



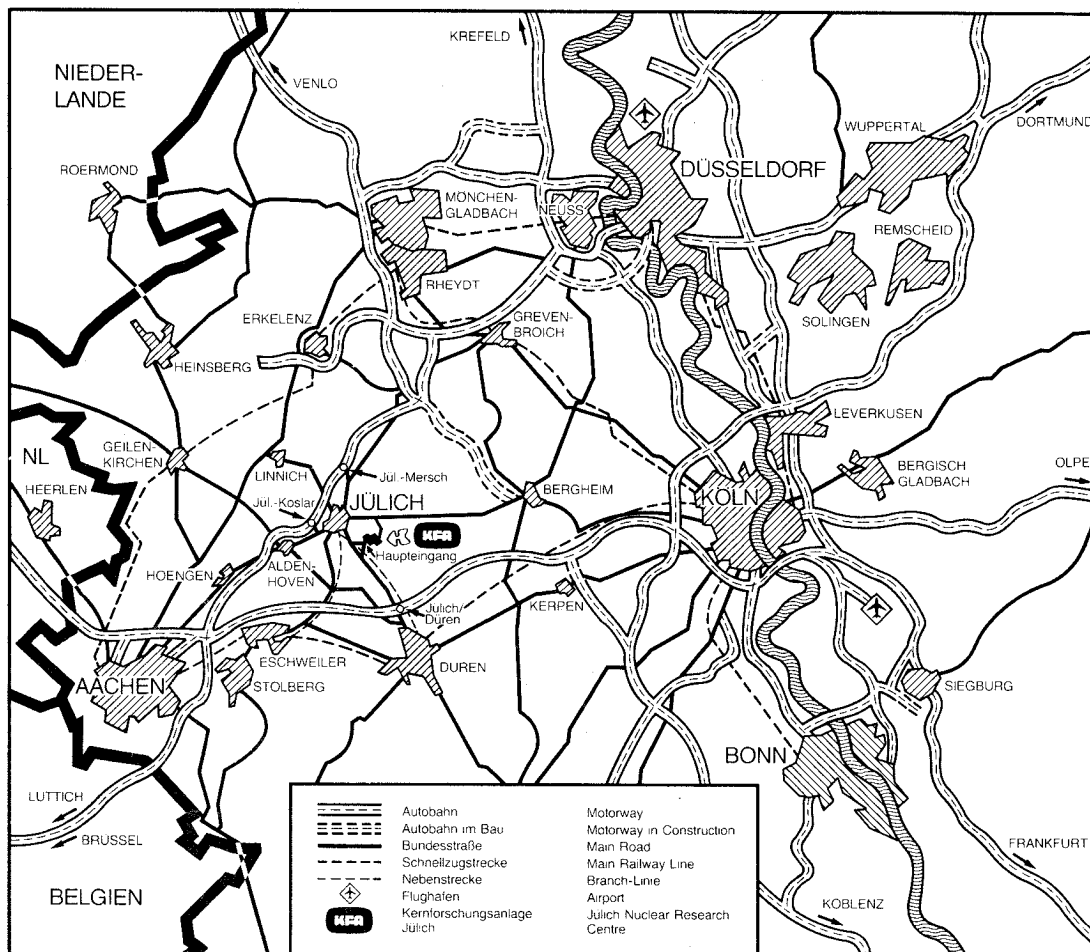
**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**  
Institut für Festkörperforschung

**Strukturelle Phasenübergänge und  
druckinduzierte Supraleitung von  
Molybdän-Clusterverbindungen  
(Chevrel-Phasen)**

von

W. Kalsbach

**Jül - 1921  
Mai 1984  
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

## Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1921

Institut für Festkörperforschung Jül – 1921

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Strukturelle Phasenübergänge und  
druckinduzierte Supraleitung von  
Molybdän-Clusterverbindungen  
(Chevrel-Phasen)**

von

W. Kalsbach

D 38 (Diss. Uni. Köln)



## Abstract

There exists a class of ternary molybdenum chalcogenides  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  and  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  with divalent metal cations, which are not superconducting. This is due to the fact that narrow degenerate conduction bands lead to a Jahn-Teller like lattice distortion at 105K, 134K and 175K.

Detailed investigations of this structural phase transitions require single crystal samples, which are grown using a gas phase transport reaction.

By means of susceptibility measurements, a low density of states at the fermienergy is observed in the low temperature triclinic structure. The lack of superconductivity can be explained by this low density of states.

Pressure induces superconductivity in these compounds; the critical pressure is 7kbar for  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ , 11Kbar for  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  and 19Kbar for  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$ .

The bulk nature of the superconductivity is demonstrated for  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  by Meissner-Effect measurements under pressure.



# INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                     | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1      EINLEITUNG                                                                   | 1     |
| 2      STRUKTUR DER      T M C                                                      | 6     |
| 3      BANDSTRUKTURERECHNUNGEN                                                      | 10    |
| 4      SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON GESINTERTEN PULVERPROBEN                  | 19    |
| 5      MESSUNGEN AN GESINTERTEN PULVERPROBEN                                        | 23    |
| 5.1    Widerstandsmessungen an gesinterten Proben                                   | 23    |
| 5.2    Magnetisierungsmessungen an gesinterten Pulverproben                         | 25    |
| 5.2.1    Ergebnisse für $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ , $\text{BaMo}_6\text{S}_8$       | 25    |
| 5.2.2    Ergebnisse für $\text{EuMo}_6\text{S}_8$                                   | 32    |
| 5.3    Diskussion                                                                   | 33    |
| 6      MESSUNGEN AN EINKRISTALLEN                                                   | 35    |
| 6.1    Kristallzucht der $\text{SrMo}_6\text{S}_8$                                  | 35    |
| 6.2    Strukturanalyse von $\text{SrMo}_6\text{S}_8$                                | 37    |
| 6.3    Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der Gitterparameter | 40    |
| 7      DISKUSSION                                                                   | 43    |
| 8      DRUCKMESSUNGEN                                                               | 49    |
| 8.1    Pseudoternäre $\text{M}_{1-n}\text{Eu}_n\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Systeme      | 49    |
| 8.2    Messungen an $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben unter Druck             | 50    |
| 8.3    Messungen an $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben unter Druck             | 52    |
| 8.4    Messungen an $\text{BaMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben unter Druck             | 53    |
| 8.5    Meissner-Effekt-Messungen an Pulverproben unter Druck                        | 53    |
| 8.6    Messungen an $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Einkristallen unter Druck            | 55    |
| 9      ZUSAMMENFASSUNG                                                              | 57    |
| LITERATUR                                                                           | 77    |

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ANHANG I                                                                               |    |
| Aufbau der Apparatur zum Messen des elektrischen Widerstandes zwischen 1,5 K und 300 K | 58 |
| ANHANG II                                                                              |    |
| Suszeptibilitätsmessungen                                                              | 61 |
| ANHANG III                                                                             |    |
| Aufbau der Hochdruckpressen                                                            | 66 |
| Druckpresse für Widerstands- und Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen                 | 66 |
| Druckpresse für Meißner-Effekt-Messungen                                               | 70 |
| ANHANG IV                                                                              |    |
| Automatische Datenerfassung mittels eines Kleinrechners                                | 72 |
| ANHANG V                                                                               |    |
| Berechnung der Zustandsdichte $N(E_f)$ aus der Suszeptibilität für TMC                 | 74 |
| ANHANG VI                                                                              |    |
| Untersuchungen an $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$                                           | 75 |

# 1 EINLEITUNG

Die von Chevrel et al. (1) im Jahre 1971 synthetisierten ternären Molybdän-Chalcogeniden (TMC, Chevrel-Phasen) mit der allgemeinen Formel  $\text{XMo}_6\text{T}_8$  ( $\text{T} = \text{S, Se, Te}$  und  $\text{X} = \text{Ca, Si, Ba, Pb, Sn, Seltene Erden, ...}$ ) wurden 1972 von B. Matthias und Mitarbeitern (2) auf ihre supraleitenden Eigenschaften untersucht. Für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  wurde die höchste supraleitende Sprungtemperatur mit ca. 15 K und ein kritisches Feld  $H_{c2}(0) = 60$  Tesla (3) gefunden, dagegen sind alle  $\text{XMo}_6\text{Te}_8$ -Verbindungen nicht supraleitend. Im Vergleich zu  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  mit einem  $T_c$  von 23 K ist  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  ein Supraleiter mit nur einem moderat hohen  $T_c$  das kritische Feld  $H_{c2}(0)$  von ca. 60 Tesla, allerdings ist das bisher höchste für einen Supraleiter gefundene kritische Feld, und ist eine der bemerkenswertesten Eigenschaften der Chevrel-Phasen.

In Figur 1 ist das kritische Feld als Funktion der Temperatur für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  und  $\text{NbTi}$  dargestellt. Bei 4,2 K bietet  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  somit potentiell die Möglichkeit, ein größeres statisches Magnetfeld zu erzeugen als die 17,5 Tesla, die bisher mit einem supraleitenden Magneten erzeugt werden konnten (5).

Die Probleme bei der Herstellung supraleitender Drähte aus  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  haben bis heute die kommerzielle Anwendung der Chevrel-Phasen für den Bau von supraleitenden Magneten verhindert.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen,  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ -Drähte mit hoher kritischer Stromdichte zu produzieren. Die kritische Stromdichte dieser Drähte variiert bei 4,2 K und 4 Tesla zwischen  $10^{-7} \text{ A/m}^2$  und  $5 \cdot 10^{-9} \text{ A/m}^2$ . Die Variation der Ergebnisse zeigt, daß  $H_{c2}$  und  $T_c$  sehr empfindlich auf die verschiedenen Herstellungsmethoden reagieren. Vor allem Cu als Matrixmaterial diffundiert schon bei Temperaturen bei 450 °C (7) in  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und verschlechtert die supraleitenden Eigenschaften. Weiterhin ist der kritische Strom eines Supraleiters keine intrinsische Eigenschaft, sondern abhängig von der Mikrostruktur, insbesondere sind kleine Korngrößen Voraussetzung für hohe kritische Ströme. Bei der Synthese von  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  bilden sich allerdings Körner in der Größe bis zu 10 µm (8) Das Hauptproblem bei der Drahtherstellung wird somit die Verringerung der Korngröße bilden, ohne die supraleitenden Eigenschaften zu verändern

Beim heutigen Stand der Entwicklung ist es nicht möglich zu entscheiden, ob statische Magnetfelder mit Feldstärken von über 20 Tesla mit  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ -Drähten zu erreichen sind.

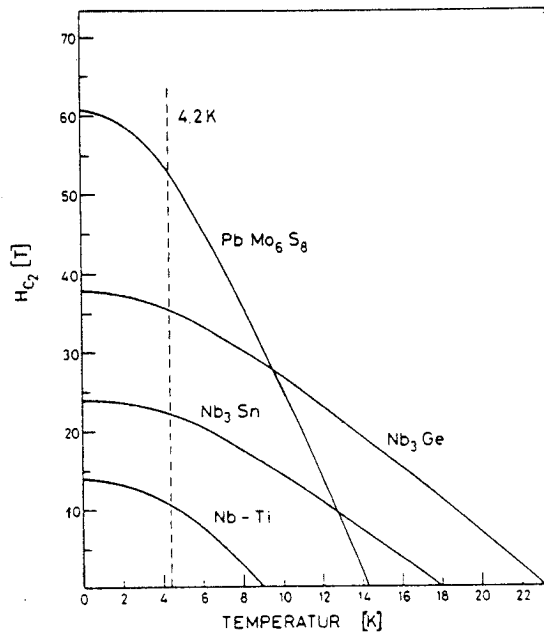


Fig. 1: Kritisches Feld als Funktion der Temperatur für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Nb-Ti}$  (aus (4))

Substituiert man Pb durch Seltene Erden ( $\text{SE} = \text{Ce}, \dots, \text{Lu}$ ), so bleiben die  $\text{SEMo}_6\text{T}_8$  ( $\text{T} = \text{S}, \text{Se}$ ) Verbindungen trotz des lokalen magnetischen Momentes der Seltenen Erden supraleitend. (Ausnahmen sind  $\text{EuMo}_6\text{T}_8$  und  $\text{CeMo}_6\text{T}_8$ , auf die später eingegangen wird.) Der Einfluß der magnetischen Ordnung der SE wird weiter unten diskutiert. Frühere experimentelle und theoretische Arbeiten zum Einbau von paramagnetischen Ionen in eine supraleitende Matrix zeigten eine starke Absenkung von  $T_c$  schon bei kleinen Konzentrationen magnetischer Ionen. In Tabelle 1 ist die Absenkung  $dT_c/dx$  für den Einbau verschiedener magnetischer Ionen in eine Pb-Matrix aufgelistet:

Tabelle 1  
(aus (9))

| Supraleiter | magn. Ion | $\frac{dT_c}{dx}$ (Atom-%) | Kritische Konzentration<br>( $T_c = 0$ ) (Atom-%) |
|-------------|-----------|----------------------------|---------------------------------------------------|
| Pb          | Mn        | 16-21                      | 0,26                                              |
|             | Cr        | 6                          | 1                                                 |
|             | Fe        | 4,7                        | 1,2                                               |
|             | Cd        | 2                          | 2,8                                               |
|             | Co        | 0,8                        | 6,3                                               |

In den  $\text{SEMo}_6\text{T}_8$ -Verbindungen liegt eine Konzentration von ca. 6,5 % magnetischer Ionen vor, trotzdem sind supraleitende Sprungtemperaturen bis zu 9 K zu beobachten ( $\text{TbMo}_6\text{S}_8$ :  $T_c = 9,1$  K,  $\text{PrMo}_6\text{Se}_8$ :  $T_c = 9,2$  K) (4). In den  $\text{PbX}$  ( $X = \text{Mn, Cr, Fe, ...}$ ) Legierungen liegt eine statistische Verteilung der  $X$ -Atome im Pb-Gitter vor, während die SE in der TMC ein reguläres Untergitter besetzen; die Wechselwirkung zwischen den supraleitenden Elektronen (vor allem die 4d-Elektronen des Mo) und den magnetischen Momenten ist sehr klein (vgl. auch Abschnitt 3, Bandstrukturechnungen); man erhält eine stark verringerte Paarbrechung. Bei tieferen Temperaturen ordnen die magnetischen Momente. Für  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  wurde eine ferromagnetische Ordnung nachgewiesen, die den supraleitenden Zustand zerstört.

Eine antiferromagnetische Ordnung der SE-Ionen erhält die Supraleitung, modifiziert aber die supraleitenden Eigenschaften (10,11). Es ist in diesen Verbindungen also möglich, die Koexistenz von Supraleitung und langreichweitiger (antiferro)magnetischer Ordnung zu untersuchen. In Tabelle 2 sind die  $\text{SEMo}_6\text{T}_8$ -Verbindungen mit ihrer supraleitenden und magnetischen Ordnungstemperatur ( $T_c$  bzw.  $T_m$ ) und die Art der magnetischen Ordnung aufgelistet (12).

Tabelle 2

| $\text{SEMo}_6\text{S}_8$  | $T_c(\text{K})$ | $T_M(\text{K})$ | Ordnung |
|----------------------------|-----------------|-----------------|---------|
| $\text{PrMo}_6\text{S}_8$  | 3.5             | 0.05            | ?       |
| Nd                         | 3.3             | 0.85            | AF (?)  |
| Sm                         | 2.9             | ?               | ?       |
| Eu                         | -               | 0.4             | Komplex |
| Gd                         | 1.1             | 0.85            | AF      |
| Tb                         | 1.8             | 0.9             | AF      |
| Dy                         | 2.1             | 0.4             | AF      |
| Ho                         | 2.1             | 0.65            | F       |
| Er                         | 2.1             | 0.15            | AF      |
| Im                         | 2.3             | -               | -       |
| $\text{YbMo}_6\text{S}_8$  | 9.2             | 2.6             | ?       |
| $\text{GdMo}_6\text{Se}_8$ | 5.6             | 0.75            | AF      |
| Tb                         | 5.7             | 1.03            | ?       |
| $\text{ErMo}_6\text{Se}_8$ | 6.0             | 1.07            | Komplex |

---

AF = Antiferromagnetisch

F = Ferromagnetisch

Verschiedene TMC zeigen keine Supraleitung, z.B. die  $\text{XMo}_6\text{T}_8$  ( $\text{T} = \text{S}, \text{Se}$  und  $\text{X} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Der Einfluß dieser 3d-Metalle auf die supraleitenden Eigenschaften ist vergleichbar mit denen von Fe in Pb, z.B. zerstören 0,5 at-% Fe die Supraleitung in  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  vollständig (4).

Die relativ kleinen 3d-Metallatome sitzen in den Kanälen zwischen den  $\text{Mo}_6\text{T}_8$ -Clustern (siehe auch Kapitel 2). Ihre magnetischen Momente sind weniger lokalisiert als die der SE, deshalb ist die paarbrechende Wirkung der 3d-Metalle auf die supraleitenden Elektronen größer.

Ein bisher ungelöstes Problem war die fehlende Supraleitung in den  $\text{XMo}_6\text{T}_8$  ( $\text{T} = \text{S}, \text{Se}$ ) Verbindungen für  $\text{X} = \text{Eu}, \text{Ba}, \text{Sr}$ . Strukturelle Parameter und Bandstrukturrechnungen wiesen diese Verbindungen als "gute" Supraleiter aus, ( $T_c \sim 6 \text{ K}$ ) aber Messungen bis 0,05 K zeigte kein Anzeichen von Supraleitung. Mössbauer-Experimente und Suszeptibilitätsmessungen wiesen nach, daß man die fehlende Supraleitung nicht durch einen besonders großen paarbrechenden Einfluß der magnetischen  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen erklären konnte. Für die isostrukturellen Verbindungen  $\text{BaMo}_6\text{T}_8$  und  $\text{SrMo}_6\text{T}_8$  gab es keinen Hinweis, der die fehlende Supraleitung erklären konnte.

Erst nach der Herstellung von Einkristallen ist es möglich, röntgenographische Untersuchungen mit großer Auflösung durchzuführen. Diese ergaben für die  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  ( $\text{X} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) TMC eine nichtmetallische Tieftemperaturphase. Der strukturelle Phasenübergang kann durch einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt im Rahmen einer Bandstrukturrechnung erklärt werden.

## 2 STRUKTUR DER TMC

Fast alle  $X_m Mo_6 T_8$  ( $T = S, Se, Te$ ) haben bei Raumtemperatur rhomboedrische Symmetrie (Gitterkonstante  $a \approx 6,5 \text{ \AA}$ , rhomb. Winkel  $\alpha \approx 90^\circ$ ). Kleine Kationen  $X$  befinden sich in den Kanälen (s.u.) zwischen den  $Mo_6 T_8$ -Clustern, verschiedene dieser Verbindungen haben trikliner Symmetrie, Beispiele hierfür sind  $Ni_{0,66} Mo_6 Se$ ,  $Fe_2 Mo_6 S_8$ . Die trikliner Struktur geht aus der rhomboedrischen durch eine leichte Verzerrung des Gitters hervor.

Im folgenden soll nun die rhomboedrische Struktur der TMC (Raumgruppe  $R\bar{3}$ ) eingehend diskutiert werden (13, 14). Der Kristall ist aus  $Mo_6 T_8$ -Clustern aufgebaut. Diese Cluster bestehen aus einem leicht deformierten Würfel, bei dem die T-Atome auf den Ecken sitzen. Die Mo-Atome befinden sich etwas außerhalb der Mittelpunkte der Würfel Flächen und bilden einen verzerrten Oktaeder. Die Symmetrie dieser  $Mo_6 T_8$ -Muster ist hexagonal  $C3i$ .

Die Cluster sind um ca.  $27^\circ$  um die 111-Achse der rhomboedrischen Einheitszelle gedreht, somit liegen zwei Chalcogen-Atome aus dieser ternären Achse (T(2)-Lage der T-Atome), die restlichen 6-T-Atome besetzen 6-f-Positionen (T(1)-Lage der T-Atome). In Figur 2 sind zwei  $Mo_6 T_8$ -Würfel längs der ternären Achse abgebildet. Durch diese Lage der  $Mo_6 T_8$ -Würfel liegen 6 Würfelkanten gegenüber den Mittelpunkten der benachbarten  $Mo_6 T_8$ -Muster, man erhält somit kurze Mo-T-Abstände.

Diese Anordnung der  $Mo_6 T_8$ -Cluster läßt somit verschiedene Hohlräume und Kanäle zwischen ihnen entstehen (Figuren 2, und 3). Der größte Hohlraum hat ungefähr die Form eines Würfels, die Ecken werden von T-Atomen 8 verschiedener Cluster gebildet. Im Mittelpunkt dieses Würfels befinden sich die großen X-Atome; es ist der Ursprung der rhomboedrischen Einheitszelle. Die Abstände der Atome voneinander geben einen Überblick über die Bindungsverhältnisse im Kristall.

Die Abstände der Mo-Atome innerhalb eines Clusters:

- 2,65 - 2,71  $\text{\AA}$  für äquivalente Mo-Atome innerhalb eines Dreiecks senkrecht zur primären Achse ( $d_{Mo-Mo}^{INTRA}$ )
- 2,7 - 2,86  $\text{\AA}$  für benachbarte Mo-Atome der beiden verschiedenen Dreiecke eines Clusters.

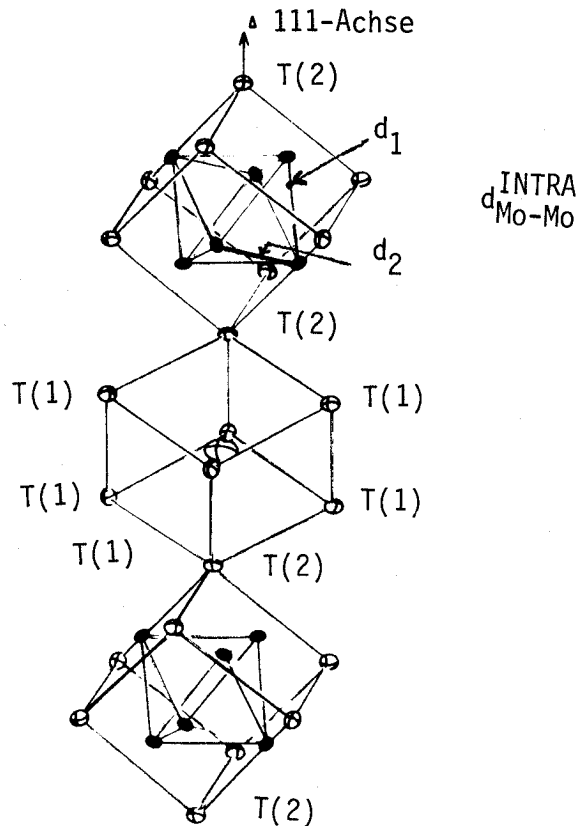


Fig. 2: Aufbau zweier Mo<sub>6</sub>T<sub>8</sub>-Cluster längs der 111-Achse

T(1): 6f Position der T-Atome

T(2): 2c Position der T-Atome auf der 111-Achse

X : großes Metallatom im Ursprung der rhomboedrischen Einheitszelle

Der kürzeste Abstand zweier Mo-Atome benachbarter Cluster beträgt

$$d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTER}} = 3,1 \text{ \AA} - 3,4 \text{ \AA}.$$

(In reinem bcc-Molybdän ist der Abstand zweier Mo-Atome 2,72 \AA.)

Der kürzeste Abstand eines Mo-Atoms zum T-Atom des benachbarten Clusters

beträgt  $d_{\text{Mo-T}}^{\text{INTER}} = 2,43 \text{ \AA} - 2,59 \text{ \AA}$ . Das X-Atom im Ursprung hat einen Ab-

stand  $d_{\text{M-Mo}} = 3 \text{ \AA} - 4,2 \text{ \AA}$  vom nächsten Mo-Atom. Die kurzen Mo-T Inter-

cluster-Abstände führen zu starken Intercluster-Bonds, die die kompakte Struktur hervorrufen. Jeder Cluster ist kovalent mit den 6 benachbarten

Clustern gebunden. Trotz des kurzen Abstandes der Mo-Oktaeder

( $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTER}} \approx 3,2 \text{ \AA}$ ) sind die Mo-Mo-Intercluster-Wechselwirkungen schwach,

tragen also nicht zur Bindung bei. Sie sind allerdings wichtig für die elektronischen Eigenschaften der verschiedenen TMC (vgl. Kapitel Bandstruktur).

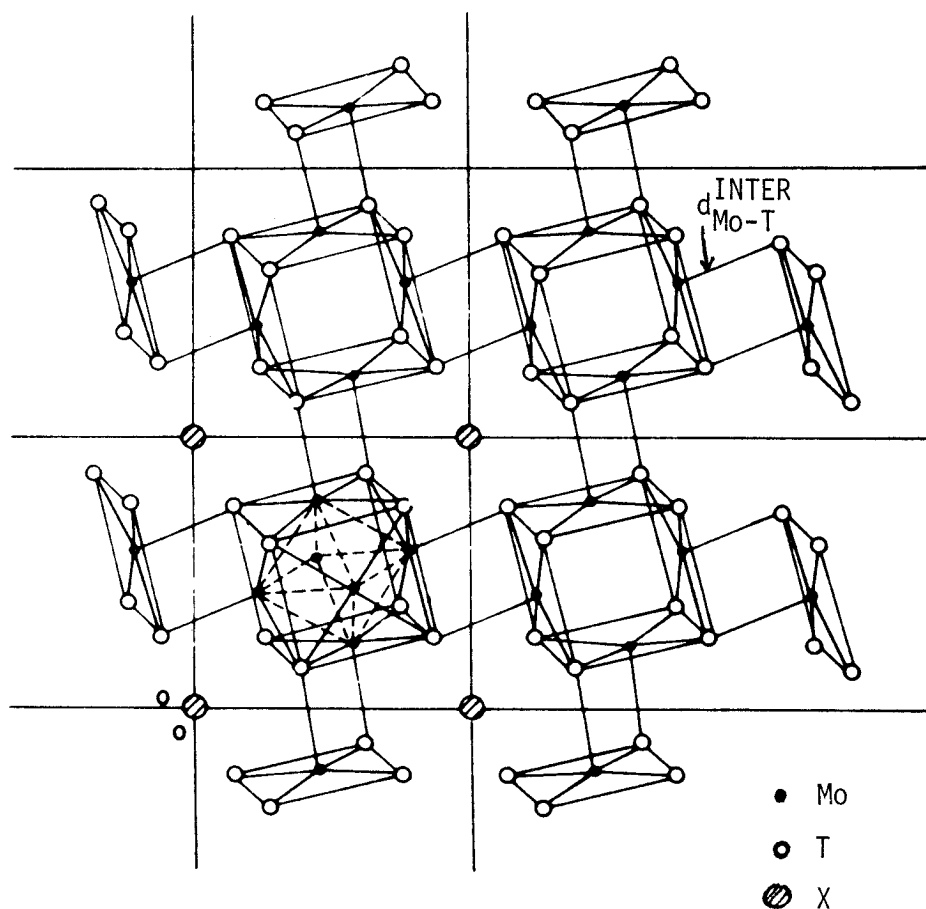


Fig. 3: Aufbau der  $\text{XMo}_6\text{T}_8$

Der mittlere Abstand der T-Atome von  $3,6 \text{ \AA}$  ist typisch für divalente Chalcogen-Atome  $\text{T}^{2-}$  und hat nichtbindenden Charakter.

Das Metallatom  $\text{X}$  im Ursprung ist stark gebunden zu den T-Atomen auf der ternären Achse (T(2)-Position) und nur schwach gebunden mit den restlichen 6-T-Atomen (mitt. Abstand ca.  $3,2 \text{ \AA}$ ) des ihn umgebenden  $\text{T}_8$ -Würfels. Dieser strukturelle Aufbau der TMC aus  $\text{Mo}_6\text{T}_8$ -Clustern ist sehr flexibel und läßt eine große Variation verschiedener Verbindungen zu; z.B. den Einbau (fast) aller Metallatome als ternäres Bauelement. Es ist somit im einzelnen zu untersuchen, welchen Einfluß das dritte Element auf die Stabilität und die elektronischen Eigenschaften der Verbindung hat.

Die TMC existieren nur in einem Valenzel-Elektronenbereich, der um 4 Elektronen verrückt werden kann, von den 84 Valenz-Elektronenverbindungen  $\text{Mo}_6\text{T}_8$  ( $\text{T} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) bis zu den 88 Valenz-Elektronenverbindungen  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{T}_2$ . Für die jeweils 4 Bindungen der Chalcogen-Atome zu den Mo-Atomen werden 64 Balenz-Elektronen benötigt, damit bleiben 20 - 24 Valenz-Elektronen für die metallischen Bindungen der Mo-d-Orbitale. Die Valenz des X-Atoms spielt somit eine entscheidende Rolle für die elektronischen Eigenschaften, sie beeinflusst z.B. die Intracluster-Abstände. In Figur 4 ist der Mo-Mo-Intercluster-Abstand als Funktion der Zahl der Valenzelektronen in  $\text{Mo}_6$ -Clustern (VEC) dargestellt (15). Der  $\text{Mo}_6$ -Oktaeder ist elongiert längs der 111-Achse für 20 VEC, für 24 VEC dagegen besitzt er fast reguläre Struktur.

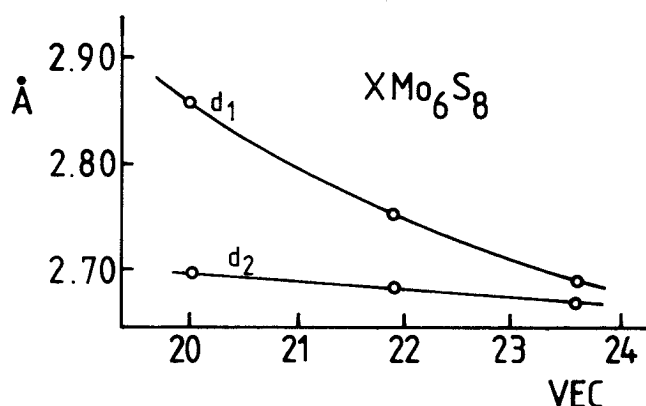


Fig. 4: Intracluster Abstände der Mo-Atome in  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  gegen die Zahl der Valenz-Elektronen im Cluster (VEC) aus (15) ( $d_1, d_2$  siehe Figur 2)

Der Überlapp der  $\text{Mo}_6$ -d-Orbitale ist somit abhängig von dem ternären Metallatom und seiner Valenz, damit verändern sich entscheidend die elektronischen und supraleitenden Eigenschaften. (Im folgenden werden nur TMC mit  $\text{T} = \text{S}, \text{Se}$  betrachtet, da alle  $\text{XMo}_6\text{Te}_8$ -Verbindungen nicht supraleitend sind.) Bandstrukturrechnungen können die Fragen über die Stabilität der  $\text{Mo}_6\text{T}_8$ -Cluster beantworten und theoretisch den Einfluß des ternären Elementes untersuchen, sowie den Einfluß der strukturellen Parameter auf die elektronischen Eigenschaften.

### 3 BANDSTRUKTURECHNUNGEN

In diesem Kapitel wird ein Überblick über existierende Bandstrukturrechnungen gegeben. Schwerpunktmäßig wird die Stabilität eines einzelnen  $\text{Mo}_6\text{T}_8$ -Clusters diskutiert, die Änderung der Bandstruktur durch den Zusammenbau dieses Cluster zu einem Kristall, der Einfluß des dritten Elementes und die drastischen Änderungen der Bandstruktur bei kleinen Änderungen der strukturellen Parameter. Für nichtmagnetische TMC ist die Pauli-Suszeptibilität proportional der Zustandsdichte an der Fermi-Kante.

$$\chi_{\text{Pauli}} = 2 \mu_B^2 N(E_f) \quad (3.1)$$

Es können somit aus der Bandstruktur berechnete Zustandsdichten verglichen werden mit den Zustandsdichten, die aus der gemessenen Pauli-Suszeptibilität errechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes gibt Informationen über den metallischen bzw. Halbleiter- oder halbmagnetischen Charakter der verschiedenen TMC, dies kann man vergleichen mit der Lage der Fermienergie in Leitungsband.

Weiterhin wird gezeigt werden, daß die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$  mit der Zustandsdichte stark korreliert ist.

Die erste Bandstrukturrechnung wurde von D.W. Bullett (16) durchgeführt. Er benutzte lokalisierte Orbitale ohne Fit-Parameter und zeigte, daß die Zustandsdichte an der Fermikante ( $N(E_f)$ ) hauptsächlich von den Mo-d Elektronen herrührt, L.F. Mattheis und C.Y. Fong (17) entwickelten ein Energiezustandsschema für einen  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ -Cluster mit Hilfe einer LACO-Rechnung Jarlborg und Freeman (18,19,20) führten ab initio, selbstkonsistente LMT0-Rechnungen durch und konnten den geringen Einfluß der magnetischen Seltenen Erdatome auf die supraleitenden Eigenschaften nachweisen. Andersen, Klose, Nohl (AKN) (21) berechneten ein vollständiges Bandstrukturschema für  $\text{XMo}_6\text{T}_8$  in LMT0-ASA, allerdings wurden Abweichungen von der kubischen Symmetrie nicht berücksichtigt. Diese Arbeiten wurden von diesen Autoren später erweitert (22), wobei unter anderem der Einfluß der Abweichung von der kubischen Symmetrie auf das Leitungsband untersucht wurde.

AKN berechneten erst die Energieniveaus eines einzelnen  $\text{Mo}_6\text{T}_8$ -Clusters und setzten diese Cluster dann zu einem Kristall zusammen. Die detaillierte Bandstruktur und die Zustandsdichte  $N(E)$  wurde dann für  $\text{Mo}_6\text{T}_8$  ( $T = \text{S, Se, Te}$ ) und  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  ( $X = \text{Pb, Ba, Gd}$ ) berechnet.

Bei der kubischen Näherung für den  $\text{Mo}_6\text{T}_8$ -Würfel werden die Mo-Atome auf den Flächenmittelpunkten des  $\text{T}_8$ -Würfels plazierte (bei der realen Struktur ist der  $\text{T}_8$ -Würfel kleiner.) Dies führt zu einem rhomboedrischen Winkel von  $94,2^\circ$ . Ternäre Chevrel-Phasen besitzen einen Winkel  $\alpha < 90^\circ$ , denn durch die großen X-Atome im Ursprung werden die T-Atome auf der ternären Achse (T(2) Lage) zusammengeschoben.

Im LMT0-ASA-Formalismus wird das Ein-Elektronen-Potential aufgebaut als Summe sich überlappender Potentialkugeln. Die strukturellen Parameter sind energieunabhängig und werden durch die kanonische Strukturmatrix beschrieben.

Die Bindungsverhältnisse in einem regulären  $\text{Mo}_6\text{T}_8$ -Würfel werden gut verständlich, wenn man zuerst die Mo-d- und T-p-Zustände betrachtet und danach die Hybridisierung zuläßt.

Die 12 T p-Zustände tiefster Energie lassen sich gemäß der irreduziblen Darstellung längs den 12 Kanten des Würfels darstellen, diese Darstellung entspricht den  $\sigma$ -Bonds längs dieser Kanten, die aus x,y,z Atomorbitalen der 8 T-Atome aufgebaut werden.

Die reinen Mo-d-Zustände werden durch eine Lücke in 13 Zustände tiefer und 17 Zustände hoher Energie aufgeteilt. Die Mo-d xy-Orbitale liegen in den Würfelflächen und zeigen zu den Würfecken. Diese Orbitale hybridisieren mit den T s- und p-Orbitalen und halten somit den Würfel zusammen. Die restlichen 12 Zustände können längs den Kanten des Mo-Oktaeders dargestellt werden. Diese 12  $\sigma$ -artigen Bonds können nur bis zu 24 Elektronen aufnehmen, deshalb existieren keine TMC mit mehr als 24 VEC. Sie bilden Bondzustände mit folgenden Symmetrien:

$$a_{1g} (3z^2-1), t_{1u} (xz,yz), t_{2g} (xz,yz), t_{2u} (x^2-y^2), e_g (x^2-y^2)$$

Die Bonddarstellung für den Würfel ist identisch mit der Bonddarstellung für den Oktaeder, deshalb sind in Figur 5 die Symmetrien der 2 x 12 verschiedenen  $\sigma$ -Bonds abgebildet.

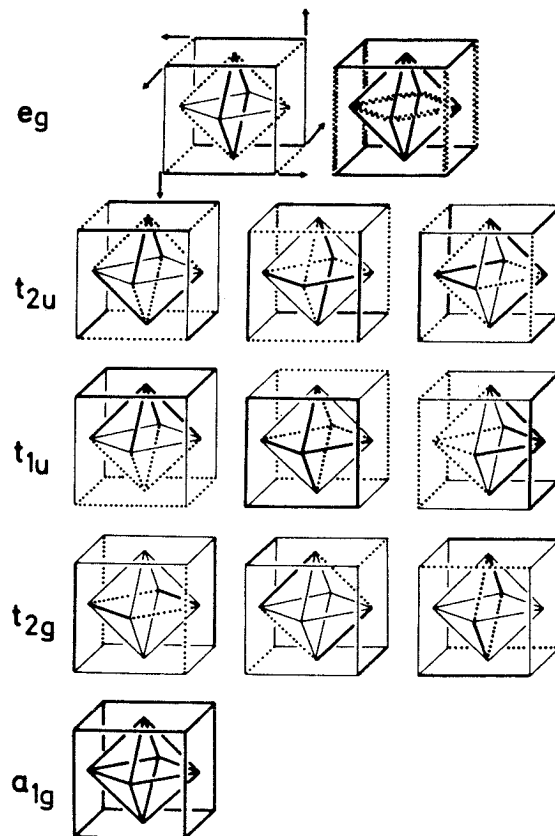


Fig. 5: Irreduzible Darstellung der kubischen Gruppe  
 Die Mo-d  $\sigma$ -Bonds liegen längs den Kanten des  
 Oktaeders, die S-p  $\sigma$ -artigen Bonds liegen  
 längs den Kanten des Würfels (nach 22).

In Tabelle 3 ist der orbitale Charakter für die verschiedenen Bondzustände für  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  aufgelistet. Die erste Spalte gibt den Anteil der Mo-d-Orbitale am Bondzustand für einen regulären  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Würfel, in der zweiten Spalte betrachtet man einen realen  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Cluster, d.h. die Mo-Atome sitzen etwas außerhalb des  $\text{S}_8$ -Würfels, damit werden auch Mo xy,xz,yz-Orbitale und S-p-Orbitale beigemischt.

Tabelle 3 (aus (22))  
Orbitaler Charakter der Bandzustände

|          |          | REGULÄRER CLUSTER |           |    |    |    | REALER CLUSTER  |           |    |    |    |    |
|----------|----------|-------------------|-----------|----|----|----|-----------------|-----------|----|----|----|----|
|          |          | Mo-d              |           |    |    |    | Mo <sub>6</sub> |           |    |    |    | S  |
|          |          | 3 $z^2-1$         | $x^2-y^2$ | xy | xz | yz | 3 $z^2-1$       | $x^2-y^2$ | xy | xz | yz | P  |
| $t_{2u}$ | $e_g$    | 4                 | 96        |    |    |    | 8               | 74        | 1  | 3  | 2  | 13 |
|          | $a_u$    |                   |           |    |    |    | 0               | 40        |    | 28 | 28 | 4  |
|          | eu       |                   | 68        |    | 16 | 16 |                 |           |    |    |    |    |
| $t_{2g}$ | eu       |                   |           |    |    |    | 9               | 41        |    | 21 | 24 | 5  |
|          | $e_g$    |                   |           |    |    |    | 1               | 4         | 6  | 37 | 38 | 14 |
|          | $a_g$    |                   |           | 14 | 43 | 43 |                 |           |    |    |    |    |
| $t_{1u}$ | $a_g$    |                   |           |    |    |    | 0               | 0         | 6  | 39 | 39 | 17 |
|          | $e_u$    |                   |           |    |    |    | 35              | 6         |    | 23 | 24 | 9  |
|          | $a_u$    | 14                |           |    | 43 | 43 |                 |           |    |    |    |    |
| $a_{1g}$ | $a_u$    |                   |           |    |    |    | 48              | 0         |    | 20 | 20 | 9  |
|          | $a_{1g}$ | 100               |           |    |    |    | 96              |           |    |    |    | 2  |

Der reale Cluster hat eine reduzierte Symmetrie (von kubisch zu  $\bar{3}$ ). Das 3-fach entartete t-Niveau spaltet in ein einfach entartetes a und doppelt entartetes e-Niveau auf. In Figur 6 ist die irreduzible Darstellung der Bonds für die  $R\bar{3}$ -Symmetrie angegeben.

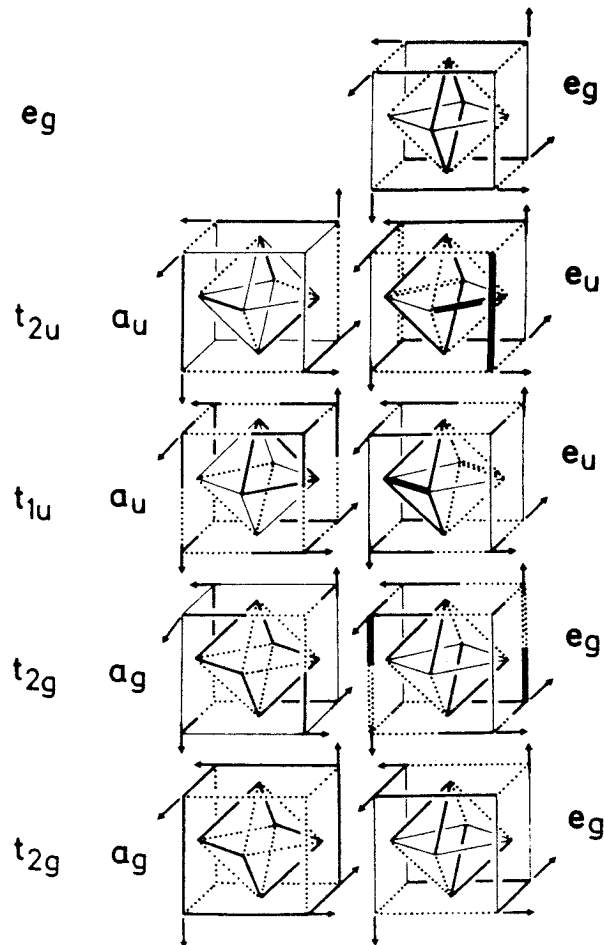


Fig. 6: Irreduzible Darstellung der kubischen Gruppe  
Die Funktionen sind mit der Symmetrie des  
realen Clusters ( $R\bar{3}$ ) kompatibel gewählt.

In folgender Tabelle 4 sind die Bänder schematisch aufgelistet.

Tabelle 4

| Energie                 | Bandcharakter                                                                                                   | Bemerkungen                                                                              |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| - 1.21 Ry bis -0.82 Ry  | 24 S p-Bänder<br>+ Pb s-Band<br>+ Mo $a_{1g}(3z^2-1)$ Band                                                      | Das S p-Band hat wegen der intern-Clusters Hybridisierung Mo <sub>s,p,d</sub> -Charakter |
| - 0,82 Ry               | (Mo-d) - (S-p) Lücke für TM-Sulfide                                                                             |                                                                                          |
| - 0,82 Ry bis - 0,67 Ry | 11 Mo-d Bänder                                                                                                  | Das Mo $a_{1g}$ -Band hybr. mit Sp Band                                                  |
| - 0,68 Fermienergie     |                                                                                                                 | S-p-Band                                                                                 |
| - 0,67 Ry bis -0,57 Ry  | Die Mo-d 24 Elektronenlücke zwischen den Bonds und den Antibonds.<br>Diese Lücke ist für jeden TMC verschieden. |                                                                                          |
| - 0,57 Ry bis 0 Ry      | 12 Mo-d antibonding Bänder<br>+6 (Mo-xy)-(S-p) antibonding Bänder<br>+3 Pb-p-Bänder<br>+6 Mo-s-Bänder           |                                                                                          |

Die Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_f)$  wird zu ca. 74 % durch die Mo-d-Elektronen bestimmt. Der Anteil der s-, p-, d-Elektronen des dritten Elementes an  $N(E_f)$  ist ca. 1 %, in Tabelle 5 ist die Zustandsdichte für verschiedene TMC angegeben.

Tabelle 5

| $N(E_f)$     | Elektronen<br>Ry-Zelle | $T_{cexp}(K)$ | Ref     |
|--------------|------------------------|---------------|---------|
| $Mo_6S_8$    | 124                    |               | (22)    |
| $Mo_6Se_8$   | 154                    | 6,3           | (22)    |
| $PbMo_6S_8$  | 153                    | 15,2          | (22)    |
| $PbMo_6Se_8$ | 73                     | 3,7           | (22)    |
| $BaMo_6S_8$  | 179                    | -             | (22)    |
| $GdMo_6S_8$  | 85, 142                | 1,4           | (22,20) |
| $SnMo_6S_8$  | 192                    | 14,2          | (20)    |
| $EuMo_6S_8$  | 180                    | -             | (20)    |
| $SnMo_6Se_8$ | 188                    | 6,8           | (20)    |
| $EuMo_6Se_8$ | 148                    | -             | (20)    |
| $GdMo_6Se_8$ | 128                    | 5,6           | (20)    |

Diese berechneten Zustandsdichten werden später verglichen mit den aus Suszeptibilitätsmessung erhaltenen Zustandsdichten.

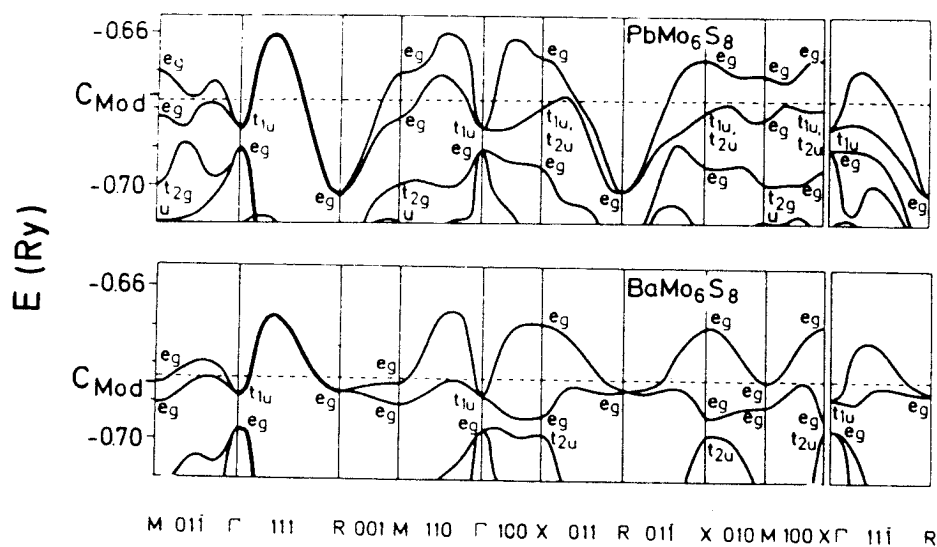


Fig. 7: Leitungsband von  $PbMo_6S_8$  und  $BaMo_6S_8$   
(entartete Bänder verstärkt)

Der Verlauf des Leitungsbandes wird nun für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  näher erläutert.

Die Symmetriepunkte der  $R\bar{3}$ -Brillouinzone sind  $\Gamma$  (Ursprung), R (Eckpunkt), X (Mittelpunkt der Flächen) und M (Mittelpunkt der Kante). Die Diskussion wird sich auf den Weg  $\Gamma \rightarrow R$  längs der Symmetrieachse 111 beschränken. An den Punkten  $\Gamma$  und R sind die  $e(m = \pm 1)$  und  $a(m = 0)$  Repräsentationen möglich. Das Leitungsband ist doppelt entartet und von den restlichen Mo-d-Bändern deutlich getrennt, es hat über 70 %  $e_g(x^2-y^2)$  Mo-d-Charakter. Bei  $\Gamma$  werden  $t_{1u}(xz,yz)$ , bei R  $e_g(3z^2-s)$  Zustände beigemischt. Der  $e_u$ -Zustand bei  $\Gamma$  setzt sich aus den Mo-S Intercluster-PdR-Antibonds zusammen, nämlich die  $t_{1u}$ -Orbitale für den Oktaeder und die S-p  $t_{1u}$ -Antibonds für den Würfel. Das Zentrum des S p-Bandes liegt weit unterhalb der Fermikante, deshalb wird das  $t_{1u}$ -Niveau bei  $\Gamma$  nach unten geschoben, und es entsteht das schmale Leitungsband, das fast ausschließlich  $e_g$ -Charakter hat.

Erniedrigt man die VEC von 24 zu 20, so werden immer mehr Elektronen aus dem Leitungsband genommen, der  $t_{1u}$ -Antibond ist weniger wirksam und damit die Mo-S Intercluster-Abstände kürzer. Da hier nur der  $e_u$ -Partner (nicht aber der  $a_u$ -Partner) entleert wird, ist somit die Elongation der Mo-Oktaeder für 20 VEC verständlich.

Der  $(3z^2-1)$ -Beitrag zum  $e_g^d$ -Orbital ist bei R besonders hoch. Dieses Orbital koppelt stark mit dem benachbarten S-Atom des nächsten Clusters. In Tabelle 6 wird der Orbitale-Charakter bei  $\Gamma, M$  für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  aufgelistet.

Tabelle 6

|                      | X |   |   | Mo <sub>6</sub> |   |    | S <sub>6</sub> |    |   | S <sub>2</sub> |   |   | Mo-d     |           |    |    |    |
|----------------------|---|---|---|-----------------|---|----|----------------|----|---|----------------|---|---|----------|-----------|----|----|----|
|                      | s | p | d | s               | p | d  | s              | p  | d | s              | p | d | $3t^2-1$ | $x^2-y^2$ | xy | xz | xy |
| $\Gamma_{\text{Pb}}$ | 0 | 4 | 0 | 1               | 5 | 52 | 0              | 35 | 2 | 0              | 2 | 0 | 4        | 1         | 3  | 13 | 31 |
| $R_{\text{Pb}}$      | 0 | 4 | 0 | 0               | 0 | 78 | 0              | 8  | 3 | 0              | 6 | 1 | 11       | 49        | 6  | 5  | 6  |
| $\Gamma_{\text{Ba}}$ | 0 | 1 | 0 | 1               | 5 | 56 | 0              | 43 | 1 | 0              | 4 | 0 | 4        | 1         | 1  | 12 | 28 |
| $R_{\text{Ba}}$      | 0 | 2 | 0 | 0               | 0 | 76 | 0              | 11 | 2 | 0              | 8 | 1 | 16       | 58        | 1  | 1  | 1  |

Der hohe  $3z^2$ -1-Anteil in  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  von 16 % bewirkt, daß die  $\text{Tt}_{1u}$ - und  $\text{R e}_g$ -Niveaus fast entartet sind und dadurch die Bandbreite längs der 111-Achse sehr schmal ist (Fig. 7).

Die berechneten Zustandsdichten für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  zeigen starke Änderungen über kleinen Energieintervallen ( $\sim 300$  K), die durch die flachen Bänder hervorgerufen werden (Fig. 8). Die Fermienergie liegt sowohl bei  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  als auch bei  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  in einer abfallenden Flanke der Zustandsdichte.

Die Bandbreite der Mo-d-Bänder und insbesondere des Leitungsbandes ist abhängig von der (Mo-d)-(Mo-d)-Wechselwirkung und von der Mo-d-Sp)-Hybridisierung. Diese Wechselwirkung ist abhängig von den atomaren Abständen nach AKN.

$$H_{\text{Mo-Mo}} \approx \left( \frac{d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTER}}}{d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTRA}}} \right)^{-5} \quad (3.2)$$

$$H_{\text{Mo-Sp}} \approx \left( \frac{d_{\text{Mo-S}}^{\text{INTER}}}{d_{\text{Mo-S}}^{\text{INTRA}}} \right)^{-4} \quad (3.3)$$

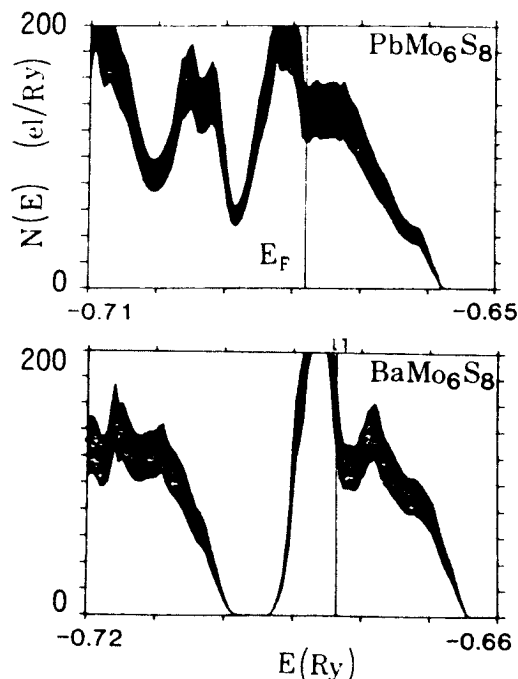


Fig. 8: Zustandsdichte um die Fermikante für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$

#### 4. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON GESINTERTEN PULVERPROBEN

Die höchsten supraleitenden Sprungtemperaturen  $T_c$  werden in den  $XMo_6S_8$ -Verbindungen für zweiwertige X-Atome gefunden ( $X = Pb, Sn$ ). Bandstrukturrechnungen ergeben für  $PbMo_6S_8$  und  $SnMo_6S_8$  hohe Zustandsdichten an der Fermikante  $N(E_F)$  (vgl. Tab. 4). Die Zustandsdichte an der Fermikante ist stark korreliert mit  $T_c$  (16,19). Bandstrukturrechnungen für die Raumtemperaturstruktur von  $EuMo_6S_8$  und  $BaMo_6S_8$  (19,20,22) ergeben ebenfalls sehr hohe Zustandsdichten, deshalb sind die beiden Verbindungen potentielle Kandidaten für Supraleiter mit einem  $T_c$  vergleichbar mit  $PbMo_6S_8$ . Entsprechende Überlegungen gelten auch für  $SrMo_6S_8$ . Es konnten aber in allen  $XMo_6S_8$  ( $X = Eu, Sr, Ba$ ) keine Anzeichen von Supraleitung bis 20 mK gefunden werden.

Um das Problem der fehlenden Supraleitung in diesen Verbindungen zu untersuchen, sind in dieser Arbeit verschiedene  $XMo_6S_8$ -Proben ( $X = Eu, Sr, Ba$ ) hergestellt und untersucht worden. Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch Röntgenanalyse und durch Messung des elektrischen Widerstandes zwischen 1,5 K und 300 K.

Die Darstellung der TMC und ihre eindeutige Charakterisierung ist allerdings nicht problemlos. In der Literatur werden verschiedene Zusammensetzungen der Form  $X_nMo_mS_p$  für die nominelle Verbindung  $X_1Mo_6S_8$  angegeben ( $0,85 < n < 1,3$ ;  $5 < m < 6,5$ ;  $6,8 < p < 8$ ).

Die  $n, m, p$  beziehen sich auf die nominelle Zusammensetzung bei der Einwaage der Ausgangssubstanzen  $X, Mo, S$  bzw.  $XS, Mo, S$ . Für einen großen Bereich der  $n, m, p$  ist das Pb-Mo-S-System eingehend untersucht worden.

Durch Röntgenanalyse können die Gitterkonstanten und der Anteil der Fremdphasen bestimmt und mit der supraleitenden Sprungtemperatur verglichen werden. Hauck (23) und Sergent (24) stellten eine Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur vom rhomboedrischen Winkel  $\alpha$  fest,  $T_c$  variiert von 14,8 K bis 9,5 K für  $\alpha = 89,2^\circ$  bis  $89,55^\circ$ .

Die nominelle Einwaage variierte zwischen  $0,85 < n < 1,05$ ,  $m = 6$ ,  $6,8 < p < 7,4$ , allerdings wurden für fast alle Proben verschiedene Fremdphasenanteile nachgewiesen.

Capone et al. (25) untersuchten den Einfluß von Sauerstoff im  $SnMo_6S_8O_x$ -System,  $x$  variierte zwischen 0 % und 13 %. Der Sauerstoff substituiert ein S-Atom auf dem T(2)-Gitterplatz und reduziert  $T_c$  mit wachsender

O-Konzentration. Spezifische Dichtemessungen von Flükiger (26) an  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ -Einkristallen zeigten, daß die exakte Stöchiometrie  $n = 1$ ,  $m = 6$ ,  $p = 8$  lautet.

Auch für die nichtsupraleitenden TMC ist ein Problem, einphasige Proben großer Homogenität herzustellen. Die Charakterisierung einer Probe als "gute Probe" durch maximales  $T_c$  ist nicht möglich. Die Nachweisgrenze für Fremdphasen liegt bei der Pulverdiffraktometrie bei ca. 5 %.

Es sind deshalb Proben mit verschiedenen nominellen Kompositionen untersucht und Gitterkonstanten und die Fremdphasen (soweit wie möglich) aus Pulverdiffraktogrammen bestimmt worden. Die Proben sind sowohl aus den Elementen X, Mo, S als auch aus XS, Mo, S synthetisiert worden. Alle diese Ausgangsmaterialien wurden immer unter Argongas gehalten, das Mo-Pulver wurde durch  $\text{H}_2$ -Gas reduziert.

Diese Ausgangsmaterialien (27) wurden gemäß ihrer nominellen Zusammensetzung bei einer Gesamtmenge von ca. 3 g in einer Quarzglasampulle eingeschmolzen und für ca. 12 h bei 600 °C vorreagiert. Das erhaltene Pulver wurde an Luft gemörsert, zu einer Pille von 4 mm Durchmesser und ca. 1 cm Höhe gepreßt und in einer neuen Quarzglasampulle eingeschlossen. Nach mehrmaligem Evakuieren und Belüften mit Argongas wurde diese Ampulle zugeschmolzen, mit Zr-Folie umgeben, in eine größere evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und 36 h bei 1350 °C reagiert.

Bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C diffundiert Sauerstoff in die äußere Quarzampulle und oxidiert die Zr-Folien. Es muß oberhalb genügend Zr-Folie vorhanden sein, um eine Kontamination der TMC in der inneren Ampulle mit Sauerstoff zu vermeiden. Dieser Reaktionsprozess wurde zweimal durchgeführt.

Die so erhaltenen Proben wurden dann auf Fremdphasen untersucht und die Gitterkonstanten ermittelt. Proben mit der Einwaage  $\text{X}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  wiesen einen Anteil von bis zu 20 %  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  auf, bei einer nominellen Stöchiometrie von  $\text{X}_{1,2}\text{Mo}_{6,3}\text{S}_8$  konnte nur elementares Mo im Röntgendiffraktogramm als Fremdphase nachgewiesen werden. Für die weiteren Experimente wurden nur diese Proben benutzt.

In Tabelle 7 sind exemplarisch für eine  $\text{Sr}_{1,2}\text{Mo}_{6,3}\text{S}_8$ -Probe die gemessenen Lagen der Bragg-Reflexe und die für eine rhomboedrische Struktur mit

$a = 6,56$ ,  $\alpha = 89^{\circ}19'$  errechneten aufgelistet.

Im weiteren werden die Proben als  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  bezeichnet, ungeachtet ihrer nominellen Einwaage.

Tabelle 7

| H                           | K | L | $2\theta_{\text{mess}}$ | $2\theta_{\text{fit}}$ |
|-----------------------------|---|---|-------------------------|------------------------|
| 0                           | 1 | 0 | 13,5                    | 13,5                   |
| 1                           | 1 | 0 | 19,1                    | 19,03                  |
| -1                          | 1 | 1 | 23,4                    | 23,59                  |
| -1                          | 2 | 0 | 30,65                   | 30,63                  |
| -2                          | 1 | 1 | 33,6                    | 33,67                  |
| 2                           | 2 | 0 | 38,6                    | 38,61                  |
| -2                          | 2 | 1 | 41,56                   | 41,53                  |
| 1                           | 3 | 0 | 43,5                    | 43,49                  |
| -1                          | 3 | 1 | 46                      | 45,95                  |
| 2                           | 2 | 2 | 47,4                    | 47,46                  |
| -2                          | 3 | 0 | 50,45                   | 50,46                  |
| -2                          | 3 | 1 | 52,4                    | 52,43                  |
| -1                          | 4 | 0 | 58,15                   | 58,17                  |
| -1                          | 4 | 1 | 59,8                    | 59,88                  |
| 2                           | 4 | 0 | 63,1                    | 63,11                  |
| -4                          | 2 | 1 | 65,6                    | 65,6                   |
| -4                          | 2 | 2 | 70,8                    | 70,81                  |
| 0                           | 5 | 0 | 71,9                    | 72,01                  |
| Mo-Fremdphase               |   |   |                         |                        |
|                             |   |   | 40,35                   | 40,55                  |
| liegt unter dem -2,3,0 Peak |   |   |                         | 50,17                  |
|                             |   |   | 58,5                    | 58,62                  |

Es sind jeweils 12 verschiedene Proben  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  ( $\text{X} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) hergestellt worden, es ergaben sich für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  unabhängig vom Fremdphasenanteil identische Gitterkonstanten, diese Verbindungen werden vermutlich unabhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in der Form  $\text{X}_1\text{Mo}_6\text{S}_8$  gebildet.

(Literaturwerte nach (4) in Klammern)

$$\begin{array}{ll} \text{SrMo}_6\text{S}_8 & a = 6,56 \text{ \AA} \quad (6,56 \text{ \AA}) \\ & \alpha = 89,1^\circ \quad (89,44^\circ) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{BaMo}_6\text{S}_8 & a = 6,63 \text{ \AA} \quad (6,64 \text{ \AA}) \\ & \alpha = 89,1^\circ \quad (89,0^\circ) \end{array}$$

Es sind mehrere Proben  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  mit gleicher nomineller Einwaage hergestellt worden. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten gleich waren. Fremdphasen (bis auf Mo) konnten in der Röntgenanalyse nicht nachgewiesen werden, die Gitterkonstanten waren identisch.

Für 4 verschiedene  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Proben sind die Restwiderstandsverhältnisse ( $\text{rrr} = R(300 \text{ K})/R(4,2 \text{ K})$ ) gemessen worden. Für diese nominell identischen Proben erhält man verschiedene Werte zwischen 1/12 bis 1/25. Die Röntgenanalyse kann somit keine Auskunft über die Homogenität der Proben geben. Im nächsten Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ausführlich diskutiert.

## 5 MESSUNGEN AN GESINTERTEN PULVERPROBEN

### 5.1 Widerstandsmessungen an gesinterten Proben

Der Aufbau der Widerstandsmeßapparatur und die Aufnahme der Meßdaten werden im Anhang I und im Anhang IV beschrieben.

Der Widerstand der Proben wird mit einer konventionellen 4-Punkt-Methode gemessen, die Kontakte an die Probe werden mit Leitsilber hergestellt. Im Temperaturbereich zwischen 300 K und 25 K wird ein Platinwiderstand als Thermometer benutzt, zwischen 1,5 K und 50 K die Temperatur mit einem geeichten 6E-Widerstand bestimmt. Von einer Widerstandsmessung werden die Pulverproben mehrmals zwischen 4 K und 300 K gezykelt, um Anomalien durch Mikrobrüche auszuschließen. In Figur 9 ist der auf den Raumtemperaturwert normierte Widerstand für zwei  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Proben gegen die Temperatur aufgetragen (28). Die Proben 1 und 2 haben gleiche Gitterkonstanten und sind unter den gleichen Bedingungen hergestellt worden, wie im letzten Kapitel diskutiert worden ist. Der Widerstand steigt für alle gemessenen Proben kontinuierlich mit sinkender Temperatur an und erreicht bei 4,2 K das 12- bis 25-fache des Raumtemperaturwertes für die verschiedenen Proben.

Figur 10 zeigt den normierten Widerstand zwischen 1,5 K und 300 K für eine exemplarische  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$ -Probe. Auch hier wächst der Widerstand mit sinkender Temperatur, er erreicht bei 4 K den 5-fachen Raumtemperaturwert. Zusätzlich durchläuft der Widerstand ein Maximum bei 140 K. Andere  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$ -Proben (gleiche Herstellung, gleiche Gitterkonstanten) zeigen generell einen ähnlichen Temperaturverlauf des Widerstandes, allerdings mit verschiedenem rrr.

Die Widerstandsmessung von Baillif (29) und Chu (30) an  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit unseren Messungen. Der spezifische Widerstand einer gesinterten Pulverprobe ist unter anderem abhängig von der Korngröße. Der Übergangswiderstand zwischen den einzelnen Körnern verfälscht die Messung und kann eine andere Temperaturabhängigkeit hervorrufen. Es ist deshalb fraglich, aus Widerstandsmessungen an gesinterten Pulverproben Daten über die Bandstruktur oder das Phononenspektrum zu gewinnen, die für eine Bloch-Grüneisen-Formel zur Beschreibung der Tempe-

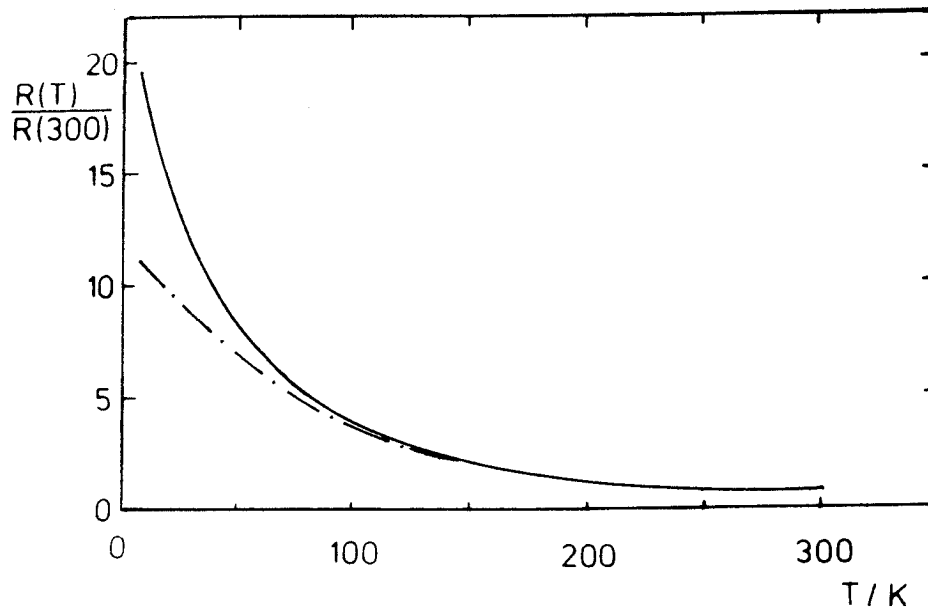


Fig. 9: Normierter Widerstand von gesinterten  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Pulverproben gegen die Temperatur

—  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 1  
 — · —  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 2

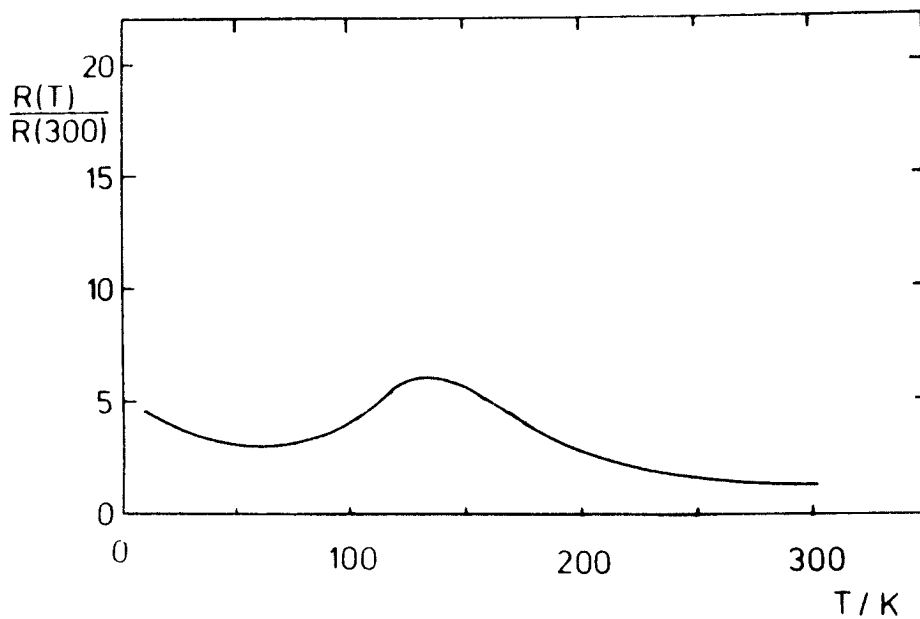


Fig. 10: Normierter Widerstand einer gesinterten  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  Pulverprobe gegen die Temperatur

raturabhängigkeit des Widerstandes nötig sind. Dagegen geben Anomalien in der Steigung der  $R(T)$ -Kurve oft Hinweise auf strukturelle Phasenumwandlungen, dies ist am  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ -System von Flükiger (31) nachgewiesen worden.

## 5.2 Magnetisierungsmessungen an gesinterten Pulverproben

### 5.2.1 Ergebnisse für $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ , $\text{BaMo}_6\text{S}_8$

Aus dem Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes können nur generelle Informationen über die elektronischen Eigenschaften der TMC gewonnen werden, da Korngrößen, Gitterfehler, Fremdphasen die Messungen verfälschen. Magnetisierungs- bzw. Suszeptibilitätsmessung liefern bei magnetischen Substanzen Informationen über den magnetischen Zustand, bei nichtmagnetischen Substanzen ist Suszeptibilität proportional der Zustandsdichte der Elektronen.

$$\chi_{\text{Pauli}} = 2 \mu_B^2 N(E_f) \quad (4.1)$$

Die gemessene Suszeptibilität  $\chi_m$  weicht im allgemeinen von  $\chi_p$  ab, denn es gibt zusätzliche diamagnetische Beiträge der Ionenrümpfe und paramagnetische Beiträge des Bahnmagnetismus der Elektronen. Da sie unterschiedliche Vorzeichen haben, heben sich diese Korrekturen zum Teil wieder auf. Beide Beiträge lassen sich theoretisch nicht gut berechnen, deshalb wird die gemessene Suszeptibilität mit der Pauli-Suszeptibilität verglichen.

Der Paramagnetismus nichtwechselwirkender magnetischer Momente läßt sich durch ein Curie-Gesetz beschreiben:

$$\chi_{\text{Para}} = \frac{C}{T} \quad (4.2) \quad C = \frac{N}{V} \frac{p^2 \mu_B^2}{3 \mu_0 k_B} \quad (4.3)$$

$p$  = eff. magn. Moment

Die Magnetisierung der TMC ist in einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (S.H.E.-VTS 805) gemessen worden (siehe Anhang II). Der Temperaturbereich der Messungen erstreckt sich zwischen 5,6 K und 360 K, es konnte in Feldern bis 5 Tesla gemessen werden. In Figur 11 sind die Ergebnisse für  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  dargestellt. Die Messungen wurden in einem Feld von

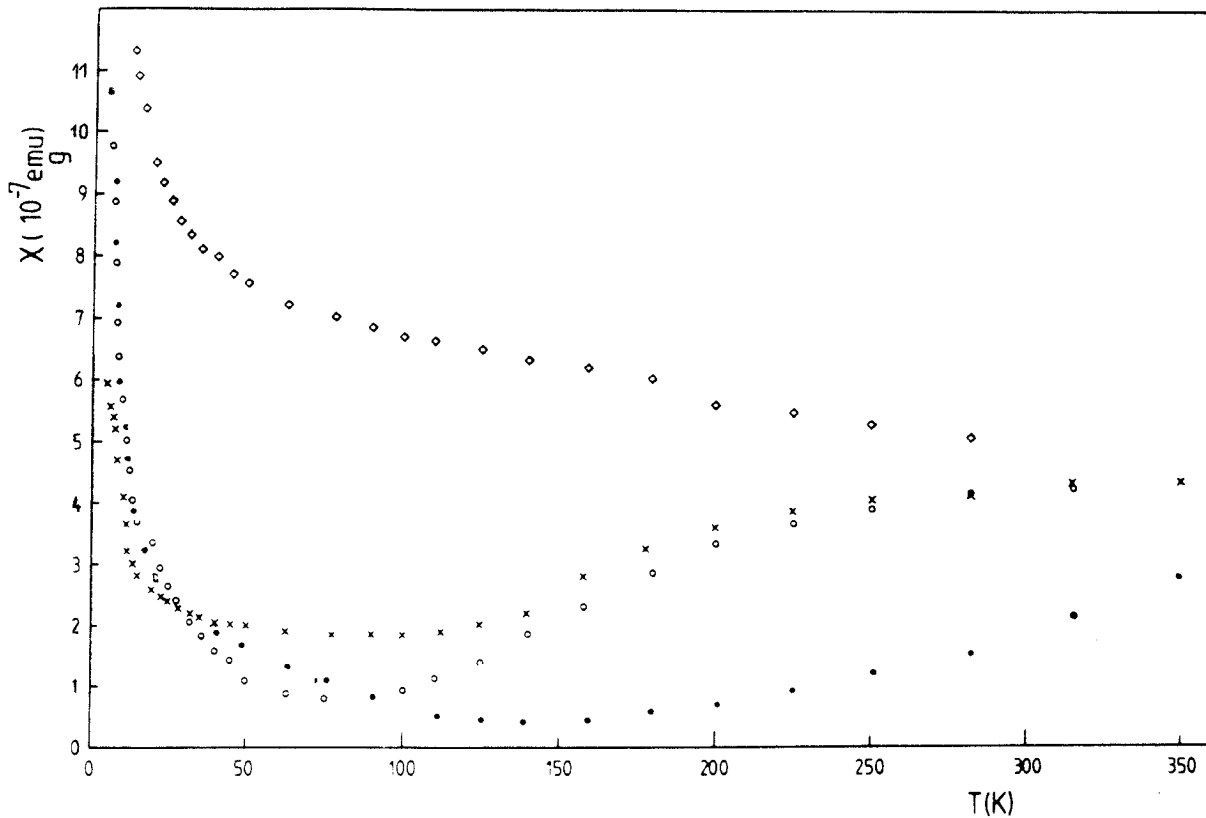


Fig. 11: Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur

- ◊  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  (Einkristalle)
- $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 1
- x  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 2
- $\text{BaMo}_6\text{S}_8$

0,1 Tesla durchgeführt. Die geringe Probenmenge (ca. 0,5 g) und die geringe Suszeptibilität im Bereich zwischen 30 K und 100 K erforderte eine große Sorgfalt bei der Wahl des Probenhalters (siehe dazu Anhang II). Die Suszeptibilität des Probenhalters beträgt 2 % bei Raumtemperatur und 10 % bei 80 K. Es ist für Temperaturen  $T > 60$  K keine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität  $M/B$  für Felder zwischen 0,1 T und 5 Tesla festgestellt worden. Bei Feldern unterhalb von 0,1 Tesla ist der Fehler, der durch das Restfeld des supraleitenden Magneten hervorgerufen wird, zu groß, um eine Aussage über die Feldabhängigkeit der Suszeptibilität machen zu können.

Dieser Temperaturverlauf der Suszeptibilität wird mit Messungen an  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ -Einkristallen verglichen (Fig. 11), die Suszeptibilität nimmt von  $5,5 \cdot 10^{-7}$  emu/g bei Raumtemperatur auf einen Wert von  $\chi(T = 15,8 \text{ K}) = 10,40 \cdot 10^{-7}$  emu/g zu, bei 12,8 K wird im Nullfeld die diamagnetische Anomalie des supraleitenden Zustandes beobachtet. Die Analyse der Daten beschränkt sich auf die normalleitenden Eigenschaften für  $T > 15 \text{ K}$ .

Die Temperaturunabhängigkeit der Pauli-Suszeptibilität ist nur dann eine gute Näherung, wenn die Zustandsdichte in einem großen Energieintervall um die Fermikante konstant ist.

Die Elektronen mit Spin  $\pm 1/2$  erfahren eine zusätzliche Energie  $\pm \mu_B H$ ; die Magnetisierung ergibt sich dann zu

$$M = \frac{1}{2} \mu_B \int_0^{\infty} dE N(E) \left[ f\left(\frac{\mu(T) - \mu_B H}{T}\right) - f\left(\frac{\mu(T) + \mu_B H}{T}\right) \right] \quad (4.4)$$

mit  $f(x) = (1 + e^x)^{-1}$  Fermifunktion  
 $(t) = \text{chem. Potential}; \mu(0) = E_f$

in Metallen gilt immer  $E_f \gg \mu_B \cdot H$  für realistische Magnetfelder. Entwickelt man dann

$$f\left(\frac{\mu(T) - \mu_B H}{T}\right)$$

für kleine  $H$ , so

$$f\left(\frac{\mu(T) - \mu_B H}{T}\right) - f\left(\frac{\mu(T) + \mu_B H}{T}\right) = 2 \mu_B H \cdot \frac{d}{dE} f(E) . \quad (4.5)$$

Ist  $N(E) \approx N(E_f)$  in der Nachbarschaft von  $E_f$  (4.6),

so gilt  $\frac{d}{dE} f(E) = \delta(E - E_f)$  und

$$M = 2 \mu_B^2 N(E_f) \quad (4.7)$$

Die Bandstrukturechnungen zeigen aber, daß die Bedingungen (4.6) im  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  nicht erfüllt ist, man muß deshalb die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte an der Fermikante berücksichtigen, die Gleichung (4.4) muß somit exakt gelöst werden. Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials  $\mu(T)$  berechnet man aus der Konstanz der Zahl der Elektronen,  $n(T=0) = n(T)$ :

$$n(0) = \int_0^{E_f} N(E) dE = \int_0^{\infty} dE N(E) f\left(\frac{\mu(T)}{T}\right) = n(T) \quad (4.8)$$

Gleichung (4.8) bestimmt  $\mu(T)$  und wird dann eingesetzt in (4.4),  $\mu(T)$  ist abhängig von der Wahl der Zustandsdichte  $N(E)$ .

Die Bandstrukturechnungen von AKN zeigen die Zustandsdichte in einem Energieintervall von  $60 \text{ mRy} = 9,5 \cdot 10^3 \text{ K}$  um die Fermikante. Die flachen Bänder längs RM und TX führen zu starken Änderungen von  $N(E)$  in Energieintervallen von ca.  $250 \text{ K}$  für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  bei  $E_f$ . Eine einfache Modellrechnung nähert diese Struktur durch zwei parabolische Bänder (Fig. 12):

$$N_{\text{Modell}}(E) = m_1 \sqrt{E_f + \Delta - E} \theta(E_f + \Delta - E) + m_2 \sqrt{E - (E_f - \Delta)} \theta(E - E_f + \Delta) \quad (4.9)$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

$$N_{\text{Modell}}(E_f) = (m_1 + m_2) \sqrt{\Delta}$$

In Figur 13 ist die Suszeptibilität von  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und verschiedene Modellrechnungen abgebildet. Der Anstieg der Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen läßt sich somit durch obiges Modell mit dem Parameter  $m_1/m_2 = 10$ ,  $2\Delta = 120 \text{ K}$  gut beschreiben, die großen Änderungen der Zustandsdichte bei  $E_f$  verursachen eine starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (32). Eine analoge Analyse der Suszeptibilität von  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ -Einkristallen führen Shevchenko et al. (33) durch.

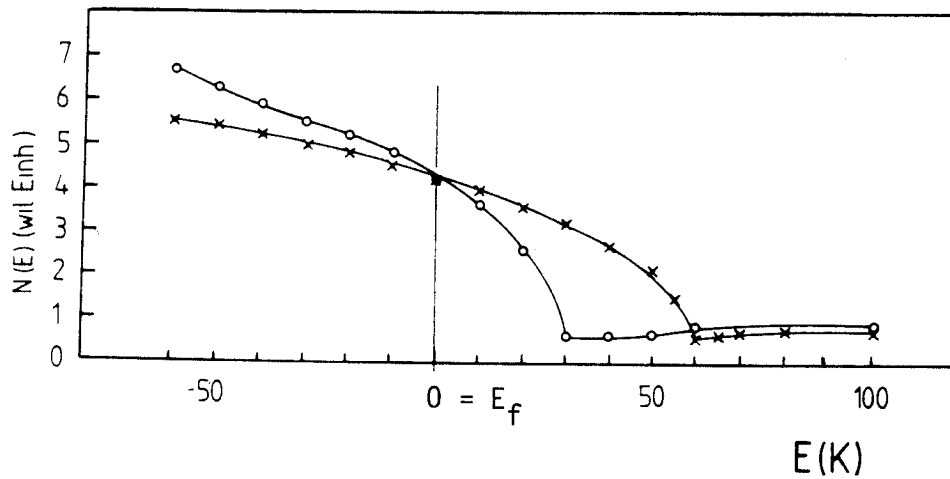


Fig. 12: Modell für die Zustandsdichte (siehe Gleichung 4.9)

×  $m_1/m_2 = 10$        $2\Delta = 120$  K

•  $m_1/m_2 = 10$        $2\Delta = 60$  K

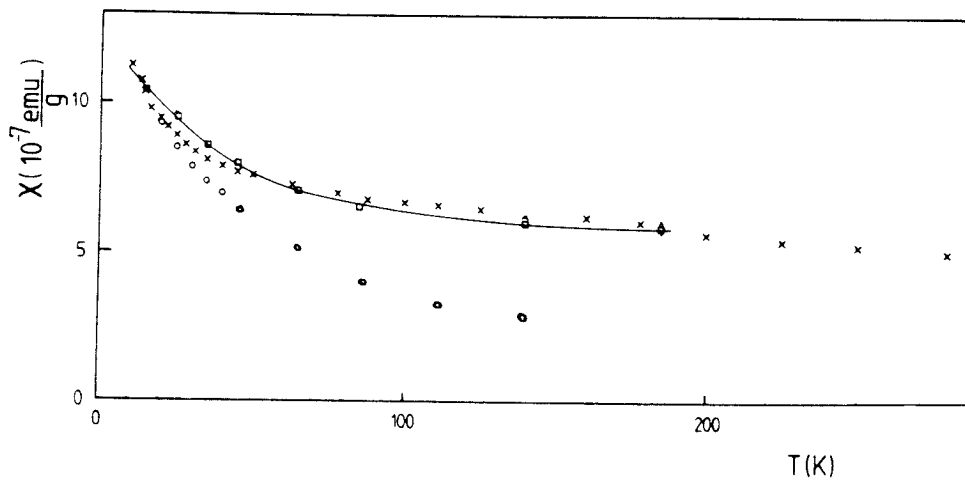


Fig. 13: Berechnete Suszeptibilität aus der Modellzustandsdichte  
Die berechnete Suszeptibilität wurde bei 15 K an die gemessene Suszeptibilität von  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  angepaßt.

• :  $m_1/m_2 = 10$        $2\Delta = 60$

■ :  $m_1/m_2 = 10$        $2\Delta = 120$

x :  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  Messung

Der Anstieg der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  wird durch die Lage der Fermienergie  $E_f$  in der abfallenden Flanke der Zustandsdichte erklärt.

Ein Anstieg der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen kann allerdings auch durch magnetische Verunreinigungen hervorgerufen werden. Bei geringen Verunreinigungskonzentrationen gehorcht die Suszeptibilität einem Curie-Gesetz (2). Um zu entscheiden, ob der Anstieg von  $\chi(T)$  durch Verunreinigungen hervorgerufen wird, sind chemische Analysen und Magnetisierungsmessungen in Feldern bis 14 Tesla durchgeführt worden. Die chemische Analyse (Massenspektroskopie und Emissionsspektralanalyse) geben die maximale Menge potentiell paramagnetischer Atome an, Magnetisierungsmessungen dagegen weisen die effektiven Momente der magnetischen Verunreinigungen nach. Für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 1 wurden aus der Sättigungsmagnetisierung 250 ppm Fe nachgewiesen (34), die massenspektroskopische Untersuchungen ergaben 500 ppm Fe und 50 ppm Co. In  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 2 ergaben sich 180 ppm Eu und 30 ppm Mn durch chemische Analyse. Von den gemessenen Suszeptibilitätsdaten wurde der Beitrag der paramagnetischen Atome abgezogen (für Fe wurden  $5,9 \mu_B$ , für Eu  $7 \mu_B$  effektives Moment angenommen). Die chemische Analyse ergab für  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  550 ppm Fe-Verunreinigungen. Die korrigierten Werte in Figur 14 zeigen für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  2 eine konstante Suszeptibilität zwischen 110 K und 30 K von  $1,7 \cdot 10^{-7}$  emu/g, bei 5,5 K erreicht die Suszeptibilität einen Wert von  $3,78 \cdot 10^{-7}$  emu/g. Für Probe 1 hat die Suszeptibilität bei 80 K ein Minimum, bei 5,5 K erreicht sie  $7,55 \cdot 10^{-7}$  emu/g. Für  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  zeigen die korrigierten Suszeptibilitätswerte ein Minimum bei 150 K mit  $5,62 \cdot 10^{-8}$  emu/g,  $\chi(T = 5,6 \text{ K}) = 8,7 \cdot 10^{-7}$  emu/g.

Der Anstieg der Suszeptibilität kann auch bei diesen Substanzen durch das Zustandsdichtemodell erklärt werden. Mit  $m_1/m_2 = 100$  und  $2\Delta = 200$  wird der Suszeptibilitätsanstieg für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 1 und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  gut beschrieben, die Fermienergie befindet sich also in einer sehr steilen Flanke der Zustandsdichte.

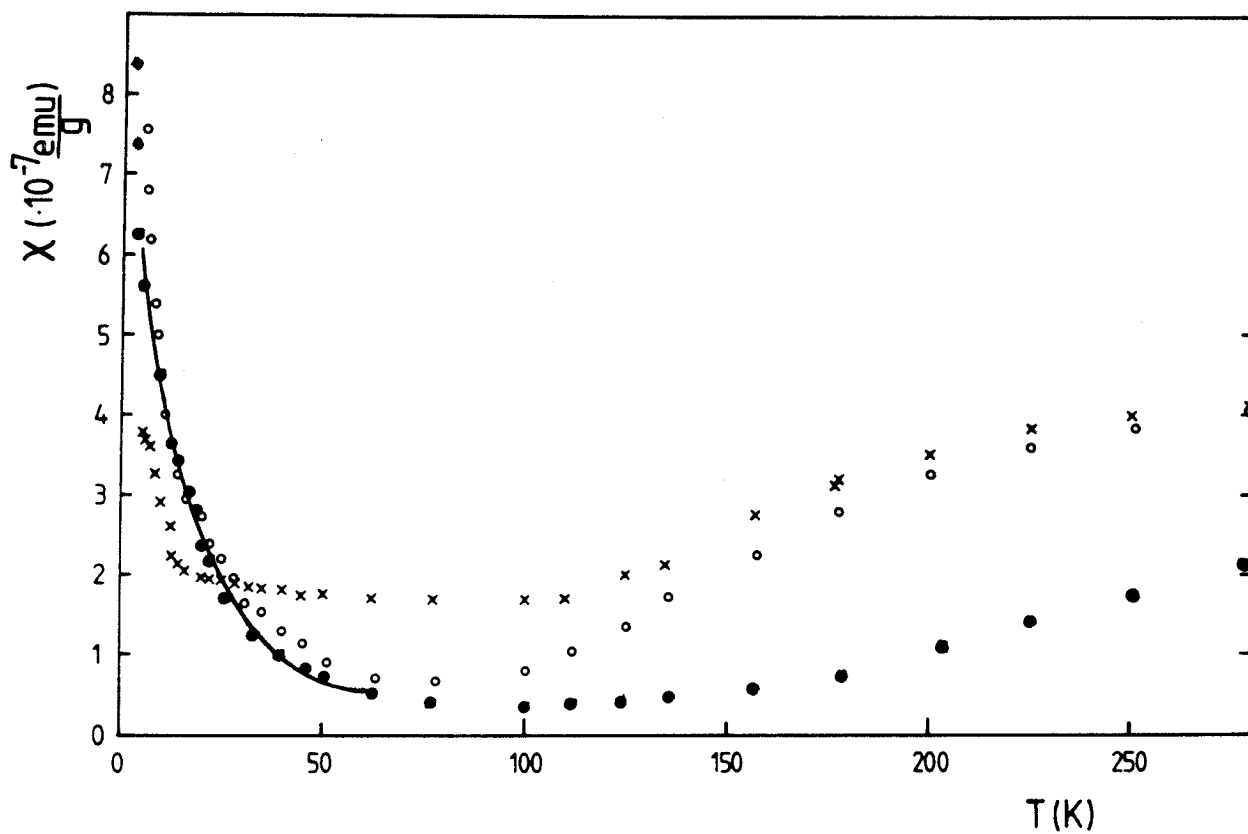


Fig. 14: Korrigierte Suszeptibilität von  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$

$$\chi = \chi_m - \frac{C}{T}$$

o  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 1  $C = 11,82 \cdot 10^{-7} \frac{\text{emu K}}{\text{g}}$

x  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Probe 2  $C = 12 \cdot 10^{-7} \frac{\text{emu K}}{\text{g}}$

•  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$   $C = 27 \cdot 10^{-7} \frac{\text{emu K}}{\text{g}}$

— Modellsuszeptibilität  $m_1/m_2 = 100$   $2d = 20$

### 5.2.2 Ergebnisse für $\text{EuMo}_6\text{S}_8$

Es ist nicht möglich, aus Magnetisierungsmessungen an  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  Informationen über die Zustandsdichte zu erhalten, da der Beitrag der magnetischen Eu-Ionen um vieles größer ist als die Pauli-Suszeptibilität. In Figur 15 ist die inverse molare Suszeptibilität im Temperaturbereich zwischen 5,6 und 316 K abgebildet. Die Werte können über den gesamten Temperaturbereich durch ein Curie-Gesetz für paramagnetische  $\text{Eu}^{2+}$  beschrieben werden. Es ergibt sich ein effektives Moment  $\mu_{\text{eff}} = (7,85 \pm 0,15) \mu_B$  in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Moment von  $7,94 \mu_B$  gemäß den Hundschen Regeln für einen  $\text{Eu}^{2+}$  Grundzustand mit  $g_I = 2$  und  $J = 7/2$  (35,36).

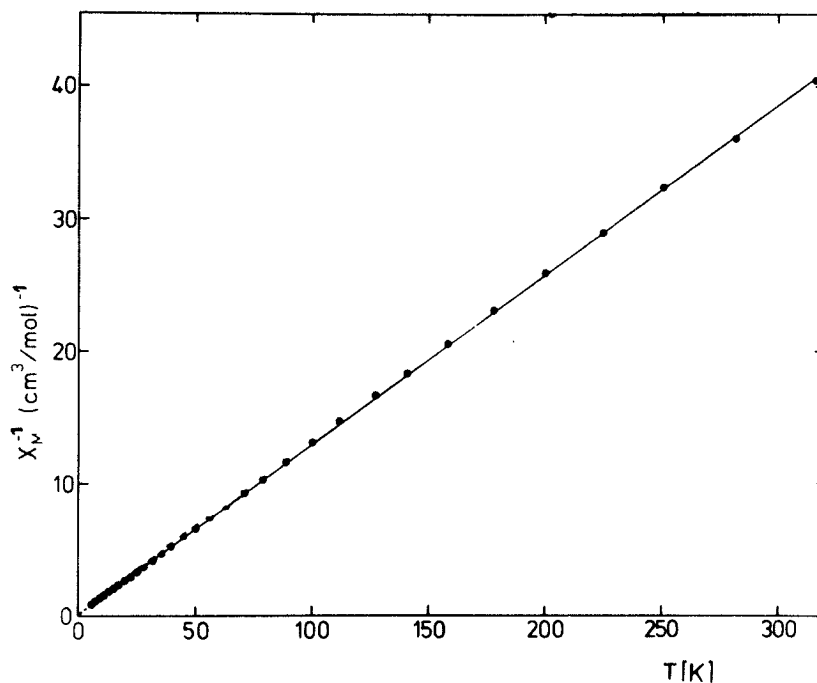


Fig. 15: Inverse molare Suszeptibilität von  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$   
 — Curie-Gesetz mit  $\mu = 7,85 \mu_B$

Suszeptibilitätsmessungen im Temperaturbereich zwischen 0,017 K und 3 K (37) zeigen eine Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten bei 0,5 K, die Suszeptibilität ist konstant im Bereich zwischen 17 mK und 0,4 K. Die Wechselstromsuszeptibilität zeigt bei 0,4 K dagegen ein breites Maximum. Es ist nicht möglich, die Art der magnetischen Ordnung aus diesen Messungen zu bestimmen.

Die Wechselwirkung der Eu-Ionen mit den Leitungselektronen ist sehr klein,  $|I_{sf} \cdot N(E_f)| = 3,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Zustände}}{\text{Eu-Atom-spin}}$ , wie aus Mössbauer-Untersuchungen gezeigt worden ist. Diese Messungen zeigen, daß die fehlende Supraleitung in  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  nicht auf den Einfluß der magnetischen Eu-Ionen zurückgeführt werden kann.

### 5.3 Diskussion

Die röntgenographischen Untersuchungen von gesinderten  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  (X = Eu, Sr, Ba)-Pulverproben ergeben für Proben verschiedener Reaktionsabläufe identische Gitterparameter, Fremdphasen außer Mo konnten nicht nachgewiesen werden. Der Nachweis von Fremdphasen mit einem Anteil von weniger als 5 % ist allerdings nicht möglich. Der Temperaturverlauf  $R(T)$  des elektrischen Widerstandes ist für verschiedene Proben derselben Substanz nicht identisch, insbesondere weicht das Restwiderstandsverhältnis  $R(300 \text{ K})/R(4,2 \text{ K})$  voneinander ab.

Die Pauli-Suszeptibilität von  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  bei 350 K ist vergleichbar mit den Werten von  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ . Eine Berechnung der Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_f)$  liefert (Anhang V).

|                           |                |                                           |
|---------------------------|----------------|-------------------------------------------|
| $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ | $N(E_f) = 166$ | $\frac{\text{Zustände}}{\text{Ry-Zelle}}$ |
| $\text{BaMo}_6\text{S}_8$ | $N(E_f) = 131$ | "                                         |
| $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ | $N(E_f) = 240$ | "                                         |

Die Pauli-Suszeptibilität für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  nimmt für tiefere Temperaturen zu, bedingt durch die Lage der Fermienergie in einer abfallenden Flanke der Zustandsdichte.

Für  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  erhält man dagegen bei 50 K eine Suszeptibilität von  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  emu/g, dem entspricht eine Zustandsdichte von

$$\begin{array}{ll} \text{SrMo}_6\text{S}_8 & N(E_f, T = 50 \text{ K}) = 39 \frac{\text{Zustände}}{\text{Ry-Zelle}} \\ \text{BaMo}_6\text{S}_8 & N(E_f, T = 50 \text{ K}) = 41 \quad " \\ \text{PbMo}_6\text{S}_8 & N(E_f, T = 50 \text{ K}) = 327 \quad " \end{array}$$

Die Zustandsdichte ist aus der gemessenen Suszeptibilität berechnet worden. Bei den sehr geringen Suszeptibilitäten von  $10^{-7}$  emu/g sind die unbekannten Beiträge der Ionenrümpfe, des Bahnmagnetismus und die Beiträge der Fremdphasen eigentlich nicht zu vernachlässigende Korrekturen.

Diese niedrige Zustandsdichte ist die Ursache für die fehlende Supraleitung in diesen Verbindungen.

Suszeptibilitätsmessungen und Mössbauer-Untersuchungen weisen nach, daß der Einfluß der magnetischen, zweiwertigen Eu-Ionen in  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  auf die Leitungselektronen sehr gering ist und die fehlende Supraleitung nicht erklären kann.

## 6 MESSUNGEN AN EINKRISTALLEN

### 6.1 Kristallzucht der $\text{SrMo}_6\text{S}_8$

Die  $\text{XMo}_6\text{T}_8$  ( $\text{X} = \text{Sr}, \text{SE}; \text{T} = \text{S}, \text{Se}$ ) Einkristalle können nicht mit herkömmlichen Verfahren aus der Schmelze gezogen werden, da sich diese Substanzen am Schmelzpunkt zersetzen. Die Einkristalle werden deshalb aus der gasförmigen Phase hergestellt. Bei der Zucht der  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Einkristalle wird eine Molybdän-Ampulle mit ca. 3 g Pulver gefüllt, evakuiert und zugeschweißt. Diese Ampulle wird in die beiden Kammern eines Zweizonenofens (38) eingebaut, so daß die Temperaturen an den beiden Enden der Ampulle getrennt regulierbar sind. Es wird am unteren Ende der Ampulle eine Temperatur von  $1680^\circ\text{C}$ , am oberen Ende  $1630^\circ\text{C}$  eingestellt. Der Schmelzpunkt von  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  ist ca.  $1700^\circ\text{C}$ . Dieser Temperaturgradient bewirkt eine Übersättigung, so daß im oberen Drittel der Ampulle die Partialdampfdrucke von Sr, Mo und S die Keimbildung von  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Kristallen erlauben.

Wird dieser Temperaturgradient längere Zeit angelegt, so wächst die Kernbildungsgeschwindigkeit, und es bildet sich ein polykristalliner Belag an dieser Stelle der Ampulle.

Durch Umkehr des Temperaturgradienten können die Kristalle wieder abgebaut werden (39). Kleine Kristalle haben einen größeren Dampfdruck, sie werden deshalb schneller abgebaut. Im folgenden sei  $t_1$  die Zeit, bei der das obere Ende der Ampulle die höhere Temperatur hat,  $t_2$  die Zeit, bei der das untere Ende diese Temperatur hat.

$\tau = t_1/t_2$  bezeichnet das Taktverhältnis dieser Zykelzeiten. Zu Beginn des Experimentes wird ein Taktverhältnis von  $\tau = 1$  eingestellt,  $t_1 = 5$  min. Diese Zeit reicht aus, um im oberen Drittel der Ampulle eine Zahl von Keimkristallen zu bilden. In der Zeit  $t_2$  werden dann die kleineren Kristalle abgebaut. Bei einer wiederholten Umkehr des Temperaturgradienten werden dann die übriggebliebenen Kristalle vergrößert, allerdings bilden sich auch neue, kleine Keimkristalle. Es wird durch diesen Wechsel des Temperaturgradienten eine Selektion der Kristalle erreicht, so daß nur wenige Kristalle weitergezogen werden. Im Laufe des Experimentes wird das Temperaturverhältnis von  $\tau = 1$  auf  $\tau = 8$  vergrößert, um die maximale Größe der Kristalle zu erreichen.

Nach Beendigung des Experimentes stellt man fest, daß am Boden der Ampulle eine Mo-Schicht geblieben ist, nur Sr und S des  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Pulvers sind an die kälteren Stellen transportiert worden. In der Ampulle befindet sich zusätzlich eine Mo-Spirale, auf der sich ebenfalls im oberen Drittel Kristalle gebildethaben.

Das Mo in den  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Einkristallen ist aus der Wandung der Mo-Ampulle und der zusätzlichen Mo-Spirale abgebaut worden. Als zusätzliches Transportmittel ist Cl in Form von  $\text{MoCl}_2$  in die Ampulle gegeben worden. Deshalb ist zu erwarten, daß Cl-Atome in den Kristall mit eingebaut werden. Ein chemischer Nachweis ist wegen der geringen Größe und Anzahl der Kristalle nicht möglich. Widerstandsmessungen an  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ -Einkristallen, die in Cl- oder Br-Atmosphäre gezogen werden, zeigen einen unterschiedlichen Temperaturverlauf in Abhängigkeit vom Transportmittel.

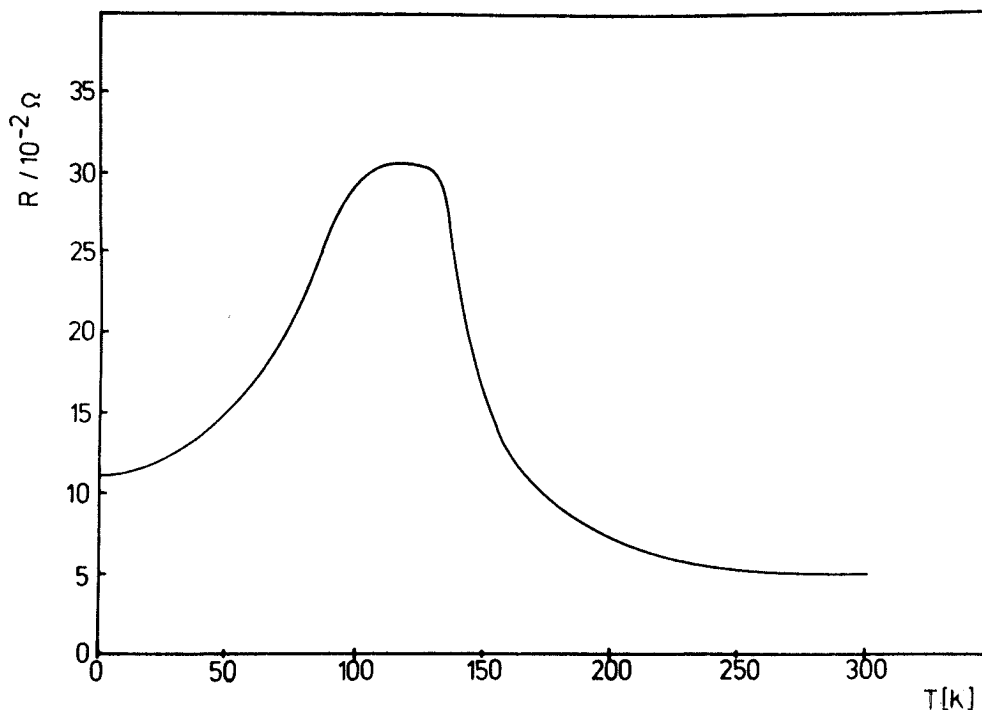


Fig. 16: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  - Einkristalls, gezogen in  $\text{Cl}_2$  - Atmosphäre

In Figur (16) ist der Widerstand eines  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Einkristalls dargestellt; bis ungefähr 125 K steigt der Widerstand für abnehmende Temperatur, durchläuft ein breites Maximum und hat für tiefere Temperaturen ein metallisches Verhalten. Es tritt bis 1,2 K keine Supraleitung auf. Dieses Widerstandsverhalten weicht von den  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Pulvermessungen stark ab. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf den Einbau der Cl-Atome zurückzuführen. Nachdem die Kristalle eine Woche bei 1430 °C in  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Pulver getempert worden sind, ändert sich der Widerstandsverlauf drastisch, dies wird im folgenden Kapitel diskutiert.

## 6.2 Strukturanalyse von $\text{SrMo}_6\text{S}_8$

Die getemperten  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -EK sind mit verschiedenen röntgenographischen Verfahren untersucht worden, es sind Laue- und Weissenberg-Aufnahmen hergestellt worden, und es wurde eine Röntgenstrukturanalyse an einem vollautomatischen 4-Kreisdiffraktormeter (CAD4-Enraf-Nonius-Delft) durchgeführt. Bei den Laue- und Weissenberg-Aufnahmen wurde mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung am 4-Kreisdiffraktometer  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung verwendet. Die Qualität eines Einkristalls läßt sich durch ein photographisches Verfahren gut überprüfen, da auf einer Filmaufnahme viele Reflexe erfaßbar sind. Es wird überprüft, ob alle abgebildeten Reflexe mit der bekannten Gitterstruktur und den Gitterkonstanten zu identifizieren sind. Auf einer Weissenberg-Aufnahme (Belichtungszeit 48 h) sind alle Reflexe indiziert worden (Gitterkonstante  $a = 6,56 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,1^\circ$ , rhomboedrisch (trigonal)). Zusätzliche Reflexe können durch kleine Bruchstücke eines zweiten Kristalls oder durch Verunreinigungen auf der Oberfläche entstehen, diese haben eine geringere Intensität. Da keine solchen Reflexe gefunden worden sind, sind die untersuchten  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Kristalle zumindest 99 % einkristallin und phasenrein.

Nachdem sichergestellt ist, daß ein EK hoher Güte vorliegt, werden auf dem 4-Kreisdiffraktometer die Gitterkonstanten und die Struktur des Kristalls bestimmt.

Die Elektronik des CAD4 erlaubt eine vollautomatische Messung von maximal 25 Bragg-Reflexen, aus denen die Orientierungsmatrix und die Gitterkonstante bestimmt werden. Bei der Berechnung der Orientierungsmatrix wird keine Kristallsymmetrie vorgegeben, es werden die 3 Gittervektoren und die 3 Gitterwinkel unabhängig voneinander berechnet. Für jede Temperatur wurden 4 verschiedene Messungen mit je 25 Bragg-Reflexen durchgeführt.

Die Lage der Reflexe im reziproken Raum wird durch Startwerte vorgegeben. Die Wahl der Startwerte führte zu einer Bedeutung der Ewald-Kugel. Als Gitterkonstanten ergeben sich für rhomboedrische Indizierung

$$a = 6,554 \text{ \AA}, \alpha = 89,026^\circ$$

Die Orientierungsmatrix erlaubt dem Rechner, die verschiedenen Bragg-Reflexe anzusteuern. Für jeden Reflex wird der Untergrund links und rechts vom Reflex und das integrale Reflexionsvermögen ausgemessen. Es sind 1700 verschiedene Braggreflexe aufgenommen worden. Diese Daten wurden anschließend auf einen IBM/370-168 Großrechner übertragen und mit Hilfe des Programmpaketes XRAY-76 die Atomlagen in der Elementarzelle bestimmt. Da die Raumgruppe der TMC bei Raumtemperatur bekannt ist ( $R\bar{3}$ ), ergeben sich für die Atomlagen bestimmte Symmetrien:

| Atom | Koordinaten                          |
|------|--------------------------------------|
| Sr   | (0, 0, 0)                            |
| Mo   | $\pm(x,y,z); \pm(z,x,y); \pm(y,z,x)$ |
| S(1) | $\pm(x,y,z); \pm(z,x,y); \pm(y,z,x)$ |
| S(2) | $\pm(x,x,x)$                         |

Für die Intensität eines Reflexes ( $k, k, l$ ) gilt:

$$I_{h,k,l} \approx F_{hkl}^2$$

$$F_{h,k,l} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} e^{i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$x_j, y_j, z_j$  = Koordinaten des  $j$ -ten Atoms in der Elementarzelle

$N$  = Zahl der Atome in der Elementarzelle

$f_j$  = Atomformamplitude des  $j$ -ten Atoms

$B_j$  = Debye-Waller-Faktor des  $j$ -ten Atoms

Die Valenz der einzelnen Atome ist bekannt, deshalb können die Atomformamplituden einen Tabellenwerk (40) entnommen werden. Die theoretischen Strukturfaktoren  $|F_{\text{theor}}|$  werden mit Hilfe einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung an die experimentell ermittelten Werte  $|F_{\text{exp}}| \approx \sqrt{I_{hkl}}$  angepaßt, als Startwerte wurden die bekannten Größen von  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  eingesetzt. Der R-Wert gibt den Grad der Übereinstimmung an:

$$R = \frac{\sum (|F_{hkl}|_{\text{exp}} - |F_{hkl}|_{\text{theor}})}{\sum |F_{hkl}|_{\text{theor}}}$$

Da aus den Intensitäten nur die Beträge der Strukturfaktoren zu errechnen sind, wird mit Hilfe einer Fourier-Synthese die Elektronendichteverteilung bestimmt. Die Lage der Maxima der Elektronendichte müssen mit der Lage der einzelnen Atome übereinstimmen. Für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  ergeben sich folgende Werte:

Gitterkonstanten:  $a = 6,554 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,026$

Lage der Atome ( $R = 5 \%$ )

| Mo     |        |        | S(1)   |        |        | S(2)   |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| x      | y      | z      | x      | y      | z      | x      |
| 0.2290 | 0.4180 | 0.5630 | 0.3840 | 0.1280 | 0.7410 | 0.2470 |

Die Analysen dieser Daten im Zusammenhang mit den anderen untersuchten  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  erfolgt in Kapitel 7.

### 6.3 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der Gitterparameter

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Einkristalle ist in Figur 17 dargestellt. Er nimmt wie in den Pulverproben mit abnehmender Temperatur zu,  $R(300\text{ K})/R(4,2\text{ K}) = 1/6$ , zusätzlich ist eine scharfe Anomalie bei 134 K zu beobachten. Es konnte keine Temperaturhysterese dieser Anomalie festgestellt werden, die Temperatur ist in diesem Bereich auf 0,1 K bestimmt. (41)

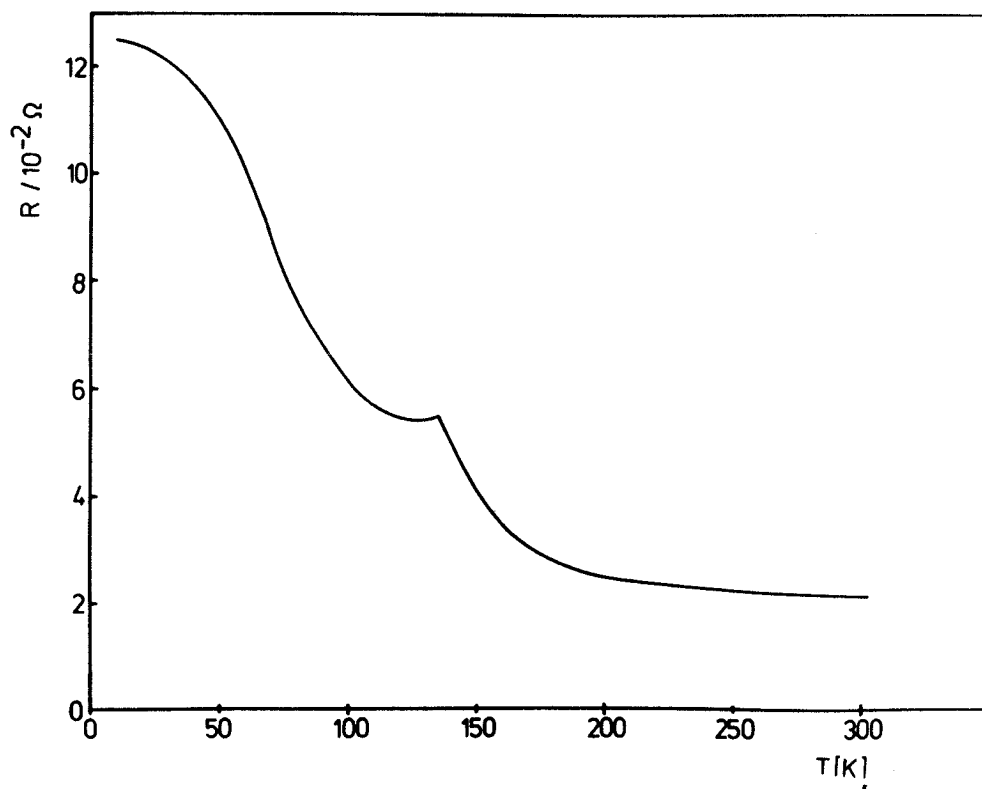


Fig. 17: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  - Einkristalls

Für diese Kristalle wurden die Gitterparameter zwischen 300 K und 90 K gemessen. Dies geschah auf dem 4-Kreisdiffraktometer, die Probe wurde von  $N_2$ -Gas umströmt und gekühlt.

Es konnte der Durchfluß des  $N_2$ -Gases geändert und die Temperatur des Gases durch einen Heizer variiert werden (Fig. 18). Die Probentemperatur wurde bis auf  $\pm 2$  K bestimmt. Vibrationen der Probe durch das ausströmende  $N_2$ -Gas konnten nicht festgestellt werden.

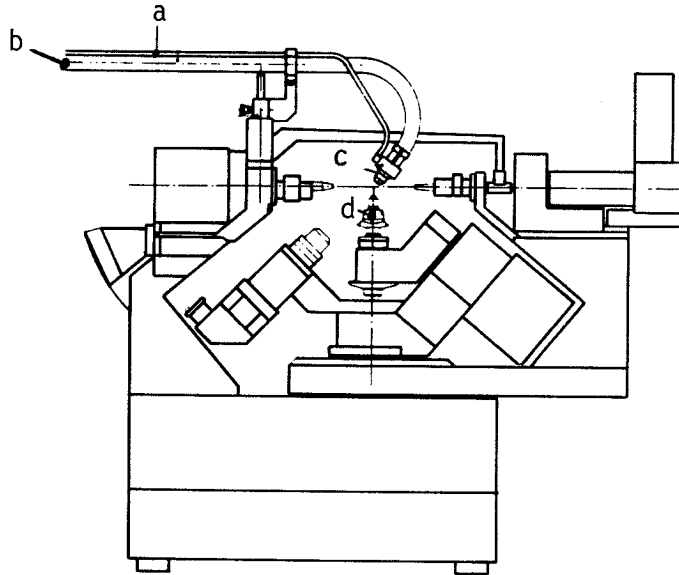


Fig. 18: Kühlung der Einkristalle auf dem 4-Kreisdiffraktometer

- a) Enteisung des Kristalls durch 330 K warme Luft
- b)  $N_2$ -Gas, die Temperatur wird zwischen 90 K und 300 K geregelt
- c) Thermoelement (NiCr -Ni)
- d) Goniometerkopf mit Einkristall

Die Temperatur zwischen 140 K und 100 K konnte sowohl durch Variation der Durchflußmenge als auch durch Veränderung der Heizleistung stabilisiert werden, dies hatte keinen Einfluß auf die Messungen. Figur 19 zeigt die Gitterkonstanten für verschiedene Temperaturen.

Die Strukturanalyse bei Raumtemperatur ergab eine rhomboedrische Symmetrie  $R\bar{3}$  mit  $a = 6,554 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,026^\circ$ . Bei 160 K ist kein Unterschied von diesen Werten festzustellen.

Unterhalb der Temperatur der beobachteten Anomalien im Widerstand bei 134 K erhält man eine triklin Struktur, die Gitterkonstanten bei 90 K ergeben:

$$\begin{array}{ll} a_1 = 6,486 & \alpha_1 = 89,56^\circ \\ a_2 = 6,502 & \alpha_2 = 89,47^\circ \\ a_3 = 6,619 & \alpha_3 = 88,11^\circ \end{array}$$

Das Zellvolumen ändert sich von  $281 \text{ \AA}^3$  bei 300 K auf  $279 \text{ \AA}^3$  bei 90 K.

$\text{SrMo}_6\text{S}_8$  erfährt einen strukturellen Phasenübergang von einer rhomboedrischen Hochtemperatur zu einer triklinen Tieftemperaturstruktur bei 134 K. Dieser strukturelle Phasenübergang bewirkt eine scharfe Anomalie im Widerstand  $R(T)$ .

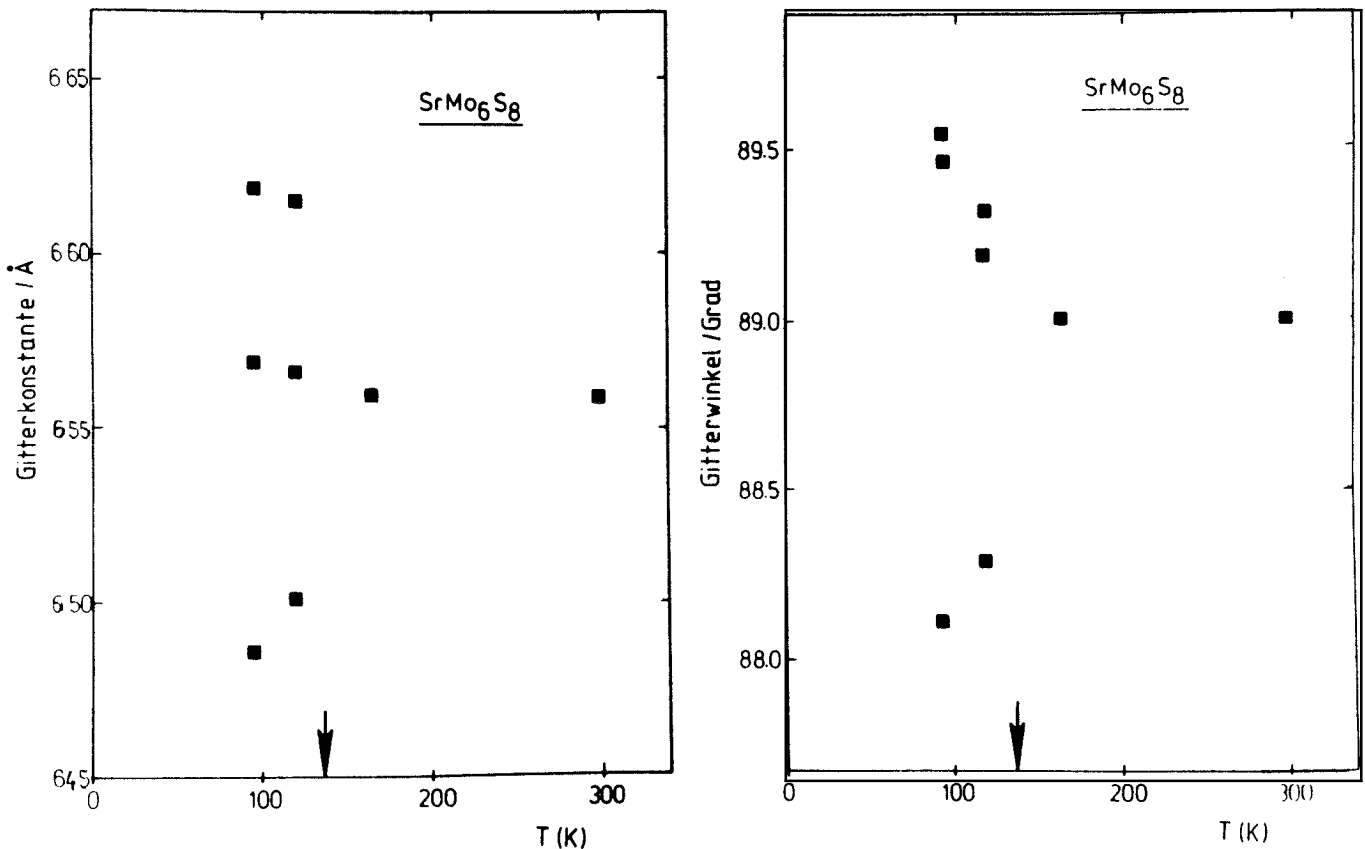


Fig. 19: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter für einkristallines  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$

Bei hoher Temperatur liegt eine rhomboedrische Struktur vor. Bei 95 K und 125 K ergibt die triklin Struktur drei verschiedene Gittervektoren und Gitterwinkel. Der Pfeil markiert die Temperatur, bei der die Widerstands-anomalie gefunden wurde.

## 7 DISKUSSION

Baillif et al. (42) führte Tieftemperatur-Röntgenmessungen an einkristallinem  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  und polykristallinem  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  durch und konnte einen strukturellen Phasenübergang bei 175 K und 105 K nachweisen. Spezifische Wärmemessungen an  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  ( $\text{X}=\text{Eu}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) (43) zeigten eine  $\lambda$ -artige Anomalie (Fig. 20) bei der Transformationstemperatur  $T_M$ .

Lachal et al. (44), Meul et al. (45) untersuchten an verschieden hergestelltem  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ -Proben die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, die spezifische Wärme und führten Transportmessungen durch. Proben, die unter einem Druck von 2 kbar Argon bei  $1800^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen wurden, zeigten bei  $T_M$  die schärfste Anomalie in der spezifischen Wärme, gesinterte Proben wiesen nur eine leichte Schulter zwischen 95 K und 130 K auf. Eine starke Anomalie in  $R(T)$  bei  $T_M$  ist nur für die aufgeschmolzene Probe zu beobachten.

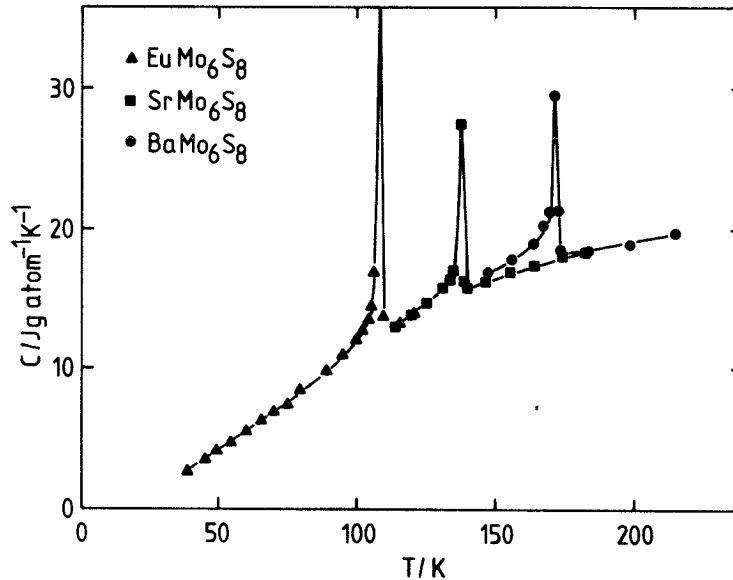


Fig. 20: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für  $\text{XMo}_6\text{S}_8$ , ( $\text{X} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) aus (43)

Der  $R(T)$ -Verlauf für gesinterte  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  verschiedener Autoren (44, 45) ist mit unseren Messungen an gesinterten Proben vergleichbar, es wird keine scharfe Anomalie bei  $T_M$  wie in den Einkristallmessungen gefunden.

Die Auswertung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen liefert für die phononenverstärkte Zustandsdichte  $N(E_f) \cdot (1 + \lambda)$ :

$$N(E_f) (1+\lambda) \left[ \frac{\text{Zustände}}{\text{Ry-Zelle}} \right] N_{\text{Pauli}}(E_f, T = 50 \text{ K})$$

|                           |    |    |
|---------------------------|----|----|
| $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ | 0  | -  |
| $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ | 29 | 39 |
| $\text{BaMo}_6\text{S}_8$ | 20 | 41 |

In der 2. Spalte der Tabelle ist die Zustandsdichte aus der Pauli-Suszeptibilität aufgelistet; berücksichtigt man die Verfälschung dieser Ergebnisse durch Fremdphasen und die dia- und paramagnetischen Beiträge, so erhält man eine gute Übereinstimmung für die sehr geringe Zustandsdichte in der triklinen Tieftemperaturphase dieser TMC.

Die Halleffekt- und Magnetowiderstandsmessungen an gesinterten  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben können mit einem Zwei-Band-Modell interpretiert werden, das unserem Modell für die Suszeptibilität für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  entspricht. (45)

Es ist noch die Frage zu klären, warum die  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  ( $X = \text{Eu}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) in eine triklinen Tieftemperaturphase transformieren, dagegen die isostrukturellen  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ -Verbindungen Supraleiter mit außergewöhnlichen Eigenschaften sind.

Hinweise erhält man, wenn man den Einfluß der strukturellen Parameter auf die Bandstruktur untersucht. Die Gleichungen (3,2), (3.3) beschreiben die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen den Mo-d-Orbitalen und die Hybridisierung der Mo-d mit S-p-Orbitalen vom Abstand der Atome. In Tabelle 8 sind diese Abstände für  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  ( $X = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) aufgelistet.

Tabelle 8

|                           | $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTRA}}$ | $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTER}}$ | $d_{\text{Mo-S}}^{\text{INTER}}$ | $d_{\text{Mo-X}}$ | $\left(\frac{d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTER}}}{d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTRA}}}\right)^{-5}$ | $\left(\frac{d_{\text{Mo-S}}^{\text{INTER}}}{d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTRA}}}\right)^{-4}$ | Ref.         |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ | 2,688                             | 3,232                             | 2,550                            | 4,20              | 0,417                                                                                       | 1,281                                                                                      | 47           |
| $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ | 2,705                             | 3,262                             | 2,561                            | 4,20              | 0,387                                                                                       | 1,235                                                                                      | 12           |
| $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ | 2,69                              | 3,27                              | 2,58                             | -                 | 0,3774                                                                                      | 1,184                                                                                      | 22           |
| $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ | 2,689                             | 3,285                             | 2,5957                           | 4,205             | 0,368                                                                                       | 1,152                                                                                      | diese Arbeit |
| $\text{BaMo}_6\text{S}_8$ | 2,684                             | 3,411                             | 2,626                            | -                 | 0,302                                                                                       | 1,091                                                                                      | 22           |

Der Überlapp der Mo-d-Orbitale mit Mo-d-Orbitalen ist proportional zu  $(d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{INTER}})^{-5}$ , mit der S-p-Orbitalen proportional  $(d_{\text{Mo-S}}^{\text{INTER}})^{-4}$ . Ein geringer Überlapp der Orbitale hat eine geringe Bandbreite B des Leistungsbandes zur Folge, aus den Strukturdaten folgt somit  $B_{\text{Ba}} < B_{\text{Sr}} < B_{\text{Eu}} < B_{\text{Pb}} < B_{\text{Sn}}$ . Die Bandstrukturrechnungen ergeben für  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  43 mRy, für  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  19 mRy, für die anderen  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  liegen Bandstrukturrechnungen in dieser detaillierten Form nicht vor.

Das Jahn-Teller-Theorem (48) beweist, daß jeder entartete, elektronische Zustand prinzipiell instabil ist gegenüber einer Verzerrung des Gitters, die die Entartung aufhebt. Diese Instabilität ist möglich, da eine lineare Aufspaltung eines Niveaus zu einem Zustand niedriger Energie führt. Es wird eine neue Gleichgewichtslage eingenommen, deren lokale Symmetrie niedriger ist als vor der Verzerrung.

Die Tieftemperaturstrukturanalyse von  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  (42) zeigt, daß die Symmetrie des  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Clusters in der triklinen-Phase reduziert ist, der  $\text{Mo}_6$ -Oktaeder ist stärker verzerrt. Diese Verzerrung hebt die Entartung des Leitungsbandes auf. Bandstrukturrechnungen für die triklinen-Phase sind in Figur 21 abgebildet.  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  erscheint demnach ein Halbleiter,  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  ein Halbmetall in der Tieftemperaturphase zu sein. Dies ist in Übereinstimmung mit der geringen, experimentell gefundenen Zustandsdichte.

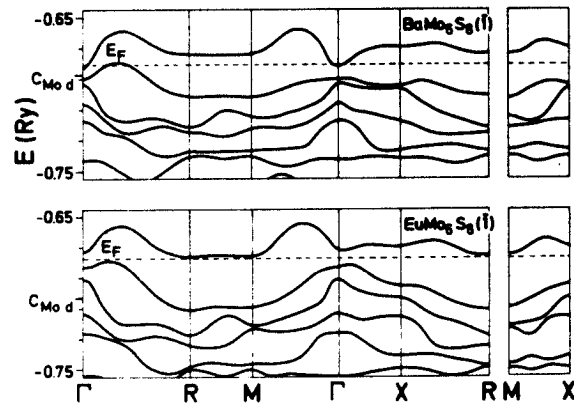


Fig. 21: Leitungsbänder der triklinen Tieftemperaturstruktur für  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  (nach 22)

Es besteht eine Korrelation zwischen der Bandbreite  $B$  und der Temperatur des strukturellen Phasenüberganges.

In einer vereinfachten Betrachtung stellen wir die Zustandsdichte als Rechteck mit der Bandbreite  $B$  dar. Die Fermienergie  $E_f$  liegt in der Mitte des Rechteckes, da bei den  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  mit 22 VEC das Leitungsband halb gefüllt ist.

Für jedes Teilband gilt

$$\int_{-\frac{B}{2}}^0 N(E) dE = 1 [\text{Elektron}]$$

somit  $N(E) = \frac{2}{B}$ .

Bei der triklinen Verzerrung werden die beiden Teilbänder um einen Betrag  $2\Delta$  gegeneinander verschoben (Fig. 22b). Die Energien  $E_{\pm}$  für beide Teilbänder berechnen sich, solange die Bänder überlappen ( $\Delta < \frac{B}{2}$ ):

$$E = \int_{-\frac{B}{2} \pm \Delta}^0 N(E) \cdot E \, dE = \frac{2}{B} \int_{-\frac{B}{2} \pm \Delta}^0 E \, dE = -\frac{1}{B} \left( \frac{B}{2} \pm \Delta \right)^2$$

und die Gesamtenergie  $E = E_+ + E_- = -\frac{2}{B} \left( \frac{B^2}{4} + \Delta^2 \right)$ .

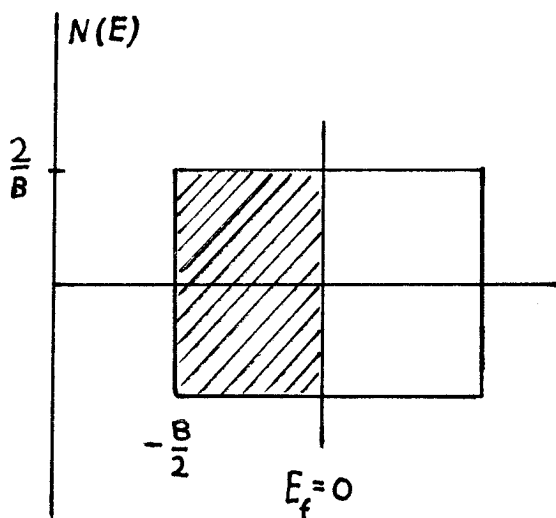


Fig. 22a: Modellzustandsdichte für das entartete Leitungsband

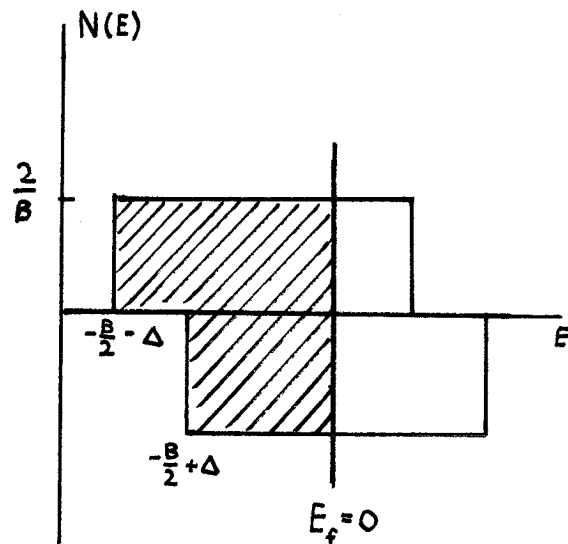


Fig. 22b: Verschiebung der beiden Teilbänder um eine mittlere Energieabsenkung  $\Delta$

Bei  $\Delta > \frac{B}{2}$  liegt die Fermienergie in der Lücke, dann gilt

$$E = \int_{-\frac{B}{2} - \Delta}^{+\frac{B}{2} - \Delta} N(E) \cdot E \, dE + \int_{\Delta - \frac{B}{2}}^{\Delta + \frac{B}{2}} dE \cdot \sigma \cdot E = -2 \Delta$$

Figur 23 zeigt die Energie  $E$  als Funktion der mittleren Energieabsenkung  $\Delta$ . Eine geringe Bandbreite  $B$  wird somit die Jahn-Teller-artige Verzerrung begünstigen.

$\text{BaMo}_6\text{S}_8$  mit der geringsten Bandbreite hat die höchste Transformations-temperatur ( $T_M = 175 \text{ K}$ ), die zunehmende Bandbreite von  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  reduziert  $T_M$  auf 134 K und 105 K.

Die Bandbreite des Leitungsbandes in  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  scheint zu groß zu sein, um eine Jahn-Teller-artige Gitterverzerrung zu bewirken.

Die zweiwertigen TMC  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  transformieren bei 105 K, 134 K und 175 K in eine triklone-Tieftemperaturphase. Die niedrige Symmetrie dieser Struktur führt zu einer Verringerung der Zustandsdichte, die experimentell nachgewiesen worden ist. Diese geringe Zustandsdichte ist die Ursache für die fehlende Supraleitung.

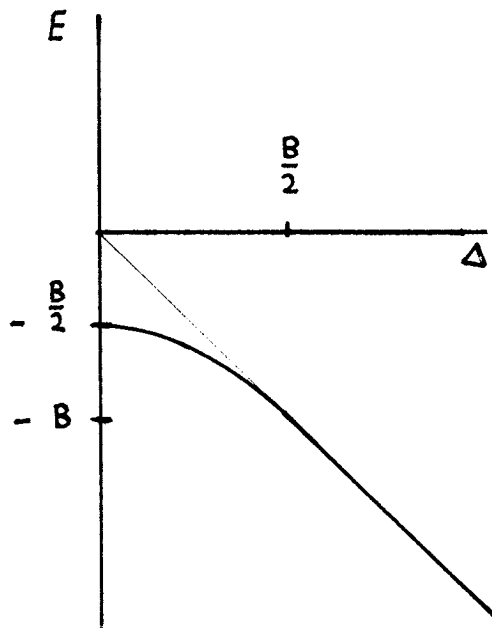


Fig. 23: Gesamtenergie im Leitungsband als Funktion der mittleren Energieabsenkung

## 8 DRUCKMESSUNGEN

### 8.1 Pseudoternäre $M_{1-n}Eu_nMo_6S_8$ -Systeme

Im ersten Teil dieser Arbeit ist die fehlende Supraleitung in den  $XMo_6S_8$ , ( $X = Eu, Sr, Ba$ ) diskutiert worden. Als Ursache findet man einen strukturellen Phasenübergang in eine triklinen Tieftemperaturphase mit reduzierter Zustandsdichte der Elektronen, die keine Supraleitung mehr zuläßt.

Von anderen Autoren wurde eine Reihe von Experimenten an pseudoternären Systemen  $M_{1-n}Eu_nMo_6S_8$  für  $M = Pb$  (49),  $Sn$  (50,51,52,53),  $La$  (54),  $Yb$  (56) durchgeführt.

Die verschiedenen Autoren beobachten entweder das  $T_c$  der  $MMo_6S_8$ -Verbindung bis  $n \approx 0,5$  und dann eine schnelle Absenkung, oder eine kontinuierliche Reduktion von  $T_c$  für wachsende  $n$ . Für  $n > 0,8$  wird in keiner Verbindung Supraleitung nachgewiesen.

Die fehlende Supraleitung in  $EuMo_6S_8$  folgt aus der Jahn-Teller-artigen Gitterverzerrung in eine nicht supraleitende, triklinen Tieftemperaturphase. Dieser strukturelle Phasenübergang wird durch das schmale, entartete Leitungsband hervorgerufen. Ein zunehmender Anteil von  $M$ -Atomen vergrößert die Bandbreite, bis diese für eine Gitterverzerrung zu groß wird. Das  $M_{1-n}Eu_nMo_6S_8$ -System transformiert dann nicht in eine triklinen-Tieftemperaturphase und bleibt supraleitend. Der Übergang von supraleitenden zu nichtsupraleitenden  $M_{1-n}Eu_nMo_6S_8$ -Verbindungen ist für kleine Änderungen der  $Eu$ -Konzentration zu erwarten.

Probeninhomogenitäten oder auch  $O_2$ -Einschluß können dieses  $T_c$ -Verhalten natürlich stark verändern.

Die Bandstrukturechnungen für  $BaMo_6S_8$  und  $EuMo_6S_8$  in der rhomboedrischen Raumtemperaturphase zeigen eine sehr hohe Zustandsdichte von  $179 \frac{\text{Elektronen}}{\text{Ry} \cdot \text{Zelle}}$  Ryd cell (22) bzw.  $180 \frac{\text{Elektronen}}{\text{Ry} \cdot \text{Zelle}}$  (20). Freeman et al. (20) errechnen mit  $\lambda = 0,62$  ein  $T_c = 6$  K. Bei einer Unterdrückung der Gitterverzerrung sollten somit die  $XMo_6S_8$  ( $X=Eu, Sr, Ba$ ) Supraleitung zeigen. Im folgenden wird untersucht, ob der Einfluß von Druck diese Gitterverzerrung verbietet.

Der Aufbau einer Druckapparatur für hydrostatische Drucke bis ca. 20 kbar wird im Anhang 3 beschrieben.

## 8.2 Messungen an $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben unter Druck

In Figur 21 ist der elektrische Widerstand für eine gesinterte  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Pulverprobe zwischen 300 K und 1,5 K für verschiedene hydrostatische Drucke dargestellt. Ein Druck von 12,5 kbar reduziert den Raumtemperaturwiderstand, der Anstieg von  $R(T)$  wird reduziert, bei 3,2 K beginnt der Widerstand zu fallen. Bei einem Druck von 14 kbar durchläuft  $R(T)$  ein leichtes Minimum, und die Probe wird supraleitend mit einem  $T_c = 4,9$  K ( $\Delta T_c = 3,3$  K). Der Widerstand bei 17,5 kbar fällt linear ab ( $r_{rr} = 1,5$ ),  $T_c$  beträgt 7,6 K ( $\Delta T_c = 0,9$  K).

Es sind 3 weitere  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben und ihre supraleitenden Eigenschaften unter Druck durch Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen untersucht worden, die Ergebnisse sind in Figur 22 dargestellt. Bis zu einem kritischen Druck von  $p_c \approx 11$  kbar wird keine Supraleitung induziert, für höheren Druck nimmt  $T_c$  zu bis auf einen probenabhängigen Maximalwert von ungefähr 8 K; weitere Druckerhöhung erniedrigt  $T_c$  mit  $dT_c/dp \approx -0,25$  K/kbar (56).

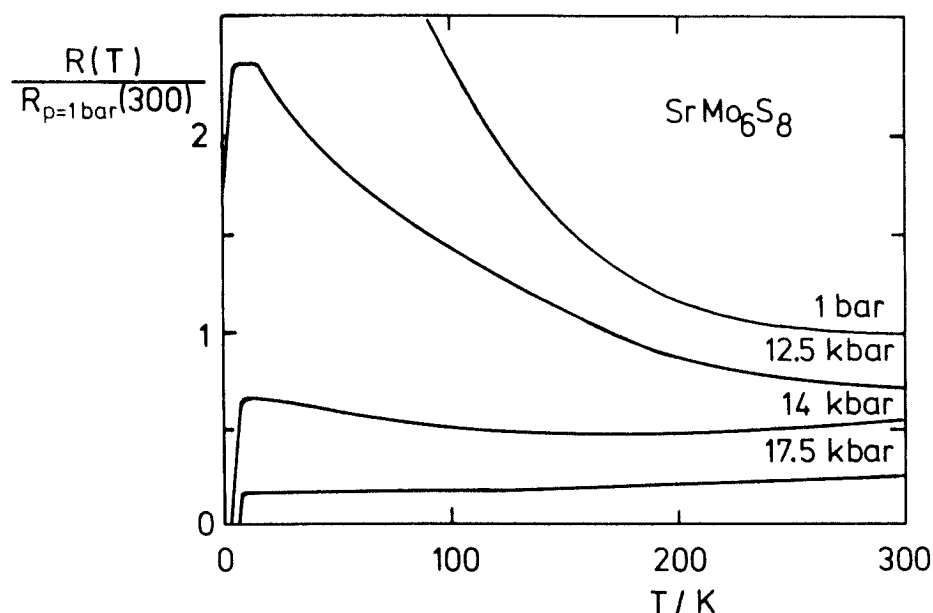


Fig. 24 : Temperaturabhängigkeit des normierten Widerstandes von einer  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Pulverprobe unter Druck

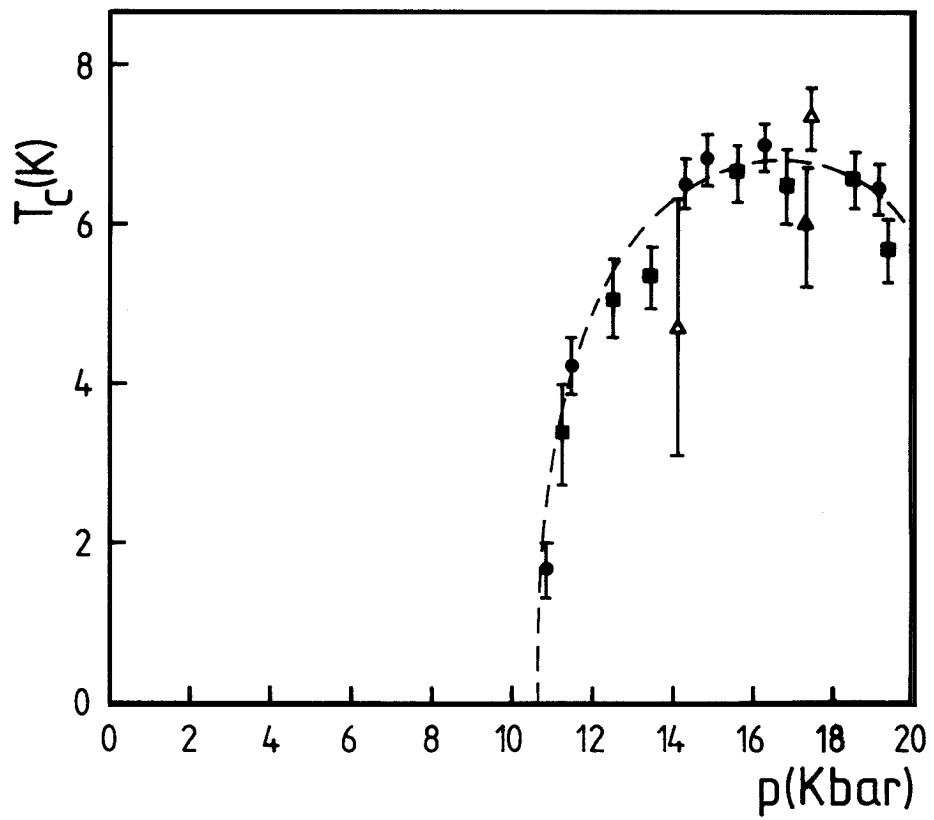


Fig. 25: Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangs-Temperatur für verschiedene  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Pulverproben

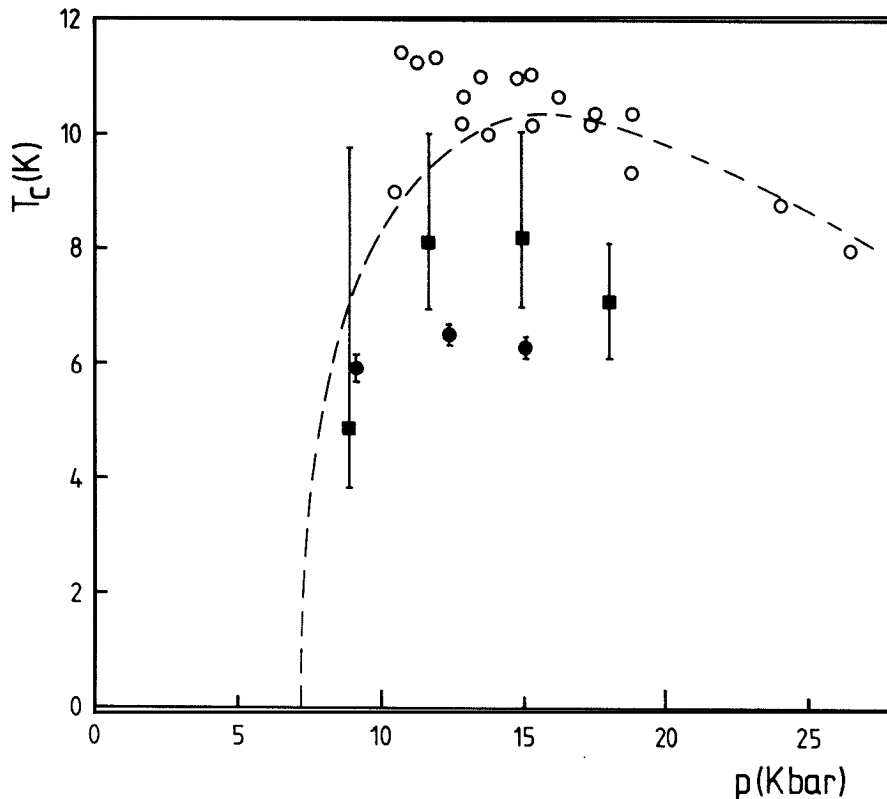


Fig. 26: Druckabhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur für zwei  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  Pulverproben (offene Kreise: Literaturwerte)

### 8.3 Messungen an $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben unter Druck

Die Ergebnisse von Druckversuchen an zwei verschiedenen  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben sind vergleichbar mit den Resultaten an  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$ . Der kritische Druck  $P_c$  ist ungefähr 7 Kbar, das maximale  $T_c \approx 8$  K, weitere Druckerhöhung erniedrigt die supraleitende Sprungtemperatur. In zwei weiteren Proben mit identischen Gitterkonstanten konnte keine Supraleitung gefunden werden, dies wird weiter unten diskutiert werden. Druckinduzierte Supraleitung wird von verschiedenen Autoren (25, 35, 46, 57, 58, 59, 60) in  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ -Pulverproben gefunden. In Figur 24 sind diese Ergebnisse dargestellt.

Capone et al. (25) untersuchten den  $\text{O}_2$ -Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften von  $\text{EuMo}_6\text{S}_{8-x}\text{O}_x$  ( $x = 0$  bis 13 %), der Einbau des Sauerstoffs

ist durch Röntgenuntersuchungen nachgewiesen worden. Für Proben mit hohem Sauerstoffgehalt wurde Supraleitung schon für  $p = 5$  kbar nachgewiesen, das maximale  $T_c$  wird bei 12 kbar mit 8 K gefunden. In sauerstofffreien Proben ( $x < 2\%$ ) kann keine Supraleitung bis 10 kbar gefunden werden, ein Druck von 11,3 kbar ergibt ein  $T_c$  von 11,6 K. Die Streuung der  $T_c$ -Werte verschiedener Autoren kann u.a. auf  $O_2$ -Einbau zurückgeführt werden. Unsere Proben sind nicht auf ihren  $O_2$ -Gehalt untersucht worden.

#### 8.4 Messungen an $BaMo_6S_8$ -Pulverproben unter Druck

Verschiedene  $BaMo_6S_8$ -Pulverproben sind bis 1,5 K auf Supraleitung unter Druck bis 18,5 kbar untersucht worden. In keiner Probe konnten in diesem Druck- und Temperaturbereich Anzeichen von Supraleitung gefunden werden. Chu (57) und Hor (46) erweiterten in ihren Untersuchungen den Druckbereich bis 120 kbar. Die Autoren finden bei ihren  $BaMo_6S_8$ -Pulverproben einen kritischen Druck von ca. 19 kbar und ein maximales  $T_c$  von ungefähr 10 K.

#### 8.5 Meissner-Effektmessungen an Pulverproben unter Druck

Da in allen oben aufgeführten Experimenten der Nachweis der Supraleitung entweder durch eine diamagnetische Anomalie der Wechselstromsuszeptibilität oder durch Verschwinden des elektrischen Widerstandes geführt worden ist, kann man zunächst nicht entscheiden, ob die Supraleitung der  $XMo_6S_8$  durch Fremdphase vorgetäuscht wird oder ob sie eine intrinsische Eigenschaft der Proben ist. Hierfür sind andere Nachweismethoden notwendig.

Im folgenden werden einige Methoden zum Nachweis der Supraleitung betrachtet. (Die Liste ist in keinsten Weise vollständig.)

- a) Widerstand  $R(T) = 0$  für  $T < T_c$   
Eine einzige supraleitende Verbindung in einer Probe genügt, um den Widerstand  $R(T) = 0$  zu messen; ein geringer Teil supraleitender Fremdphase in einer Probe genügt.
- b) Wechselstromsuszeptibilität  
Das diamagnetische Signal kann durch geschlossene, supraleitende Verbindungen hervorgerufen werden; supraleitende Fremdphasen an den

Korngrenzen können ein Signal hervorrufen, das der ganzen Probenmenge entspricht. Eine 1  $\mu\text{m}$  dicke Bleischicht, aufgedampft auf ein Quarzrohr, gibt ein gleichgroßes Signal wie eine Bleiprobe mit den Abmessungen des Quarzrohres.

c) Spezifische Wärmemessungen

Aus der Änderung der spezifischen Wärme bei  $T_c$  können genaue Daten über den supraleitenden Anteil der Probe gewonnen werden.

d) Tunnelmessungen

Das Auftreten der supraleitenden Energielücke für  $T < T_c$  gibt Information über die supraleitenden Eigenschaften innerhalb der Kohärenzlänge des Supraleiters.

e) Magnetisierungsmessungen/Meissner-Effekt-Messungen

Aus reversiblen Magnetisierungsmessungen können thermodynamische Eigenschaften der Probe erhalten werden.

Die Methoden a), b) können somit nur als Hinweis für einen vorhandenen supraleitenden Anteil in der Probe betrachtet werden, nur spezifische Wärmemessungen oder Magnetisierungsmessungen bzw. der Nachweis des Meissner-Effektes können Fremdphasensupraleitung ausschließen. Es ist deshalb eine Apparatur für ein SQUID-Magnetometer (SHE-VTS 805 Magnetometer) entwickelt worden, in der Meissner-Effektmessungen unter Druck bis 18 kbar möglich sind (Anhang II).

Nach Anlegen des Drucks bei Raumtemperatur werden die Proben (Probenmenge ca. 50 mg) im Restfeld des 5 T Magneten (ungefähr 1 - 5 mT) abgekühlt bis auf eine Minimaltemperatur von 2 K. Nach Anlegen eines Feldes (0,01 - 0,05 T) werden die Proben wieder auf etwa 30 K aufgewärmt.

Der Druck wurde durch die Absenkung von  $T_c$  einer etwa 20 mg schweren Sn-Probe bestimmt. Es können ca. 0,5 % der Änderung der Magnetisierung bei der Supraleitung des Sn nachgewiesen werden. Folgende Ergebnisse sind erzielt worden:

EuMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>:

Es sind beide EuMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Pulverproben untersucht worden, die für  $P > 8$  kbar diamagnetische Signale in der Wechselstromsuszeptibilität zeigen. Es wurden Untersuchungen bei 4,0 kbar und 12,1 kbar für Probe 1 und bei 11,7 kbar und 14,3 kbar für Probe 2 durchgeführt. Es wurde kein Meissner-Effekt festgestellt, die Nachweisgrenze waren 0,2 % der Probenmenge.

SrMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>:

Probe Nr. 1 wurde bei 13,4 kbar, 14,5 kbar und 16,3 kbar untersucht. Es wurde ein Meissner-Effekt gefunden, der etwa 2 % der Probenmenge entspricht. Die supraleitenden Sprungtemperaturen liegen bei 3,1 K, 5,2 K und 6,02 K, stehen also in guter Übereinstimmung mit den resistiv und induktiv gewonnenen  $T_C$ -Werten.

Im Vergleich sind Meissner-Effektmessungen an anderen Chevrel-Phasen durchgeführt worden, bei denen die Supraleitung eine intrinsische Eigenschaft ist. Man erhält für PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> Einkristalle 8 Vol.-%; PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Pulver 18 Vol.-%; Yb<sub>0,5</sub>Eu<sub>0,5</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> < 1 Vol.-%. Bei Typ-II-Supraleitern wirkt jede Probeninhomogenität als ein Haftzentrum für die Flußschläuche. Gitterfehler in Kristallen, Korngrenzen in gesinterter Pulverprobe und insbesondere magnetische Momente verringern den beobachtbaren Meissner-Effekt.

Obwohl in EuMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> kein Meissner-Effekt beobachtet worden ist, kann somit nicht daraus geschlossen werden, daß die druckinduzierte Supraleitung ein Fremdphaseneffekt ist. Maple et al. (61) konnten auch keinen Meissner-Effekt in EuMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> unter Druck feststellen, spezifische Wärmemessung unter Druck zeigten allerdings eine Anomalie bei (dem induktiv bestimmten)  $T_C$ . EuMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> ist demnach ein "Bulk-Supraleiter" unter Druck (62).

## 8.6 Messungen an SrMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Einkristallen unter Druck

An den SrMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Einkristallen sind Widerstandsmessung und Wechselstromsuszeptibilitätsmessung unter Druck durchgeführt worden. Bei der Einkristall-Widerstandsmessung unter Druck wurde ein Masseschluß festgestellt, der den Temperaturverlauf des Widerstandes verfälschte. Bei 14,6 kbar wurde ein Abfall des Widerstandes um 20 % bei 4,2 K festgestellt. Die Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen an mehreren Einkristallen unter Druck zeig-

te eine diamagnetische Anomalie, die  $90 \% \pm 10 \%$  der Probenmenge entspricht. Da die Einkristalle zu mindestens 99 % einphasig sind, kann diese Anomalie nicht durch Fremdphasen hervorgerufen werden. Zusammen mit dem beobachteten 2 Vol.-% Meissner-Effekt bedeutet dies: die druckinduzierte Supraleitung in  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  ist ein intrinsischer Effekt.

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

Enge, entartete Leitungsbänder führen bei  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  und  $\text{BaMo}_6\text{S}_8$  zu einer Jahn-Teller-artigen Gitterverzerrung bei 105 K (42), 134 K und 175 K (42).

Eine genaue Untersuchung dieses Phasenüberganges ist nur an Einkristallen möglich. Die triklone Tieftemperaturstruktur hat eine geringe Zustandsdichte an der Fermi-Kante (22), die durch Suszeptibilitäts- und spezifische Wärmemessungen (44) experimentell bestimmt wurde.

Die fehlende Supraleitung in diesen Verbindungen wird durch diese geringe Zustandsdichte erklärt.

Wird ein kritischer Druck  $p_c$  überschritten, so wird in allen drei Verbindungen Supraleitung induziert. Für  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  ist die "Bulk-Supraleitung" unter Druck durch Meißner-Effekt-Messungen an Pulver und Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen an Einkristallen nachgewiesen worden. Bei  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  ist für  $p > p_c$  bei der resistiv bestimmten supraleitenden Übergangstemperatur eine Anomalie in der spezifischen Wärme beobachtet worden (61).

Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen unter Druck bei tiefen Temperaturen können die Frage klären, ob die Gitterverzerrung durch Druck unterdrückt wird.

## ANHANG I

### Aufbau der Apparatur zum Messen des elektrischen Widerstandes zwischen 1,5 K und 300 K

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes sehr kleiner Proben ist zwischen 1,5 K und 300 K gemessen worden. Zur Widerstandsmessung wurde eine konventionelle 4-Punkt-Methode angewendet, es wurden sowohl Wechselstrom- als auch Gleichstrommessungen durchgeführt. Der Widerstand gesinterter Proben kann sich beim Abkühlen sprunghaft ändern, wenn Mikrobrüche in den Proben auftreten. Deshalb muß jede Probe mehrmals zwischen 300 K und 4 K gezykelt werden, danach werden keine Widerstandsänderungen mehr gefunden, die auf Mikrobrüchen beruhen.

Die Kantenlänge der Einkristalle beträgt zum Teil nur 0,05 mm, das Kontaktieren muß deshalb unter dem Mikroskop geschehen. Aus diesem Grund wurden die Proben mit GE-Varnish (63) auf Stecker geklebt, die leicht in die Meßapparatur gesteckt werden konnten. Die Stecker bestehen aus einer Platte, in die 4 vergoldete Kontaktstifte eingelassen sind (siehe Figur 27). Mit Leitsilber werden die Proben mit den Kontaktstiften verbunden. Für jeden Stecker sind 4 vergoldete Buchsen in eine Pertinaxplatte eingeklebt.

Es können bis zu 4 Proben gleichzeitig gemessen werden. Der Widerstand der Proben und der Widerstandsthermometer werden mit einem Kleinrechner (Apple II, Anhang IV) aufgenommen.

Die Pertinaxplatte ist mit Stycast (64) überzogen, in die 1 mm dicke Cu-Drähte eingezogen sind. An einem Ende der Platte sind ein Platinwiderstand (PT-100) (65) und ein GE-Widerstand (3071 CRYO-CAL 7411 (66)). Die Pertinaxplatte ist thermisch entkoppelt in einem Vakuumbehälter aufgehängt.

Die Thermometer und Proben sind mit 0,1 mm Cu-Drähten verbunden, die thermisch an einer Cu-Platte abgefangen werden (siehe Figur 27). Die Pertinaxplatte ist von einem Cu-Hohlzylinder umgeben, auf den Manganieneheizdraht geklebt ist. Außerdem ist der Cu-Hohlzylinder mit Mylar-Folie beklebt worden. Zwischen 1,5 K und 20 K kann die Temperatur durch Variation der Stromstärke stabilisiert werden.

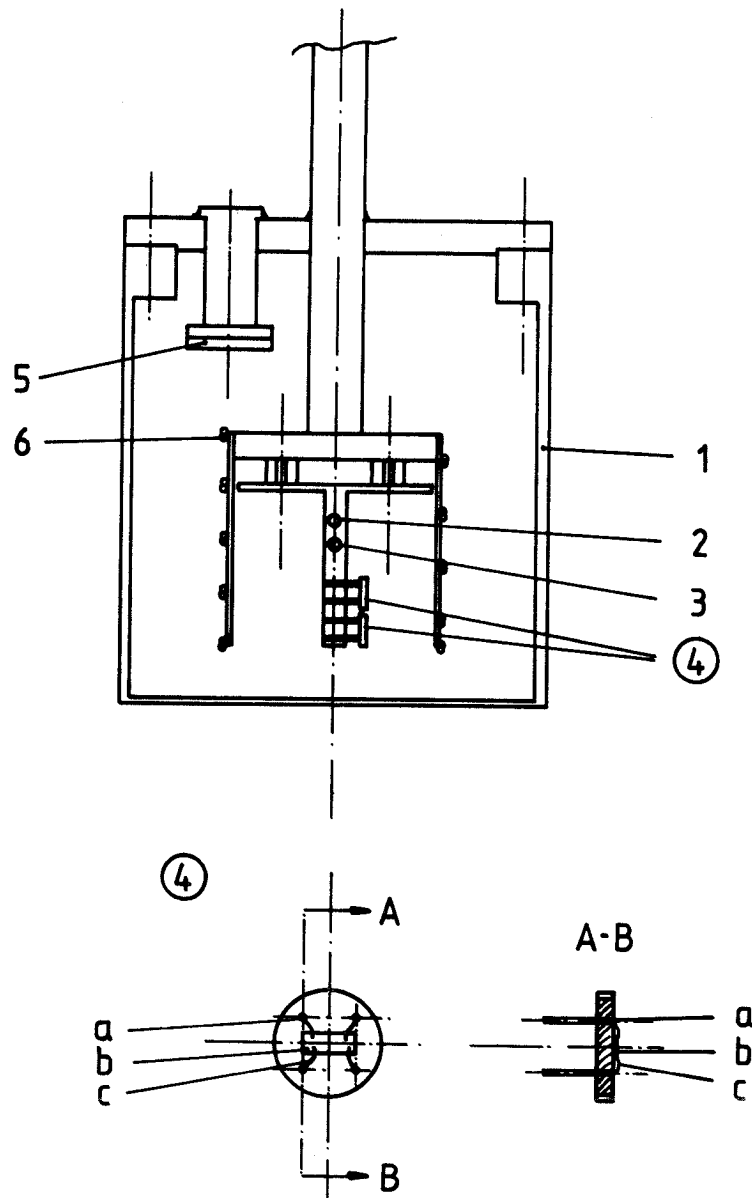


Fig. 27: Aufbau der Apparatur zum Messen des elektrischen Widerstandes

- 1 Vakuumbehälter
- 2 Ge - Widerstand
- 3 Platin - Widerstand
- 4 Stecker mit Probe
  - a) Goldkontaktstifte
  - b) Probe
  - c) Leitsilber
- 5 Amphenol - Stecker
- 6 Cu - Hohlzylinder mit Manganindraht als Heizer

Die Messungen werden im He-Badkryostaten vorgenommen. Nach Einbau der Widerstände wird der Vakuumbehälter evakuiert und der äußere Tank des Kryostaten mit flüssigem  $N_2$  gefüllt. Es dauert ca. 12 h, bis die Proben auf Stickstofftemperatur abgekühlt sind. Die Dauer des weiteren Abkühlens bis 4 K wird durch die Transfargeschwindigkeit des flüssigen Heliums bestimmt, durch Abpumpen des Bades wird eine Minimaltemperatur von 1,5 K erreicht. Die elektrische Heizung erlaubt dann eine Temperaturregelung zwischen 1,5 K und 20 K.

Die Aufwärmzeit von 1,5 K bis 300 K kann zwischen 10 h und 36 h dauern und wird durch die Menge des Austauschgases bestimmt.

Die langen Abkühl- und Aufwärmzeiten sind nötig, um die Proben und Thermometer im thermischen Gleichgewicht zu halten.

Testmessungen eines zweiten Temperaturwiderstandes an Stelle einer Probe ergaben eine Übereinstimmung von 0,1 K im Temperaturbereich zwischen 60 K und 300 K, für tiefere Temperaturen stimmten beide Thermometer auf 50 mK überein.

Bei Gleichstrommessungen wurde eine I, U-Kennlinie des Widerstandes aufgenommen, um den Ohmschen Charakter der Kontaktwiderstände zu überprüfen. Die Messströme waren (je nach Probengeometrie) von 1  $\mu A$  bis 10 mA, es wurde ein Knick-Präzisionsstromgeber Typ J40 benutzt.

## ANHANG II

### Suszeptibilitätsmessungen

Die Magnetisierungs- bzw. Suszeptibilitätsmessungen wurden an einem SQUID-Magnetometer (S.H.E.-VTS 805) durchgeführt. Die Temperatur kann zwischen 2 K und 300 K variiert werden, das maximale Magnetfeld beträgt 5 Tesla. Die Proben werden in einem Probenrohr (Durchmesser 2 cm) zwischen zwei entgegengesetzt gewickelten Spulenpaaren gezykelt, die Änderung der Magnetisierung wird mit einem SQUID gemessen.

Die Probe befindet sich in einem Probenhalter, der mit einem Faden an einem Schrittmotor befestigt ist, der die Probe auf- und abbewegt (siehe Figur 28). Am Boden des Probenrohres gelangt He-Gas aus dem Dewar durch einen Wärmetauscher in den Probenraum. Das Gas wird in dem Wärmetauscher auf die gewünschte Temperatur zwischen 2 K und 350 K gebracht. Laut Angaben des Herstellers ist die Homogenität des Magnetfeldes 0,1 % über 1 cm Länge an den Stellen bei den Spulenpaaren, das Magnetfeld ist zwischen den Spulenpaaren 11 % kleiner. Die Reproduzierbarkeit des Magnetfeldes bei 0,1 Tesla wurde durch eine Hallsonde überprüft. Das gemessene Magnetfeld war bis zu 10 % höher als das eingestellte, wenn vorher ein Feld um 5 Tesla angelegt worden war.

Es ist deshalb nach Feldwechseln eine Kontrolle des Magnetfeldes mit einer Hallsonde durchgeführt worden. Außerdem ist das Magnetfeld nicht über den gesamten Probenrohrdurchmesser homogen, deshalb müssen die Proben genau zentral durch die Spulenpaare geführt werden.

Die Messungen können automatisch im Temperaturbereich zwischen 5,6 und 200 K mit Hilfe eines Kleinrechners durchgeführt werden.

In diesem Magnetometer ist die Suszeptibilität der TMC gemessen worden. Da es sich um Pulverproben handelt, muß ein entsprechender Probenhalter entwickelt werden. Die Suszeptibilität der Proben ( $\chi_p$ ) wird aus der gemessenen Suszeptibilität des Probenhalters mit Probe ( $\chi_{p+ph}$ ) und der gemessenen Suszeptibilität des Probenhalters ( $\chi_{ph}$ ) errechnet:  
( $m_{ph}$  = Masse Probenhalter,  $m_p$  = Masse Probe)

$$\chi_p = \chi_{p+ph} - \frac{m_{ph}}{m_p} \chi_{ph} \quad .$$

Die Suszeptibilität des Probenhalters sollte gering sein im Vergleich mit der Probe und nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigen. Außerdem sollte er eine möglichst geringe Masse haben.

Probenhalter aus verschiedenen Materialien sind im Temperaturbereich zwischen 5,6 K und 300 K in einem Feld von 0.1T untersucht worden. In folgender Tabelle sind die minimalen und maximalen gemessenen Suszeptibilitäten aufgelistet ( $m_p = 0,5 \text{ g}$ ):

|                  | $\left(\frac{m_{ph}}{m_p} \chi_{ph}\right)_{\min} \left[ \frac{\text{emu}}{\text{g}} \right]$ | $\left(\frac{m_{ph}}{m_p} \chi_{ph}\right)_{\max} \left[ \frac{\text{emu}}{\text{g}} \right]$ |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| AlSi             | $5,6 \cdot 10^{-7}$                                                                           | $5,2 \cdot 10^{-7}$                                                                           |
| Quarz            | $4,21 \cdot 10^{-7}$                                                                          | $4,41 \cdot 10^{-7}$                                                                          |
| VespeI           | $-3,47 \cdot 10^{-7}$                                                                         | $-1,7 \cdot 10^{-7}$                                                                          |
| Gelantine-Kapsel | $-5 \cdot 10^{-7}$                                                                            | $-3,8 \cdot 10^{-7}$                                                                          |

Die minimale Suszeptibilität von  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  ist  $1 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g}$ . Die Gelantine-Kapsel erfüllt also alle Anforderungen für einen Probenhalter.

Figur 28 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines kompensierten Probenhalters. Der kompensierte Probenhalter besteht aus drei identischen Hohlzylindern. Diese sind untereinander befestigt, der Abstand zwischen ihnen ist genauso groß wie der Abstand der beiden Spulenpaare A und B. In Stellung A erhält man das maximale Signal: Die Teile 2 und 3 befinden sich in den entgegengesetzt gewickelten Spulen, und ihre Signale heben sich auf. Den einzigen Beitrag erhält man von Stück 1, dieser ist allerdings gering, da Teil 1 weit vom Spulenpaar B entfernt ist.

In Stellung B verschwindet das Gesamtsignal des Probenhalters.

In einer Modellrechnung wird nun nachgewiesen, daß ein solcher kompensierter Probenhalter nur 2,8 % des Signals eines einzelnen Stückes zeigen sollte. Diese Modellrechnung wird mit den Messungen an einem kompensierten Probenhalter aus VespeI verglichen.

Ein homogen magnetisierter Zylinder (Seitenfläche S, Länge 2 L, Magnetisierung M) erzeugt in einer Spule im Abstand a den Fluß  $\Phi_z(a)$  (67)

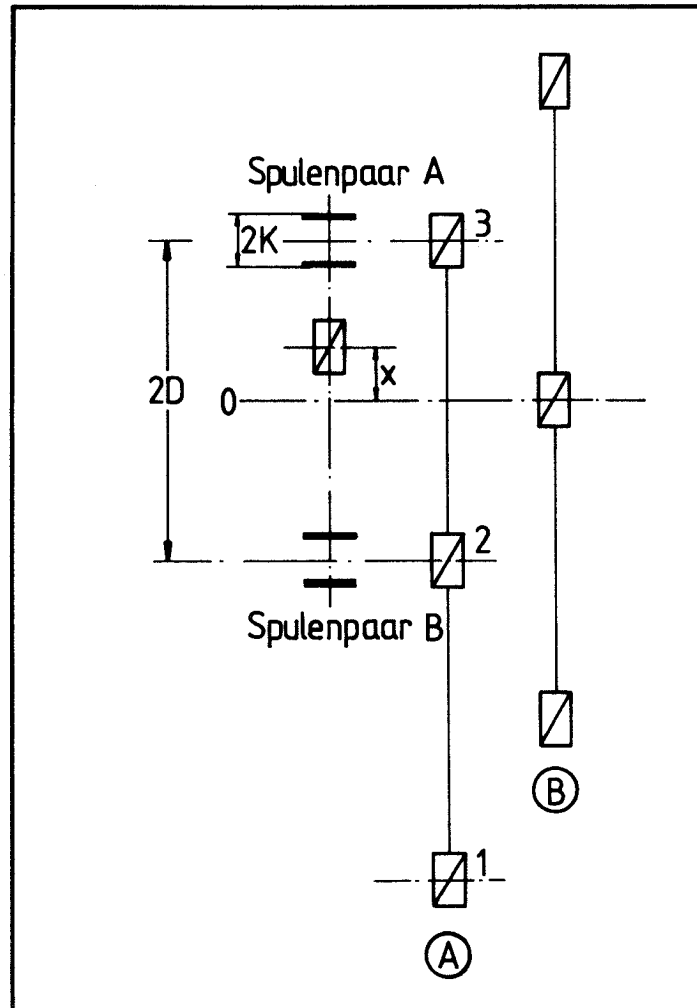


Fig. 28: Aufbau des kompensierten Probenhalters

$$\Phi_z(a) = \frac{MS}{2} \left\{ \frac{a + 2L}{\sqrt{R^2 + (a+2L)^2}} - \frac{a}{\sqrt{R^2 + a^2}} \right\}$$

Dieser Zylinder wird bei den Messungen durch die beiden Spulenpaare (Abstand  $2D = 5,08 \text{ cm}$ ) auf- und abbewegt. Für jede Position  $X$  wird dann der Gesamtfluß  $\Phi_p(X)$  in den vier Spulen berechnet:

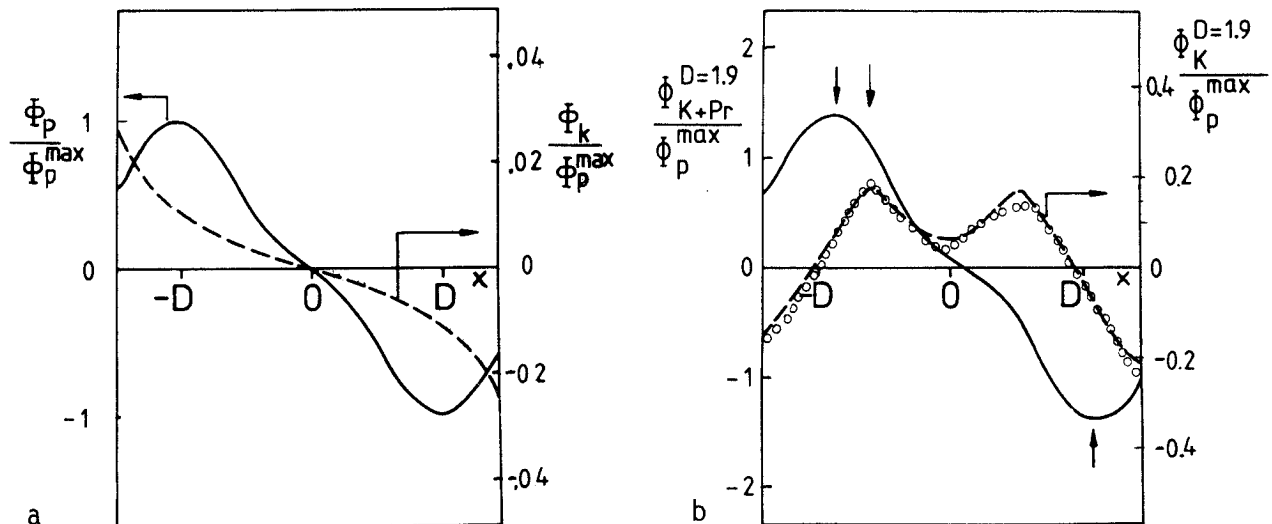


Fig. 29: Magnetisierung als Funktion der Position  $x$

- a) ——— Rechnung für einen Zylinder  
 ----- Rechnung für einen kompensierten Probenhalter

- b) ----- Rechnung für einen kompensierten Probenhalter  
 [ Abstand der Teile 1 und 2 :  $2 D$  ]  
 [ Abstand der Teile 2 und 3 :  $1,9 D$  ]

- Messung des kompensierten Vespelprobenhalters  
 ——— Rechnung für den kompensierten Probenhalter  
 ( $2 D, 1,9 D$ ) mit Probe

Die Pfeile geben die unterschiedliche Lage der Maxima an.

$$\Phi_p(x) = \Phi_z(a_1) + \Phi_z(a_2) - \Phi_z(a_3) - \Phi_z(a_4)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= D - L + k - x \\ a_2 &= D - L - k - x \\ a_3 &= D - L + k + x \\ a_4 &= D - L - k + x \end{aligned}$$

Für jede Position  $x$  ( $-x_{\max} < x < x_{\max} = 1,2 (D+k)$ ) ist der berechnete Fluß  $\Phi_p(x)$  in Figur 29 abgebildet. Das maximale Signal erhält man für  $x = D$ , dann befindet sich der Zylinder in einem Spulenpaar. Dieser Maximalwert ist proportional der Magnetisierung der Probe und wird vom Magnetometer angezeigt.

Der kompensierte Probenhalter besteht aus 3 Zylindern im Abstand  $2 \cdot D$  (Figur 28). Die Probe befindet sich im mittleren Zylinder. Das Gesamtsignal  $\Phi_K(x)$  für diese Anordnung ist in Figur 29 dargestellt. Das maximale Signal wird nun allerdings bei  $X = X_{\max}$  erreicht und  $\Phi_K^{\max} / \Phi_P^{\max} = 2,8 \%$ .

Im Gegensatz zu dieser Rechnung ergab die Messung des kompensierten Probenhalters aus Vespel nur eine Reduktion des Signals auf 17 % des einfachen Probenhalters. Eine Rechnung, in der der Abstand der Teile 2 und 3 gleich  $2D$ , der Abstand der Teile 1 und 2 aber nur gleich  $1,9 D$  gewählt wurde, ergibt  $\Phi_{\text{kom}}^{\max} / \Phi_P^{\max} = 17 \%$  (Figur 29). Da die gemessene  $\Phi(x)$ -Kurve für den kompensierten Vespelprobenhalter identisch ist mit der  $\Phi_K^{0=1,9}$  (Kreise in Figur 29), wird der geringe Kompensationsgrad von nur 17 % durch Abweichungen in den Abständen der Hohlzylinder erklärt. Für den kompensierten Vespelprobenhalter ergeben sich folgende Suszeptibilitätswerte:

$$\frac{m_{\text{ph}}}{m_p} \chi_k (300 \text{ K}) = - 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ emu/g}$$

$$\frac{m_{\text{ph}}}{m_p} \chi_k (5,6 \text{ K}) = - 3 \cdot 10^{-8} \text{ emu/g}$$

Diese Werten sind um einen Faktor 2 besser als die vergleichbaren Werte für die Gelatine-Kapsel. Es ist allerdings nicht möglich, die Maxima der  $\chi(k)$ -Kurven für die Berechnung der Magnetisierung auszuwerten, da die Maxima für den Probenhalter mit Probe und den Probenhalter ohne Probe an verschiedenen Positionen angenommen werden (Fig.29). Es muß deshalb für alle Positionen  $x$  die Kurve  $\Phi_{k+\text{Probe}}^{(x)}$  und  $\Phi_k(x)$  aufgenommen werden, die Magnetisierung der Probe ist dann das Maximum von  $(\Phi_{k+\text{Probe}}^{(x)} - \Phi_k(x))$ . Dies erfordert einen größeren experimentellen Aufwand, da für alle Temperaturen die gesamten  $\Phi(x)$ -Kurven abgespeichert werden müssen.

Die Messung kleiner Suszeptibilitäten ist somit möglich mit Gelatine-Kapseln, allerdings wird für jede Probe eine neue Leermessung einer neuen Kapsel notwendig oder mit dem kompensierten Probenhalter, wobei allerdings die oben diskutierte größere Datenmenge verarbeitet werden muß. Der Probenhalter ist dann jedoch für beliebige, verschiedene Proben verwendbar. Wir haben uns in dieser Arbeit bei den Messungen an den TMC für die Gelatine-Kapseln als Probenhalter entschieden.

## ANHANG III

### Aufbau der Hochdruckpressen

Die  $\text{XMo}_6\text{S}_8$  ( $\text{X} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) sind unter Druck bis 20 kbar untersucht worden. Der elektrische Widerstand wurde unter Druck zwischen 1,5 K und 300 K gemessen. Außerdem wurden supraleitende Sprungtemperaturen durch Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen zwischen 1,5 K und 17 K untersucht. Weiterhin ist eine spezielle Druckpresse für das S.H.E.-SQUID-Magnetometer entwickelt worden, so daß Meißner-Effektmessungen zwischen 2 K und 20 K durchgeführt werden konnten.

### Druckpresse für Widerstands- und Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen

In Figur 30 ist der prinzipielle Aufbau einer Druckpresse gezeigt. Als Material ist gehärtetes Cu-Be (68) verwandt worden, Härtezeit 3,5 h bei 325 °C.

Eine Teflondruckzelle wird mit der Probe und ca. 20 mg Sn (Pb) gefüllt, als druckübertragendes Medium dient ein Isoamyl-n-pental-Alkoholgemisch. Die Zelle wird durch einen Wolframcarbidstempel zusammengedrückt, und auf diese Weise kann ein Druck bis ca. 20 Kbar in der Zelle erzeugt werden.

Eine Teflonzelle (1) ist mit einem Isoamyl-n-Pentan-Alkoholgemisch (Mischungsverhältnis 1:1) als druckübertragendes Medium gefüllt. Diese Teflonzelle wird von beiden Seiten von CuBe-Scheiben (2) umgeben. Die Zelle befindet sich in der Mittelbohrung eines Hohlzylinders (Durchmesser 30 mm, Höhe 25 mm). Die Zelle ruht unten auf einem Wolframcarbidstempel (3a). Dieser Stempel schließt am unteren Ende mit dem Hohlzylinder ab und sitzt in einer Führung auf einer Platte (4).

Am oberen Ende des Hohlzylinders befindet sich ein Wolframcarbidstempel (3b) (Länge 25 mm) in der Mittelbohrung dieses Hohlzylinders, der an seinem anderen Ende in eine CuBe-Platte (5) eingelassen ist.

Die Platten 4 und 5 haben den gleichen Außendurchmesser (Durchmesser 40 mm) und befinden sich in einem Gehäuse aus CuBe mit 50 mm Wandstärke (6).

Die obere Platte wird durch eine Schraube (7) festgehalten, die eine zentrale Bohrung (Durchmesser 18 mm) hat. In diese Bohrung kann ein 150 mm langer Stempel (Durchmesser 15 mm) eingeführt werden. Wird auf diesem Stempel Druck ausgeübt, so bewegt sich die Platte mit dem Wolframcarbidstempel nach unten und drückt die Teflonzelle zusammen. Der Druck wird

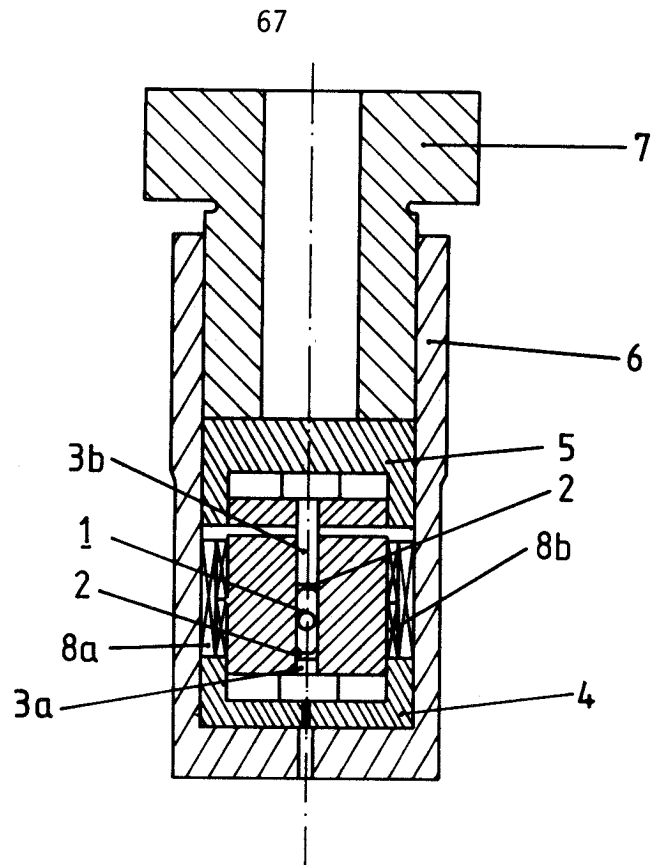


Fig. 30: Hochdruckpresse  
(Legende im Text)

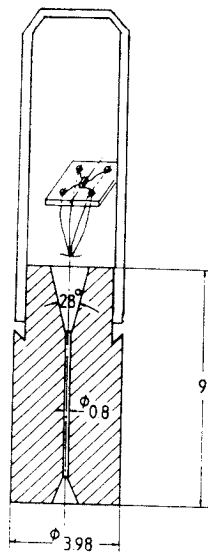


Fig. 31: Stempel mit Teflonzelle für die Widerstandsmessungen

mit einer hydrostatischen Presse hergestellt, für den Maximaldruck von 20 Kbar wird ein Druck von ungefähr 4 T notwendig.

Die Flüssigkeit sorgt für einen hydrostatischen Druck in der Zelle. Die Schraube (7) wird anschließend nachgezogen, und der Druck in der Zelle konserviert. Es ist auf diese Weise möglich, einen Druck bis ca. 20 Kbar zu erreichen. Bei höherem Druck reißt die Teflonzelle. Der Hohlzylinder ist von zwei entgegengesetzt gewickelten Meßspulen (8a) und einer äußeren Feldspule (8b) umgeben. Die Spulenkörper sind aus bleifreiem Messing hergestellt. Nach Anlegen des Druckes befindet sich die Probe in der Mitte der unteren Meßspule. Jede Meßspule hat 2500 Windungen mit einem Cu-Lackdraht (Durchmesser 0,06 mm), die äußere Feldspule 1000 Windungen eines Cu-Lackdrahtes mit 0,1 mm Durchmesser. Die Drähte dieser Spulen werden durch eine 1,5 mm große Bohrung durch die Wand des Gehäuses geführt.

Bei Widerstandsmessungen unter Druck wird der untere Wolframcarbidstempel, die CuBe-Scheibe und die Kappe der Teflonzelle durch einen CuBe-Stempel ersetzt. Dieser Stempel (Fig. 31) hat eine 0,8 mm große zentrale Bohrung, durch die die Drähte für die Widerstandsmessungen geführt werden. Sie werden durch Bohrungen in der Platte (4) und im Gehäuse (6) nach außen geführt.

Die Drähte werden im Stempel mit UHU-Plus in der Bohrung festgeklebt. Am anderen Ende des Stempels werden die Drähte mit Stycast in 4 Bohrungen einer 0,05 cm dicken Pertinax-Platte eingeklebt.

Auf dieser Pertinax-Platte werden die Proben (Einkristalle, gesinterte Pulverproben) mit GE-Varnish festgeklebt, die Kontakte zwischen den Enden der Cu-Drähte und der Probe werden durch Leitsilber hergestellt.

Es sind zwei geeichte Kohlewiderstände (Allan Bradley 1000  $\Omega$ ) und ein Platinwiderstand (PT 100) als Thermometer verwendet worden. Die Widerstände sind mit Stycast in Nuten des Gehäuses geklebt worden.

Der Druck in der Zelle wird bei tiefen Temperaturen durch die Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur von Pb oder Sn bestimmt.

$$T_c(p) = T_c(0) + \alpha p + \beta p^2$$

$$\alpha_{\text{Sn}} = -0.04823 (\text{K/kbar}) \quad \beta_{\text{Sn}} = 0.00207 (\text{K/kbar}^2)$$

$$\alpha_{\text{Pb}} = -0.035 (\text{K/kbar}) \quad \beta_{\text{Pb}} = 0$$

Die Druckpresse wird in einem Vakuumbehälter in einen He-Badkryostaten eingebaut.

Die Temperaturregelung zwischen 1,5 K und 20 K geschieht durch eine elektrische Heizung.

Es wird die gleiche Anordnung für die Heizung wie bei den Widerstandsmessungen (Anhang I) verwendet.

### Druckpresse für Meißner-Effekt-Messungen

Die Meißner-Effektmessungen unter Druck sind in einem SQUID-Magnetometer (S.H.E. VTS-805) durchgeführt worden.

Um die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der Druckpressen zu reduzieren, ist in jedes der entgegengesetzt gewickelten Spulenpaare eine Druckpresse plaziert worden (Fig. 32). Die Anordnung ist spiegelsymmetrisch an der eingezeichneten Achse A.

Die beiden Druckpressen werden in einen Cu-Hohlzylinder geschraubt, um beide Druckzellen im thermischen Gleichgewicht zu halten.

Der Durchmesser des Probenrohres (2 cm) bestimmt die Abmessungen der Druckpressen, der prinzipielle Aufbau der oben beschriebenen Druckzelle ist allerdings beibehalten worden.

Die Teflonzelle befindet sich in einem Hohlzylinder (Außendurchmesser 19 mm), die Mittelbohrung hat auch hier einen Durchmesser von 4 mm. Die Stempel sind aus Aluminium-Oxid (69), da dieses Material eine geringe Suszeptibilität bei großer Härte hat. (70)

Die Temperatur wird mit einem geeichten Kohlewiderstand (Allan Bradley 100  $\Omega$ ) gemessen.

Für 0,1 mg Sn kann die Änderung der Magnetisierung beim supraleitenden Übergang der Sn-Probe nachgewiesen werden.

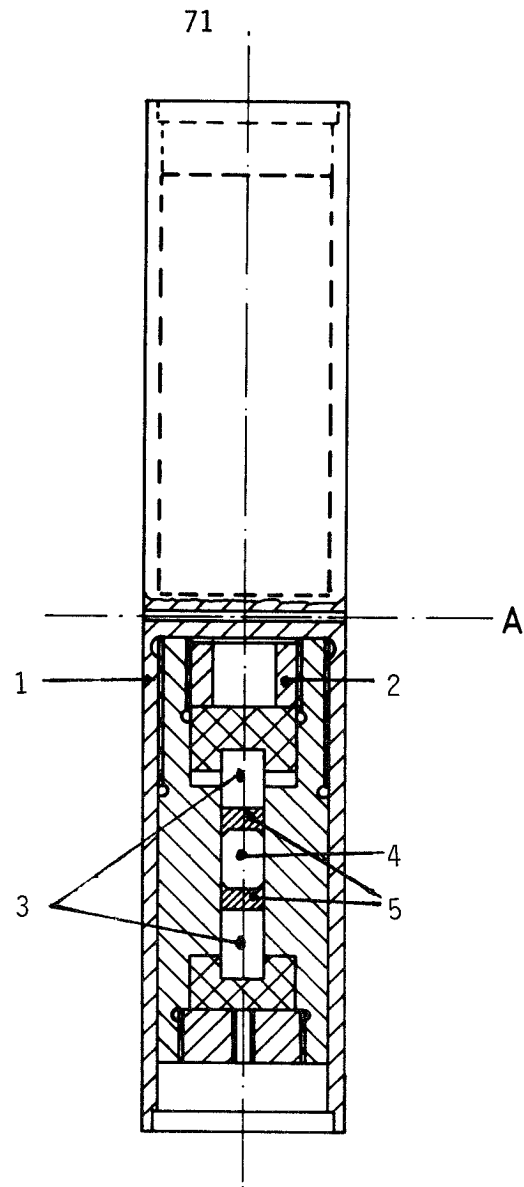


Fig. 32: Druckpresse für Meißner-Effekt-Messungen

- 1 Cu - Hohlzylinder
- 2 Schraube zur Druckfixierung
- 3 Aluminiumoxidstempel
- 4 Teflonzelle
- 5 CuBe - Dichtscheibe

## ANHANG IV

### Automatische Datenerfassung mittels eines Kleinrechners

Die Datenaufnahme und die Steuerung der Experimente geschieht durch einen Kleinrechner vom Typ Apple II Europlus. Die Steuerung der Meßgeräte (DVM: Keithley 177, Keithley 192; Lockin PAR 5206, Umschalter HP 59307A ) geschieht über ein IEC-(IEEE)-Bus, weiterhin können 32 bidirectional I/O-Ports mit TTL-Spannung betrieben werden.

Die gemessenen Daten werden auf Floppy-Disc zur Weiterverarbeitung zwischengespeichert.

Die Programme sind in kleinen Einheiten entwickelt, so daß für verschiedene Experimente schnell ein neues Meßprogramm zusammengestellt werden kann.

#### a) Widerstandsmessungen (R(T))

Bei R(T)-Gleichstrommessungen wird für jede Probe eine eigene Konstantstromquelle (Knick J40) benutzt, da der Meßstrom probenspezifisch (Probenform, spezifischer Widerstand) gewählt werden muß. Der Strom wird jeweils umgepolt, um Verfälschungen durch Thermospannungen auszuschalten. Dies wird durch Reed-Relais realisiert, die durch den I/O-Part angesteuert werden.

Die an den Proben und den Widerstandsthermometern abfallende Spannung wird mit den DVM gemessen, die Daten werden über den IEC-Bus in den Rechner übertragen.

Die Eichung der Thermometer ist im Programm inkorporiert, so daß für jeden Widerstandswert die entsprechende Temperatur ausgerechnet wird. Es werden zwischen 1,5 K und 300 K für ca. 2000 Temperaturen die Widerstandswerte abgespeichert.

#### b) Temperaturregelung zwischen 1,5 K und 20 K

Mit Hilfe des I/O-Partes wird ein 12 Bit D/A-Konverter angesteuert, der maximal 10 V Ausgangsspannung liefert.

Diese Ausgangsspannung kann somit in  $10 : 2^{12} \text{ V} = 2,44 \text{ mV}$ -Schritten variiert werden. Diese variable Spannung wird in einem HP-467A-Netzgerät

verstärkt, und damit kann die Heizleistung im Probenraum verändert werden. Durch einen Regelkreis wird die Temperatur im Probenraum auf 50 mK zwischen 1,5 K und 20 K stabilisiert.

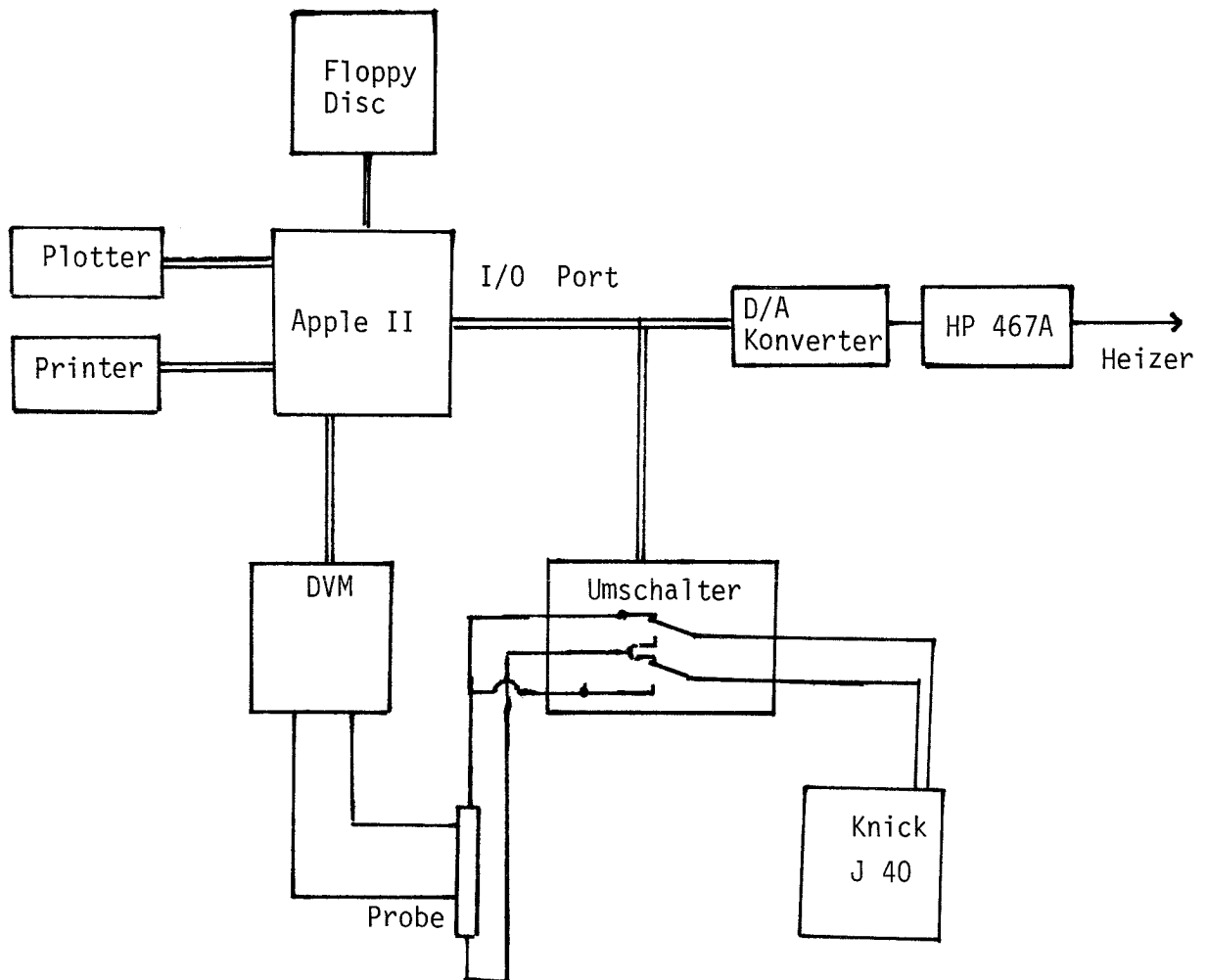


Fig. 33: Blockschaltbild der automatischen Datenerfassung

## ANHANG V

Berechnung der Zustandsdichte  $N(E_f)$  aus der Suszeptibilität für TMC

$$N(E_f) = \frac{1}{2} \frac{\chi_p}{\mu_B} \quad \text{Zustandsdichte pro Spin}$$

$$\chi = X \cdot \left[ \frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] \text{gemessene Suszeptibilität}$$

$$= X \cdot \frac{M_{\text{mol}}}{15 \cdot N_A} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{atom}} \right]$$

$$N(E_f) = \frac{1}{2} \cdot X \cdot \frac{M_{\text{mol}}}{15} \cdot 3,0932 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{1}{\text{atom} \cdot \text{eV} \cdot \text{Spin}} \right]$$

$$N(E_f) \left[ \frac{1}{\text{atom} \cdot \text{eV} \cdot \text{Spin}} \right] = 13,6 \cdot 2 \cdot 15 \cdot N(E_f) \cdot \left[ \frac{1}{\text{Ry} \cdot \text{cell}} \right]$$

## ANHANG VI

Untersuchungen an  $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$ 

Es sind  $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$ -Einkristalle nach dem im Kapitel 6 (Kristallzucht) beschriebenen Verfahren hergestellt worden. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines  $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$ -Einkristalls ist in Figur 35 abgebildet.

Im Temperaturbereich zwischen 300 K und 110 K ist  $dR/dT < 0$ , für tiefere Temperaturen  $dR/dT > 0$ . Die beiden Bereiche werden durch keine Anomalie getrennt. Trotz des metallischen Verhaltens bei tiefen Temperaturen ist bis 1,5 K keine Supraleitung gefunden worden. An diesem  $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$ -Einkristall sind Tieftemperatur-Röntgenuntersuchungen durchgeführt worden (vgl. Kapitel 6). Im Temperaturbereich zwischen 300 K und 120 K kann man nicht entscheiden, ob eine rhomboedrische oder eine triklin Struktur vorliegt. Bei 100 K jedoch zeigt  $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$  eine triklin Struktur (Figur 34). Diese Ergebnisse (41) sind in Übereinstimmung mit den Messungen von Rossel et al. (71).

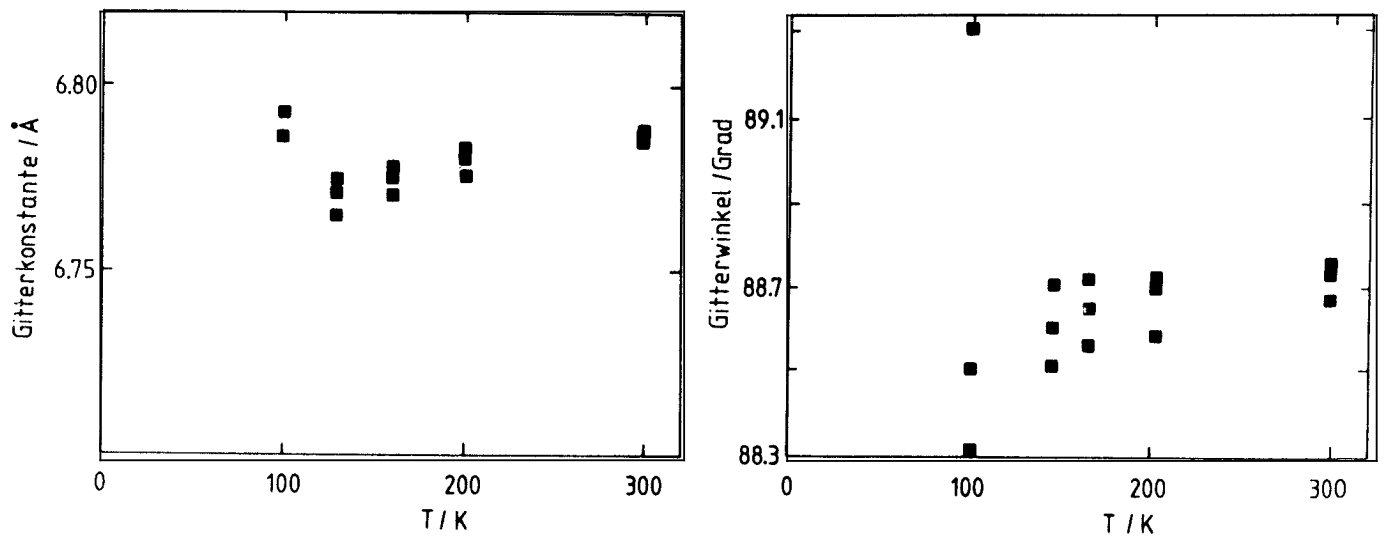


Fig. 34: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von  $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$  (Erklärung siehe Text)

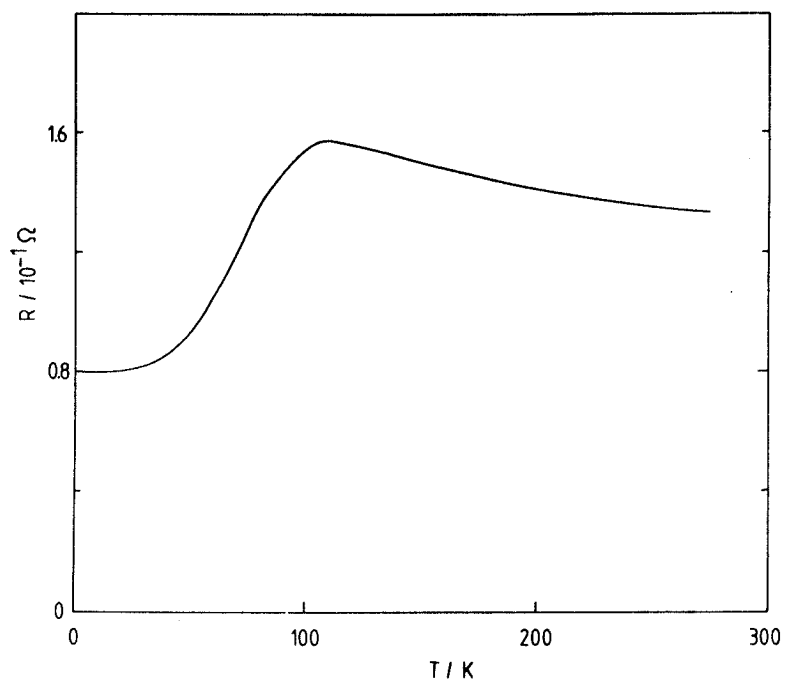


Fig. 35: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von einkristallinem  $\text{EuMo}_6\text{Se}_8$

## LITERATUR

- (1) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent: J. Solid State Chem. 3, 515 (1971)
- (2) B.T. Matthias, M. Marezio, R. Corenzwit, A.S. Cooper, H.E. Barz, Science 175, 1465 (1972)
- (3) S. Foner, E.J. McNiff Jr., E.J. Alexander: Phys. Lett. 49 A, 269 (1974)
- (4) Ø. Fischer; Appl. Phys. 16, 1 (1978)
- (5) K. Tachikawa: J. Mag. Mag. Mat. 11, 169 (1979)
- (6) B. Seeber, C. Rossel, Ø. Fischer, TS, 119
- (7) R. Chevrel; Thesis, University of Rennes (1974)
- (8) R. Flükiger; priv. Mitteilung  
E.H. Brandt; Phys. Lett. 77A, 484 (1980)
- (9) W. Buckel, Supraleitung, Physik Verlag, 1972
- (10) G. Zwicknagel, P. Fulde; Z. Physik 43, 23 (1981)
- (11) M.J. Nass, K. Levin, G.S. Grest; Phys. Rev. Lett. 46, 614 (1981)
- (12) M. Ishikawa, TS 43
- (13) M. Marezio, P.D. Dernier, J.P. Remeika, E. Corenzwit, B.T. Matthias: Mater. Res. Bull 8, 657 (1973)
- (14) J. GuilleVIC, H. LeStrat, D. Grandjean: Acta Crystallogr. B32, 1342 (1976)
- (15) K. Iyon: TSCI, 87
- (16) D.W. Bulet: Phys. Rev. Lett. 39, 664 (1977)
- (17) L.F. Mattheis, C.Y. Fong: Phys. Rev. B15, 1760 (1977)
- (18) T. Jarlborg, A. Freeman: J. Magn. Mater. 15-18, 1579 (1980)
- (19) T. Jarlborg, A. Freeman: Phys. REv. Lett. 44, 178 (1980)
- (20) A.J. Freeman, T. Jarlborg, TSC II, 167
- (21) O.K. Andersen, W. Klose, H. Nohl: Phys. Rev. B17, 1209 (1978)
- (22) H. Nohl, W. Klose, O.K. Andersen: TSCI, 165
- (23) J. Hauck: Mater. Res. Bull. 12, 1015 (1977)
- (24) M. Sergent, R. Chevrel, C. Rossel, Ø. Fischer: J. Less Comm. Metals 58, 179 (1978)

- (25) D.W. Capone, II, R.P. Guertin, S. Foner, D.G. Hinks, H.C. Li,  
D.G. Hinks: private Mitteilung
- (26) R. Flükiger, R. Baillif, E. Walker: Mater. Res. Bull. 13, 743 (1978)  
R. Flükiger, private Mitteilung
- (27) Die Ausgangsmaterialien wurden bezogen  
Mo 99.95 (CERAG, Milwaukee)  
S 99.999 (ASARCO)  
Eu, SrS, BaS (Merck, Darmstadt)  
Sr (K. Fischer, KFA Jülich)
- (28) W.A. Kalsbach, R.W. McCallum, U. Poppe, F. Pobell, P.N. Shelton,  
P. Klavins, SMK, 185
- (29) R. Baillif, B. Lachal, J. Mutter, SMK, 189
- (30) C.W. Chu, M.K. Wu, P.H. Hor, X.C. Jin, SMK, 179
- (31) R. Flükiger, R. Baillif, TSCI
- (32) Rechnungen von A. Ron mit einer Stufenfunktion für R(E) ergeben ähnliche  
Resultate; private Mitteilung
- (33) A.D. Shevchenko, O.V. Aleksandrov, S.V. Diodza, G.A. Kalyuzhnaya,  
K.V. Kiseleva, V.F. Primachenko, N.V. Shevchuk, V.E. Yachmenev;  
Sov. J. Lov. Temp. Phys. 8, 342 (1982)
- (34) Diese Messung ist von Frank de Buer, Universität Amsterdam, durch-  
geführt worden.
- (35) R.W. McCallum, W.A. Kalsbach, T.S. Radhakrishnan, F. Pobell, R.N. Shelton,  
P. Klavins: SSC 42, 819 (1982)
- (36) M. Pelizzzone, A. Treyvand, P. Spitzl, Ø. Fischer: J. Low Temp. Phys.  
29, 453 (1977)
- (37) T. Takabatake, R.W. McCallum, M. Kubota, F. Pobell, eingereicht bei  
J. Low Temp. Phys.
- (38) H. Schröder, U. Poppe, F. Pobell, wird veröffentlicht
- (39) H. Scholz; Acta Electronica, 17, 69 (1974)
- (40) International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press,  
Birmingham, England
- (41) W.A. Kalsbach, Ch. Freiburg, U. Poppe, T. Takabatake, F. Pobell,  
erscheint in Phys. Lett. A
- (42) R. Baillif, D. Dunand, J. Muller, K. Yvon: Phys. Rev. Lett. 47,  
672 (1981)
- (43) R. Baillif, D. Dunand, J. Muller, SMK, 189

- (44) R. Lachal, R. Baillif, A. Junod, J. Muller: SSC 45, 9, 849 (1983)
- (45) R.W. Meul, M. Decroux, R. Odermatt, R. Nuer, Ø. Fischer, erscheint in Phys. Rev. B
- (46) P.H. Hor, M.K. Wu, T.H. Lin, X.Y. Shao, X.C. Jin, C.W. Chu; SSC 44, 12, 1605 (1982)
- (47) R. Chevrel, C. Rossel, M. Sergent: J. Less Comm. Met. 72, 31 (1980)
- (48) H.A. Jahn, E. Teller: Proc. Roy. Soc., A161, 220 (1937)
- (49) T.S. Radhakrishnan, P.H. Janawodkar, S.H. Devare, H.G. Devare, R.G. Pillay, R. Janak, A.M. Umarji, G.V. Subba Rao, TS, p. 91
- (50) G. Chouteau, R. Tournier, R. Chevrel, M. Sergent, TS, p. 107
- (51) M. Decroux, H.W. Meul, C. Rossel, Ø. Fischer, R. Baillif, TS, p. 167
- (52) Ø. Fischer, M. Decroux, S. Roth, R. Chevrel, M. Sergent; J. Phys. C8, L474 (1975)
- (53) J. Bolz, G. Crecelius, H. Maletta, F. Pobell; J. Low Temp. Phys. 28, 61 (1977)
- (54) M.S. Torikachvili, M.B. Maple; SSC 40, 1 (1981)
- (55) R.W. McCallum, F. Claasen, F. Pobell, TS, p. 99
- (56) Die in 8.2 diskutierten Proben zeigten in der Röntgenanalyse (außer Mo) keine Fremdphasen, andere  $\text{SrMo}_6\text{S}_8$  Pulverproben mit hohem Fremdphasenanteil (zum Teil bis 20 %  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ) sind auch auf Supraleitung untersucht worden. Alle untersuchten Proben zeigten für Drucke  $p \gg 14$  kbar in der Wechselstromsuszeptibilität eine große diamagnetische Anomalie,  $T_C$  variierte allerdings zwischen 2 K und 7 K, die Übergangsbreiten  $\Delta T_C$  waren bis 3 K breit. Diese Daten sind in Figur 25 nicht eingetragen.
- (57) C.W. Chu, M.K. Wu, P.H. Hor, X.C. Jin (SMK, p. 179)
- (58) C.W. Chu, S.Z. Huang, C.H. Lin, R.L. Meng, M.K. Wu, P.H. Schmidt; Phys. Rev. Lett. 46, 276 (1981)
- (59) D.W. Harrison, K.C. Lin, J.D. Thomson, C.Y. Huang, P.D. Hambourger, H.L. Luo; Phys. Rev. Lett. 46, 280 (1981)
- (60) K.C. Lin, J.D. Thompson, D.W. Harrison, C.Y. Huang, J.L. Luo, J. Appl. Phys. 52, 2171 (1981)
- (61) M.B. Maple: Workshop Meeting on Magnetic Superconductors, Argonne Nat. Lab. (1983)
- (62) Die fehlende diamagnetische Anomalie bei Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen unter Druck an zwei gut charakterisierten  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$ -Proben ist weiterhin ungeklärt (siehe dazu Ref. (35)).

- (63) General Electric Corporation, Schenectady, N.Y. USA
- (64) Stycast 2850 FT: Emerson and Cuming Inc., Canton, Mass. USA
- (65) PT-100 Platin-Widerstand. Degussa Hanau.
- (66) CRYO-CAL, Inc., Riviera Beach, Florida
- (67) A. Roy, D.S. Buchanan, D.M. Ginsberg, P.R. Roach, Rev. Sci. Instruments 53, 1053 (1982)
- (68) Berylko 26, Deutsche Beryllium GmbH, Oberursel
- (69) Aluminiumoxid, Widalox, Widia-Krupp, Essen
- (70) D. Wohlleben, M.D. Maple, Rev. Sci. Instruments 42 (1971)
- (71) C. Rossel, wird veröffentlicht

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

- TS Proc. Intern. Conf. Ternary Superconductors, ed. von  
G.K. Shenoy, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin (North-Holland Publishing  
Company, Amsterdam (1981))
- TSC I bzw. II:  
Superconductivity in Ternary Compounds  
ed. von Ø. Fischer und M.B. Maple  
Springer Berlin Heidelberg New York (1982)
- SMK Proceeding of the IV. Conference on Superconductivity in d- and  
f-Band Metals 1982, Karlsruhe, June 28-30, 1982, edited by  
W. Buckel and W. Weber, KfZ Karlsruhe

Herrn Prof. Dr. F. POBELL danke ich für die großzügige Unterstützung und die hilfsreichen Diskussionen während der Anfertigung dieser Arbeit.

Herr Dr. R. McCALLUM hat mir bei der Überwindung meiner ersten experimentellen Schwierigkeiten sehr geholfen.

Die vielen intensiven Diskussionen mit Herrn Dr. U. POPPE haben die Fortschritte dieser Arbeit sehr gefördert.

Herr Dr. Ch. FREIBURG und Herr W. REICHERT haben mich bei den röntgenographischen Untersuchungen sehr unterstützt.

Die Diskussionen mit Herrn Prof. Dr. O.K. ANDERSEN haben zum Verständnis des strukturellen Phasenübergangs beigetragen.

Bei den technischen Problemen erhielt ich große Unterstützung von Herrn W. ZANDER, Frau St. MESTERS und Herrn W. EVERS.

