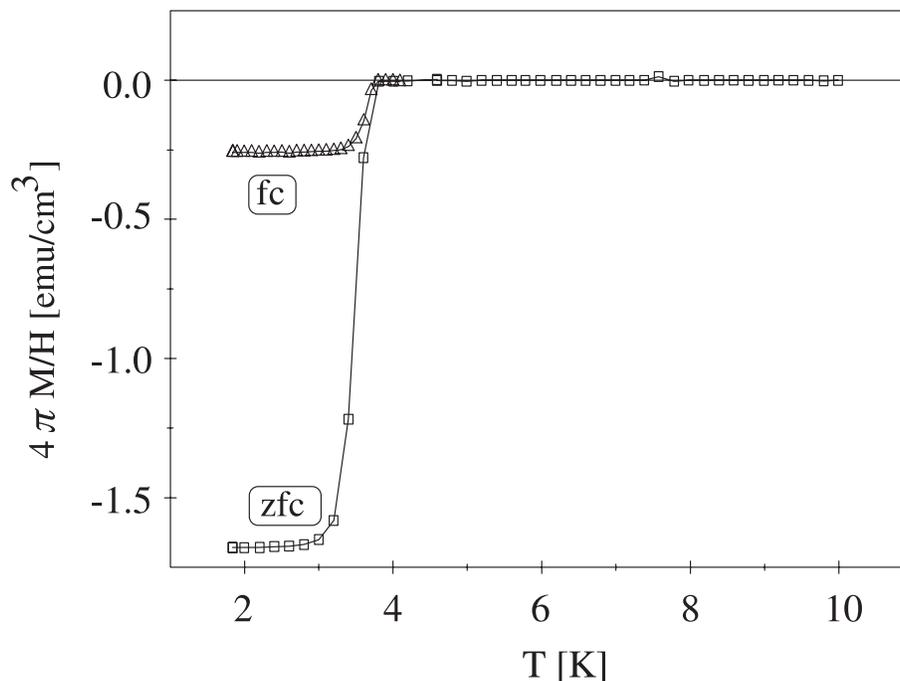


Abbildung 45: Übergang in den supraleitenden Zustand von Nb_{21}S_8 , demonstriert durch den diamagnetischen Abschirmungseffekt (Probe ohne Feld gekühlt (zfc)) und den Meissner-Effekt (mit Feld gekühlt (fc)) bei einem externen Feld von 10 G.

und 8) festgestellt. Der Übergang ist 0.7 K breit. Diese Messproben zeigen keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein von Spuren elementaren Niobs, welches zu einem Sprung in der Magnetisierungskurve bei ca. 9.0–9.5 K führen würde. Daß Metallspuren zu diesem Effekt führen, wurde durch eine Messung an einer Probe von Nb_{21}S_8 , der bewußt Nb zugesetzt war, verifiziert. An diesem Punkt der Untersuchungen war es von größter Wichtigkeit festzustellen, daß tatsächlich Nb_{21}S_8 und nicht Spuren irgendeiner Verunreinigung, wie Nb-Oxide oder NbS_2 [299] zu den beobachteten Supraleitungsphänomenen führen. Hierzu wurde aus den in Abbildung 45 gezeigten Messdaten die Volumenssuszeptibilität $\chi_v = M\rho_x/H$, mit $\rho_x = 7.739 \text{ g/cm}^3$ (aus den Einkristall-Röntgenstrukturdaten [287]) bei 2.2 K (Daten der im Magnetfeld abgekühlten Probe, field cooled, fc) berechnet.

Der Wert von $\chi_v = 0.021$, der 26% des theoretischen Wertes von $-1/4\pi$ entspricht,

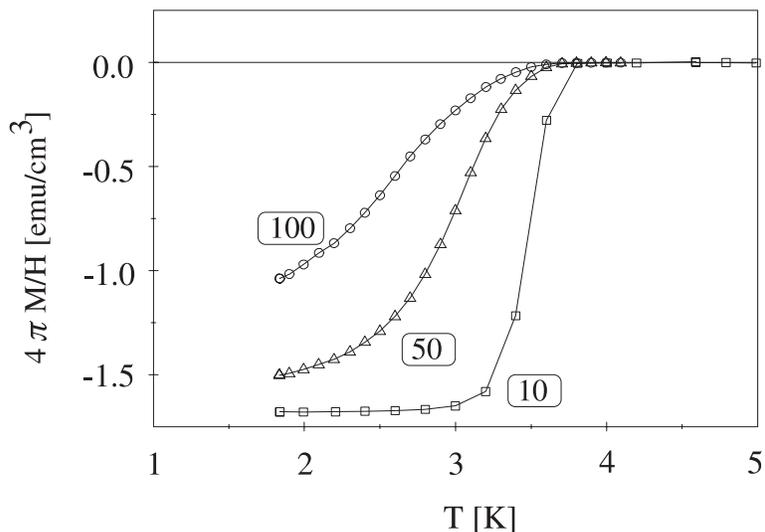


Abbildung 46: Molare Suszeptibilität von Nb_{21}S_8 (zfc) im Bereich von 1 – 5 K bei externen Feldstärken von 10, 50 und 100 G.

zeigt deutlich, daß ein wesentlicher Anteil der Probe und damit Nb_{21}S_8 supraleitend ist. Abbildung 46 zeigt zfc-Magnet-Daten, die bei drei verschiedenen externen Feldstärken (10, 50 und 100 G) aufgenommen wurden. Mit steigender Feldstärke wird der Übergang in den supraleitenden Zustand breiter, der Anfangspunkt verschiebt sich zu geringfügig tieferen Temperaturen und der supraleitende Volumenanteil verringert sich etwas. Diese Eigenschaften entsprechen denen eines Typ-II-Supraleiters [331].

6.4.5 Ergebnisse elektronischer Bandstrukturberechnungen

Die elektronische Bandstruktur von Nb_{21}S_8 wurde mit Hilfe der TB-LMTO-ASA-Methode [332–334] berechnet. Die Gesamtzustandsdichte (density of states, DOS) sowie eine Projektion der Schwefel-p- und der Nb-d-Zustände ist in Abbildung 47 gezeigt. Bei diesen Berechnungen wurde der Energienullpunkt auf das Fermi-Niveau E_F gelegt. Bei niedriger Energie (von -16.3 bis -15 eV) sind die Schwefel-s-Zustände lokalisiert, die klar von den anderen Niveaus getrennt sind. Die elektronischen Niveaus von ca. -8.4 bis -4.6 eV beinhalten im wesentlichen Schwefel-p-Funktionen,

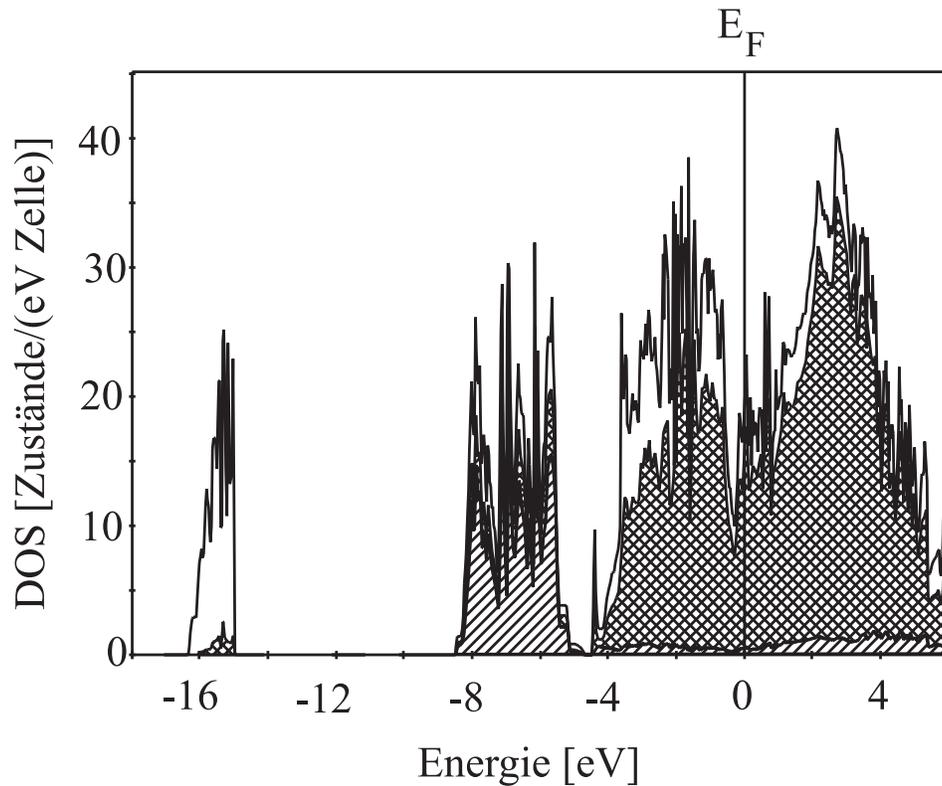


Abbildung 47: Die Gesamtzustandsdichte (DOS) von Nb_{21}S_8 aus selbst-konsistenten LMTO-Bandstrukturechnungen. Die Projektion der Schwefel-p-Zustände ist schräg gestreift und die Projektion aller Nb-d-Zustände ist gekreuzt schraffiert dargestellt. Die gestrichelte Linie markiert das Fermi-Niveau E_F .

während der sich daran anschließende Bereich von Niob-d-Zuständen dominierend ist. Die Fermi-Energie schneidet durch ein lokales Maximum mit etwa 20 Zuständen pro eV und Zelle.

Um die Bindungszustände des Schwefelatoms näher zu analysieren, wurde ein dreidimensionales Ladungsschichtgitter berechnet. In diesem treten die S-Atome als reguläre Kugeln auf, was eine Beschreibung als $\text{S}^{2\ominus}$ -Ionen zuläßt. Am Fermi-Niveau wird die Zustandsdichte mit 76% Nb im wesentlichen von Metall-Zuständen bestimmt.

In Abbildung 48 ist ein schmales Energie-Fenster der LMTO-Bandstruktur im Bereich des Fermi-Niveaus entlang mehrerer Linien hoher Symmetrie innerhalb der

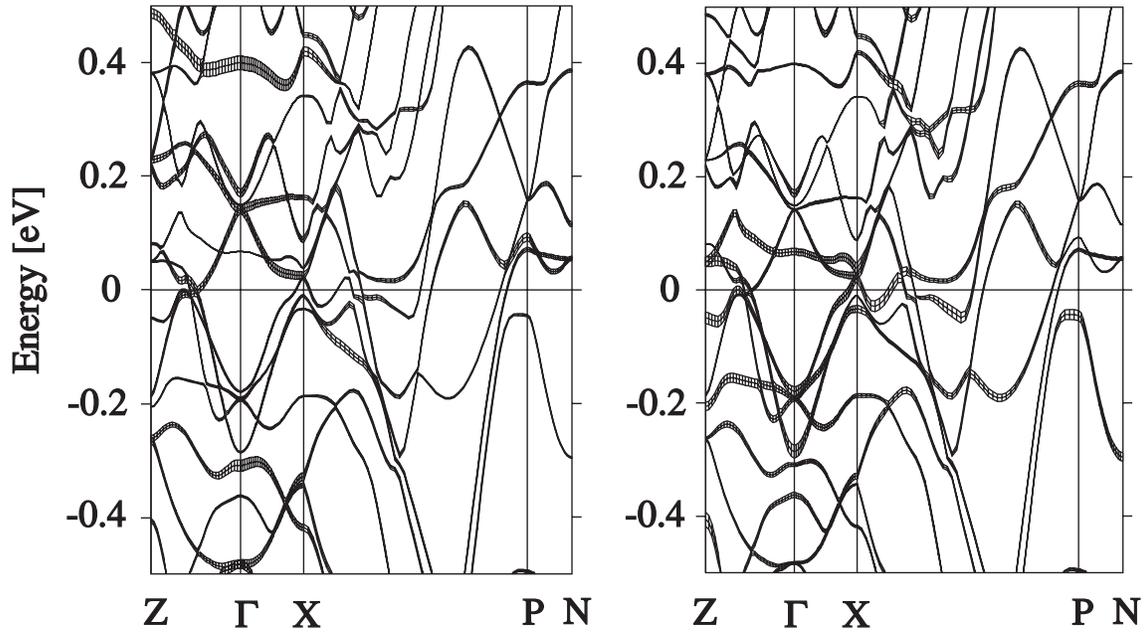


Abbildung 48: Fat-band Darstellung der Nb2-d- (links) und Nb6-d-Zustände (rechts) in der LMTO-Bandstruktur von Nb_{21}S_8 in der Nähe des Fermi-Niveaus.

Brillouin-Zone gezeigt. Die Bandstruktur ist von der Zonengrenze Z $(0, b^*/2, 0)$, zum Zonenzentrum $(0, 0, 0)$ und weiter nach X $(a^*/2, b^*/2, 0)$, P $(a^*/2, b^*/2, c^*/2)$ und N $(0, b^*/4, c^*/2)$ dargestellt. Die zur Struktur von Nb_{21}S_8 gehörende erste Brillouin-Zone, in die diese Punkte hoher Symmetrie eingezeichnet sind, ist in Abbildung 49 gezeigt. In der Bandstruktur schneiden in Übereinstimmung mit den metallischen Leitfähigkeitseigenschaften von Nb_{21}S_8 mehrere hoch-dispersive Bänder das Fermi-Niveau. Außerdem existieren Bänder entlang $Z \rightarrow X$ und $X \rightarrow P$, die in der direkten Nähe der Fermi-Kante sehr flach verlaufen. Diese sind für die relativ hohe Zustandsdichte an E_F verantwortlich. Gemäß Untersuchungen von Simon et al. gibt das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Arten von Bändern an dem Fermi-Niveau einen Hinweis auf das mögliche Auftreten von Supraleitfähigkeit (Fingerabdruck) [219–222, 241]. Diese Theorie besagt, daß die Tendenz zur Ausbildung von supraleitenden Cooper-Paaren durch eine paarweise Lokalisierung von Leitungselektronen gefördert wird. Dafür ist die Existenz flacher Bänder, die Elektronen mit kleiner Fermi-Geschwindigkeit enthalten als auch hoch dispersiver Bänder notwen-

dig. Die Koexistenz lokalisierter Elektronenpaare und itineranter Elektronen scheint eine aus chemischer Sicht notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitfähigkeit zu sein. Diese Eigenschaften der Bandstruktur werden sowohl in den Oxocuprat-Supraleitern mit Schichtaufbau als auch in schichtförmig aufgebauten Supraleitern des Typs $(SE)_2C_2X_2$ ($SE = Y, La$; $X = Cl, Br, I$) und anderen beobachtet [218].

Darüber hinaus bilden an dem X-Symmetriepunkt der Bandstruktur von $Nb_{21}S_8$ zwei flache Bänder einen Sattelpunkt in der dreidimensionalen Energiekontur, der fast mit E_F zusammenfällt (+0.02 eV). Solche sogenannte "van-Hove-Singularitäten" werden im Zusammenhang mit Versuchen zur Erklärung der Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit einiger schichtförmig aufgebauter Oxocuprate diskutiert [219, 335, 336]. Abbildung 50 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Bandstruktur in der Umgebung des Fermi-Niveaus am X-Symmetriepunkt, in der diese "van Hove-Singularitäten" verdeutlicht sind. Aus der sogenannten "fat-Band"-Darstellung, welche die Band-Linienbreite proportional zum Orbital-Charakter wiedergibt, wird deutlich, daß diese Bänder im wesentlichen aus Nb6-d- und Nb2-d-Orbitalen aufgebaut sind. Aus eben diesen Nb2- und Nb6-Atomen sind die zen-

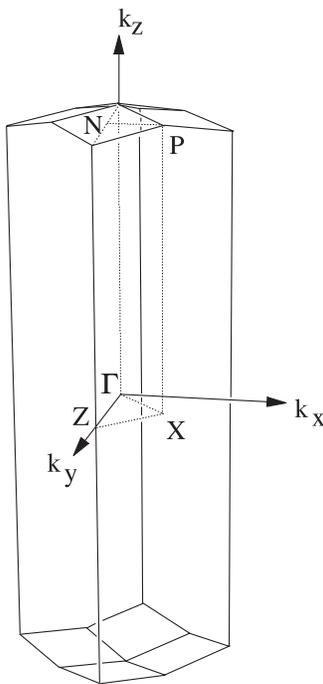


Abbildung 49: Darstellung der Brillouin-Zone von $Nb_{21}S_8$, in welcher die hochsymmetrischen Punkte eingezeichnet sind.

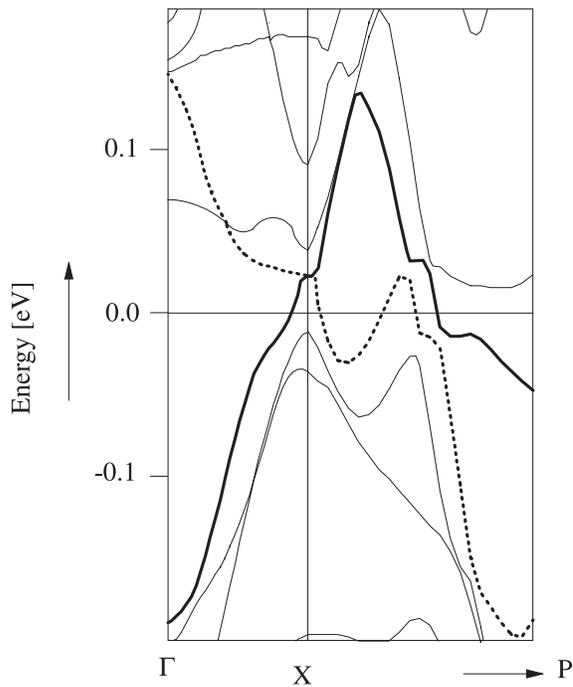


Abbildung 50: Vergrößerter Ausschnitt der Bandstruktur von Nb₂₁S₈ in der Umgebung des X-Symmetriepunktes am Fermi-Niveau.

trierten Würfel-Einfachketten in der Struktur von Nb₂₁S₈ aufgebaut. Eine etwas detailliertere Auswertung zeigt, daß antibindende Nb6-d_{x²-y²}-Beiträge das Band des unteren Sattelpunktes bilden, während das obere hauptsächlich Nb6-d_{xz}+Nb6-d_{yz}+Nb2-d_{xz}+Nb2-d_{yz}-Zustände enthält.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die experimentell beobachtete Supraleitfähigkeit von Nb₂₁S₈ im Einklang mit den in jüngster Zeit entwickelten Ideen zur elektronischen Mindestvoraussetzungen für das Auftreten von Supraleitfähigkeit steht. Innerhalb der großen Anzahl von Untersuchungen, die sich mit dem Phänomen der Supraleitfähigkeit beschäftigen, erweitern die hier vorgestellten Untersuchungen einen chemischen Verständnisansatz, der auf der Basis von schichtförmig aufgebauten Verbindungen entwickelt wurde, wobei hier erstmalig ein Supraleiter mit dreidimensional dicht verknüpfter Struktur untersucht wurde.