

# **Untersuchungen zum Einfluss der Tetraedervolumina auf den Strukturtyp in quaternären Zinkblende- und Wurtzitvarianten**



## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Thomas Bernert**

aus Wenzenbach

Regensburg, Dezember 2005

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: 21. Dezember 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 2006

**Prüfungsausschuss:**

Vorsitzender:	Herr Prof. Dr. R. Winter
1. Gutachter:	Herr Prof. Dr. A. Pfitzner
2. Gutachter:	Herr Prof. Dr. N. Korber
Weiterer Prüfer:	Herr Prof. Dr. G. Schmeer

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Zeit von Oktober 2002 bis Dezember 2005 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angefertigt.

### Danksagung

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Bereitstellung des Themas, die völlige wissenschaftliche Freiheit während der ganzen Promotionszeit und den sehr kollegialen Umgang.

Frau Dr. Martina Andratschke für ihre Korrekturhilfe und die vielen anregenden Diskussionen und aufbauenden Worte.

Frau und Herrn Drs. Sara und Tom Nilges für die große Unterstützung und die Freundschaft.

Herrn Kurt G. Lange für zahlreiche Tipps aus seinem umfangreichen Erfahrungsschatz.

Herrn Dr. Daniel Kurowski für die vielen guten Ratschläge gerade in der Anfangszeit und die Korrekturhilfe.

Herrn Dr. Stephan Hoffmann von der Technischen Universität München für die prompten Einkristallmessungen.

Herrn Dr. Manfred Zabel für die spontan zur Verfügung gestellte Messzeit.

Herrn Franz Rau für seine vielen nützlichen Ratschläge und Hilfestellungen.

Frau Daniela Garcia und Frau Ulrike Schießl für die thermischen Analysen.

Herrn Michael Bräu für die gemeinsam auf die Beine gestellten Experimentalvorlesungen und die schöne Zeit beim JCF.

Herrn Florian Truksa für die gute Freundschaft sowie seiner „Gefolgschaft“ Sebastian Pitzl, Veronika Rödl und Lisa Ellmann für präparative Arbeiten.

Frau Diana Hoppe, Herrn Stefan Seidlmayer und Herrn Alois Lecker für die vielen fruchtbaren nachmittäglichen Diskussionsrunden bei einem Heißgetränk.

Herrn Michael Leitl für die mühsamen Umwege durch den botanischen Garten.

Frau Katharina Kaschura für die viele positive Energie schon am frühen Morgen.

Herrn Dr. Andreas Roduch, Herrn Dr. Christian Preitschaft, Frau Marta Walczak, Frau Freya von Krziwanek und Herrn Dr. Richard Weihrich für die gute Kameradschaft.

Den Herren Andreas Späth, Christoph Mayer, Patrick Pohla und Florian Menacher für experimentelle Hilfe.

Allen nicht namentlich erwähnten Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Größter Dank gebührt meinen Eltern für ihre Unterstützung während der Promotion.

*„Und der Teufel, der sie verführte, wurde geworfen in den Pfuhl von Feuer und Schwefel, wo auch das Tier und der falsche Prophet waren; und sie werden gequält werden Tag und Nacht, von Ewigkeit zu Ewigkeit“*

Offenbarung des Johannes, Kapitel 20,10.

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht.....</b>	<b>4</b>
2.1.	Wurtzit und Zinkblende .....	4
2.2	Quaternäre tetraedrische Chalkogenide .....	8
2.2.1	Strukturelle Untersuchungen an quaternären Wurtzit- und Zinkblendephasen ...	8
2.2.2	Physikalische Eigenschaften der quaternären Wurtzit- und Zinkblendephasen..	21
2.3	Zusammenfassung.....	25
<b>3</b>	<b>Die Strukturverwandtschaft zwischen Diamant und Stannit sowie Lonsdaleit und Wurtztannit .....</b>	<b>26</b>
3.1	Einführung.....	26
3.2	Symmetrieabbau vom Diamant zum Stannit.....	27
3.3	Symmetrieabbau vom hexagonalen Diamant zum Wurtztannit. ....	29
<b>4</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>31</b>
4.1	Verwendete Chemikalien .....	31
4.2	Präparation von Verbindungen.....	32
4.3	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	33
4.4	Einkristalldiffraktometrie .....	33
4.5	Rasterelektronenmikroskopie.....	34
4.6	Thermische Analysen .....	34
4.7	Gleichstrom Leitfähigkeitsmessungen .....	34
<b>5</b>	<b>Erweiterung des Leitfähigkeitsmessstands.....</b>	<b>35</b>
5.1	Grundlagen: Die van der Pauw-Methode.....	35
5.2	Beschreibung der Routine zur Auswertung .....	39
<b>6</b>	<b>Modell zur Vorhersage von Zinkblende- und Wurtzitüberstrukturen.....</b>	<b>42</b>
6.1	Beschreibung des Modells .....	42
6.2	Anwendung am Beispiel der Verbindungen Cu <sub>3</sub> M <sup>V</sup> S <sub>4</sub> (M <sup>V</sup> = P, As, Sb) .....	45

<b>7      Untersuchungen im System Cu<sub>2</sub>MnM<sup>IV</sup>S<sub>4</sub> (M<sup>IV</sup> = Si, Ge, Sn) .....</b>	<b>47</b>
7.1 Motivation .....	47
7.2 Experimentelles .....	47
7.3 Darstellung und Charakterisierung der quaternären Verbindungen.....	49
7.3.1 Synthese und Röntgenpulverdiffraktometrie.....	49
7.3.2 Einkristallstrukturuntersuchungen der quaternären Verbindungen.....	54
7.4 Mischkristalle im System Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>x</sub> Sn <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> .....	59
7.4.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung .....	59
7.4.2 Thermische Analysen .....	64
7.4.3 Einkristallstruktur von Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.55</sub> Sn <sub>0.45</sub> S <sub>4</sub> und Tetraedervolumina im System Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>x</sub> Sn <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> . .....	67
7.5 Zusammenfassung.....	73
 <b>8      Untersuchungen im System Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>GeS<sub>4</sub>.....</b>	<b>75</b>
8.1 Motivation .....	75
8.2 Die Randphasen.....	75
8.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Cu <sub>2</sub> CoGeS <sub>4</sub> .....	75
8.2.2 Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> CoGeS <sub>4</sub> .....	77
8.3 Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle Cu <sub>2</sub> Mn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> GeS <sub>4</sub> .....	79
8.3.1 Präparation der Mischkristalle.....	79
8.3.2 Thermische Analysen .....	85
8.3.3 Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.68</sub> Co <sub>0.32</sub> GeS <sub>4</sub> . .....	87
8.4 Vergleich der Tetraedervolumina.....	90
8.5 Zusammenfassung.....	93
 <b>9      Mischkristalle im System Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>SiS<sub>4</sub> .....</b>	<b>95</b>
9.1 Motivation .....	95
9.2 Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle im System Cu <sub>2</sub> Mn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> SiS <sub>4</sub> .....	95
9.3 Zusammenfassung.....	101

<b>10 Untersuchungen an weiteren quaternären Verbindungen .....</b>	<b>102</b>
10.1 Charakterisierung von Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> und Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> .....	102
10.1.1 Motivation .....	102
10.1.2 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von HT-Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> und Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> .....	104
10.2 Darstellung und Charakterisierung von Cu <sub>2</sub> NiGeS <sub>4</sub> und Cu <sub>4</sub> NiGe <sub>2</sub> S <sub>7</sub> .....	111
10.2.1 Motivation .....	111
10.2.2 Darstellung von Cu <sub>2</sub> NiGeS <sub>4</sub> und Cu <sub>4</sub> NiGe <sub>2</sub> S <sub>7</sub> .....	112
10.2.3 Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>4</sub> NiGe <sub>2</sub> S <sub>7</sub> .....	113
10.2.4 Charakterisierung von Cu <sub>2</sub> NiGeS <sub>4</sub> .....	118
10.3 Zusammenfassung.....	121
<b>11 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>124</b>
<b>12 Literaturübersicht.....</b>	<b>129</b>
<b>13 Anhang .....</b>	<b>137</b>
13.1 Definitionen.....	137
13.2 Weitere Daten zu den Einkristallstrukturbestimmungen .....	138
13.3 Vollständige Daten der Einkristallstrukturanalysen.....	141
13.3.1 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> .....	141
13.3.2 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> MnSiS <sub>4</sub> .....	143
13.3.3 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub> .....	145
13.3.4 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub> .....	147
13.3.5 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.55</sub> Sn <sub>0.45</sub> S <sub>4</sub> .....	149
13.3.6 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> CoGeS <sub>4</sub> .....	151
13.3.7 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.68</sub> Co <sub>0.32</sub> SiS <sub>4</sub> .....	153
13.3.8 Daten der Einkristallstrukturanalyse von HT-Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	155
13.3.9 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>4</sub> NiGe <sub>2</sub> S <sub>7</sub> .....	157
13.3.10 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu <sub>2</sub> NiGeS <sub>4</sub> .....	159
13.4 Maple Worksheets zur Auswertung der Leitfähigkeit .....	161

## 1 Einleitung und Problemstellung

Viele Festkörper zeigen interessante physikalische Eigenschaften. Ohne Siliziumhalbleiter gäbe es keine Computer. Mit Supraleitern lassen sich hohe Magnetfelder erreichen. Lithiumionenleiter erhöhen die Leistung von Akkumulatoren und ermöglichen damit leichtere und kleinere mobile elektronische Geräte. Um die physikalischen Eigenschaften der Festkörper zu verstehen, ist unter anderem die Kenntnis ihrer Struktur nötig. Eine genaue Kenntnis des Aufbaus eines Festkörpers geht einher mit einem besseren Verständnis der Eigenschaften, wie die Forschung an neuen Supraleitern in den letzten Jahren gezeigt hat [Simon2004]. Fehlt ein tieferes Verständnis für die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und Strukturen, sind umfangreiche Experimente nötig, um gezielt Materialien mit bestimmten physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Diese Experimente sind zeitaufwändig und teuer, aber heute noch oft der einzige Weg in der angewandten Forschung. Daher ist auch die Grundlagenforschung, die nicht auf vermarktungsfähige Produkte abzielt, sondern das Verständnis für das Fachgebiet im Allgemeinen fördert, unumgänglich.

Um die Struktur eines Festkörpers zu beschreiben, ist die Angabe der Summenformel nicht ausreichend. Die Elementarzelle eines kristallinen Feststoffs enthält jedoch alle Informationen zum Aufbau der vollständigen, dreidimensionalen Struktur. Da vor allem eine zweidimensionale Darstellung einer Kristallstruktur oft nicht sehr übersichtlich ist, sucht man nach Hilfsmitteln für eine anschaulichere Beschreibung. Diese Hilfsmittel sind zum Beispiel die Anordnung der Atome und Ionen in Schichten oder dichtesten Kugelpackungen und die Besetzung der Lücken in diesen. Weiterhin bedient man sich bei Strukturbeschreibungen verschiedener Koordinationspolyeder. Häufig vorkommende Polyeder sind das Oktaeder und das Tetraeder.

So genannte normalvalente Tetraederstrukturen, in denen nur eckenverknüpfte Tetraeder vorliegen, stellen ein weites Forschungsgebiet dar, da sie interessante physikalische Eigenschaften aufweisen. So werden bis heute Halbleiter wie z.B. Silizium oder GaN eingesetzt und erforscht [Eroms2005]. Sind in tetraedrischen Verbindungen alle Kationen und Anionen jeweils von vier Gegenionen umgeben, spricht man von Adamantanstrukturen. Eine kubisch dichteste Kugelpackung der Anionen liegt in Zinkblende (als Mineral: Sphalerit) vor, eine hexagonal dichteste Anionenpackung im Wurtzit. In beiden Verbindungen ist die Hälfte der Tetraederlücken mit Zinkatomen besetzt. Durch Substitution der Kationen erhält man multinäre Verbindungen, die bei einer Ausordnung der verschiedenen Kationen auf den Zinkplätzen zu Überstrukturen dieser beiden Aristotypen führen. Obwohl es sich bei den Aristotypen Wurtzit

und Zinkblende um einfache Verbindungen handelt, ist eine Vorhersage des Strukturtyps von multinären Substitutionsvarianten bisher nicht gelungen.

Ein auf strukturchemischen Gesichtspunkten basierender Ansatz zur Vorhersage von Zinkblende- und Wurtzitvarianten wurde in [Bernert2002] vorgestellt. Dieser besagt, dass multinäre Verbindungen mit Wurtzitüberstrukturen größere Differenzen in den Volumina ihrer Tetraeder tolerieren können als Verbindungen mit Zinkblendeüberstrukturen. Dazu wurde ein mathematisches Konzept vorgestellt, mit dem man die Volumenunterschiede der Tetraeder  $MQ_4$  ( $M$  = Kation,  $Q$  = Chalkogenid) in ternären und quaternären tetraedrischen Verbindungen quantitativ erfassen kann. Dieses Konzept wurde am Beispiel der ternären Verbindungen  $Cu_3PS_4$ ,  $Cu_3AsS_4$ ,  $Cu_3SbS_4$  und der Mischkristalle im System  $Cu_3As_xSb_{1-x}S_4$  verdeutlicht.

In der vorliegenden Arbeit sollen die in [Bernert2002] begonnenen Untersuchungen fortgeführt werden. Dazu werden quaternäre Chalkogenide des Typs  $Cu_2M^{II}M^{IV}Q_4$  mit  $M^{II}$  = Mn, Co, Ni, Zn,  $M^{IV}$  = Si, Ge, Sn sowie  $Q$  = S und Se in Betracht gezogen. Diese zeigen eine sehr große Vielfalt der Elemente und bieten dementsprechend ein weites Feld zum Studium des Einflusses verschiedener Parameter auf die letztendlich ausgebildete Struktur.

Besonderes Interesse wird dabei den Beobachtungen von *Schäfer* und *Nitsche* zuteil. Diese berichten, dass bei Verbindungen der Zusammensetzung  $Cu_2M^{II}M^{IV}Q_4$  die Wurtzitvariante immer bei  $M^{IV}$  = Si auftritt, wohingegen die kubische Anionenpackung bei  $M^{IV}$  = Sn vorliegt [Schäfer1974]. Für  $M^{IV}$  = Ge lässt sich keiner der beiden Strukturtypen bevorzugt finden. Daher wird vermutet, dass die Struktur entscheidend von der Größe des vierwertigen Kations abhängt.

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Beobachtungen quantitativ erfasst und der Einfluss des vierwertigen Kations auf den Strukturtyp ermittelt werden. Dazu sind die Verbindungen  $Cu_2MnSiS_4$ ,  $Cu_2MnGeS_4$  und  $Cu_2MnSnS_4$  darzustellen und zu charakterisieren, sowie Mischkristalle im System  $Cu_2MnGe_xSn_{1-x}S_4$  ( $0 < x < 1$ ). Von weiterem Interesse ist die Fragestellung, welche Parameter bei den germaniumhaltigen Verbindungen die Struktur bestimmen. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit Mischkristalle untersucht, bei denen eine Substitution des zweiwertigen Übergangsmetalls durchgeführt wird. So sollen Mischkristallreihen aus  $Cu_2MnGeS_4$  und  $Cu_2CoGeS_4$ , sowie aus  $Cu_2MnSiS_4$  und  $Cu_2CoSiS_4$  hergestellt und untersucht werden. Die beiden Manganverbindungen kristallisieren im Wurtzittyp, die beiden Kobaltverbindungen im Sphalerittyp.

Die Struktur von  $Cu_4NiSi_2S_7$ , einer Zinkblendevariante, ist schon länger bekannt [Schäfer1980]. In der gleichen Arbeit wird  $Cu_4NiGe_2S_7$  als isotyp beschrieben, jedoch werden lediglich die Gitterkonstanten angegeben. Daher sollen von  $Cu_4NiGe_2S_7$  eine Einkristallstruktur-

turanalyse angefertigt, die Tetraedervolumina berechnet und mit der homologen Siliziumverbindung verglichen werden.

Die Angaben zur Struktur von  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  in der Literatur sind widersprüchlich. Sicher ist, dass die Verbindung in einer Zinkblendevariante kristallisiert. Einige Autoren postulieren eine geringe orthorhombische Verzerrung der tetragonalen Stannitstruktur [Nitsche1967]. In anderen Arbeiten wird eine Mischbesetzung der Kationen auf den Zinkplätzen des Aristotyps Zinkblende diskutiert [Schäfer1974]. In einer weiteren Publikation deuten Analysen auch bei einer exakt stöchiometrischen Einwaage von „ $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ “ auf Bildung von  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  hin [Schäfer1977]. Ob die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  existiert und in welcher Struktur sie kristallisiert, soll daher im Rahmen vorliegender Dissertation untersucht werden.

Daneben sollen auch quaternäre Selenide in die Arbeit mit einbezogen werden. Die in der Literatur zu findenden Strukturangaben zu  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  sollen überprüft werden. Die Tetraedervolumina und die Größenunterschiede der Polyeder sollen berechnet und verglichen werden.

## 2 Literaturübersicht

Normale tetraedrische Verbindungen, die nur eckenverknüpfte Tetraeder als Baueinheiten besitzen, stellen ein weites Forschungsgebiet dar, da ihre Zusammensetzungen sehr vielseitig sind. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind sehr interessant. So wurden z.B. elektrische und magnetische Eigenschaften vielfach untersucht. Um den Umfang der Literaturübersicht im Rahmen zu halten, wird im Folgenden nur ein Überblick über die für diese Arbeit interessantesten Publikationen gegeben.

### 2.1. Wurtzit und Zinkblende

Wichtige Arbeiten über allgemeine Regeln, welche Zusammensetzungen tetraedrische Verbindungen prinzipiell bilden können, stammen von *E. Parthé* [Parthé1964]. In einem Beitrag aus dem Jahr 2000 sind diese zusammengefasst [Parthé2000]. Da an anderer Stelle bereits eine ausführliche Übersicht erfolgte [Bernert2002], sollen nur die wichtigsten Regeln kurz dargestellt werden.

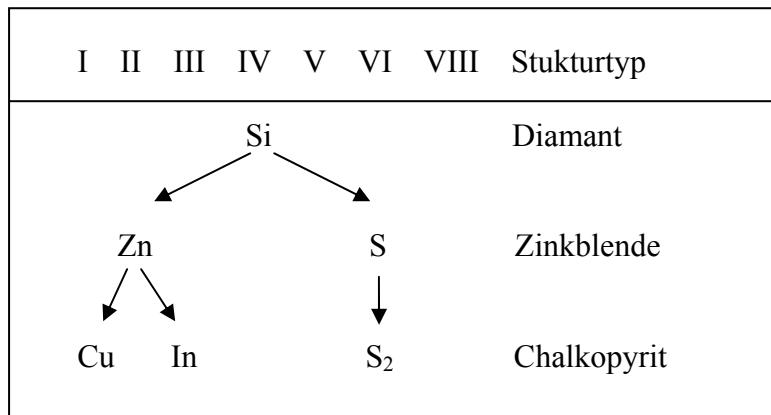
In normalen Adamantanstrukturen besetzen Kationen die Hälfte der Tetraederlücken einer kubisch oder hexagonal dichten Anionenpackung. Treten Fehlstellen auf, spricht man von Defektadamantanstrukturen. Es gilt die so genannte Adamantanstrukturgleichung

$$p/n = 2-8/(VEC) \quad (2.1)$$

für Verbindungen der Art  $C_{n-p}\square_pA_n$ .  $\square$  bezeichnet eine Fehlstelle,  $VEC$  ist die Valenzelektronenkonzentration. Ergibt sich für  $VEC$  ein Wert kleiner als vier, ist eine Adamantanstruktur nicht realisierbar. Ist  $VEC = 4$ , liegt eine normale Adamantanstruktur mit der Summenformel  $C_nA_n$  vor und liegt  $VEC$  zwischen 4 und 4.92, so sind Defektadamantanstrukturen  $C_{n-p}\square_pA_n$  möglich (die obere Grenze von 4.92 wurde empirisch bestimmt [Radaoutsan1964]). Um Substitutionsvarianten berechnen zu können, verwendet man die erweiterte Grimm-Sommerfeld-Regel:

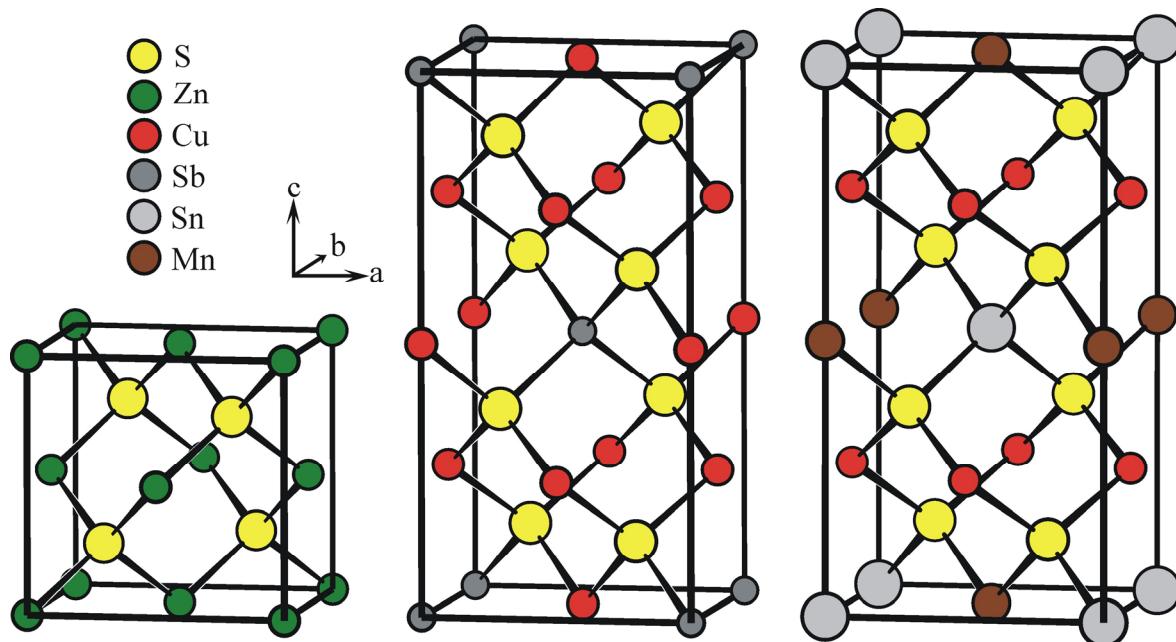
$$\frac{m \cdot e_Q + n \cdot e_R + \dots}{m + n + \dots} = 4 \quad (2.2).$$

$e_Q$  und  $e_R$  sind die Anzahl der Elektronen pro Element einer Verbindung  $Q_mR_n\dots$ . Eine weitere häufiger angewandte Methode ist die so genannte Kreuzsubstitution. Man geht dabei von einem Element der 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente aus und führt formal Substitutionen durch, bei denen die Valenzelektronenkonzentration an jedem Atom oder Ion im Mittel bei vier bleibt. Ein derartiges Substitutionsschema ist in Abbildung 2.1 wiedergegeben.



**Abbildung 2.1.** Beispiel eines Splitting-Diagramms zur Ableitung von Substitutionsderivaten des Siliziums nach der Kreuzsubstitutionsmethode.

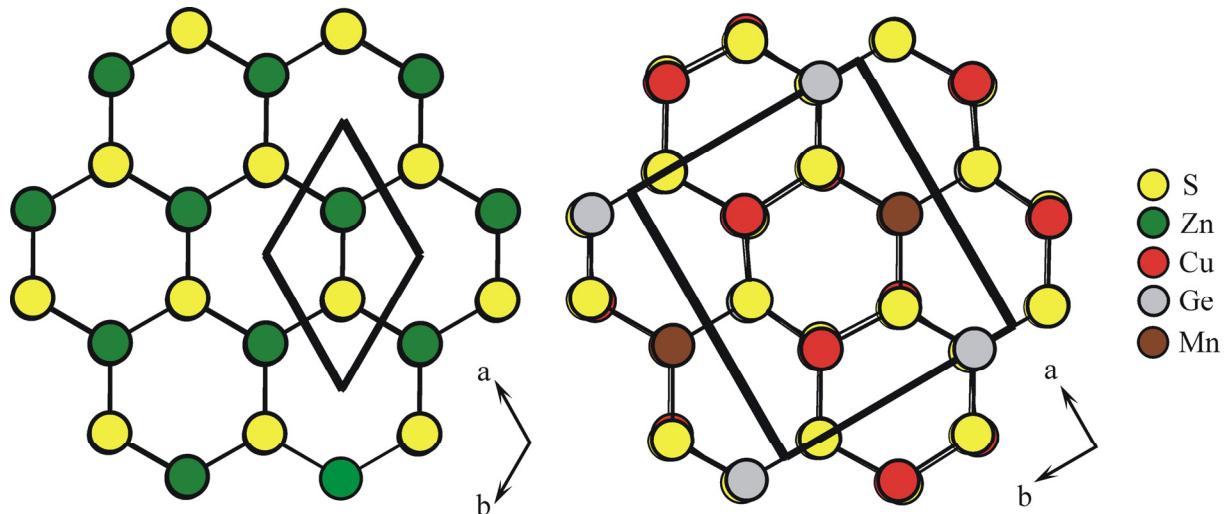
Man kann somit ausgehend von den Aristotypen Wurtzit und Zinkblende durch Substitution zu verschiedenen Verbindungen kommen [Parthé2000]. Abbildung 2.2 zeigt den Vergleich der Zinkblende (kurz: Sph vom Mineralnamen Sphalerit) mit den Substitutionsderivaten  $Cu_3SbS_4$  (Famatinit) und  $Cu_2MnSnS_4$ . Letztere kristallisiert im so genannten Stannittyp (St), isotyp zum Mineral der Zusammensetzung  $Cu_2FeSnS_4$ . Bei der weiteren Substitution von drei Elementen im Famatinit zu vier im Stannittyp kommt es zu keinem weiteren Symmetrieabbau. Im Famatinit besetzen die Kupferatome zwei kristallographisch unabhängige Lagen. Im Stannittyp  $Cu_2MnSnS_4$  ist eine dieser beiden Lagen durch Mangan besetzt.



**Abbildung 2.2.** Vergleich der kubischen Zinkblendezelle (links, [Jamieson1980]) mit den tetragonalen Überstrukturen des Famatinit ( $Cu_3SbS_4$ , Mitte, [Pfitzner2002]) und von  $Cu_2MnSnS_4$  (rechts, Stannittyp, diese Arbeit).

In Abbildung 2.3 ist ein Vergleich des hexagonalen Wurtzits ( $ZnS$ ) mit  $Cu_2MnGeS_4$  gezeigt. Die zuletzt genannte Verbindung kristallisiert im so genannten Wurtzstannittyp (WSt). Dieser

bezeichnet eine orthorhombische Überstruktur des Wurtzits. Lediglich der Strukturtyp trägt diesen Namen, ein Mineral wird nicht so bezeichnet. In Abbildung 2.3 lässt sich die Beziehung von Wurtzit und dem Überstrukturtyp Wurtzstannit gut erkennen. Die Umrechnungsformeln der Gitterkonstanten sind  $a_{\text{WSt}} = 2a_{\text{W}}$ ,  $b_{\text{WSt}} = \sqrt{3} a_{\text{W}}$  und  $c_{\text{WSt}} = c_{\text{W}}$ . Die tetragonale Elementarzelle des Stannits ist in  $c$ -Richtung doppelt so groß wie die der Zinkblende (für genauere Betrachtungen vgl. Gruppe-Untergruppe Beziehungen in Kapitel 3).

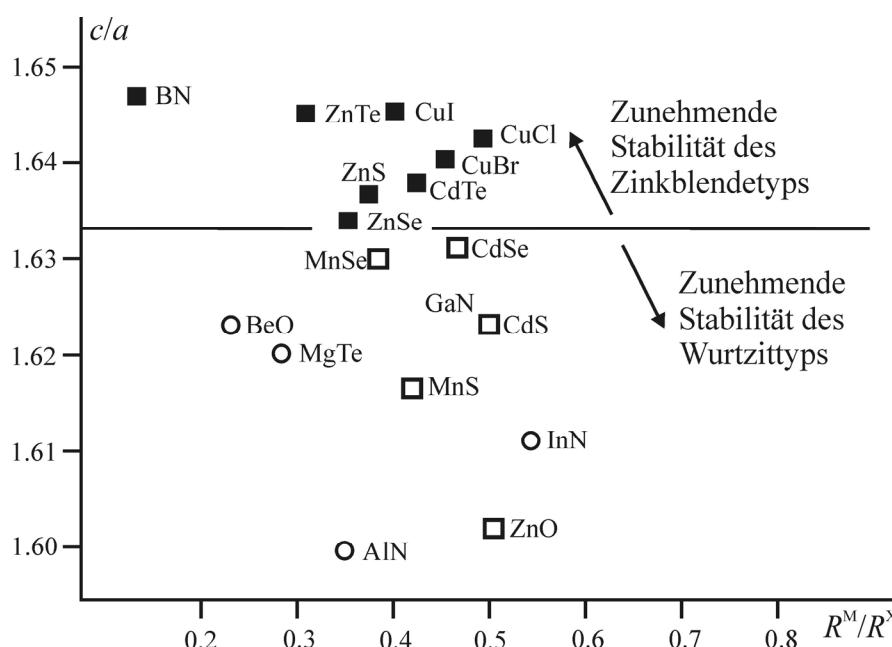


**Abbildung 2.3.** Vergleich von Wurtzit (links, [Aminoff1923]) mit  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  (rechts, diese Arbeit). Blick entlang der  $c$  – Achse. In dieser Richtung ist kaum eine Verzerrung zu erkennen.

Die thermische Umwandlung von Sphalerit in Wurtzit wurde bereits 1912 von *Allen* und *Crenshaw* untersucht [Allen1912]. Sphalerit wird als  $\beta$ -ZnS bezeichnet, Wurtzit als  $\alpha$ -ZnS. Die Autoren fanden eine Umwandlungstemperatur von  $1020 \pm 5$  °C. Unter 1020 °C ist Sphalerit stabil, oberhalb Wurtzit. Somit ist Wurtzit die Hochtemperaturmodifikation. Um Wurtzit in Zinkblende zu überführen, muss die Probe einige Tage bei 800 bis 900 °C getempert werden. Die Umwandlung von Wurtzit zu Sphalerit geht also langsam vorstatten. Umgekehrt kann man Wurtzit aus Sphalerit gewinnen, indem man Zinkblende auf 1100 °C erhitzt und mit ca. 50 °C/h abkühlt.

*Fleet* beschreibt die Stabilität von Wurtzitphasen in Abhängigkeit von ihrem  $c/a$ -Verhältnis [Fleet1976]. Aufgrund der Punktgruppe  $C_{3v}$  für die Tetraeder  $[MX_4]$  ( $M = \text{B}, \text{Si}, \text{Cu}, \text{Zn}$  u.a.,  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{O}, \text{N}$ ) resultieren zwei  $M-X$  Bindungstypen: zu den an den Polyederspitzen liegenden apikalen Schwefelatomen und zu den basalen Schwefelatomen, die die Tetraederbasis bilden. Das  $c/a$ -Verhältnis für die ideale hexagonale Eutaxie ist 1.6330. Es gibt eine starke Korrelation zwischen dem Achsenverhältnis und der Stabilität der Wurtzitverbindungen. Zur

Auswertung der  $c/a$ -Verhältnisse zieht der Autor 21 binäre Verbindungen des Wurtzittyps heran. Betrachtet wird die relative Stabilität der Wurtzitmodifikation gegenüber der Zinkblendemodifikation bei dimorphen Verbindungen. Kristallisieren diese binären Verbindungen also nicht nur im Wurtzittyp sondern auch isomorph in einer stabilen Sphaleritmodifikation, liegen die Werte der Achsenverhältnisse über dem Idealwert von 1.6330. Mit Überschreiten des Idealwerts sinkt die Stabilität der Wurtzitmodifikationen. Liegt der Wert unter dem Idealbetrag, nimmt die Stabilität der Wurtzitmodifikation entsprechend zu. Eine Kompression der Wurtzitstruktur führt zu einer Verschiebung des Metallkations zur Tetraederbasis und somit zur Verkürzung der basalen  $M-X$ -Bindungen und Elongation der apikalen  $M-X$ -Bindung. Die Dehnung der Struktur führt zum gegenteiligen Effekt. Die abgeflachte Wurtzitstruktur ist gegenüber der Sphaleritstruktur bevorzugt. Auch thermische Effekte wurden untersucht: mit zunehmender Temperatur sinkt das  $c/a$ -Verhältnis. Die Stabilität der Verbindungen mit  $c/a$ -Verhältnissen, die größer sind als 1.6330, nimmt dann zu. Extrapoliert man die thermischen Daten für Wurtzit (Auftragung  $c/a$  gegen die Temperatur), erreicht man in etwa den von *Allen* und *Crenshaw* gefundenen Übergang [Allen1912, siehe auch oben] von 1020 °C. In Abbildung 2.4 sind die Resultate zusammengefasst. Das  $c/a$ -Verhältnis ist gegen das Ionenradienverhältnis  $R^M/R^X$  aufgetragen. Die jeweils thermodynamisch stabilere Phase ist mit geometrischen Symbolen gekennzeichnet.



**Abbildung 2.4.** Vergleich der Achsenverhältnisse  $c/a$  und Ionenradienverhältnisse  $R^M/R^X$  für binäre Verbindungen des Typs  $MX$ . Ausgefüllte Rechtecke: stabile Sphaleritmodifikation, nicht ausgefüllte Rechtecke: Wurtzitmodifikation ist stabil, Kreis: keine Zinkblendemodifikation bekannt. Quelle: [Fleet1976].

Fleets Argumentation greifen auch *O'Keeffe* und *Hyde* auf [O'Keeffe1978]. Sie beschreiben weiterhin, dass die Kation-Kation-Abstände  $d(M-M)$  in vielen binären und ternären Oxiden und Nitriden der Summe ihrer Atomradien gleichen. Anionen werden mit  $X$  und  $Y$  bezeichnet. Bei den Anion-Anion-Abständen  $d(X-X)$  bzw.  $d(X-Y)$  liegt ein weiter Bereich vor. Die Kation-Kation-Abstände sind jedoch meist so groß wie die Summe der Kationenradien  $R(M)$  (in der Publikation „non-bonded radii“ genannt, empirisch bestimmt, vgl. weitere Ausführungen dazu in [O'Keeffe1981]). Daher diskutieren die Autoren ihre Konzepte auf Basis der  $[XM_4]$ -Tetraeder. Für binäre Verbindungen  $MX$ , die im Wurtzittyp kristallisieren, sind die Kation-Kation-Abstände  $d(M-M)$  etwas geringer als der zweifache Radius von  $M$ . Bei Zinkblendetypen ist der Abstand  $d(M-M)$  deutlich größer. Als weiteres Maß für die Stabilität tetraedrischer Verbindungen wird das Verhältnis  $R(M)/l$  angegeben,  $l$  ist die Bindungslänge von  $(M-X)$ . Ist  $R(M)/l$  kleiner als  $\sqrt{2/3}$ , kann ein Anion tetraedrisch von vier Kationen umgeben werden. Die Verbindung kristallisiert entweder im Zinkblende- oder im Wurtzittyp. Ist das Verhältnis  $R/l$  größer als  $\sqrt{2/3}$ , berühren sich die Kationen, da der Abstand kleiner als der doppelte Radius des Kations ist. Ist die Spannung dabei nicht zu groß, ist die Wurtzitstruktur möglich [O'Keeffe1978].

Diese lange bekannten, einfachen binären Verbindungen stehen auch in aktuellen Arbeiten im Interesse der Forschung [Hotje2003].

## 2.2 Quaternäre tetraedrische Chalkogenide

### 2.2.1 Strukturelle Untersuchungen an quaternären Wurtzit- und Zinkblendephasen

Eine Isotypie verschiedener Verbindungen des Typs  $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$  zum Stannit vermutete bereits 1960 *Moh* [Moh1960]. Er synthetisierte die Verbindungen  $Cu_2FeSnS_4$ ,  $Cu_2FeGeS_4$  und weitere quaternäre Kupfersulfide, um die Zusammensetzung von natürlichen Mineralen besser zu verstehen. Weitere Verbindungen des Stannittyps wurden von *Moh* und *Ottemann* [Moh1962] beschrieben.

Erst 1965 publizierten *Hahn* und *Schulze* die Gitterkonstanten einer Reihe von quaternären Verbindungen des Typs  $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4/Se_4$  (mit  $M^{II} = Fe, Zn, Cd, Hg$ ,  $M^{IV} = Ge$  und  $Sn$ ) in einer Kurzmitteilung [Hahn1965]. Binäre Edukte wurden bei Temperaturen zwischen 650 und 900 °C dargestellt. Alle elf beschriebenen Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ .

Auch Kristallstrukturen wurden zu dieser Zeit beschrieben. Jedoch verzichtete man, wie die Arbeit von *Chapuis* und *Niggli* am Beispiel von  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$  zeigt [Chapuis1968] häufiger auf eine Verfeinerung der Atomkoordinaten. Die Atome wurden auf spezielle Lagen gesetzt. Die berechneten Intensitäten für dieses Modell stimmten hinreichend mit den beobachteten überein. Es wurde jedoch auf geringe Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten hingewiesen.

In einigen Arbeiten wurden die Mischbarkeit und Substituierbarkeit vieler Elemente in diesen Verbindungen untersucht. So berichtete *Bente* 1974, inspiriert von den Arbeiten von *Moh* und *Ottmann*, über das quasibinäre System  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$  (Stannit – Briarit, beide isotyp) [Bente1974]. Der Autor beschrieb die Existenz lückenloser Mischkristallreihen zweier Modifikationen. Die  $\alpha$ -Modifikationen stellen bei beiden Verbindungen die Hochtemperaturphasen dar, die Tieftemperaturmodifikationen werden mit  $\beta$  bezeichnet. Beide Modifikationen kristallisieren tetragonal. Unterhalb von 650 bis 700 °C kristallisieren die Mischkristalle in der  $\beta$ -Modifikation und darüber, von 860 bis 984 °C, kristallisieren sie in der  $\alpha$ -Modifikation.

Eine weitere Untersuchung an Mischkristallen wurde im System  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$  von *Honig et al.* 1988 publiziert [Honig1988]. Beide Randphasen kristallisieren orthorhombisch. Die Untersuchungen beschränken sich aber auf zinkreiche Phasen ( $x = 0, 0.03, 0.05, 0.10$  und  $x = 1.0$ ). *Bernardini et al.* präparierten und charakterisierten Mischkristalle im System  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Die Gitterkonstanten der tetragonalen Mischkristalle variieren kontinuierlich mit der Zusammensetzung [Bernardini1990].  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  in  $I\bar{4}$ . Bei dieser Zusammensetzung ist ein Knickpunkt in der Auftragung der Differenz der Gitterkonstanten  $2a-c$  gegen die Zusammensetzung. Bei Zn-Gehalten von 0 bis etwa 60 % nehmen die  $(2a-c)$ -Werte linear ab, danach steigen sie linear an. Aus diesem Verhalten schließen die Autoren, dass die Änderung der Raumgruppe in der Mischkristallreihe zwischen 60 und 70 mol % liegt.

Die in Kapitel 2.1 kurz beschriebene Kreuzsubstitutionsmethode wurde von *Hirai et al.* benutzt, um neue halbleitende Verbindungen des Typs  $M^{\text{I}}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$  (mit  $M^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ,  $M^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$ ,  $M^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  und  $Q = \text{Se}$  und  $\text{Te}$ ), und weitere, jedoch für diese Arbeit nicht relevante Halbleiter aus bekannten Verbindungen abzuleiten [Hirai1967]. Zudem wurden die quasi-binären Systeme  $\text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{HgSe} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  und  $\text{HgTe} - \text{Cu}_2\text{GeTe}_3$  untersucht. Dabei wurden  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$  als kongruent schmelzende Verbindungen identifiziert. Die Mischkristallbildung in den Systemen  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4 - \text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  wurde erforscht. Das erste System bildet eine

lückenlose Mischkristallreihe im gesamten Zusammensetzungsbereich, das letztere System zeigt bei niedrigen Anteilen an  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  ein Eutektikum.

*Schäfer* und *Nitsche* stellten weitere Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$  in den 1970er Jahren vor. Zum ersten Mal wird als vierwertiges Kation auch Silizium beschrieben. Die Tabellen 2.1 und 2.2 geben einen Überblick über die dargestellten Verbindungen [Schäfer1974]. Die thermischen Eigenschaften dieser Feststoffe wurden untersucht. Die röntgenographische Charakterisierung der Materialien erfolgte nur an Pulverdiffraktogrammen, jedoch nicht an Einkristallen. Die Autoren fanden von mehreren Verbindungen beide Strukturtypen als Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen (u.a.  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ). Dabei trat die Wurtzitvariante als Hochtemperaturform beim Abschrecken von 900 °C auf, die Zinkblendevariante wurde durch langsames Abkühlen der Proben erhalten. Aufgrund ihrer Röntgenpulveruntersuchungen stellten die Autoren folgendes fest: Die Wurtzstannitstruktur tritt mit  $M^{\text{IV}} = \text{Si}$  auf. Es gibt dimorphe Verbindungen, in denen beide Modifikationen bekannt sind, die orthorhombische Variante ist aber bei allen Verbindungen bestätigt. Ist  $M^{\text{IV}} = \text{Sn}$ , so wird bei allen Zusammensetzungen die Stannitstruktur gefunden. Verbindungen mit  $M^{\text{IV}} = \text{Ge}$  lassen sich nicht bevorzugt einem der beiden Strukturtypen zuordnen (vgl. auch die Diskussion der Arbeiten von *Parasyuk et al.*, siehe unten, sowie das Schema in Tabelle 2.5, in der die Strukturtypen einiger hier beschriebener quaternärer Verbindungen zusammengestellt sind).

**Tabelle 2.1.** Zusammensetzungen und Schmelzpunkte quaternärer Sulfide nach Schäfer et al. [Schäfer1977].

Verbindung	Schmelzpunkt / °C	Strukturtyp	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å³
Cu₂MnSiS₄	1140	WSt	7.533	6.435	6.179	299.5
Cu₂MnGeS₄	994	WSt	7.608	6.511	6.236	309.3
Cu₂MnSnS₄	860	St	5.518	-	10.821	327.6
Cu₂ZnSiS₄	1123	WSt	7.435	6.396	6.135	291.7
Cu₂ZnGeS₄	1107	WSt	7.504	6.474	6.185	300.5
Cu₂ZnSnS₄	982	St	5.427	-	10.848	319.5
Cu₂CoSiS₄	1071	WSt	7.375	6.382	6.117	287.9
Cu₂CoGeS₄	1031	St	5.303	-	10.492	295.0
Cu₂CoSnS₄	909	St	5.402	-	10.805	315.3
Cu₂CdSiS₄	1016	WSt	7.614	6.489	6.254	309.7
Cu₂CdGeS₄	1021	WSt	7.690	6.555	6.293	317.2
Cu₂CdSnS₄	920	St	5.586	-	10.834	338.0

Der Fehler der Schmelzpunkte wird von den Autoren mit  $\pm 5$  °C angegeben.

Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten sind kleiner als 0.1%.

**Tabelle 2.2.** Zusammensetzungen und Schmelzpunkte der quaternären Selenide nach Schäfer et al. [Schäfer1977].

Verbindung	Schmelzpunkt / °C	Strukturtyp	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å³
Cu₂MnSiSe₄	888	WSt	7.912	6.774	6.501	348.4
Cu₂MnGeSe₄	762	WSt	7.979	6.865	6.557	359.2
Cu₂MnSnSe₄	725	St	5.744	-	11.423	376.9
Cu₂ZnSiSe₄	973	WSt	7.823	6.720	6.440	338.6
Cu₂ZnGeSe₄	785	St	5.613	-	11.048	348.1
Cu₂ZnSnSe₄	796	St	5.694	-	11.347	367.9
Cu₂CdSiSe₄	921	WSt	7.990	6.824	6.564	357.9
Cu₂CdGeSe₄	824	WSt	8.062	6.871	6.5697	365.4
		St	5.747	-	11.059	365.2
Cu₂CdSnSe₄	768	St	5.826		11.390	386.5

Der Fehler der Schmelzpunkte wird von den Autoren mit  $\pm 5$  °C angegeben.

Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten sind kleiner als 0.1%.

1990 führte *M. M. Himmrich* weitere Untersuchungen an quaternären Chalkogeniden durch [Himmrich1990]. Der Fokus der Arbeit liegt auf schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Zu den bis dato bekannten Materialien konnten einige neue Verbindungen ergänzt werden. So wurden neue quaternäre Kupfertelluride und quaternäre Silberchalkogenide entdeckt. In der Literatur waren bereits vier Telluride bekannt:  $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$  [Hahn1965, Dragunas1983, Hirai1967]. Die ersten drei kristallisieren in der Stannitstruktur, von der letzten Verbindung sind keine Strukturdaten bekannt. Die von *Himmrich* dargestellten Telluride wurden auch in [Haeuseler1991] publiziert. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenpulverdiagrammen. Es konnten jedoch keine phasenreinen Produkte synthetisiert werden. Versuche, Einkristalle durch chemischen Transport zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Auch die Darstellung aus Salzschnmelzen scheiterte. Alle erhaltenen Proben konnten jedoch als Stannittypen identifiziert werden. Als Ursache für die schwierige Darstellung nennen die Autoren die Tatsache, dass die Verbindungen nur in einem schmalen Temperaturbereich erhalten werden. Tabelle 2.3 fasst die Verbindungen und ihre Gitterkonstanten zusammen.

**Tabelle 2.3. Gitterkonstanten der quaternären Kupfertelluride vom Stannittyp.**

Verbindung	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Literatur
$\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$	5.972(1)	11.797(4)	Haeuseler1991
$\text{Cu}_2\text{CdSiTe}_4$	6.110(1)	11.811(3)	"
$\text{Cu}_2\text{HgSiTe}_4$	6.092(1)	11.831(4)	"
$\text{Cu}_2\text{CoGeTe}_4$	5.950(1)	11.852(4)	Himmrich1990
$\text{Cu}_2\text{FeGeTe}_4$	5.959(1)	11.863(3)	"
$\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$	5.999(2)	11.918(5)	Haeuseler1991
$\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$	6.127(1)	11.919(3)	"
$\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$	6.114(1)	11.928(3)	"
$\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$	6.088(1)	12.180(4)	"
$\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$	6.198(1)	1225.6(3)	"
$\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$	6.191(1)	1226.3(3)	"

---

Ferner berichteten *Haeuseler et. al.* 1989 über Verbindungen des Typs  $\text{Ag}_2\text{HgM}^{\text{IV}}Q_4$  mit  $M^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}$  sowie  $Q = \text{S}$  und  $\text{Se}$ . Zu diesem Zeitpunkt waren bereits vier Silbersulfide und zwei Silberselenide bekannt. Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die Verbindungen und ihren Strukturtyp.

**Tabelle 2.4. Quaternäre Silberchalkogenide.**

Verbindung	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Strukturtyp	Literatur
$\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$	5.74	-	10.96	St	Caye1968
$\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$	5.783(4)	-	10.829(6)	St	Johan1982
$\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$	8.044(8)	6.849(5)	6.593(3)	WSt	Parthé1969*
$\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$	4.111(5)	7.038(5)	6.685(5)	WSt	"
$\text{Ag}_2\text{ZnGeSe}_4$	4.269(5)	-	5.659(5)	St	"
$\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$	4.262(5)	7.314(5)	6.979(5)	WSt	"
$\text{Ag}_2\text{HgGeS}_4$	8.008(4)	6.871(3)	6.593(4)	WSt	Haeuseler1989
$\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$	8.203(3)	7.026(2)	6.710(3)	WSt	"
$\text{Ag}_2\text{HgGeSe}_4$	8.494(2)	7.314(1)	6.972(2)	WSt	"
$\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$	10.796(1)	-	-	nicht bekannt	"

\* vergleiche auch die Diskussion dieser Arbeit weiter unten.

Die Herstellung von Silberverbindungen wurde als schwierig bezeichnet [Haeuseler1989, Himmrich1990]. Nur Verbindungen mit  $M^{\text{II}} = \text{Cadmium}$  waren phasenrein zu reproduzieren. Die eisen- und zinkhaltigen Proben wurden nicht phasenrein erhalten. Erstmals gelang jedoch die Synthese der quaternären Quecksilbersulfide und -selenide. Manganhaltige Silbersulfide werden nicht beschrieben (vgl. auch die Angaben von *Parasyuk et al.* zur Stabilität von quaternären Silberchalkogeniden weiter unten).

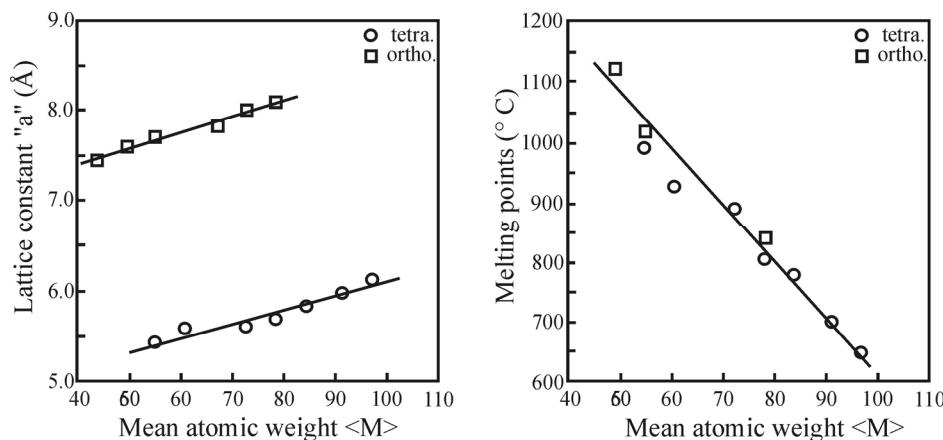
*Woolley et al.* beschreiben mit  $\text{Ag}_2\text{MnGeTe}_4$  ein quaternäres Silbertellurid [Woolley1995]. Zur Synthese wurden die Elementmischungen zuerst bei 1150 °C aufgeschmolzen und dann bei 525 °C getempert. Die Produkte mussten abgeschreckt werden, um eine Zersetzung bei langsamem Abkühlen zu verhindern. Trotzdem wurden Produktgemische erhalten. Mittels Neutronenbeugung konnten drei Phasen identifiziert werden:  $\text{MnTe}_2$  und zwei Modifikationen von  $\text{Ag}_2\text{MnGeTe}_4$ . Eine Modifikation kristallisiert im Kochsalztyp, die andere im Zinkblendetyp. Die Gitterkonstanten der Sphaleritvariante sind  $a = 12.307 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.107 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.752 \text{ \AA}$  (Standardabweichungen wurden nicht angegeben). Aus Vergleichen des Neutronen-

pulverdiagramms mit den Diagrammen von Verbindungen des Typs  $M^{\text{I}}_2M^{\text{IV}}Q_3$  und magnetischen Messungen schließen die Autoren auf die Raumgruppe  $Imm\bar{2}$  für den Zinkblendetyp. Der  $b$ -Parameter erscheint jedoch etwas kurz, da die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle der Zinkblende bereits 5.38 Å misst [Jamieson1980].  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Te}^{2-}$  Ionen sind jedoch deutlich größer als  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{S}^{2-}$ .

*Lamarche et al.* berichten über ihre Untersuchungen an Verbindungen des Typs  $M^{\text{I}}_2\text{Mn}M^{\text{IV}}Q_4$  mit  $M^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ,  $M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  [Lamarche1991]. Die Darstellung erfolgte in graphitierten Quarzglasampullen, um eine Reaktion der Elemente mit der Gefäßwandung zu vermeiden. Die Produkte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Auch in dieser Arbeit enthielten die Ansätze mit Tellur meist noch  $\text{MnTe}_2$ . Einige Verbindungen wurden bei 600 ° bis 625 °C getempert. Diese Verbindungen waren phasenrein, unabhängig, ob schnell oder langsam abgekühlt wurde. Neben den Wurtzit- und Zinkblendevarianten wurde auch häufig eine weitere, kubische Phase beobachtet, die der Kochsalzstruktur zugeordnet werden konnte. Verbindungen, die weder Zinn noch Tellur enthalten, kristallisierten nur in einer Struktur, entweder im Stannit- oder im Wurtzstannittyp. Für die Telluride, sowie für  $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{MnSnSe}_4$  werden für jede Verbindung zwei verschiedene Strukturtypen gefunden, abhängig von der Temperatur. Die Telluride sind beim langsamen Abkühlen instabil und zerfallen in zwei Phasen.

*Parthé, Yvon* und *Deitch* beschreiben die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  [Parthé1969] in einer Arbeit über quaternäre Verbindungen des Typs  $M^{\text{I}}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$ . Neben den in Tabelle 2.4 bereits angegebenen Silber-Verbindungen wurde auch  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  beschrieben. Zur Herstellung merken die Autoren an, dass die Reaktion der Elemente bereits nach einem Tag beendet war und eine Homogenisierung durch Verreiben nötig ist, da die Verbindungen hohe kovalente Bindungsanteile haben. Die Gitterkonstanten von  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  sind  $a = 7.692(2)$  Å,  $b = 6.555(2)$  Å und  $c = 6.299(2)$  Å. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $Pmn2_1$ . Die Autoren begründen die regelmäßige Anordnung der Kationen auf den Zinkplätzen mit der elektrostatischen Valenzregel nach *Pauling* [Pauling1960]. Nimmt man eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung der Atome an, ist ein Elektronentransfer zwischen den Atomen nötig, um diese Konfiguration an jedem Zentrum zu erreichen. Die Konfiguration, die die geringsten Elektronenverschiebungen erzwingt, ist die energetisch günstigste. Daher sollte jedes Schwefelatom an zwei Kupfer-, ein Cadmium- und ein Germaniumatom gebunden sein. Dies führt zu einer Ordnung der Atome auf den Zinkplätzen des Aristotyps und nicht zu einer statistischen Mischbesetzung. Dadurch wird nicht die hexagonale Variante in  $P6_3mc$ , sondern die orthorhombische in  $Cmc2_1$  realisiert.

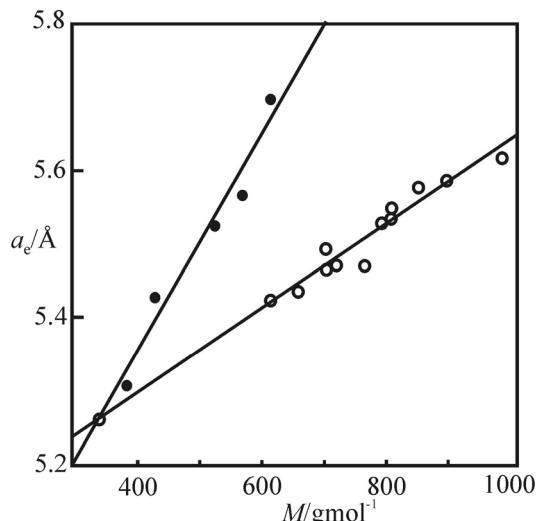
*Matsushita et al.* berichten über die thermodynamischen und optischen Eigenschaften von  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$  Verbindungen (mit  $M^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ,  $M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ,  $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [Matsushita2000, Matsushita2005, Yasuda1999]. Die Bandlücken einiger untersuchter Materialien sind mit  $1.2 - 1.5$  eV geeignet für den Einsatz in Solarzellen. Von den Telluriden ließ sich nur  $\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$  darstellen, alle anderen Kombinationen der in Klammern aufgeführten Elemente führten zu Phasengemischen bekannter binärer und ternärer Verbindungen. Bei einer Auftragung der mittleren Atommasse gegen den Gitterparameter  $a$  lässt sich jeweils ein linearer Zusammenhang innerhalb der tetragonalen und orthorhombischen Verbindungen erkennen. Da die Richtungen im Tetragonalen und Orthorhombischen verschieden sind, sind die Gitterparameter  $a$  der orthorhombischen Phasen größer als die der tetragonalen. Die Strukturen sind zudem anisotrop, daher wäre eine Auftragung des Zellvolumens gegen die molare Masse sinnvoller als einen einzigen Gitterparameter herauszugreifen. Die mittleren Atommassen verhalten sich auch linear mit den Schmelzpunkten der Verbindungen. Die Schmelzpunkte nehmen mit zunehmender mittlerer Atommasse ab. Die beiden Auftragungen sind in Abbildung 2.5 wider gegeben.



**Abbildung 2.5.** Gitterparameter  $a$  der oben beschriebenen Verbindungen (links) und Schmelzpunkte dieser Materialien (rechts) gegen ihr mittleres Atomgewicht. Quelle [Matsushita2005].

*Quintero et al.* führten Röntgenpulveruntersuchungen an 19 quaternären Sulfiden, Seleniden und Telluriden des Typs  $M^{\text{I}}_2\text{Fe}M^{\text{IV}}Q_4$  durch [Quintero1999]. Die Darstellung erfolgte in graphitierten Ampullen, um Reaktionen mit dem Glas zu vermeiden. Es wurden sogar Verbindungen mit Blei als  $M^{\text{IV}}$ -Ion beschrieben. Die Blei-Verbindungen kristallisieren alle orthorhombisch in der Wurtzstannitstruktur. Alle synthetisierten Silberselenide und –telluride kristallisieren auch in der orthorhombischen Wurtzitvariante, unabhängig vom  $M^{\text{IV}}$ -Ion. Für

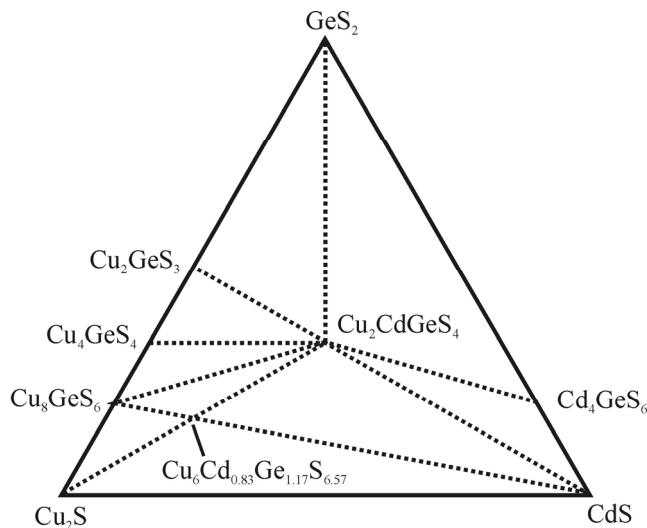
die 19 untersuchten Verbindungen wurden  $a_e$ -Werte bestimmt. Es gilt:  $a_e = (V/N)^{1/3}$  ( $V$  = ist das Volumen der Elementarzelle,  $N$  ist die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle). Trägt man die  $a_e$ -Werte gegen das Molekulargewicht  $M$  auf, liegen die orthorhombischen und die tetragonalen Verbindungen auf zwei unterschiedlich steilen Geraden, wie Abbildung 2.6 zeigt.



**Abbildung 2.6.**  $a_e$ -Werte ( $a_e = (V/N)^{1/3}$ ) gegen Molekulargewicht  $M$ . Ausgefüllte Kreise symbolisieren tetragonale Verbindungen, die nicht ausgefüllten orthorhombische Phasen. Quelle [Quintero1999]

In den letzten Jahren nahm das Interesse an quaternären Verbindungen des Typs  $M^I_2M^{II}M^{IV}Q_4$  (mit  $Q = \text{S, Se}$ ,  $M^I = \text{Cu und Ag}$ ) wieder stark zu. Matsushita *et al.* bestimmten die Gitterkonstanten und Schmelzpunkte für  $M^{II} = \text{Zn, Cd}$  sowie  $M^{IV} = \text{Ge, Sn}$ . Die Germaniumverbindungen  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  schmelzen mit  $890^\circ$  bzw.  $840^\circ\text{C}$  höher als die homologen Sn-Verbindungen ( $805$  und  $780^\circ\text{C}$ ). Andere Publikationen berichten über quasiteräre Phasendiagramme und beschreiben die Kristallstrukturen einiger quaternärer Verbindungen der oben beschriebenen Zusammensetzungen. Die meisten der angefertigten Strukturmodelle basieren nicht auf Einkristalldaten, sondern auf Rietveldverfeinerungen. In [Parasyuk2005a] findet sich eine Literaturübersicht, die die Publikationen auf diesem Arbeitsgebiet zitiert. Das Hauptaugenmerk der hier ausgearbeiteten Zusammenfassung liegt auf den quaternären Verbindungen. Auf die Phasendiagramme soll nur kurz eingegangen werden. Wesentliche Aussagen werden im Folgenden herausgestellt. Eine umfassende Übersicht aller Arbeiten wäre im Rahmen dieser kurzen Darstellung bei Weitem zu umfangreich.

Zwölf quasiteräre Systeme  $\text{Cu}_2Q - M^{II}Q - M^{IV}Q_2$  mit  $M^{II} = \text{Zn, Cd, Hg}$ ,  $M^{IV} = \text{Ge, Sn}$  und  $Q = \text{S, Se}$  wurden bislang untersucht. Abbildung 2.7 gibt als Beispiel für eines der vielen Phasendiagramme den isothermalen Schnitt bei  $670\text{ K}$  im System  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{GeS}_2$  wider.



**Abbildung 2.7.** Isothermaler Ausschnitt des quasiternären Phasendiagramms  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{GeS}_2$ . Neben tetraedrischem  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  gibt es eine weitere quaternäre nicht stöchiometrische Verbindung ( $\text{Cu}_6\text{Cd}_{0.83}\text{Ge}_{1.17}\text{S}_{6.57}$ ) und einige ternäre Materialien.

Quelle [Parasyuk2005a]

Die Autoren berichten von der Einkristallzucht der Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ , die in einem Zweizonenofen bei 1123 K an der heißesten Stelle und 693 K in der kalten Zone mit Iod als Transportmittel synthetisiert wurden. Jedoch wurden die Kristallstrukturen dieser Verbindungen nur anhand von Pulverdaten verfeinert. Als Basis für die Verfeinerung diente das Strukturmodell von  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . Alle drei in der Arbeit beschriebenen Verbindungen (die beiden oben genannten sowie  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ ) kristallisieren in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ , isotyp zum Stannit. [Olekseyuk2002]

Auch im quasiternären System  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{HgSe} - \text{GeSe}_2$  wird ein isothermaler Schnitt bei 670 K konstruiert. Zusätzlich werden die Kristallstrukturen von  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  und der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$  bestimmt.  $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$  kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ , die Hochtemperaturform von  $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$  kristallisiert in einer Wurtzitüberstruktur in  $Pmn2_1$ . Somit ist auch in diesem Fall die Wurtzitmodifikation als Hochtemperaturvariante beschrieben, die bei 970 K dargestellt wurde. Mit welcher Geschwindigkeit die Probe abgekühlt wurde, geht aus der Arbeit nicht hervor. Das Pulverdiagramm zeigte noch Reflexe der Tieftemperaturmodifikation mit geringer Intensität. [Olekseyuk2005]

Im quasibinären Phasendiagramm  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{ZnSe}$  wurde die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  röntgenographisch nachgewiesen und charakterisiert. Diese schmilzt inkongruent bei 1163 K. Über 1050 K kann man den Übergang der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation in die Hochtemperaturmodifikation beobachten [Parasyuk2001]. Nicht nur Sulfide und Selenide, sondern auch Systeme mit Tellur als Anion wurden in die Untersuchungen eingebunden. In einer Arbeit zum quasibinären Phasendiagramm  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3 - \text{ZnTe}$  wurde die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$  angegeben. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  mit den Gitterparametern  $a = 5.9540(4)$  Å,  $c = 11.848(1)$  Å und  $V = 420.0(1)$  Å<sup>3</sup>. Die

Verbindung ist isotyp zum Stannit. Die Verzerrung der Tetraeder  $[MTe_4]$  wird als sehr gering herausgestellt. [Parasyuk2005b]

Auch quasiteräre Phasendiagramme mit Silber als einwertigem Kation in mindestens neun Systemen wurden in jüngster Zeit untersucht.

Die Kristallstrukturen von  $\text{Ag}_4\text{HgGe}_2\text{S}_7$  und  $\text{Ag}_4\text{CdGe}_2\text{S}_7$  wurden aus Pulverdaten verfeinert. Beide Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $Cc$  mit den Gitterkonstanten  $a = 17.4546(8)$  Å,  $b = 6.8093(2)$  Å,  $c = 10.5342(3)$  Å und  $\beta = 93.398(3)^\circ$  für  $\text{Ag}_4\text{HgGe}_2\text{S}_7$  sowie  $a = 17.4364(8)$  Å,  $b = 6.8334(3)$  Å,  $c = 10.5350(4)$  Å und  $\beta = 93.589(3)^\circ$  für  $\text{Ag}_4\text{CdGe}_2\text{S}_7$ . [Gulay2002a] Diese Verbindungen lassen sich vom Wurtzit ableiten, im Gegensatz zu der von Schäfer et al. beschriebenen Sphaleritvariante  $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$  [Schäfer1980] (vergleiche Kapitel 10.2.1).

Aus Pulveraufnahmen wurde die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  bestimmt. Als Strukturmodell für die Verfeinerung verwendeten die Autoren das der isotopen Verbindung  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  [Parthé1969].  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.0338(3)$  Å,  $b = 6.8680(2)$  Å und  $c = 6.5866(3)$  Å, das Zellvolumen wird mit  $363.43(3)$  Å<sup>3</sup> angegeben. Die  $M\text{-S}$  Abstände stimmen gut mit der Summe der Ionenradien überein. Die Autoren heben hervor, dass alle interatomaren  $M\text{-S}$  Abstände verschieden sind, und deshalb die Tetraeder verzerrt sind. [Parasyuk2005c]

In einer weiteren Arbeit präsentieren Parasyuk et al. u.a. die Ergebnisse der Röntgenpulveruntersuchungen im System  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{HgS} - \text{SnS}_2$  und die Strukturanalyse von  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ . Auch diese Strukturverfeinerung basiert auf Röntgenpulverdaten. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pmn2_1$ , mit den Gitterkonstanten  $a = 8.2074(4)$  Å,  $b = 7.0330(3)$  Å,  $c = 6.7180(3)$  Å und  $V = 387.78(5)$  Å<sup>3</sup>. Wie in [Parasyuk2005c] wurde das Strukturmodell von  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  als Basis für die Verfeinerung zugrunde gelegt. Auch für  $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$  wird die Darstellung von Einkristallen nach der Bridgman-Stockbarger Technik ausführlich beschrieben, die Strukturlösung erfolgt jedoch anhand von Pulverdaten. [Parasyuk2005d]

Des Weiteren wurde das System  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{SnS}_2$  untersucht. Aus Pulveraufnahmen wurden die Strukturmodelle für die Verbindungen  $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$  verfeinert. Letztere kristallisiert nicht in einer normalvalenten tetraedrischen Struktur.  $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$  wurde aus den Elementen dargestellt. Die Reaktionsmischung wurde aufgeschmolzen und dann 250 Stunden bei 670 K getempert. Zur Verfeinerung von  $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$  wurde mit  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  abermals eine isostrukturelle Verbindung als Modell verwendet. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmc2_1$ . Die Gitterkonstanten werden mit  $a = 4.1015(3)$

$\text{Å}$ ,  $b = 7.0224(4)$   $\text{Å}$ ,  $c = 6.6946(4)$   $\text{Å}$  und  $V = 192.82(4)$   $\text{Å}^3$  angegeben. Die Autoren behaupten, dass alle Kationen nur eine kristallographische Lage ( $4b$ ) statistisch gemischt besetzen. [Parasyuk2005e] Da die Strukturverfeinerung nur auf Pulverdaten basiert, kann eine Überstruktur leicht übersehen werden. Ob nicht doch eine Verdoppelung einer Achse vorliegt, und die Kationen drei kristallographische Lagen besetzen, kann nur durch eine Einkristallstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden.

Die Phasenverhältnisse im System  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$  bei 670 K wurden untersucht und die Strukturbestimmung von  $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$  erfolgte aus Pulverdaten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $Cmc2_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 4.2643(3)$   $\text{Å}$ ,  $b = 7.3175(4)$   $\text{Å}$ ,  $c = 6.9848(5)$   $\text{Å}$  und  $V = 217.6(1)$   $\text{Å}^3$  [Parasyuk2002a]. Die Verfeinerung basiert auf den Angaben für  $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$  von Parthé [Parthé1969]. Weitere Systeme, wie z.B.  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{SiSe}_2$  und darin zu findende Verbindungen wie  $\text{Cd}_4\text{SiSe}_6$  oder quaternäre Verbindungen mit Phasenbreite (z.B.  $\text{Ag}_6\text{Hg}_x\text{GeSe}_{5+x}$ ,  $x < 1$ , sowie andere Zusammensetzungen) wurden von Parasyuk *et al.* in den letzten Jahren veröffentlicht [Parasyuk2002b, Parasyuk2003a-c].

In den genannten Arbeiten berichten die Autoren über die Strukturtypen der quaternären Chalkogenide des Typs  $M_2^{\text{I}}M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$  mit  $M^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}$  und  $\text{Hg}$ ,  $M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}$  und  $\text{Sn}$  sowie  $Q = \text{S}, \text{Se}$  und  $\text{Te}$  [Parasyuk2005a]. Eine Übersicht über die quaternären Kupferverbindungen gibt Tabelle 2.5.

**Tabelle 2.5. Kristallsysteme der quaternären Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$ .**

	Zn			Cd			Mn			Fe			Hg		
	S	Se	Te												
Si	W	W	S	W	W	S	W	W		W	S		W	W	S
Ge	X	X	S	X	X	S	W	W		S	S		X	S	S
Sn	S	S	S	S	S	S	S	S		S	S		S	S	S

S steht in der Tabelle für den Stannitstrukturtyp, W für den Wurtzstannittyp. Bei Verbindungen, die mit X markiert sind, wurden Verbindungen, die in beiden Strukturtypen kristallisierten, gefunden. Die Tabelle basiert auf den Daten von Himmrich [Himmrich1990] und Parasyuk *et al.* [Parasyuk2005a].

In Tabelle 2.5 bestätigt sich die Beobachtung von Schäfer und Nitsche [Schäfer1974]. Diese hatten, wie bereits oben beschrieben, bemerkt, dass quaternäre Verbindungen mit  $M^{\text{IV}} = \text{Si}$  vorzugsweise in Überstrukturen des Wurtzits, während Verbindungen mit  $M^{\text{IV}} = \text{Sn}$  in Überstrukturen der Zinkblende kristallisieren. Für die Germaniumverbindungen kann keine ein-

deutige Präferenz gefunden werden. Es zeigt sich des Weiteren, dass polymorphe Typen zumindest in dieser Tabelle bei den Germaniumverbindungen auftreten. Germanium liegt zwischen Silizium und Zinn im Periodensystem der Elemente. In [Parasyuk2005a] stellen die Autoren heraus, dass im Fall von  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  jedes Schwefelatom von zwei Kupfer-, einem Zink- und einem Germaniumatom umgeben ist. Da die Ionenradien von Kupfer und Zink nahezu identisch sind, der des Germaniums jedoch kleiner ist, sind die  $[\text{GeS}_4]$ -Tetraeder leicht verzerrt. Die Verzerrung kann man an den Ge-S-Abständen erkennen. Man erwartet, dass die Deformation für  $M^{\text{IV}} = \text{Si}$  zunimmt und für  $M^{\text{IV}} = \text{Sn}$  abnimmt. Ersetzt man Zn durch Cd oder Hg, nimmt die Deformation der Tetraeder weiter zu. Es sollte eine Deformationsgrenze geben, oberhalb derer die Verzerrungen zu stark werden, um tetraedrische Strukturen zu bilden. Für  $M^{\text{I}} = \text{Cu}$  wurden alle möglichen Elementkombinationen gefunden ( $M^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $Q = \text{S}, \text{Se}$ ). Daher scheint diese Grenze im Falle des Kupfers nicht überschritten zu werden. Ersetzt man die beiden Kupferionen durch die etwa um 1/3 größeren Silberionen, lassen sich nicht mehr alle Elementzusammensetzungen finden. In den Phasendiagrammen der Systeme  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se} - \text{SiSe}_2$  wurden im untersuchten Temperaturbereich keine Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2M^{\text{II}}\text{Si}(\text{S}/\text{Se})_4$  gefunden. Ersetzt man das kleine Silizium durch die größeren Homologen, treten quaternäre Verbindungen der beschriebenen Zusammensetzung auf, z.B.  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  oder  $\text{Ag}_2\text{HgGeS}_4$ . Der Grad der Verzerrung der Tetraeder wird beschrieben durch

$$\delta = \sum_{i=1}^v \frac{\Delta d_i^2}{v-1} \quad (2.1).$$

$v$  ist die Koordinationszahl und  $\Delta d_i$  der Unterschied zwischen den Spitzen realer und unverzerrter Koordinationspolyeder. Zahlenbeispiele werden nicht angegeben. Auffällig ist die Feststellung, dass komplette Strukturdaten erst für wenige Verbindungen vorhanden sind. Die meisten Strukturverfeinerungen wurden von dieser Arbeitsgruppe auf Basis von Röntgenpulverdaten angefertigt.

Ein weiterer in der Literatur diskutierter Aspekt ist die Art der Bindung zwischen den beteiligten Elementen. Die Bindungen enthalten ionische und kovalente Anteile [Grima1998]. Die Substitution der leichten Elemente durch schwerere Homologe führt zu einem zunehmenden metallischen Charakter der Bindung und damit zu abnehmender thermischer Stabilität. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung und Isolation reiner quaternärer Telluride wurden weiter oben bereits erwähnt und bestätigen diese Aussage.

Es wurden auch Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $M_2^{\text{I}}M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$  beschrieben, die nur Hauptgruppenelemente enthalten, z.B.  $\gamma\text{-Li}_2\text{BeSiO}_4$  [Howie1974]. Die  $\gamma$ -Modifikation

kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $C222_1$  (Nr. 20) mit den Gitterkonstanten  $a = 6.853(9)$  Å,  $b = 6.927(9)$  Å und  $c = 6.125(8)$  Å in einer Wurtzitvariante. Ein neuer Formeltyp einer Wurtzitvariante wurde mit  $\text{NaLi}_2\text{AsO}_4$  von *Schneidersmann* und *Hoppe* beschrieben [Schneidersmann1993]. Wie Enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) kristallisiert dieses Oxid in  $Pmn2_1$ . Die Gitterkonstanten sind  $a = 7.029(2)$  Å,  $b = 5.5205(1)$  Å und  $c = 5.054(2)$  Å.

## 2.2.2 Physikalische Eigenschaften der quaternären Wurtzit- und Zinkblendephasen

Binäre tetraedrische Verbindungen sind häufig Halbleiter (z.B. Indiumantimonid InSb [Madelung1954]). Daher war von Interesse, auch die Eigenschaften der quaternären Substitutionsderivate zu untersuchen. Neben elektrischen Eigenschaften wurde auch über magnetische Messungen berichtet.

### Elektrische Eigenschaften

In einer Arbeit zur Vorhersage halbleitender Eigenschaften präsentierte *Goodman* [Goodman1958] ein Konzept basierend auf der Kreuz-Substitutionsmethode, mit dem man halbleitende Verbindungen aus bereits bekannten Feststoffen ableiten konnte. Allgemeine Regeln für bekannte halbleitende Substanzen sind grundlegend für die Ableitung neuer Halbleiter. Diesem Konzept zufolge kann man für die meisten bis dato bekannten Halbleiter eine ionische Summenformel aufstellen, auch wenn die Bindung deutliche kovalente Anteile hat (z.B. Pyrit:  $\text{Fe}^{2+}(\text{S-S})^{2-}$  ist halbleitend,  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  nicht). Weiterhin sollten halbleitende Materialien nur eine geringe Phasenbreite haben. Herausgehoben werden Verbindungen, die sich von der Diamantstruktur ableiten lassen. Die Kreuz-Substitutionsmethode führt u.a. zu Zinkblendevarianthen der Zusammensetzung  $M^{\text{I}}M^{\text{III}}Q_2$ . Die bis dato vermessenen Substanzen zeigen, dass die Bandlücken der Silberverbindungen größer als die der kupferhaltigen Materialien sind. Als Ursache nennt der Autor die geringere Elektronegativität des Silbers.

*Guen* und *Glausinger* [Guen1980] berichten über ihre Arbeiten an Chalkogeniden des Typs  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$ . Über die Charakterisierung der Produkte mittels Pulverdiffraktogrammen hinaus wurden auch weitere Eigenschaften an diesen Proben bestimmt, wie elektrische, magnetische und EPR (electron paramagnetic resonance). Die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien einiger Materialien werden angegeben.

*Hirai et al.* verwendeten ebenfalls die Kreuz-Substitutionsmethode zur Ableitung neuer halbleitender Verbindungen [Hirai1967]. Die elektrischen Leitfähigkeiten von  $\text{Cu}_2\text{Hg}(\text{Ge/Sn})(\text{Se/Te})_4$  und weiterer Halbleiter anderer Zusammensetzung sind beschrieben.

Weitere Untersuchungen führten *Schleich* und *Wold* [Schleich1977] und später *Yao et al.* [Yao1987] an Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_2\text{ZnM}^{\text{IV}}Q_4$  mit  $M^{\text{IV}}$  = Silizium und Germanium sowie  $Q$  = Schwefel und Selen durch. Dabei stellte sich heraus, dass die spezifischen Widerstände der Sulfide größer als die der Selenide und Telluride sind. Verbindungen mit Wurtzitüberstrukturen zeigen höhere Widerstände als Zinkblendevarianten.  $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  sind Isolatoren, die weiteren untersuchten Materialen sind Halbleiter. Die spezifischen Widerstände der Wurtzstannittypen  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  aus diesen beiden Arbeiten sind  $13 \Omega\text{cm}$ , bzw.  $1 \Omega\text{cm}$ . Der Widerstand der Sphaleritvariante  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  ist mit  $0.16 \Omega\text{cm}$  deutlich kleiner. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, sind einige ausgewählte Verbindungen mit ihren Leitfähigkeiten nach dem Strukturtyp geordnet in Tabelle 2.6 zusammengestellt.

**Tabelle 2.6.** Elektrische Eigenschaften ausgewählter quaternärer Chalkogenide der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$ . Mit zunehmender Größe des Chalkogenids nimmt der spezifische Widerstand ab. Verbindungen mit Wurtzstannitstruktur haben in der Regel größere Widerstände.

Verbindung	Strukturtyp	$\rho / \Omega\text{cm}$ bei 296 K	$E_a / \text{eV}$	Literatur
$\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$	WSt	Isolator	-	Schleich1977
$\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$	WSt	13	$\sim 0$	"
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	WSt	Isolator		Yao1987
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	WSt	$2.0 \times 10^3$	0.3	Schleich1977
		$3.0 \times 10^4$		Yao1987
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	St	0.16	0.03	Guen1979
$\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$	St	0.10	0.04	"
$\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$	St	0.13	0.03	Guen1980
$\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$	St	0.013	-	Hirai1967
$\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$	St	$5.1 \times 10^{-4}$	-	Honig1988

WSt = Wurtzstannittyp, St = Stannittyp.

In der Literatur finden sich manchmal stark unterschiedliche Angaben für die Widerstände einer Substanz, wie die Angaben für  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  in Tabelle 2.6 zeigen. Dies zeigt deutlich die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der elektrischen Eigenschaften: Dotierungen, häufig durch Verunreinigungen verursacht, führen zu stark verändertem elektrischen Verhalten der Proben.

## Magnetische Eigenschaften

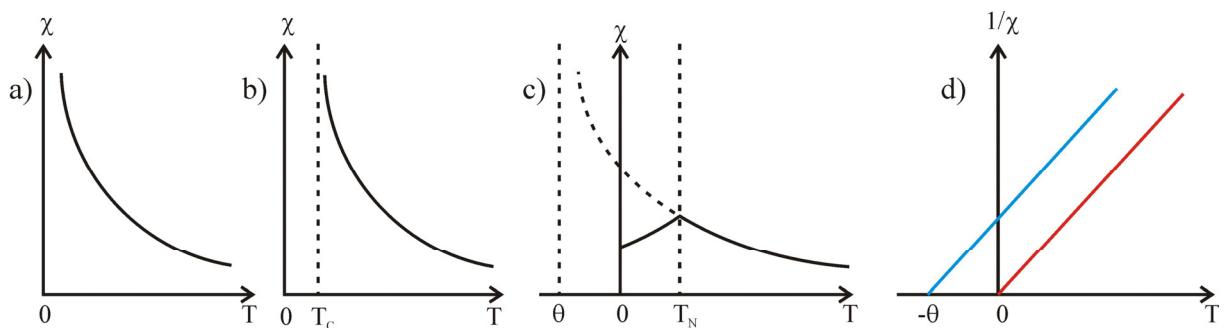
Zunächst sollen kurz einige Grundlagen zum Magnetismus dargelegt werden. Verbindungen mit ausschließlich gepaarten Elektronen bezeichnet man als diamagnetisch, Verbindungen mit ungepaarten Elektronen sind paramagnetisch. In ferromagnetischen Materialien sind die magnetischen Momente parallel geordnet. Antiferromagnetismus ist dadurch gekennzeichnet, dass sich unterhalb der Neél- oder Ordnungstemperatur  $T_N$  die magnetischen Momente aufheben, da sie antiparallel angeordnet sind. Oberhalb  $T_N$  verhalten sich die Substanzen paramagnetisch. Magnetische Eigenschaften werden durch die Suszeptibilität  $\chi$  (Aufnahmefähigkeit) charakterisiert. Bei diamagnetischen Substanzen ist die Suszeptibilität von der Temperatur unabhängig, bei para- und ferromagnetischen Substanzen nimmt sie mit steigender Temperatur ab und bei antiferromagnetischen Materialien zeigt sie bei der Neél-Temperatur ein Maximum. Das Verhalten der Suszeptibilität mit der Temperatur ist in Abbildung 2.8 (a - c) gezeigt. Für paramagnetische Substanzen gilt das Curie Gesetz

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

bzw. das Curie-Weiss Gesetz

$$\chi_{para} = \frac{C}{T-\theta} \quad (2.2).$$

$C$  ist die Curie-Konstante,  $\theta$  die Weiss-Konstante. Trägt man die inverse Suszeptibilität  $1/\chi$  gegen die Temperatur auf, kann man aus der Steigung der Geraden die Curie-Konstante  $C$  bestimmen. Diese ist proportional zum magnetischen Moment  $\mu_{mag}$ . Eine derartige Auftragung stellt Abbildung 2.8 d dar [Holleman1995, West1995].



**Abbildung 2.8.** Suszeptibilität gegen Temperatur. a) für paramagnetische Substanzen, b) für ferromagnetische Substanzen, c) für antiferromagnetische Materialien. d) die blaue Linie folgt dem Curie-Weiss Gesetz, die rote Linie dem Curie Gesetz.

1970 publizierten *Allemand* und *Winterberger* die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{S}_4$  mit  $M^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$  sowie  $M^{\text{IV}} = \text{Ge}$  und  $\text{Sn}$ . Die Autoren gaben auch die Strukturen der Verbindungen mit an, die jedoch falsch bzw. sehr ungenau sind [Allemand1970]. Alle untersuchten Sulfide zeigen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Phasenübergänge.

*Fries et al.* untersuchten die magnetische Ordnung von  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  mittels magnetischer Messungen und Neutronenbeugung [Fries1997]. Die Autoren beschreiben auch die Struktur dieser Verbindung. Sie kristallisiert im Stannittyp.

In mehreren Arbeiten wurden die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  untersucht. Die Verbindung zeigt einen antiferromagnetischen Phasenübergang unterhalb der Neél-Temperatur  $T_N = 6.1 \text{ K}$  [Ganiel1972, Bernardini2000, Caneschi2004]. Die Wertigkeiten der Kationen Cu(I), Fe(II) und Sn(IV) wurden in Mössbauer-Experimenten nachgewiesen [Eibschütz1967].

Nicht nur elektrische, sondern auch magnetische Eigenschaften der Verbindungen  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$  mit  $M^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ,  $M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $Q = \text{S}$  und  $\text{Se}$  wurden von *Guen, Glausinger* und *Wold* gemessen und zusammengefasst [Guen1979, Guen1980, Shapira1988]. Die Suszeptibilitäten von  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge/Sn})(\text{S/Se})_4$  sind nicht temperaturabhängig, klein und negativ. Daraus folgt, dass die Proben diamagnetisch sind. Über 77 K gehorchen die Suszeptibilitäten der Verbindungen mit  $M^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$  und  $\text{Ni}$  dem Curie-Weiss Gesetz.  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$  haben positive Weiss-Konstanten. Ferromagnetische Verunreinigungen können nicht ausgeschlossen werden.

Da die Anionen sowie die Kationen  $M^{\text{I}}$  und  $M^{\text{IV}}$  nur diamagnetische Anteile zum Magnetismus der quaternären Chalkogenide beitragen, bestimmen die zweiwertigen Kationen die magnetischen Eigenschaften. Mangan-, eisen-, cobalt-, oder nickelhaltige Proben sind antiferromagnetisch.  $\text{Zn}^{2+}$  besitzt nur gepaarte Elektronen, ist also diamagnetisch. Daher sind auch die quaternären Chalkogenide des Zinks diamagnetisch.

Auch von Mischkristallen wie z.B.  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$  wurden magnetische Eigenschaften untersucht [McCabe1997, Shapira1988]. Mit steigendem Zinkgehalt nimmt die Weiss-Konstante zu, da die antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente der Manganionen geschwächt wird.

### 2.3 Zusammenfassung

Multinäre tetraedrische Verbindungen lassen sich z.B. mit der Kreuz-Substitutionsmethode aus den Aristotypen Wurtzit und Zinkblende ableiten. Quaternäre tetraedrische Verbindungen des Typs  $M_2^{I}M^{II}M^{IV}Q_4$  stehen seit den 1960er Jahren im Interesse der Wissenschaftler. Wurden anfangs Sulfide und Selenide synthetisiert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse charakterisiert, ist zwischenzeitlich auch die Synthese einiger Telluride gelungen. In den letzten Jahren wurde der Focus der Forschung auf die Aufklärung quasibinärer und quasiterärer Phasendiagramme gerichtet. In den untersuchten Systemen wurden die Strukturen vieler quaternärer Verbindungen mit der Rietveldmethode verfeinert. Physikalische Eigenschaften einiger dieser vorwiegend halbleitenden Materialien wurden eingehend untersucht. Die spezifischen Widerstände der Substanzen nehmen in der Reihe  $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  ab. Verbindungen mit Wurtzstannitstruktur haben höhere Widerstände als Halbleiter mit Stannitstruktur. Ein Verständnis des Strukturtyps dieser Verbindungen stand im Interesse einiger Forschungsgruppen. So wurde versucht, binäre Zinkblende- und Wurtzitvarianten nach ihrem  $c/a$ -Verhältnis zu klassifizieren. Das  $R(M)/l$  Verhältnis wurde bestimmt, um die Stabilitäten von beiden Strukturtypen abzuschätzen ( $R(M)$  = Radius der Metallkationen A, empirisch von  $(M-M)$ -Abständen abgeleitet,  $l$  = Bindungslänge zwischen Kation und Anion). Basierend auf den Beobachtungen, dass Verbindungen mit Silizium als  $M^{IV}$ -Ion vorwiegend mit hexagonal dichten Anionenpackungen kristallisieren, Verbindungen mit Zinn hingegen bevorzugt in Zinkblendeüberstrukturtypen, wurden die Unterschiede der Ionenradien qualitativ diskutiert. Eine quantitative Einordnung, wie sie in [Bernert2002] vorgestellt wurde, ist zum Verständnis dieser Beobachtung gut geeignet. Dieses Konzept soll im Rahmen vorliegender Dissertation ausgedehnt und vertieft werden.

### 3 Die Strukturverwandtschaft zwischen Diamant und Stannit sowie Lonsdaleit und Wurtzstannit

#### 3.1 Einführung

Viele komplexe Kristallstrukturen lassen sich auf einfache Strukturtypen zurückführen und somit besser veranschaulichen. In der Kristallographie dienen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen dazu, Strukturverwandtschaften zwischen Verbindungen zu erkennen und darzustellen. Auch Phasenübergänge sowie Verzwilligungen von Kristallen lassen sich mit Hilfe der Gruppe-Untergruppe-Betrachtungen oft besser verstehen. Zur Darstellung der Verwandtschaft zwischen zwei Strukturen verwendet man häufig so genannte *Bärnighausen* Stammbäume [Bärnighausen1983]. Die höchstsymmetrische Struktur, der Aristotyp, steht im Stammbaum ganz oben. Darunter steht eine maximale Untergruppe, d.h. zwischen Obergruppe und Untergruppe liegen keine anderen Untergruppen. Die beiden Gruppen werden durch einen Pfeil miteinander verbunden. Häufig liegen zwischen dem Aristotyp und einer Zielstruktur mehrere Übergänge. Verschiedene Strukturen, die sich von einem Aristotyp ableiten lassen, nennt man Hettotypen [Müller2004b].

Die Art des Übergangs wird neben dem Pfeil markiert. Man unterscheidet translationengleiche Übergänge, bei denen die Untergruppe über das vollständige Translationengitter verfügt und klassengleiche Übergänge, bei denen die Punktgruppe (also die Kristallklasse) erhalten bleibt. Die dritte Art von Übergängen nennt man isomorph. Dabei bleibt der Raumgruppentyp erhalten, die Größe der Elementarzelle wird jedoch verändert. Die isomorphen Untergruppen sind ein Spezialfall der klassengleichen Untergruppen. Die Übergänge werden mit den Symbolen t, k, und i bezeichnet. Diese Symbole werden mit dem Index der Symmetriereduktion versehen. Ein Atom in der allgemeinen Punktlage wird durch alle Symmetrieelemente der Raumgruppe  $G_1$  um den Faktor  $n_1$  vervielfacht. Ein entsprechendes Atom in der Raumgruppe  $G_2$  wird um den Faktor  $n_2$  vervielfacht. Da die Obergruppe  $G_1$  mehr Symmetrieelemente besitzt als die Untergruppe  $G_2$  ist  $n_1/n_2 > 1$ . Dieser (immer ganzzahlige) Bruch wird als Index der Symmetriereduktion bezeichnet. Er gibt also das Verhältnis der Zähligkeiten der allgemeinen Punktlagen von Obergruppe zu Untergruppe an. Die Zähligkeit der allgemeinen Lage in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  ist 192, die Zähligkeit der allgemeinen Lage in der Untergruppe  $F\bar{4}3m$  ist 96. Es liegt somit ein translationengleicher Übergang vom Index 2 vor ( $96 \times 2 =$

192). Im Stammbaum werden weiterhin die Atomlagen der entsprechenden Verbindungen in Tabellen neben den Raumgruppen angegeben, da die Entwicklung der Punktlagen von Gruppe zu Untergruppe die Veränderungen der Struktur dokumentiert [Müller2004a].

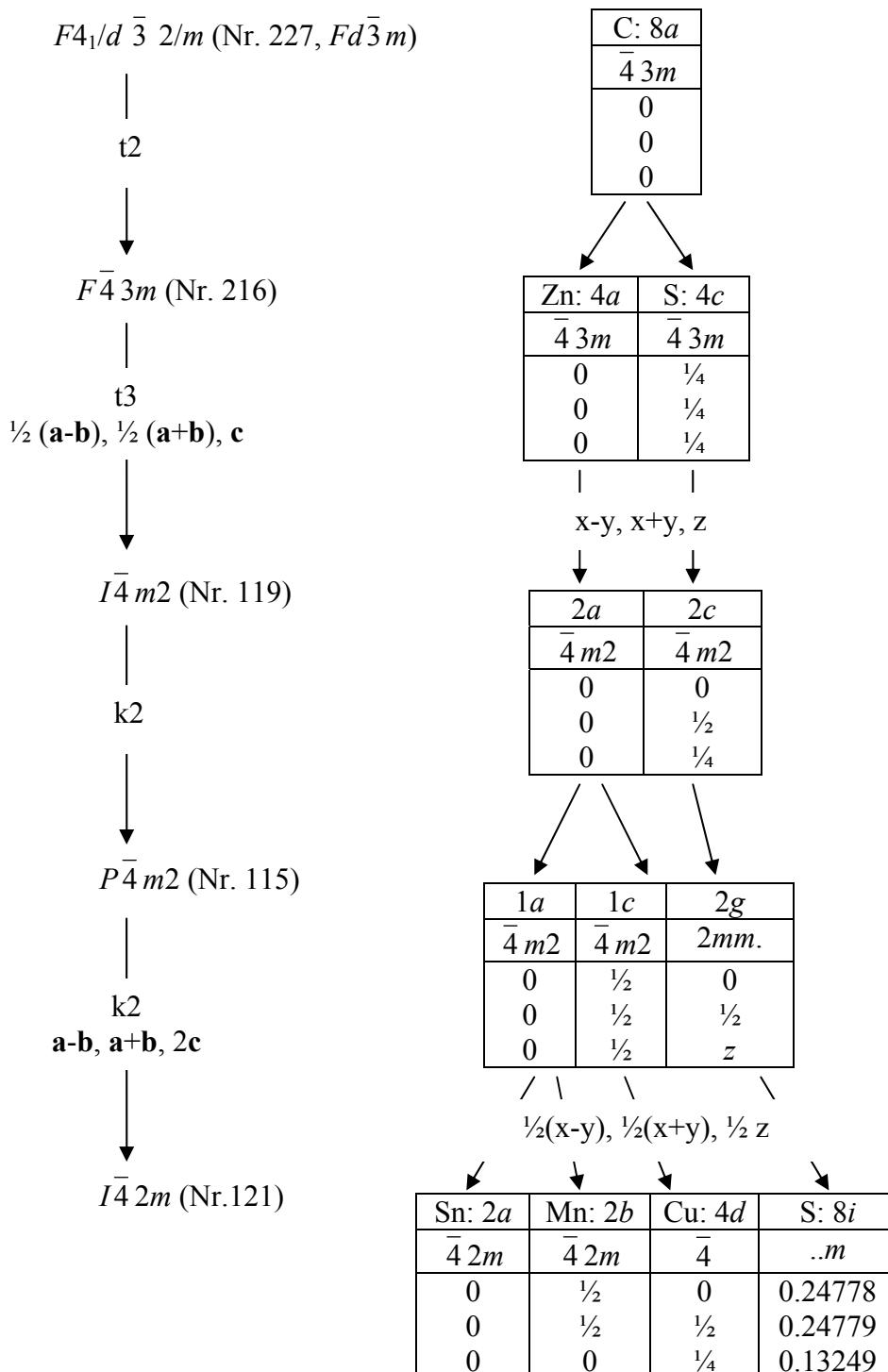
Bei manchen Beziehungen muss man den Ursprung der Elementarzelle verändern oder die Zelle transformieren. Ursprungsverschiebungen beziehen sich auf die Obergruppe. Diese Transformationen werden in Form von **a**, **b**, **c** - Vektoren neben dem Übergangspfeil vermerkt (Vektoren werden im Folgenden fett dargestellt). Transformationen der Lagekoordinaten werden zwischen den entsprechenden Tabellen der Ober- und Untergruppe angegeben. In einigen Fällen gibt es mehrere Möglichkeiten vom Aristotyp zu den Hettotypen abzusteigen. Die maximalen Untergruppen einer jeden Raumgruppe finden sich im Band A der International Tables for Crystallography [Hahn2002], jedoch ist die Aufzählung nicht vollständig.

Alle maximalen Untergruppen zu allen Raumgruppen sind im Band A1 der International Tables for Crystallography mit allen Koordinatentransformationen zusammengefasst [Wondratschek2004]. Die dort enthaltenen Informationen sowie einige nützliche Programme finden sich auch im Internet auf dem Bilbao Crystallographic Server [Kroumova1998]. Mit diesen beiden Hilfsmitteln wurden die folgenden Stammbäume erstellt.

### 3.2 Symmetrieabbau vom Diamant zum Stannit

Diamant ist der Aristotyp der Zinkblende und ihrer Abkömmlinge. Er kristallisiert in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  (Nr. 227, vollständiges Symbol:  $F4_1/d\bar{3}2/m$ ). Die Kohlenstoffatome besetzen die Punktlage  $8a$ . Zinkblende kristallisiert in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216). Da die Inversionszentren zwischen den Kohlenstoffatomen entfallen (C wird durch Zn und S ersetzt), geht die Hälfte der Symmetrieelemente verloren und der translationengleiche Übergang erhält den Index 2. Um die gleiche Anzahl von Atomen in der Elementarzelle beschreiben zu können, sind jetzt zwei Lagen nötig ( $4a$ ,  $4c$ ). Von der kubischen Zinkblende erfolgt ein Symmetrieabbau ins Tetragonale. Von  $F\bar{4}3m$  nach  $I\bar{4}m2$  liegt ein translationengleicher Übergang vor. Dies ist sofort zu verstehen, wenn man für  $I\bar{4}m2$  (Nr. 119) die nicht konventionelle Aufstellung  $F\bar{4}2m$  wählt [Müller2004a]. Die dreizählige Achse fällt weg. Somit ergibt sich ein Übergang vom Index 3. Im nächsten Schritt wird durch die Aufspaltung der Punktlage der Kationen in zwei verschiedene Lagen die Innenzentrierung aufgehoben. Es liegt also ein klassengleicher Übergang vom Index 2 vor. Die Untergruppe ist  $P\bar{4}m2$  (Nr. 115). Im letzten Schritt erfolgt ein klassengleicher Übergang nach  $I\bar{4}2m$  (Nr. 121) mit einer Vergrößerung der

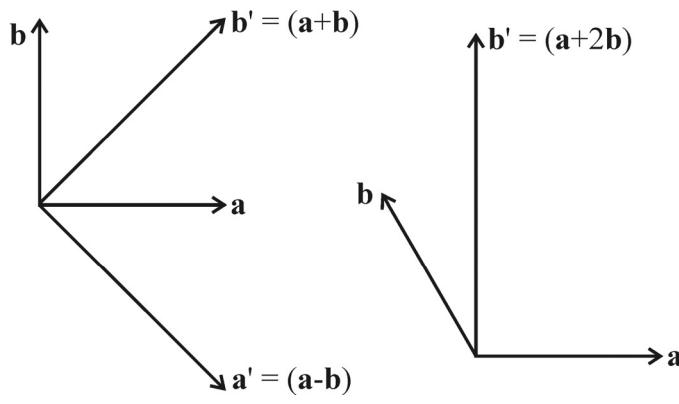
Zelle. Die  $c$ -Achse wird verdoppelt, die Beträge der  $a$ - und  $b$ -Achsen werden mit dem Faktor  $\sqrt{2}$  multipliziert (vgl. Abbildung 3.2 linke Seite). Der Übergang erhält den Index 2. Eine der beiden Kationenlagen spaltet in zwei zweizählige Lagen auf, die andere wird in eine vierzählige Lage umgewandelt. Eine Übersicht über die Strukturverwandtschaften von Zinkblende und Stannit wird in [Parthé1969] gegeben.



**Abbildung 3.1. Bärnighausen-Stammbaum für die Ableitung der Stannitstruktur (im Beispiel:  $Cu_2MnSnS_4$ ) aus der Struktur von Diamant.**

### 3.3 Symmetrieabbau vom hexagonalen Diamant zum Wurtzstannit.

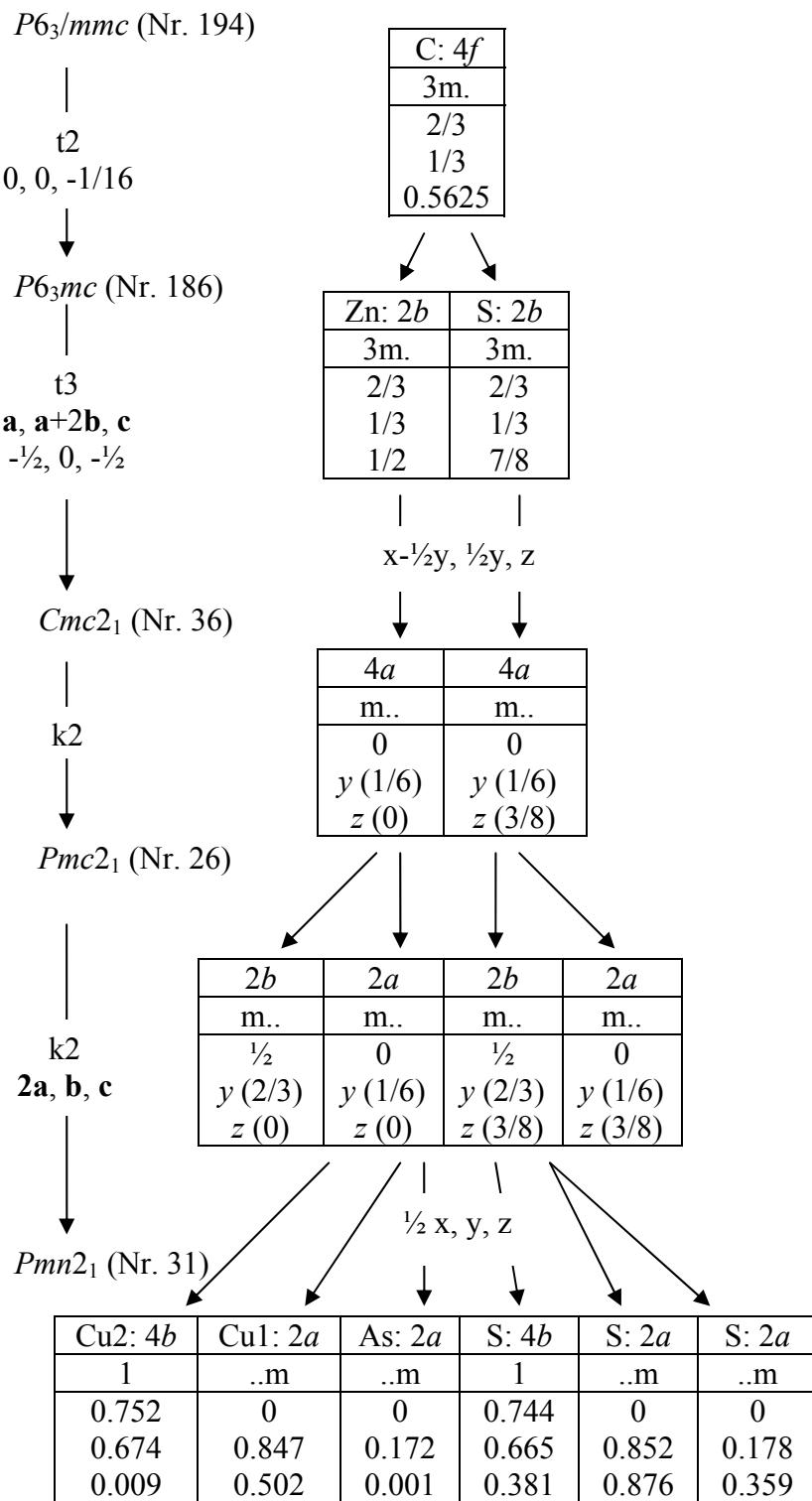
Hexagonaler Diamant oder Lonsdaleit kristallisiert in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194). Beim Übergang zum Wurtzit werden die Kohlenstoffatome zu gleichen Teilen durch Zink und Schwefelatome substituiert. Der translationengleiche Übergang erhält den Index 2, da die  $4f$ -Lage im Lonsdaleit in zwei zweizählige Lagen für Kationen und Anionen in der Unterguppe aufspaltet. Die Kohlenstoffatome werden durch Zinkkationen und Sulfidanionen ersetzt. Wurtzit kristallisiert in  $P6_3mc$  (Nr. 186). Ein translationengleicher Übergang vom Index 3 führt ins orthorhomatische Kristallsystem, Raumgruppe  $Cmc2_1$ , mit einer Vervielfachung des  $b$ -Gitterparameters um den Faktor  $\sqrt{3}$  (vgl. Abbildung 3.2 rechte Seite). Zudem wird der Ursprung der Zelle um  $\frac{1}{2}$  in negativer  $\mathbf{a}$ - und  $\mathbf{c}$ -Richtung verschoben. Die Verschiebung entlang  $a$  ist in Abbildung 2.3 zu erkennen. Durch einen klassengleichen Übergang wird die Zelle dann in  $Pmc2_1$  überführt. Durch das Aufheben der  $C$ -Zentrierung spalten die Lagen für Kationen und Anionen (je eine  $4a$ -Lage) in jeweils zwei zweizählige Lagen auf. Dadurch ist der klassengleiche Übergang vom Index 2. Anschließend wird die  $a$ -Achse verdoppelt um in die Raumgruppe  $Pmn2_1$  zu gelangen. Durch die Verdoppelung der Zelle in einer Richtung resultiert wieder ein Index 2. Eine Übersicht zur Ableitung von  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  aus der Wurtzitstruktur ist in [Parthé1969] beschrieben. Die Transformationen der Basisvektoren sind jedoch nicht angegeben.



**Abbildung 3.2.**

**links:** Werden  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  summiert, ist der Betrag des resultierenden Vektors  $|\mathbf{a}'| = a\sqrt{2}$ .

**rechts:** Bildet man die Summe  $\mathbf{b}' = \mathbf{a} + 2\mathbf{b}$  steht  $\mathbf{b}'$  senkrecht auf  $\mathbf{a}$ . Man steigt vom hexagonalen Kristallsystem ins orthorhomatische ab, da  $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$  ist. Der Betrag der  $\mathbf{b}'$ -Achse ist  $|\mathbf{b}'| = a\sqrt{3}$ .



**Abbildung 3.3. Bärnighausen Stammbaum zur Ableitung der Strukturverwandtschaft von Lonsdaleit (hexagonaler Diamant) und Verbindungen des Wurtzstannittyps, am Beispiel von Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>. Buchstaben in den Tabellen (y, z) bezeichnen allgemeine Koordinaten. In Klammern ist der dafür berechnete Wert angegeben, wenn keine Literaturdaten vorliegen.**

## 4      Experimentelles

### 4.1 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden aus den in Tabelle 4.1 zusammengefassten Edukten dargestellt.

**Tabelle 4.1.** Liste der in dieser Arbeit verwendeten Elemente.

Chemikalie	Form	Hersteller	Reinheit
Arsen	Pulver	ChemPur	99.9999 %
Germanium	Einkristall	Ventron	99.999 %
Kobalt	Pulver	ChemPur	99.9 %
Kupfer	Shots	Alfa Aesar	99.999 %
Mangan	Plättchen	Alfa Aesar	99.999 %
Nickel	Pulver	Heraeus	99.99 %
Schwefel	Plättchen	ChemPur	99.999 %
		Riedel deHäen	99.999 %
Selen	Shots	ChemPur	99.999 %
Silber	Shots	ChemPur	99.99 %
Silizium	Einkristall	Wacker	99.997 %
Tellur	Shots	Alfa Aesar	99.9999 %
Zink	Shots	Heraeus	99.9999 %
Zinn	Shots	ChemPur	99.999 %

### Reinigung der Edukte

Kupfer wurde ca. 30 Minuten im Reduziergasstrom (5 % H<sub>2</sub>, 95 % Ar) bei 600 °C von der anhaftenden Oxidschicht befreit und anschließend im Handschuhkasten aufbewahrt.

Einige Chargen Kupfer wurden auch in der Wasserstoffflamme reduziert, anschließend in Ethanol abgekühlt und kurzzeitig in Ethanol aufbewahrt. Zur Entfernung des Alkohols wurden die Kupferpellets in eine Quarzglasampulle gefüllt und diese an der Vakumanlage mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt.

Arsen wurde in kleinen Portionen (etwa ein Gramm) in ca. 20 cm lange Duranglasampullen eingeschmolzen. In einem Temperaturgradienten von 300 °C bis Raumtemperatur wurde As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> absublimiert. Das gereinigte Produkt wurde sofort eingesetzt oder bei längerer Lagerungszeit im Handschuhkasten aufbewahrt.

Zink wurde durch Destillation gereinigt. Dazu wurden Pellets in eine etwa 20 cm lange Quarzglasampulle eingeschmolzen. Die Ampulle war in der Mitte U-förmig nach oben gebogen, um ein Zurücklaufen des gereinigten Metalls zu verhindern. Das Ende mit den zu reinigenden Zinkgranalien wurde in die Mitte eines Röhrenofens bei 650 °C gelegt, das andere Ende befand sich damit in der kälteren Zone des Ofens. Um ein Anhaften des gereinigten Zinks am Quarzglas zu vermeiden, wurde der Ofen langsam mit 0.2 °C / min abgekühlt. Die übrigen Elemente wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

## 4.2 Präparation von Verbindungen

Die Edukte wurden in Quarzglasampullen auf einer Analysenwaage der Firma Kern (Genauigkeit = 0.1 mg) entsprechend der Zusammensetzung des Produkts eingewogen. Die Ampullen wurden vorher im Trockenschrank bei 140 °C ausgeheizt. Direkt vor Verwendung wurden sie an der Vakuumanlage mit einem Bunsenbrenner ein weiteres Mal ausgeheizt. Die Ampullen mit den Reaktionsmischungen wurden ca. 15 Minuten evakuiert, bzw. zwei bis drei Mal mit vorgetrocknetem Stickstoff oder Argon gespült und evakuiert. Nach Abschmelzen der Ampullen konnten die Reaktionsmischungen im Ofen entweder aufgeschmolzen, oder direkt getempert werden. Die schwefel- und selenhaltigen Proben wurden nur langsam aufgeheizt (ca. 0.3 °C/min).

Besonders silizium- und germaniumhaltige Reaktionsmischungen mussten in graphitierten Ampullen zur Reaktion gebracht werden, da diese Elemente bei erhöhter Temperatur leicht mit der Glasoberfläche reagieren. Dazu wurden die im KOH-Bad gereinigten Ampullen mit wenig Aceton gefüllt und in der Wasserstoffflamme erhitzt, bis sich eine dünne Graphitschicht am Glas niedergeschlagen hatte. Die auf diese Weise präparierten Reaktionsgefäß ließen sich dann wie herkömmliche Ampullen einsetzen (vgl. auch Kapitel 7.2). Genauere Angaben zur Synthese der einzelnen Verbindungen sind in den jeweiligen Kapiteln zu finden.

### 4.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Als Standardmethode zur Charakterisierung der Proben und Verfeinerung der Gitterkonstanten kam die Röntgenpulverdiffraktometrie zur Anwendung. Die pulverförmigen Proben wurden mit Baysilone Paste von BAYER auf Mylar-Folien fixiert und in Transmissionsgeometrie auf einem STOE Stadi P vermessen. Zur Sammlung der Daten diente ein PSD (position sensitive detector). Als Messstrahlung wurde Cu K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) verwendet, die mit einem Germaniumeinkristall monochromatisiert wurde. Standardmäßig wurden die Proben im Bereich  $8^\circ < 2\theta < 90^\circ$  zwei Stunden und vierzig Minuten gemessen. Bei schlechtem Signal/Rausch Verhältnis wurde die Messzeit auf bis zu zwölf Stunden erhöht. Externer Standard war Silizium. Die Indizierung der Reflexe und Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit dem Softwarepaket WinX<sup>Pow</sup> [Winxpow] von STOE.

### 4.4 Einkristalldiffraktometrie

Zur Strukturuntersuchung wurden ausgewählte Einkristalle unter dem Mikroskop auf Glasfäden geklebt. Zur Vorauswahl der Kristalle wurden Schwenkaufnahmen auf einer Weissenbergkamera der Firma Huber Diffraktionstechnik angefertigt.

Das Messen der Datensätze erfolgte auf einem STOE IPDS I bzw. einem P4 von Siemens an der Universität Regensburg, sowie einem Xcalibur S Diffraktometer von Oxford Instruments und einem STOE IPDS II im Bereich für Anorganische Chemie der TU München. Alle Geräte waren mit Röntgenröhren mit Molybdänanoden sowie mit Graphitmonochromatoren ausgestattet (MoK $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Numerische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm X-RED von STOE durchgeführt [X-Red]. Die vorherige Optimierung der Kristallform wurde mit X-SHAPE durchgeführt [X-Shape]. Im Falle der STOE Geräte wurden symmetriäquivalente Reflexe zur Optimierung verwendet. Die Beschreibung der Kristallform für Datensätze, die auf dem P4 gesammelt wurden, basierte auf  $\Psi$ -Scans. Die Absorption der auf dem Xcalibur gemessenen Datensätze wurde mit der Routine SCALE3 ABSPACK korrigiert. Diese ist in die Software zur Messung und Reduktion der Daten CrysAlis integriert [Crysalis]. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXS-97 [Shelxs] auf Basis direkter Methoden, die Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  mit SHELXL-97 [Shelxl].

## 4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Zur genauen Betrachtung der Morphologie der Proben sowie zu EDX-Messungen (energy dispersive X-Ray analysis) wurde ein Rasterelektronenmikroskop DSM 950 der Firma Zeiss benutzt, das mit einem EDX QX2000 von Link ausgestattet war.

## 4.6 Thermische Analysen

Für Schmelzpunkts- und Phasenumwandlungsuntersuchungen standen eine DTA- (Differenz Thermo Analyse) und eine DSC-Apparatur (differential scanning calorimetry) zur Verfügung. DTA Experimente wurden mit einer Setaram TMA 92 16.18 durchgeführt. Die Proben wurden dazu in Quarzglasampullen von ca. 2 mm Durchmesser und 10 mm Länge gefüllt, diese wie üblich evakuiert und abgeschmolzen. Die Auswertung erfolgte mit der Software SETSOFT 2000 Version 1.2. Die Mettler Toledo DSC 30 kam für DSC Messungen zum Einsatz. Die Steuerung der Messung erfolgte über den Mettler TA-Controller. Mit der Software Mettler Toledo STAR<sup>e</sup> Version 5.1 wurden die Analysen ausgewertet.

## 4.7 Gleichstrom Leitfähigkeitsmessungen

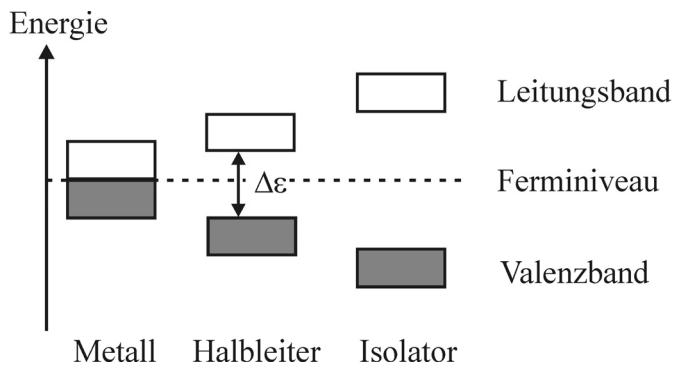
Zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit wurden einige Proben im Temperaturbereich von ca. 8 bis 350 K vermessen. Die Messung erfolgte mit einem Nanovoltmeter 2182 und einer Konstantstromquelle (Model 2400) von Keithley. Die Kühlung erfolgte durch einen Helium Kryostat 21 SC CRYODYNE Cryocooler mit Kaltkopf von CTI-Cryogenics. Gegen die konstante Kühlung wurde mit einer Drahtwendel im Kaltkopf geheizt. Zur Regelung der Temperatur wurde ein Temperature Controller 330 Autotuning der Firma LakeShore angeschlossen. Mit einer Drahtwendel wurde der Probenraum gegen die konstante, nicht regelbare Kühlung geheizt. Dadurch konnte die Temperatur auf 1/10 K genau eingestellt werden. Die gesamte Messanlage wurde durch das selbst erstellte Programm ConMeas X gesteuert.

## 5 Erweiterung des Leitfähigkeitsmessstands

Im Sommer 2002 wurde am Lehrstuhl ein Messstand für temperaturabhängige Gleichstromleitfähigkeitsmessungen aufgebaut. Die Anlage zeichnet pro Messung mehrere Tausend ( $T$ ,  $R$ )-Wertepaare auf. Jede Probe wird beim Abkühlen und Aufheizen mit umgepolter Kontaktierung vermessen, vgl. dazu die Beschreibung der van der Pauw Methode weiter unten sowie Darstellung 5.4. Dadurch werden Inhomogenitäten der Probe ausgeglichen. Jedem Temperaturwert muss zur Auswertung der korrekte Widerstand aus Aufheiz- und Abkühlphase zugeordnet werden. Eine automatisierte Zuordnung der Daten ist nur möglich, wenn die Temperaturbeträge in den beiden Messreihen exakt übereinstimmen. Da bei der kontinuierlichen Messung immer zehn Temperaturwerte gemittelt werden und jede Messung mit einer Genauigkeit von 1/100 Kelvin erfolgt, können die Temperaturbeträge in beiden Messreihen nicht exakt gleich sein. Daher war es nötig, bestimmte Temperaturbeträge mit ihren Widerständen aus der gesamten Liste auszuwählen, z.B. ganzzahlige Temperaturbeträge. Dazu wurde mit dem Programm [Maple] eine Routine geschrieben, die eine Selektion gleicher Messwerte in beiden Messreihen erlaubt. Ein weiteres Worksheet ermöglicht die Auswertung nach van der Pauw, siehe unten. Vorher war nur eine Auswertung nach der gewöhnlichen Vier-Punkt-Methode möglich.

### 5.1 Grundlagen: Die van der Pauw-Methode

Bei einer chemischen Bindung entstehen energieärmere bindende Molekülorbitale und energiereichere antibindende. Steigt die Zahl der Atome, verschmelzen die Molekülorbitale zu Bändern. Die bindenden Orbitale bilden das Valenzband, die antibindenden das Leitungsband. Die Energie der höchsten besetzten Zustände nennt man Fermi-Niveau. Wie Abbildung 5.1 zeigt, überlappen das besetzte Valenzband (HOMO) und das leere Leitungsband (LUMO) bei Metallen. Elektronen in besetzten Zuständen nahe dem Fermi-Niveau sind leicht beweglich. Erwärmst man ein Metall, nimmt die Bewegung der Atome zu, und der elektrische Widerstand steigt, wie in Abbildung 5.2 gezeigt. In Halbleitern liegt zwischen Valenz- und Leitungsband eine Bandlücke. Elektronen, die ausreichend große thermische Energie besitzen, können diese Barriere überwinden. Mit zunehmender Temperatur werden mehr Elektronen in das Leitungsband gehoben, die Leitfähigkeit nimmt zu, vgl. Abbildung 5.2 (Mitte). In Isolatoren ist die Bandlücke deutlich größer als in Halbleitern. Auch bei hohen Temperaturen können nur wenige Elektronen ins Leitungsband gelangen.

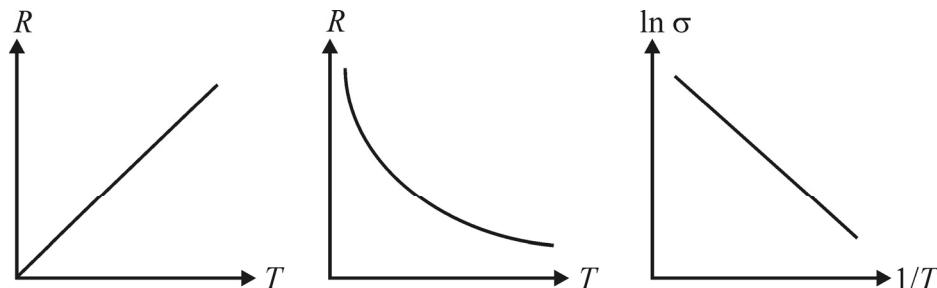


**Abbildung 5.1.** Darstellung des Bändermodells für Metalle, Halbleiter und Isolatoren.

Der Abstand  $\Delta\epsilon$  zwischen Oberkante des Valenzbandes und Unterkante des Leitungsbandes kann aus der Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Temperatur nach

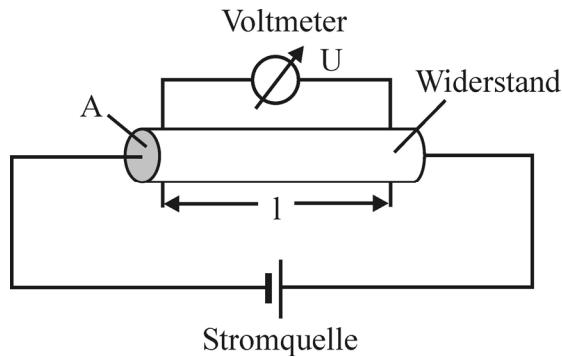
$$\sigma = \sigma_0 \exp [-\Delta\epsilon/(2k_B T)] \quad (5.1)$$

abgeleitet werden ( $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante). Trägt man den Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur auf (Abbildung 5.2 rechts), kann man  $\Delta\epsilon$  aus der Steigung der Geraden berechnen [Wedler1997].



**Abbildung 5.2.** Verlauf des Widerstands mit der Temperatur bei einem Metall (links) und bei einem Halbleiter (Mitte). Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur im Arrheniusplot für einen Halbleiter (rechts).

Um die spezifischen Leitfähigkeiten von Proben bestimmen zu können, muss deren Geometrie bekannt sein, da der spezifische Widerstand von der Leiterlänge  $l$  und dem Querschnitt  $A$  abhängt, vgl. Abbildung 5.3. Bei vielen Halbleitern ist es jedoch schwierig, quaderförmige Proben vernünftig zu kontaktieren. Als Abhilfe erstellt man Probenstücke mit Ausformungen für die Kontaktierung. Diese herzustellen erfordert jedoch einen gewissen Aufwand und ist nicht immer möglich. Van der Pauw beschrieb eine Methode, mit der man Scheiben beliebiger Form einfach vermessen kann [van der Pauw1958a].



**Abbildung 5.3.** Kontaktierung bei der Vier-Punkt-Methode. Der Kontaktabstand  $l$  sowie der Probenquerschnitt  $A$  müssen bekannt sein, um die spezifischen Größen zu berechnen (vgl. auch Gleichungen 5.2 und 5.3).

Definition des spezifischen Widerstands und der spezifischen Leitfähigkeit:

$$\rho = \frac{U \cdot A}{I \cdot l} \text{ (spezifischer Widerstand)} \quad (5.2),$$

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \text{ (spezifische Leitfähigkeit)} \quad (5.3).$$

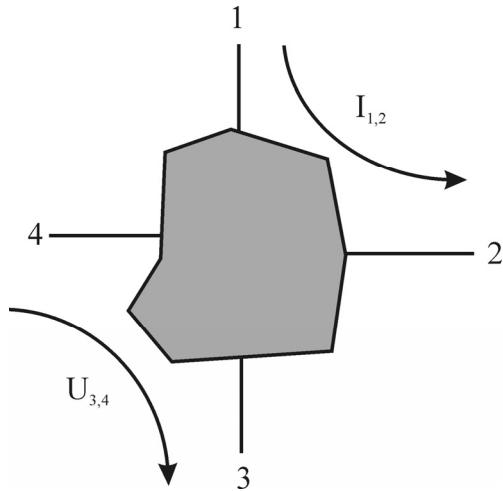
$I$  ist die Stromstärke,  $U$  die elektrische Spannung,  $A$  und  $l$  sind Leiterquerschnitt und Leiterlänge. Die Vier-Punkt-Methode allgemein hat den Vorteil, dass der Widerstand unabhängig von den Zu- und Ableitungen gemessen werden kann. Zudem können speziell bei der van der Pauw-Methode Proben beliebiger Gestalt vermessen werden. Einzig die Dicke der Proben muss bekannt und konstant sein. Die Methode ist in der Literatur beschrieben [van der Pauw 1958b]. Daher soll hier nur eine kurze Übersicht über die für die Auswertung relevanten Gleichungen gegeben werden.

Wie in Abbildung 5.4 gezeigt, sei eine Scheibe konstanter Dicke an den Rändern mit vier Kontakten versehen. Legt man zwischen den Kontakten 1 und 2 einen konstanten Strom an und greift zwischen 3 und 4 den Spannungsverlust ab, erhält man einen Widerstand

$$R_1 = \frac{U_{4,3}}{I_{1,2}} \quad (5.4).$$

Dies ist in die Skizze eingezeichnet. Polt man um, so dass der Strom zwischen den Kontakten 2 und 3 anliegt und die Spannung zwischen 1 und 4 abgegriffen wird, erhält man den Widerstand

$$R_2 = \frac{U_{1,4}}{I_{2,3}} \quad (5.5).$$



**Abbildung 5.4.** Kontaktierung einer Probe zur Leitfähigkeitsmessung nach van der Pauw. Mit der gezeigten Kontaktierung lässt sich der Widerstand  $R_1$  berechnen, wie in Gleichung 5.4 beschrieben.

Der spezifische Widerstand kann nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_1\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_2\right) = 1 \quad (5.6)$$

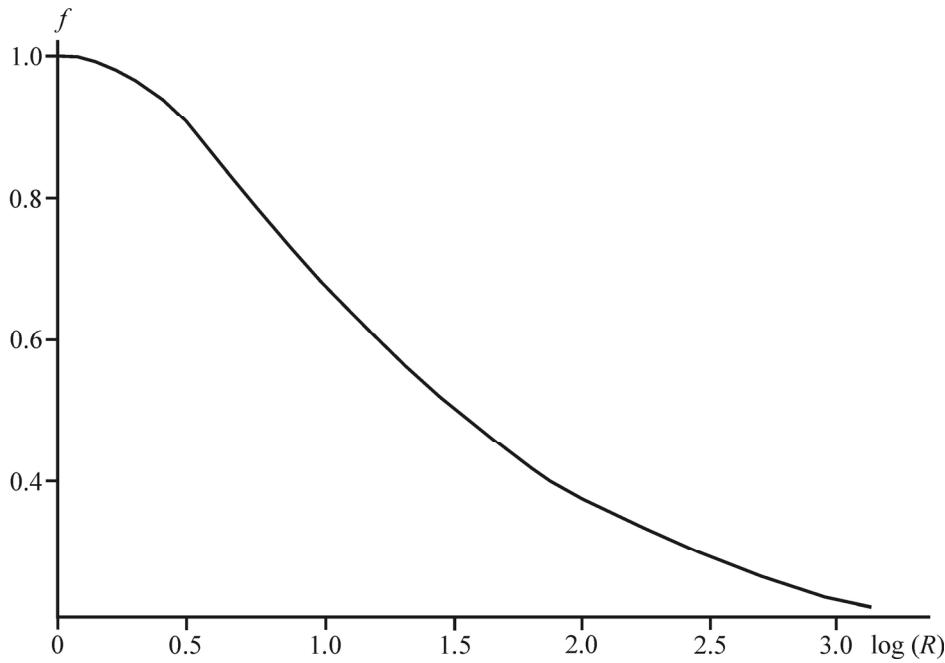
Diese Gleichung lässt sich nicht analytisch nach  $\rho$  auflösen. Man kann jedoch mit einem Faktor  $f$  multiplizieren und erhält

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \cdot f \quad (5.7)$$

Die Definition von  $f$  zeigt Gleichung 5.7.

$$\cosh \frac{(R - 1) \cdot \ln 2}{(R + 1) \cdot f} = \frac{1}{2} \cdot e^{\frac{\ln 2}{f}} \quad (5.8)$$

Es gilt:  $R = R_1/R_2$ . Auch aus Gleichung 5.8 ist  $f$  nicht analytisch zu bestimmen. Allerdings lässt sich die Abhängigkeit von  $f$  vom Widerstand  $R$  numerisch ausdrücken. Somit kann man aus berechneten Wertepaaren eine Ausgleichsfunktion zur Bestimmung von  $f$  erstellen. Aus dem Quotienten der Widerstände kann nun der zugehörige Wert von  $f$  bestimmt und daraus dann der spezifische Widerstand abgeleitet werden. Der Verlauf von  $f$  mit  $R$  ist in Abbildung 5.5 gezeigt.



**Abbildung 5.5.** Verlauf von  $f$  gegen den Logarithmus von  $R_1/R_2$  ( $\log(R)$ ).

## 5.2 Beschreibung der Routine zur Auswertung

Die Auswertung erfolgt mit dem Programm Maple [Maple7]. Dies hat den Vorteil, dass die gesamte Auswerteprozedur, nach der Aufbereitung der Messdaten, mit einer Routine abgearbeitet werden kann, während beispielsweise mit Origin [Origin] die Formeln zur Auswertung für jede Messung neu eingegeben werden müssen. Des Weiteren müssen die Daten nicht mehr in ein anderes Programm überführt werden, da nun die komplette Auswertung in einer Routine durchgeführt werden kann.

In Maple wird ein so genanntes Worksheet erstellt. Es liegt somit kein Programm vor, das eine Maske zur Eingabe von Messdateinamen und gemessenen Größen hat. Stattdessen werden die Werte und Dateinamen direkt in den Programmablauf eingefügt. Daher wurde die Routine mit Kommentaren versehen. Dieses Worksheet wurde „dc-eval.mws“ genannt. Der Text befindet sich im Anhang 13.4.

Die Messungen am Leitfähigkeits-Messstand verlaufen kontinuierlich, d.h. die Temperatur wird langsam aber stetig verändert und die Spannungswerte werden ständig aufgezeichnet und gemittelt. Diese Methode hat den Vorteil, dass wesentlich mehr Daten erfasst werden können und schon während der Messung eine Mittelung durchgeführt werden kann. Gerade bei tieferen Temperaturen ist dies sinnvoll, da dort die Temperaturregelung immer ungenauer wird.

Zur Auswertung nach der van der Pauw-Methode ist es erforderlich, die Widerstände  $R1$  der Aufwärtsmessung und die Widerstände  $R2$  der Abwärtsmessung mit der jeweiligen Temperatur  $T$  zu  $(T, R1, R2)$ -Tripeln zusammenzustellen. Dazu sind bestimmte Wertepaare aus beiden Messungen herauszunehmen, zum Beispiel die Spannungen bei ganzzahligen Temperaturen. Diese beiden Spannungsbeträge (zur Berechnung von  $R1$  und  $R2$ ) werden dann später zusammen mit der zugehörigen Temperatur als Werte-Tripel in einer Datei gespeichert. Da bei einer Genauigkeit von  $10^{-2}$  K häufig keine ganzzahligen Temperaturen (z.B. 100.03 statt 100.00 K) gemessen werden, kann man einen Bereich einstellen, in dem das Programm die Werte runden. Diese Aufbereitung der Messdaten erfolgt mit einem eigenen Maple-Worksheet namens „dc\_Sele.mws“ für die Aufheiz- und die Abkühlmessung. Auch dieses Worksheet ist in Anhang 13.4 angegeben. Die  $(T, U)$ -Paare werden dann jeweils in eine Datei geschrieben. Die Daten fügt man anschließend in einer Tabelle zusammen. Die erste Spalte enthält die Temperaturbeträge, die Spannungen  $U1$  und  $U2$  aus den beiden Messungen stehen in den folgenden Spalten. Diese Tabelle kann schließlich mit dem Auswerteworksheet verarbeitet werden. Eine schematische Darstellung der einzelnen Vorgänge von der Messung bis zur Auswertung nach van der Pauw findet man in Tabelle 5.1.

**Tabelle 5.1. Einzelne Vorgänge von der Messung zur Auswertung der Leitfähigkeitsdaten.**

Vorgang	Routine	Programm	Ausgabe
Messung	ConMeas X	TestPoint [Testpoint]	2 ASCII-Dateien mit $[T, \Delta T, U, \Delta U, U_{\max}, U_{\min}]$
Selektieren von Messwerten	dc_Sele.mws	Maple [Maple]	2 ASCII-Dateien mit $[T, U]$
Daten zusammen- führen	-	Excel [MSOffice]	1 ASCII-Datei mit $[T, U1, U2]$
Auswertung nach van der Pauw	dc_eval.mws	Maple	1 ASCII-Datei mit $[T, 1/T, \rho, \sigma, \ln(\sigma), -\ln(\sigma)]$

### Das Worksheet „dc\_eval“

Die oben beschriebene Tabelle mit den Temperaturwerten  $T$  und zugehörigen Spannungsbeträgen  $U1$  und  $U2$  wird anfangs eingelesen. Dazu setzt man den Dateinamen in die entsprechende Befehlszeile ein. Weiterhin ist die Angabe des Betrags des während der Messung konstant anliegenden Stroms erforderlich. Damit erfolgt die Berechnung der Widerstände  $R1$  und

$R_2$  nach Gleichungen 5.4 und 5.5 für alle Werte in dieser Tabelle. Die  $R_1/R_2$ -Quotienten ( $= R$ ) werden gebildet. Zur Berechnung von  $f$  muss das Programm eine Liste der  $f$ -Werte von 0.25 bis 1 in 0.01 Schritten erzeugen. Die zugehörigen  $R$ -Werte werden durch Einsetzen der Liste der  $f$ -Werte in Gleichung 5.8 berechnet. Dann erzeugt die Routine eine Ausgleichsfunktion dritten Grades. Durch Einsetzen der Liste der  $R$ -Werte in die Ausgleichsfunktion werden die  $f$ -Werte berechnet. Damit ergeben sich nun die spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$ . Ein Arrheniusplot wird nach Gleichung 5.1 erstellt und die Werte werden mit einer Ausgleichsgeraden gefüttet. Aus der Steigung dieser Geraden wird die Aktivierungsenergie des Halbleiters ermittelt. Das Programm erzeugt eine Tabelle mit allen wichtigen berechneten Werten. Sie enthält die Temperatur  $T$ , die reziproke Temperatur  $1/T$ , den spezifischen Widerstand  $\rho$ , die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  und den negativen natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit  $-\ln(\sigma)$ . Die Tabelle wird in eine Datei geschrieben. Mit geeigneten Programmen können dann Auftragungen, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, erstellt werden.

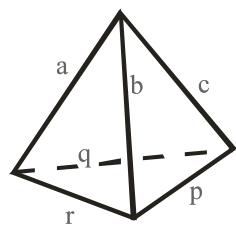
## 6 Modell zur Vorhersage von Zinkblende- und Wurtzitüberstrukturen

In diesem Kapitel sollen die mathematischen Grundlagen beschrieben werden, die in [Bennert2002] zur Vorhersage des Strukturtyps entwickelt wurden. Zusätzlich wird eine Betrachtung zum Einfluss der Ionenradien vorgenommen. Am Beispiel der ternären Kupfersulfide des Typs  $\text{Cu}_3M^V\text{S}_4$  ( $M^V = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) werden die Berechnungen verdeutlicht. In den folgenden Kapiteln wird dann auf diese Grundlagen zurückgegriffen. Auf die dort beschriebenen Strukturen wird das hier skizzierte Modell angewendet.

### 6.1 Beschreibung des Modells

Um die Verzerrung einer Struktur zu beschreiben, die durch die Größenunterschiede der einzelnen Tetraeder  $[MQ_4]$  ( $M = \text{Kation}, Q = \text{Anion}$ ) in einer Verbindung zustande kommt, wird das Mittel der Abweichungen der Tetraedervolumina von ihrem Mittelwert, der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert, bestimmt. Dazu berechnet man in einer Struktur die Volumina der verschiedenen Tetraeder  $[MQ_4]$ . Dabei ist zu beachten, dass Atome der gleichen Sorte, die verschiedene Lagen besetzen, unterschiedliche Umgebungen und damit auch unterschiedliche Tetraedervolumina besitzen. Des Weiteren muss die Zähligkeit einer Lage berücksichtigt werden. Mit folgender Formel werden die Tetraedervolumina berechnet [Bronstein1969]:

$$V = \frac{1}{288} \cdot \left( \begin{vmatrix} 0 & r^2 & q^2 & a^2 & 1 \\ r^2 & 0 & p^2 & b^2 & 1 \\ q^2 & p^2 & 0 & c^2 & 1 \\ a^2 & b^2 & c^2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} \right)^{\frac{1}{2}}$$



**Abbildung 6.1.** Benennung der Tetraederkanten entsprechend obiger Matrix.

Das mittlere Volumen aller  $n$  Tetraeder  $[MQ_4]$  in einer Verbindung wird nach

$$\overline{V} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{n} \text{ berechnet (6.1).}$$

Die Abweichungen der einzelnen Tetraeder von ihrem Mittelwert werden prozentual angegeben:

$$\Delta V_i = \frac{V_i - \bar{V}}{\bar{V}} \quad (6.2).$$

Um einen Wert für die durchschnittliche Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen zu erhalten, wird der Mittelwert der Beträge dieser Abweichungen berechnet:

$$\overline{\Delta V_i} = \frac{\sum_i |\Delta V_i|}{i} \quad (6.3).$$

Die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte einiger aus der Literatur bekannter Verbindungen, die zum Teil bereits in [Bernert2002] bestimmt wurden, sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Anhand der Tabelle kann man erkennen, dass die Varianten vom Zinkblendetyp in der Regel  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte kleiner als 5 % haben. Bei den Varianten vom Wurtzit hingegen sind die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte meist größer als 10 %. Man erkennt jedoch auch, dass es einen Überlappbereich zwischen  $\overline{\Delta V_i} \approx 5\%$  und 8.5 % gibt, in den Verbindungen beider Strukturtypen fallen.

**Tabelle 6.1.**  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte einiger ternärer und quaternärer tetraedrischer Verbindungen.

Wurtzit- überstruktur	RG	$\overline{\Delta V_i}$	Literatur	Zinkblende- überstruktur	RG	$\overline{\Delta V_i}$	Literatur
$\text{Cu}_3\text{PS}_4$	$Pmn2_1$	10.3	Pfitzner 2002	$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$	$I\bar{4}2m$	3.3	Pfitzner2002
$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	$Pmn2_1$	5.2	diese Arbeit	$\text{Cu}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$	$I\bar{4}2m$	1.9	Bernert2002
$\text{Ag}_3\text{AsS}_4$	$Pmn2_1$	15.0	Rosenstingl 1993	$\text{Cu}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$	$I\bar{4}2m$	3.3	Bernert2002
$\text{Cu}_3\text{PSe}_4$	$Pmn2_1$	7.9	Ma2002	$\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$	$I\bar{4}2m$	5.8	Pfitzner1994
$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	$Pmn2_1$	13.6	Parthé1969	$\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4^*$	$I\bar{4}2m$	4.0	Hall1978
$\text{AlLiSe}_2$	$Pmn2_1$	10.0	Kim2000	$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	$I\bar{4}2d$	0.4	Parthé1971
				$\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$	$I\bar{4}2m$	4.9	Winterberger 1979
				$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	$P\bar{4}$	3.7	Llanos2000
				$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	$I\bar{4}2m$	4.7	Moodie1986
				$\text{CuFeS}_2$	$I\bar{4}2d$	2.4	Kratz1989

\* Eisen und Zink besetzen statistisch gemischt eine Lage.

*Parasyuk et al.* diskutieren, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, die Stabilität des Strukturtyps auf Basis der Ionenradien. Daher soll hier eine kurze Diskussion der Ionenradien nach *Shannon* [Shannon1976] erfolgen. Die Radien der zweiwertigen Übergangsmetallkationen (mit Koordinationszahl vier) der dritten Periode werden in Tabelle 6.2 mit dem Ionenradius des einwertigen Kupfers verglichen.

**Tabelle 6.2.** Ionenradien von  $\text{Cu}^+$  und zweiwertigen Übergangsmetallkationen im Vergleich [Shannon1976], jeweils für die Koordinationszahl 4.

Ion	$\text{Cu}^+$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Radius in Å	0.74	0.80	0.72	0.69	0.74

Wie von *Schäfer* und *Nitsche* beschrieben [Schäfer1977], ist bei Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$  das Kation der 14. Gruppe des Periodensystems bestimend für den Strukturtyp. Die Ionenradien für die vierwertigen Tetrele in vierfacher Koordination werden von *Shannon* mit  $\text{Si}^{4+} = 0.40 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ge}^{4+} = 0.53 \text{ \AA}$  und  $\text{Sn}^{4+} = 0.69 \text{ \AA}$  angegeben. Die Ionenradien von  $\text{Sn}^{4+}$  und den zweiwertigen Übergangsmetallkationen sowie dem einwertigen Kupferion sind also sehr ähnlich. Wie aus Tabelle 2.5 in Kapitel 2 hervorgeht, kristallisieren die dort aufgezählten Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SnQ}_4$  im Zinkblendetyp. In den späteren Kapiteln wird die Diskussion der Ionenradien zu den dort beschriebenen Verbindungen vertieft. Die Ionenradien sind jedoch allgemein empirisch bestimmt und nicht experimentell für die gerade betrachteten Verbindungen. Zudem können kovalente Bindungsanteile in diesem Zusammenhang nicht erfasst oder abgeschätzt werden.

Analog zu den Berechnungen der Tetraedervolumina bildet man die Mittelwerte der Ionenradien der einzelnen Kationen nach Gleichung 6.4 unter Berücksichtigung der Besetzung der Lagen und erhält den  $\overline{r(K)}$  Wert.

$$\overline{r(K)} = \frac{\sum_{i=1}^n r(K_i)}{n} \quad (6.4)$$

Mittelt man die Differenzen der einzelnen Ionenradien zu ihrem Mittelwert erhält man den  $\overline{\Delta r(K)}$  Wert.

$$\overline{\Delta r(K)} = \frac{\sum_{i=1}^n |r(K_i) - \overline{r(K)}|}{n} \quad (6.5)$$

## 6.2 Anwendung am Beispiel der Verbindungen $\text{Cu}_3M^V\text{S}_4$ ( $M^V = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ )

Neben der Neubestimmung der Kristallstrukturen von  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  wurden erstmals die Größenunterschiede der Tetraeder  $[\text{MS}_4]$  von *Pfitzner* und *Reiser* qualitativ diskutiert [Pfitzner2002]. In [Bernert2002] wurden die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte für Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_3M^V\text{S}_4$  ( $M^V = \text{P}, \text{As}, (\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}), (\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}), \text{Sb}$ ) bestimmt. Sie betragen 10.3 % für  $M^V = \text{P}$ , 4.6 % für  $M^V = \text{As}$ , 3.3 % und 1.8 % für  $M^V = (\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3})$  bzw.  $M^V = (\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})$  und 3.3 % für  $M^V = \text{Sb}$ . Da nach dem Modell der Tetraedervolumina der Wert für Enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), basierend auf den Strukturdaten von *Henao et al.* [Henao1994] zu klein erschien, wurde eine Strukturanalyse wiederholt. Die von *Henao et al.* angefertigte Strukturanalyse basiert auf einem natürlichen Mineral, genau wie die Daten von *Karanović et al.* [Karanović2002], die acht Jahre später publiziert wurden. Der Unterschied der Daten der vorliegenden Arbeit zu den Angaben von *Henao et al.* ist nicht sehr groß. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert für  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  beträgt nach der neuen Strukturanalyse jedoch 5.2 %. Die Details der Einkristallstrukturanalyse dieser Arbeit sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in Anhang 13.2 zu finden.

Betrachtet man die Ionenradien der Kationen erkennt man größere Unterschiede als in den  $\overline{\Delta V_i}$ -Werten. Die Ionenradien für die zur Diskussion stehenden Kationen sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

**Tabelle 6.3.** Ionenradien nach Shannon [Shannon1976], jeweils für die Koordinationszahl 4.

Ion	$\text{Cu}^+$	$\text{P}^{5+}$	$\text{As}^{5+}$	$\text{Sb}^{5+}$
Radius in Å	0.74	0.31	0.475	0.81*

\* Für Antimon in tetraedrischer Koordination sind keine Werte zu finden. Der Radius wurde aus den Abständen  $d(\text{Sb-S})$  in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  ermittelt. Zuvor wurde der Radius von  $\text{S}^{2-}$  in tetraedrischer Koordination aus den Abständen  $d(\text{Cu-S})$  zu 1.58 Å bestimmt.

Tabelle 6.3 kann man entnehmen, dass  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Sb}^{5+}$  in etwa gleich groß sind ( $\text{Sb}^{5+}$  ist geringfügig größer). Arsen und Phosphor sind deutlich kleiner als Kupfer. Der Vergleich der Ionenradien lässt wegen der großen Unterschiede zwischen  $\text{Cu}^+$  und  $\text{As}^{5+}$  bei  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  bereits auf eine Wurtzitvariante schließen. Der Ionenradius von  $\text{Cu}^+$  in vierfacher Koordination beträgt 0.74 Å. Der Radius von Arsen wird mit 0.475 Å angegeben.

**Tabelle 6.4.** Kristallographische Daten der Strukturanalyse von  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .

Molmasse in g mol <sup>-1</sup>	393.78
Kristallgröße in mm, Farbe	0.32 × 0.20 × 0.18, schwarz
Kristallsystem und Raumgruppe	orthorhombisch, $Pmn2_1$
Gitterkonstanten in Å	$a = 7.399(1)$ $b = 6.428(1)$ $c = 6.145(1)$ $V = 292.3(1)$
Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	4.475
$\rho_{\text{X-ray}}$ in g cm <sup>-3</sup>	STOE IPDS I, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit Monochromator
Diffraktometer	60
Bildplattenabstand in mm	13
Belichtungszeit in Minuten	20
Temperatur in °C	0° < $\varphi$ < 173 °, 1.0
$\varphi$ -Bereich in °, $\Delta\varphi$ in °	6.3 < 2θ < 56.0
2θ-Bereich	-9 ≤ $h$ ≤ 9
$hkl$ -Bereich	-8 ≤ $k$ ≤ 8 -7 ≤ $l$ ≤ 8
Zahl der Reflexe, $R_{\text{int}}$ , $R(\sigma)$	2276, 0.0322, 0.0209
symmetrieeunabhängige Reflexe	721
$\mu$ in mm <sup>-1</sup>	17.716
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallform mit X-Shape [X-Shape] optimiert
Zahl der Flächen	
Zahl der Parameter	45
$R$ ( $I > 2\sigma$ ), $R$ (alle Reflexe)	0.0240, 0.0251
$wR$ ( $I > 2\sigma$ ), $wR$ (alle Reflexe)	0.0660, 0.0664
Wichtungsparameter $a$	0.0445
GooF	1.094
Extinktionskoeffizient	0.154(7)
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ in e Å <sup>-3</sup>	0.643, -0.597

## 7 Untersuchungen im System Cu<sub>2</sub>MnM<sup>IV</sup>S<sub>4</sub> ( $M^{IV}$ = Si, Ge, Sn)

### 7.1 Motivation

*Schäfer* und *Nitsche* beschreiben bei der Analyse der Strukturen der quaternären Chalkogenide, dass der Wurtzstannittyp bei allen Sulfiden und Seleniden mit  $M^{IV}$  = Si auftritt (manchmal jedoch nur als Hochtemperaturmodifikation) [Schäfer1977], vgl. Zusammenfassung in Kapitel 2. Alle Verbindungen mit  $M^{IV}$  = Zinn kristallisieren im Stannittyp. Keiner der beiden Strukturtypen ist bei den Germaniumverbindungen bevorzugt, es treten beide Typen auf. Nach dem in Kapitel 6 beschriebenen Modell ist zu erwarten, dass Zinn mit vier Schwefelatomen ähnlich große Tetraeder bildet, wie die ein- und zweiwertigen Kationen (Cu<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) in den quaternären Verbindungen. Die [SiS<sub>4</sub>]-Tetraeder hingegen sollten deutlich kleiner sein. Um diese These zu quantifizieren, wurden geeignete Systeme gesucht, in denen Mischkristalle genauer untersucht werden sollten. In den letzten Jahren wurden Phasendiagramme quasiterärer Systeme eingehend untersucht. Ein Überblick findet sich in [Parasyuk2005a]. Dabei wurde über viele quaternäre Verbindungen berichtet (mit  $M^{II}$  = Cd, Hg, Zn, Co). Die Verbindungen mit Mangan als zweiwertigem Ion wurden in diese Arbeiten nicht einbezogen. Die Strukturtypen der manganhaltigen tetraedrischen Materialien waren jedoch bekannt und die Synthesebedingungen mehrfach beschrieben [Himmrich1990, Fries1997]. Um die Stabilitätsbereiche der beiden Strukturtypen genau abzugrenzen, sollten Mischkristalle im System Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub> dargestellt und untersucht werden.

### 7.2 Experimentelles

Die phasenreine Darstellung der quaternären Verbindungen gestaltete sich schwierig. Bei silizium- und germaniumhaltigen Reaktionsmischungen kann es zur Anhaftung der Edukte an die Gefäßwandung kommen. Dieses Problem wurde auch von *M. M. Himmrich* beschrieben [Himmrich1990]. Zudem wird erwähnt, dass die Darstellung vieler quaternärer tetraedrischer Verbindungen zwar in der Literatur beschrieben war, sich jedoch nicht problemlos reproduzieren ließ. Daher optimierte *Himmrich* die Synthesebedingungen. Diese optimierten Temperaturen und Temperzeiten erwiesen sich zur Darstellung phasenreiner Produkte in vorliegender Arbeit als geeignet. Somit werden hier die von *Himmrich* angegebenen Darstellungsbedingungen eingehalten.

Um eine Reaktion der Edukte mit dem Quarzglas zu vermeiden, kamen Graphittiegel zum Einsatz. Diese wurden mit den Elementen gefüllt, mit einem gelochten Deckel verschlossen und in eine Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die weiteren Arbeitsschritte waren identisch zu denen mit herkömmlichen Ampullen. Es zeigte sich jedoch, dass Schwefel aus dem Tiegel herausdampfte und sich an der Ampullenspitze abschied. Somit war die Stöchiometrie der Proben nicht mehr gewährleistet. Auch das senkrechte Stellen der Ampullen im Ofen behob das Problem nicht. Des Weiteren kam es in Einzelfällen zum Bruch der Tiegel. Die geschmolzene Reaktionsmischung hatte daher wieder Kontakt mit der Ampullenwand.

Andere Ansätze wurden in Korundröhrchen durchgeführt. Wie bei den Graphittiegeln bestand auch hier das Problem, dass Schwefel aus den Röhrchen entwich. Zudem zeigte sich, dass die Proben nur unter Kraftanwendung mit einem Spatel aus den Röhrchen isoliert werden konnten. Kristalle wurden bei dieser Prozedur beschädigt.

Schließlich wurde versucht, das Problem durch Graphitierung der Ampullen zu lösen. Dazu wurden die mit einem Schliffansatz versehenen Quarz-Rohlinge mit Flusssäure für ca. eine Stunde versetzt. Nach Auswaschen und Trocknen wurden die Ampullen mit wenig Aceton (ca. 0.5 ml) gefüllt und dieses in der Gebläsebrennerflamme nach Verdampfen der Flüssigkeit auf der Glaswandung pyrolysiert. Da die Ansätze auch bei langsamem Aufheizen (mit 0.3 °C/min) vereinzelt explodierten, wurden sie bis 400 °C mit dieser Rate erhitzt, dann meist über Nacht auf dieser Temperatur gehalten und dann erst bis zur Endtemperatur geheizt. So mit konnten Explosionen in allen weiteren Ansätzen vermieden werden. Bei den ersten Versuchen hielt die Graphitierung nicht den hohen Temperaturen stand. Ansätze bis 600 °C konnten bedenkenlos in den graphitierten Ampullen durchgeführt werden, bei Temperaturen von 800 °C oder mehr (die in den meisten Ansätzen nötig waren), hielt die Graphitierung nicht. Die Beschichtung blätterte von der Ampullenwand ab oder war ganz abgetragen. Erst durch Erhöhung der Temperatur der Gebläseflamme während der Graphitabscheidung, wobei die Graphitschicht unter hellem Glühen an der Ampulle abgeschieden wurde, konnten hitzeresistente Beschichtungen erzielt werden. Es zeigte sich auch, dass die vorherige aufwändige Reinigung mit Flusssäure nun keinen Einfluss auf die Haltbarkeit der Graphitschicht hatte. Die Reinigung der Ampullen im KOH-Bad war ausreichend.

## 7.3 Darstellung und Charakterisierung der quaternären Verbindungen

### 7.3.1 Synthese und Röntgenpulverdiffraktometrie

#### Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>

Die Darstellung von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> erfolgte aus den Elementen bei 900 °C. Wie im vorangegangenen Unterkapitel beschrieben, wurden die Ampullen vor der Verwendung graphitiert. Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> wurde zunächst zweimal bei 900 °C getempert und zwischendurch homogenisiert. Vor der dritten Temperperiode wurde die Substanz zu einer Tablette gepresst, um Einkristalle darzustellen. Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> wurde als schwarzes Kristallpulver nach dem Tempern erhalten. Beim Verreiben im Achatmörser färbte sich die Verbindung mit kleiner werdenden Körnern hellrötlich. Die Tabletten waren nach dem Tempern auch hellrot. Die aufgewachsenen Kristalle erschienen hingegen schwarz glänzend, wie in Abbildung 7.1 gut zu erkennen ist.



**Abbildung 7.1.** Blick durch ein optisches Mikroskop auf ein Tablettenbruchstück von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> mit aufgewachsenen Kristallen. Das gezeigte Bruchstück ist etwa 8 mm lang.

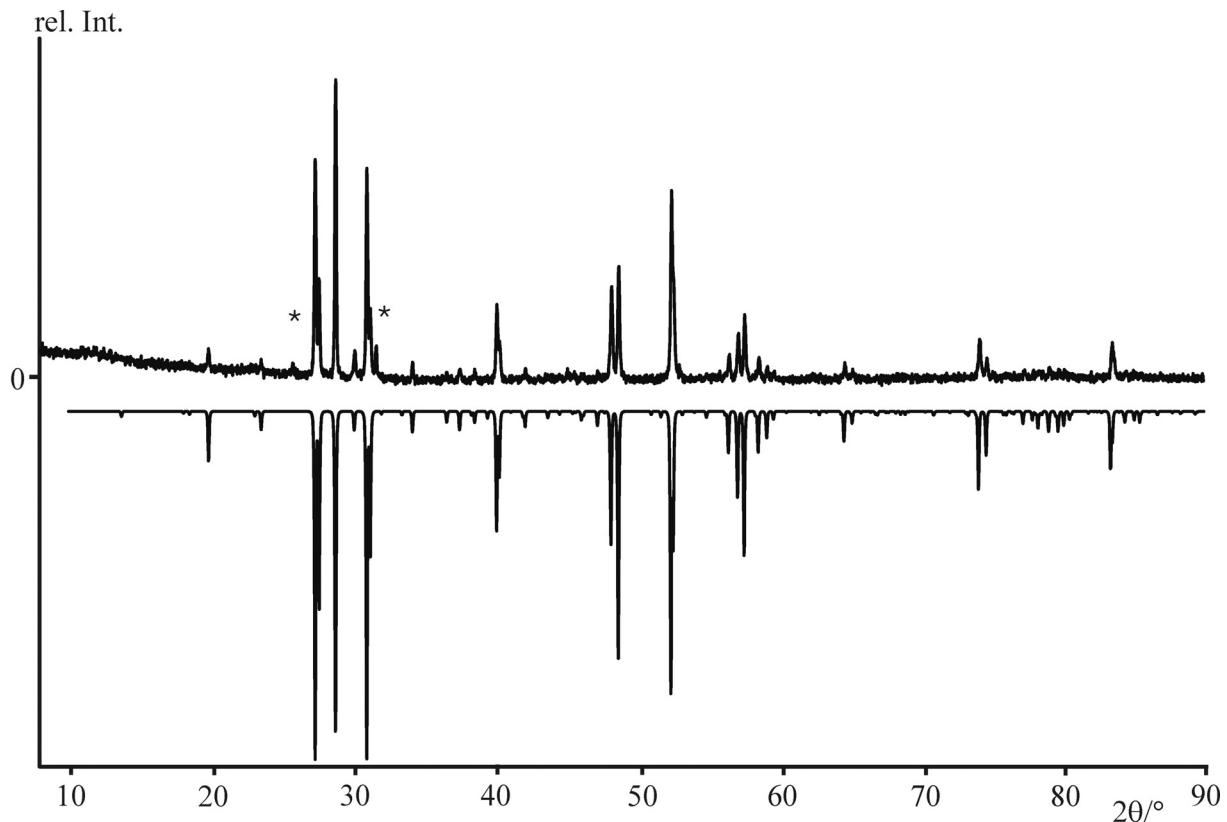
In Abbildung 7.2 ist ein gemessenes Pulverdiffraktogramm im Vergleich zu einem aus Einkristalldaten berechneten gezeigt. Zwei Reflexe konnten nicht indiziert werden. Bei vielen weiteren Ansätzen konnte die Verbindung ebenfalls nicht phasenrein dargestellt werden. In einigen Fällen hatten die Pulverdiffraktogramme keine Ähnlichkeit mit dem in Abbildung 7.2 gezeigten. In allen Fällen wurden hochreine Elemente (Reinheit > 99.99 %) eingesetzt. Da die meisten quaternären Verbindungen wie bei Himmrich beschrieben im Bereich von 800 °C bis 900 °C getempert wurden [Himmrich1990], wurden einige Ansätze bei 800 °C zur Reaktion gebracht. Auch in diesen Fällen konnte kein phasenreines Produkt dargestellt werden. Da die Intensität der nicht indizierbaren Reflexe gering ist, können Nebenprodukte nicht identifiziert werden. In Tabelle 7.1 werden die Gitterkonstanten der Ansätze, die nur einen geringen An-

teil an Nebenprodukten haben, mit Literaturwerten zusammengestellt. Die Übereinstimmung der Gitterkonstanten mit den Literaturdaten ist sehr gut.

**Tabelle 7.1.** Gitterkonstanten der Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>-Ansätze im Vergleich mit Literaturwerten.

Ansatz / Literatur	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å <sup>3</sup>
1	7.532(2)	6.438(2)	6.190(2)	300.1(2)
2	7.538(2)	6.448(3)	6.187(1)	300.7(2)
[Himmrich1990]	7.538(1)	6.443(2)	6.187(2)	-
[Schäfer1974]	7.533*	6.435*	6.179*	-

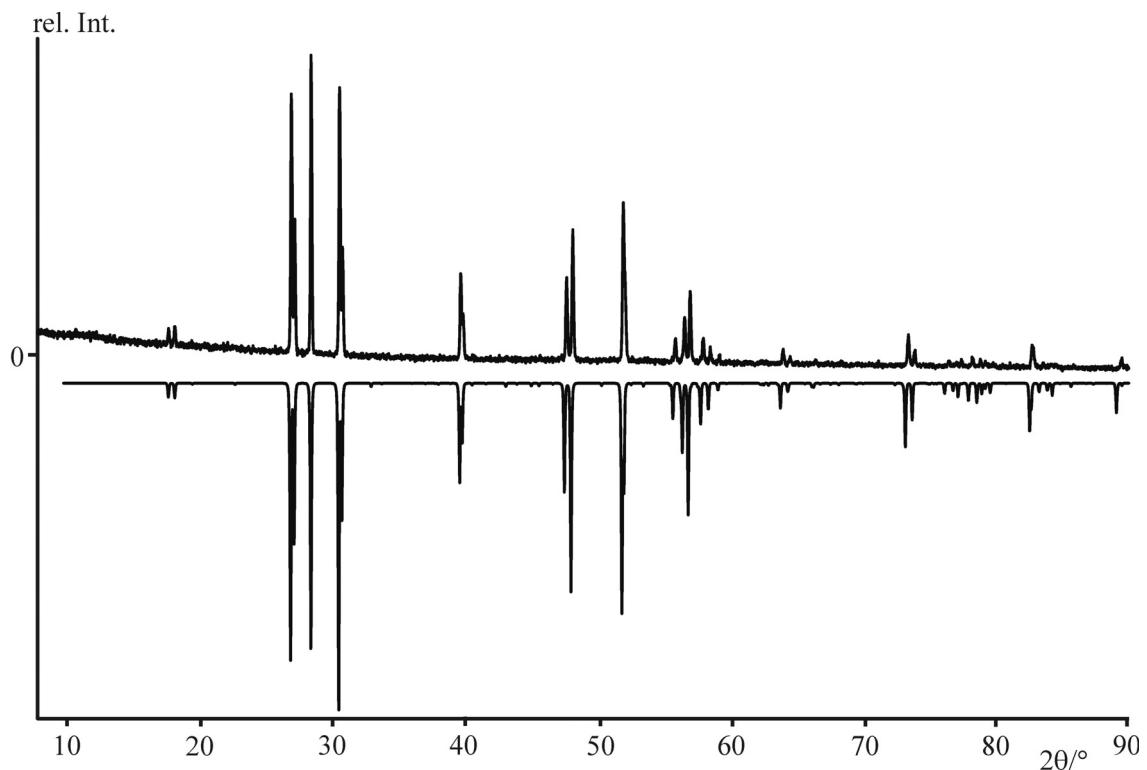
\* in der Arbeit sind die Standardabweichungen der Gitterkonstanten als kleiner 0.1 % angegeben.



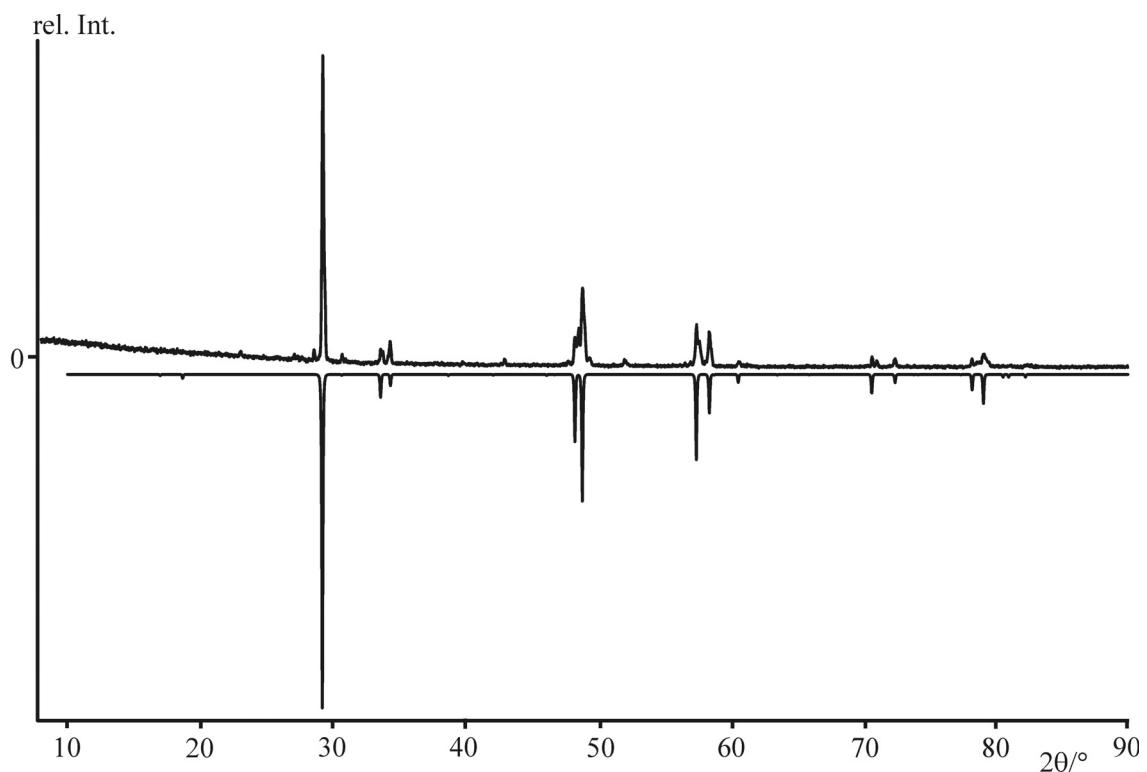
**Abbildung 7.2.** Vergleich von gemessenem (oben) und berechnetem Diffraktogramm (unten) von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>. Nicht indizierbare Reflexe sind mit \* markiert.

## Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>

Sowohl Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> als auch Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> wurden nach zwei Glühperioden von jeweils etwa einer Woche bei 800 °C röntgenographisch phasenrein erhalten. Um die Homogenität der Produkte zu verbessern, wurden die Reaktionsmischungen nach der ersten Glühperiode im Achatmörser verrieben. Nach der ersten Temperphase eines Ansatzes Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> wurde ein Pulverdiffraktogramm der Verbindung angefertigt. Dies belegte, dass zunächst die tetragonale Modifikation entstanden war. Die Gitterkonstanten der tetragonalen Modifikation sind  $a = 5.327(2)$  Å,  $c = 10.431(4)$  Å und  $V = 296.0(2)$  Å<sup>3</sup>. Bei der Indizierung zeigte sich, dass einige Reflexe nicht zur tetragonalen Modifikation gehören. Von 20 Reflexen im Diffraktogramm konnten acht der orthorhombischen Modifikation zugeordnet werden. Die höchste Intensität eines Reflexes der orthorhombischen Phase betrug etwa 13 % der Intensität des 100 % Reflexes. Abbildungen 7.3 und 7.4 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Modifikationen im Vergleich zu den aus Einkristalldaten berechneten. Da es nicht gelang, von der tetragonalen Modifikation eine Einkristallstrukturanalyse anzufertigen, wurde der Berechnung des Diffraktogramms die Strukturlösung von Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> zu Grunde gelegt. Die Einkristalldaten der orthorhombischen Modifikation von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und von Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> werden in Kapitel 7.3.2 beschrieben. Weiterhin wurde versucht, die Tieftemperaturmodifikation phasenrein darzustellen, indem die Probe bei 600 °C getempert wurde (also 200 °C unter der Darstellungstemperatur der Wurtzstannitmodifikation) und mit einer Rate von 0.2 K/min abgekühlt wurde. Dabei entstand jedoch wieder die orthorhombische Variante als Hauptphase. Die Hochtemperaturmodifikationen der von Schäfer *et al.* aufgefundenen dimorphen Verbindungen (Cu<sub>2</sub>CoSiS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>HgGeS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>FeSiS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>) wurden durch Abschrecken der Proben von 900 °C erhalten. Die Tieftemperaturformen konnten durch langsames Abkühlen von dieser Temperatur dargestellt werden [Schäfer 1977]. Die orthorhombische Modifikation konnte im Rahmen dieser Arbeit in zwei Glühperioden reproduzierbar phasenrein dargestellt werden. Die Synthese von röntgenographisch reinem Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> gelang problemlos in allen Ansätzen.



**Abbildung 7.3.** Gemessenes Pulverdiffraktogramm der orthorhombischen Modifikation von  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten (unten, invertiert).



**Abbildung 7.4.** Vergleich eines Pulverdiagramms der tetragonalen Modifikation von  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  mit einem berechneten Diffraktogramm. Grundlage für die Berechnung war die Struktur von  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ . Die Intensität der Reflexe der orthorhombischen Phase ist sehr gering.

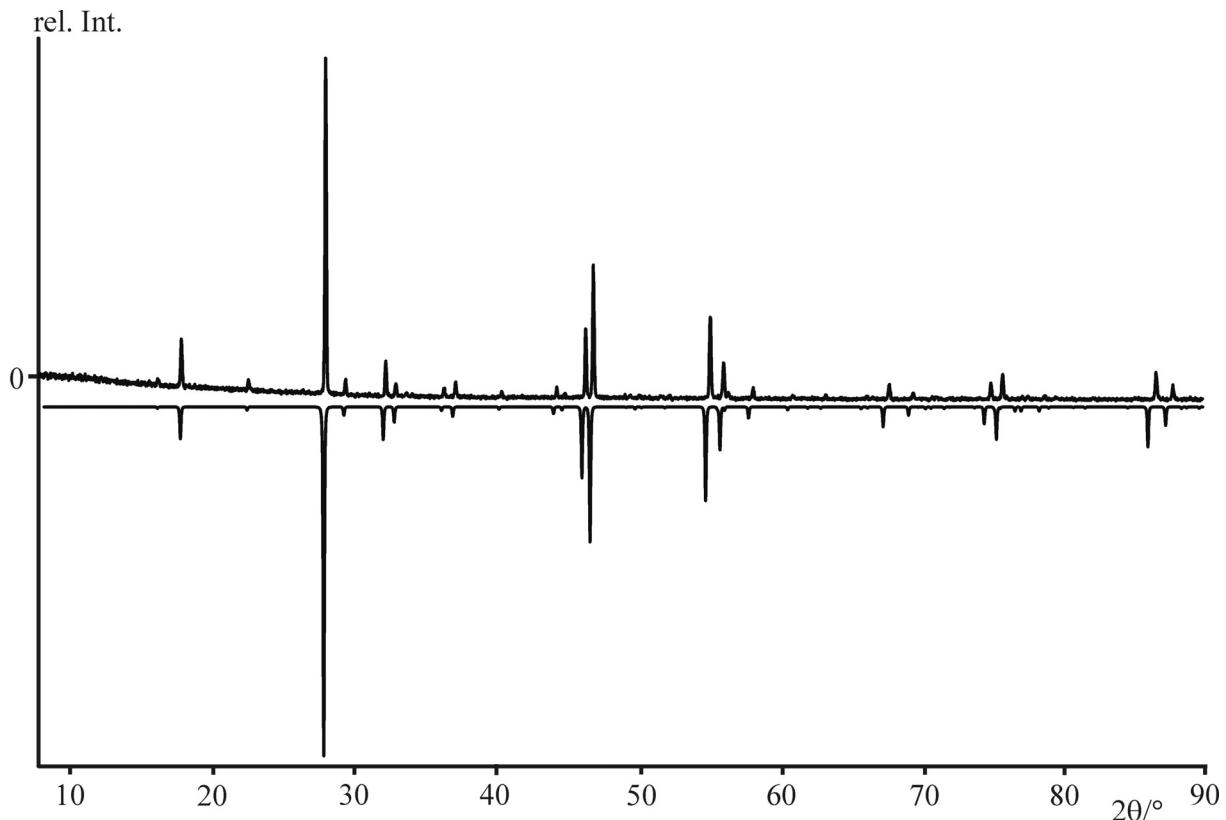
In den Tabellen 7.2 und 7.3 sind die Gitterkonstanten der verschiedenen Ansätze von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> zusammengefasst. Die von *M. M. Himmrich* angegebenen Gitterparameter sind  $a = 7.609(1)$  Å,  $b = 6.511(1)$  Å und  $c = 6.235(2)$  Å für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und  $a = 5.516(1)$  Å und  $c = 10.807(3)$  Å für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>. Im Rahmen der Fehlergrenzen der Messung und der Einwaage stimmen die Werte der Zellparameter gut überein und decken sich auch mit den Literaturwerten. Das Zellvolumen der tetragonalen Modifikation von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> ist geringer als das der orthorhombischen Modifikation. Dieses Phänomen wird häufig beobachtet [Schäfer1977]. Abbildung 7.5 zeigt schließlich den Vergleich zwischen einem gemessenen und einem berechneten Diffraktogramm von Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>.

**Tabelle 7.2.** Gitterkonstanten der Ansätze Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>.

Ansatz	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
1	7.6096(8)	6.5126(8)	6.2343(9)	308.96(8)
2	7.6176(6)	6.5124(6)	6.2391(7)	309.51(7)
3	7.6032(5)	6.5062(5)	6.2302(5)	308.20(5)
4	7.6067(6)	6.5084(6)	6.2323(8)	308.55(7)
Mittelwerte	7.6093	6.5099	6.2340	308.81

**Tabelle 7.3.** Gitterkonstanten der Ansätze Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>.

Ansatz	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
1	5.5133(3)	10.8167(7)	328.79(5)
2	5.5156(3)	10.7992(6)	328.53(4)
3	5.5134(6)	10.818(1)	328.85(8)
4	5.5151(3)	10.8013(6)	328.53(4)
Mittelwerte	5.5144	10.8088	328.68



**Abbildung 7.5.** Vergleich des Pulverdiffraktogramms von Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> (oben) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (unten, invertiert).

### 7.3.2 Einkristallstrukturuntersuchungen der quaternären Verbindungen

Die Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> wurden bereits im Jahr 1970 von *Allemand* und *Winterberger* publiziert [Allemand1970]. Die Autoren geben allerdings einen *R*-Wert von 12.5 % an. Betrachtet man die Abstände der Kationen zu den Schwefelatomen, so fällt auf, dass diese für alle drei verschiedenen Kationen gleich groß sind. Diese Strukturlösung ist offenbar falsch und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit wiederholt. Auch für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> wurde von *Allemand et al.* in derselben Veröffentlichung ein Strukturmodell publiziert. Diese Lösung erscheint etwas besser als die der Germanium-Verbindung, basiert jedoch ebenfalls auf Filmmethoden. Eine Strukturlösung mit moderneren Verfahren erschien daher sinnvoll. *Fries et al.* [Fries1997] präsentierten Neutronenbeugungsdaten zu Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>. Um jedoch die gleiche Basis für die Diskussion der Tetraedervolumina der Cu<sub>2</sub>MnM<sup>IV</sup>S<sub>4</sub> Verbindungen und der Mischkristalle zu haben, wurde eine Röntgenstrukturanalyse im Rahmen dieser Arbeit angefertigt.

Geeignete Einkristalle der Verbindungen wurden unter dem Mikroskop ausgewählt und auf Glasfäden fixiert. Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> wurde auf einem Siemens P4 Einkristalldiffraktometer vermessen, die anderen beiden Kristalle auf einem STOE IPDS I. Eine numerische Absorptionskor-

rektur wurde für Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> auf Basis von  $\Psi$ -Scans durchgeführt, in den anderen beiden Fällen auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe. Tabelle 7.4 fasst die kristallographischen Daten der Strukturanalysen der drei Verbindungen zusammen.

**Tabelle 7.4.** Kristallographische Daten von Cu<sub>2</sub>Mn(Si, Ge, Sn)S<sub>4</sub>.

<b>Verbindung</b>	<b>Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub></b>	<b>Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub></b>
Molmasse in g mol <sup>-1</sup>	338.35	382.85	428.95
Kristallgröße in mm <sup>3</sup>	$0.14 \times 0.08 \times 0.12$	$0.12 \times 0.10 \times 0.08$	$0.11 \times 0.09 \times 0.09$
Farbe	schwarz	schwarz	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub> (Nr. 31)	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub> (Nr. 31)	<i>I</i> <sub>4</sub> 2 <i>m</i> (Nr. 121)
Gitterkonstanten in Å	$a = 7.543(2)$ $b = 6.446(1)$ $c = 6.193(1)$	$a = 7.635(1)$ $b = 6.5267(7)$ $c = 6.2438(7)$	$a = 5.548(1)$  $c = 10.844(2)$
Zellvolumen in Å <sup>3</sup> , Z	301.1(1), 2	311.13(6), 2	333.8(1), 2
$\rho_{X\text{-ray}}$ in g cm <sup>-3</sup>	3.732	4.087	4.268
Diffraktometer	Siemens P4		STOE IPDS
		MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit Monochromator	
Bildplattenabstand in mm	-	60	55
$\varphi$ -Bereich	-	$0^\circ \leq \varphi \leq 359.8^\circ$	$105^\circ \leq \varphi \leq 245^\circ$
$\Delta\varphi$ in °		1.4	2.0
Absorptionskorrektur		numerisch, Kristallform mit X-SHAPE [14] optimiert	
Zahl der Flächen zur Kristallbeschreibung	14	14	15
Belichtungszeit/Bild in Min.	-	7	4
Temperatur in °C	20	20	20
$2\theta$ -Bereich in °	$6.3 < 2\theta < 60$	$6.2 < 2\theta < 55.7$	$7.2 < 2\theta < 58.2$
<i>hkl</i> -Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-9 \leq k \leq 1$ $-1 \leq l \leq 8$	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 8$ $-8 \leq l \leq 7$	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe, $R_{\text{int}}$	1279, 0.0233	3328, 0.0345	3037, 0.0271
symmetrieunabhängige Reflexe	590	756	245
Anzahl der Parameter	45	45	15
Programmpaket		SHELXL-97 [Shelxl]	
$R$ ( $I > 2\sigma_I$ ),	0.0194, 0.0214	0.0262, 0.0284	0.0144, 0.0146
$R$ (alle Reflexe)			
$wR2$ ( $I > 2\sigma_I$ ),	0.0463, 0.0477	0.0728, 0.0736	0.0424, 0.0425
$wR2$ (alle Reflexe)			
GooF	1.116	1.180	1.330
Restelektronendichte			
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ in e Å <sup>-3</sup>	0.501, -0.510	0.752, -0.626	0.603, -0.539

In den Tabellen 7.5 und 7.6 sind die Atomkoordinaten und die anisotropen Auslenkungsparameter von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> zusammengefasst. Den Tabellen 7.7 und 7.8 kann man diese Werte für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> entnehmen und Tabellen 7.9 und 7.10 enthalten die Werte für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>.

**Tabelle 7.5.** Atomkoordinaten (e.s.d.s) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (in Å<sup>2</sup>) für Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	$U_{eq}$
Cu	4b	0.75239(2)	0.67804(2)	0.17904(4)	0.01999(4)
Mn	2a	0	0.84482(4)	0.66765(4)	0.01622(6)
Si	2a	0	0.17727(6)	0.16974(8)	0.00998(9)
S1	4b	0.72902(3)	0.66449(4)	0.55078(5)	0.01215(6)
S2	2a	0	0.86278(6)	0.06350(7)	0.01233(8)
S3	2a	0	0.19134(6)	0.51437(7)	0.01242(8)

**Tabelle 7.6.** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in Å<sup>2</sup>).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu	0.02201(6)	0.02146(6)	0.01650(7)	0.00095(6)	-0.00076(6)	0.00036(8)
Mn	0.01590(9)	0.0177(1)	0.0151(1)	0	0	0.0007(1)
Si	0.0112(2)	0.0101(2)	0.0086(2)	0	0	-0.0002(2)
S1	0.01308(9)	0.0131(1)	0.0103(1)	0.00162(9)	0.0007(1)	-0.0005(1)
S2	0.0153(1)	0.0105(1)	0.0112(2)	0	0	-0.0004(2)
S3	0.0141(1)	0.0148(2)	0.0083(2)	0	0	-0.0004(2)

**Tabelle 7.7.** Atomkoordinaten (e.s.d.s) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (in Å<sup>2</sup>) für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	$U_{eq}$
Cu	4b	0.2488(1)	0.3240(1)	0.9903(1)	0.0219(1)
Mn	2a	0	0.1587(1)	0.4994(1)	0.0184(1)
Ge	2a	0	0.8251(1)	0.9979(1)	0.0124(1)
S1	4b	0.2646(1)	0.3390(1)	0.6213(1)	0.0140(2)
S2	2a	0	0.8125(1)	0.6411(1)	0.0151(2)
S3	2a	0	0.1491(1)	0.1071(1)	0.0140(1)

**Tabelle 7.8.** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in Å<sup>2</sup>).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu	0.0234(2)	0.0215(1)	0.0208(2)	0.0016(1)	-0.0006(1)	0.0001(2)
Mn	0.0179(2)	0.0183(2)	0.0191(3)	0	0	-0.0011(3)
Ge	0.0124(1)	0.0109(1)	0.0138(2)	0	0	0.0001(2)
S1	0.0144(2)	0.0135(3)	0.0141(3)	0.0019(2)	0.0023(2)	-0.0007(2)
S2	0.0158(3)	0.0168(4)	0.0127(4)	0	0	-0.0015(3)
S3	0.0171(3)	0.0111(3)	0.0138(4)	0	0	-0.0023(3)

**Tabelle 7.9.** Atomkoordinaten (e.s.d.s) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (in Å<sup>2</sup>) für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	$U_{eq}$
Cu	4d	0	½	¾	0.02394(5)
Mn	2b	½	½	0	0.01700(5)
Sn	2a	0	0	0	0.01317(2)
S	8i	0.24779(3)	x	0.13243(2)	0.01497(9)

**Tabelle 7.10.** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in Å<sup>2</sup>).

Atom	$U_{11} = U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13} = U_{23}$
Cu	0.02303(5)	0.0258(1)	0	0
Mn	0.01595(6)	0.0191(1)	0	0
Sn	0.01322(2)	0.01307(4)	0	0
S	0.0149(1)	0.0151(2)	-0.00054(7)	-0.00076(5)

Die Längen der Tetraederkanten findet man in den Tabellen 7.11 und 7.12. Daraus wurden gemäß den Angaben in Kapitel 6 die Tetraedervolumina bestimmt und die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte abgeleitet. Die berechneten Werte für Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> finden sich in Tabelle 7.13. Die Werte für die [CuS<sub>4</sub>]-Tetraeder sind in allen Verbindungen ähnlich, wie auch in vielen anderen Kupferchalkogeniden. Sie liegen im Bereich von 6.2 bis 6.5 Å<sup>3</sup> [Bennert2002]. Auch die Werte für die [MnS<sub>4</sub>]-Tetraeder sind nahezu identisch in allen drei Verbindungen. Die [SnS<sub>4</sub>]-Tetraeder sind ähnlich groß wie die [MnS<sub>4</sub>]-Tetraeder. Die [GeS<sub>4</sub>]-Tetraeder und vor allem die [SiS<sub>4</sub>]-Tetraeder hingegen sind wesentlich kleiner als die [MnS<sub>4</sub>]-Tetraeder und immer noch deutlich kleiner als die [CuS<sub>4</sub>]-Tetraeder.

**Tabelle 7.11.** Abstände  $d(S-S)$  der Tetraederkanten in Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> in Å. Zur Bezeichnung der Kanten vgl. Abb.6.1.

Cu <sub>2</sub> MnSiS <sub>4</sub>			Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub>				
	[CuS <sub>4</sub> ]	[MnS <sub>4</sub> ]	[SiS <sub>4</sub> ]		[CuS <sub>4</sub> ]	[MnS <sub>4</sub> ]	[GeS <sub>4</sub> ]
<i>a</i>	3.858	3.987	3.477	<i>a</i>	3.832	3.988	3.631
<i>b</i>	3.766	4.006	3.505	<i>b</i>	3.797	3.994	3.644
<i>c</i>	3.863	3.967	3.477	<i>c</i>	3.850	3.988	3.631
<i>p</i>	3.813	3.970	3.504	<i>p</i>	3.770	3.991	3.658
<i>q</i>	3.860	4.088	3.455	<i>q</i>	3.842	4.039	3.569
<i>r</i>	3.678	3.970	3.504	<i>r</i>	3.693	3.991	3.658

**Tabelle 7.12.** Abstände  $d(S-S)$  der Tetraederkanten in Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> in Å.

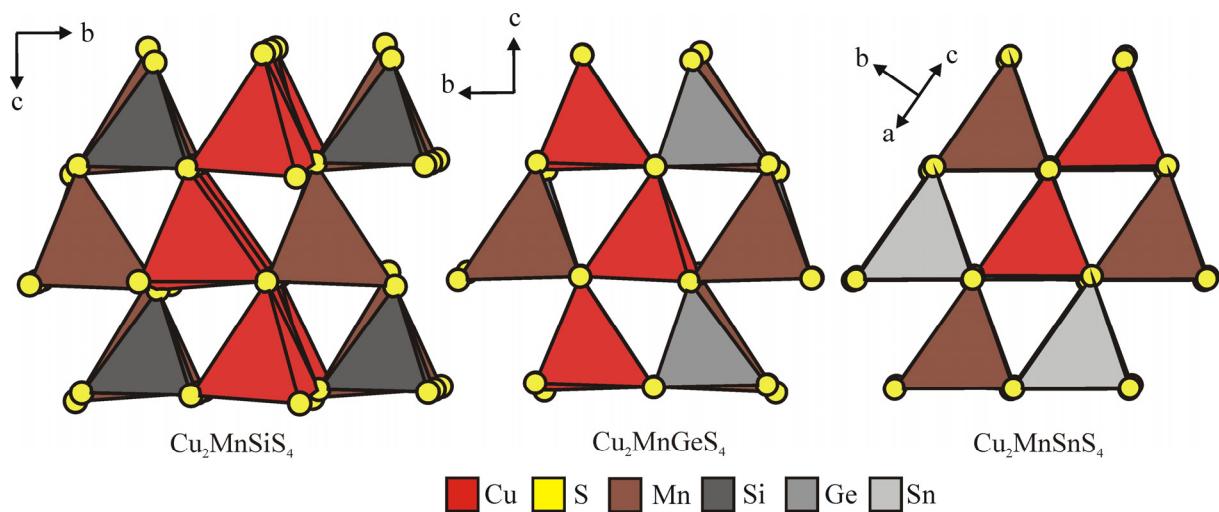
Tetraeder	[CuS <sub>4</sub> ]	[MnS <sub>4</sub> ]	[SnS <sub>4</sub> ]
<i>c</i> = <i>r</i>	3.923	3.958	3.888
<i>a</i> = <i>b</i> = <i>p</i> = <i>q</i>	3.768	4.010	3.976

**Tabelle 7.13.** Berechnung der  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte.

Cu <sub>2</sub> MnSiS <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub>	
$V[\text{CuS}_4] / \text{\AA}^3$	6.40	$V[\text{CuS}_4] / \text{\AA}^3$	6.44
$V[\text{MnS}_4] / \text{\AA}^3$	7.50	$V[\text{MnS}_4] / \text{\AA}^3$	7.53
$V[\text{SiS}_4] / \text{\AA}^3$	4.94	$V[\text{GeS}_4] / \text{\AA}^3$	5.68
$\bar{V}$	6.32	$\bar{V}$	6.53
$\Delta V_i [\text{CuS}_4] / \%$	1.4	$\Delta V_i [\text{CuS}_4] / \%$	-1.3
$\Delta V_i [\text{MnS}_4] / \%$	18.6	$\Delta V_i [\text{MnS}_4] / \%$	15.4
$\Delta V_i [\text{SiS}_4] / \%$	-22.0	$\Delta V_i [\text{GeS}_4] / \%$	-12.9
$\overline{\Delta V_i} / \%$	11.1	$\overline{\Delta V_i} / \%$	7.7
		$\overline{\Delta V_i} / \%$	6.0

In Abbildung 7.6 sind die Tetraeder von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> im Vergleich zueinander dargestellt. Man erkennt, dass die Verkipfung der Tetraeder mit zunehmendem Radius des M<sup>IV</sup>- Ions geringer wird. Die Sphaleritvariante Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> weist den geringsten Größenunterschied ihrer Tetraeder auf. Bei den beiden Wurtzstannitttypen Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> sind in der Abbildung die Verzerrungen im Vergleich dazu deutlich zu erkennen. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert der Silizium-Verbindung liegt mit 11.1 % erwartungsgemäß

hoch. Die Werte für die anderen beiden Verbindungen sind weniger unterschiedlich. Sie liegen bei 7.7 % für  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  und 6.0 % für  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ . Für die Wurtzitvariante berechnet man den höheren Wert. Es ist zu vermuten, dass von Verbindungen, deren  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte im Überlappbereich von  $\overline{\Delta V_i} \approx 5$  bis 8.5 % liegen, beide Strukturvarianten existieren. Die tetragonale Modifikation wurde für  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  im Rahmen dieser Arbeit dargestellt. Der niedrigste bisher gefundene  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert einer Wurtzitvariante liegt beim Enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) mit 5.2 % vor, von dieser Zusammensetzung existiert auch eine Zinkblendevariante (Luzonit) [Bennert2002].



**Abbildung 7.6.** Vergleich der Strukturen von  $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ . Die in Tabelle 7.13 angegebenen Tetraedergrößen sind anschaulich nachvollziehbar.

## 7.4 Mischkristalle im System $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$

### 7.4.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

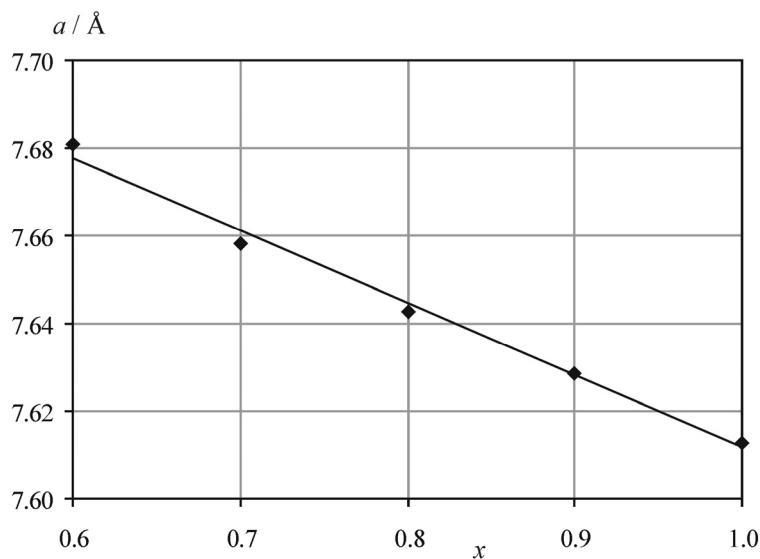
Um die Mischungslücke zwischen der Stannitvariante  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  und dem Wurtzstannittyp  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  im System  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  (mit  $0 < x < 1$ ) genau einzugrenzen, wurden Mischkristalle in 10 % Schritten dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Die Mischkristalle wurden aus den Randphasen hergestellt. Alle Ansätze, jeweils 0.5 g, wurden bei 800 °C zweimal je eine Woche getempert. Zwischen zwei Glühperioden wurden die Mischkristalle wie schon die Randphasen im Achatmörser homogenisiert. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Die Gitterkonstanten der Produkte sind in Tabelle 7.14 zusammengefasst.

**Tabelle 7.14.** Gitterkonstanten der Mischkristalle Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub>.

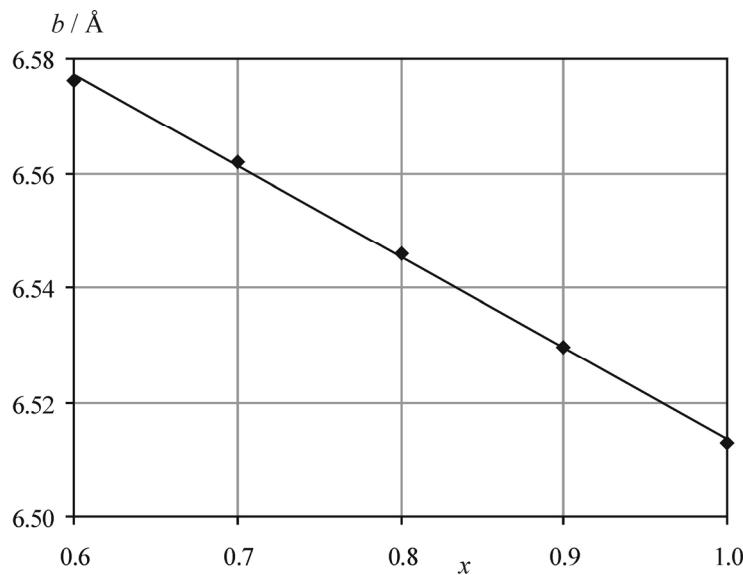
Zusammensetzung	$a$ / Å	$b$ / Å	$c$ / Å	$V$ / Å <sup>3</sup>
Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub> *	5.5144	-	10.8088	328.68
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.1</sub> Sn <sub>0.9</sub> S <sub>4</sub>	5.5086(5)	-	10.780(1)	327.12(7)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.2</sub> Sn <sub>0.8</sub> S <sub>4</sub>	5.5025(4)	-	10.756(1)	325.66(6)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> S <sub>4</sub>	7.759(3)	6.583(2)	6.300(3)	321.8(3)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.4</sub> Sn <sub>0.6</sub> S <sub>4</sub>	7.716(4)	6.556(2)	6.278(2)	317.6(3)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> S <sub>4</sub>	7.733(5)	6.541(2)	6.285(2)	317.9(4)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.6</sub> Sn <sub>0.4</sub> S <sub>4</sub>	7.6802(4)	6.5768(5)	6.2923(4)	317.83(5)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.7</sub> Sn <sub>0.3</sub> S <sub>4</sub>	7.6554(4)	6.5555(4)	6.2717(4)	314.74(5)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub> S <sub>4</sub>	7.6413(4)	6.5414(5)	6.2615(4)	312.98(5)
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> S <sub>4</sub>	7.6284(5)	6.5274(6)	6.2505(5)	311.24(5)
Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub> *	7.6093	6.5099	6.2340	308.81

\* zum Vergleich sind die mittleren Gitterkonstanten der Randphasen aus Kapitel 7.3.1 mit angegeben.

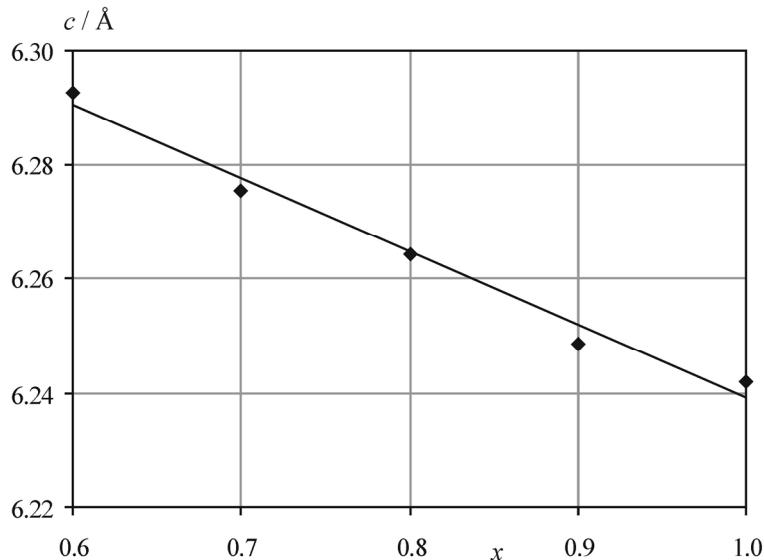
Auftragungen der Gitterkonstanten der im Wurtzstannittyp kristallisierenden Produkte gegen ihre Zusammensetzung sind in den Abbildungen 7.7 a-c zu sehen. Alle Gitterkonstanten nehmen linear mit zunehmendem Germaniumgehalt ab.



**Abbildung 7.7a.** Gitterparameter  $a$  der orthorhombischen Proben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  der Mischkristalle Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub>.



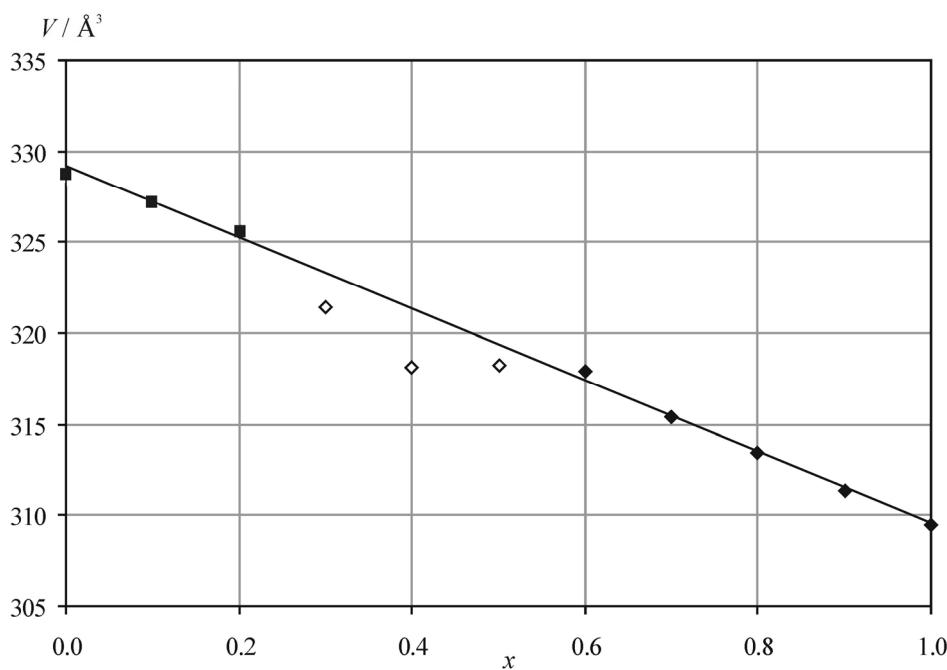
**Abbildung 7.7b.** Gitterparameter  $b$  der orthorhombischen Mischkristalle in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $x$  im System  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$ .



**Abbildung 7.7c.** Gitterparameter  $c$  der orthorhombischen Phasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  der Mischkristalle  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$ .

Die Elementarzellvolumina sind in Abbildung 7.8 gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Sie nehmen mit zunehmendem  $x$  linear ab, entsprechen also der Vegardschen Regel [Vegard 1921].

Verdoppelt man eine Achse der kubischen Zinkblendezelle ergibt sich eine tetragonale Elementarzelle mit einem  $c/a$ -Verhältnis von 2.0. Je stärker die Abweichung von diesem Wert ist, desto stärker ist die tetragonale Zelle entlang der  $c$ -Achse gestaucht ( $c/a < 2.0$ ) oder gestreckt ( $c/a > 2.0$ ).

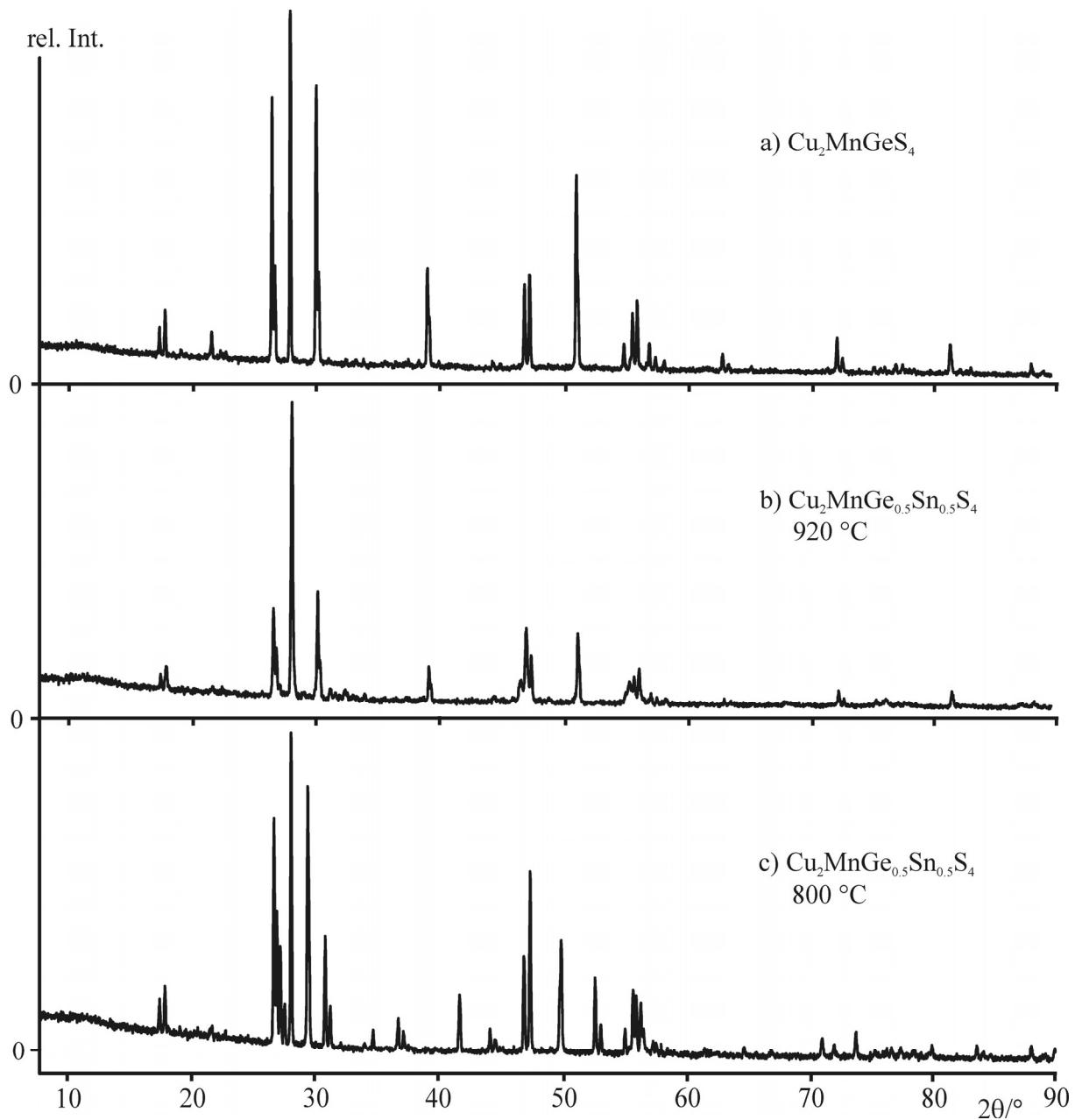


**Abbildung 7.8.** Volumina der Mischkristalle  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  gegen die Zusammensetzung  $x$ . Nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen die Mischungslücke. ■ = Stannittyp, ◆ = Wurtzstannittyp.

Die  $c/a$ -Verhältnisse der tetragonalen Produkte sind 1.962 für  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ , 1.957 für  $x = 0.1$ , 1.955 für  $x = 0.2$  und 1.961 für  $x = 0.3$ . Die reine Zinnverbindung hat somit den am nächsten an 2.0 liegenden Wert, die anderen sind geringer. Der Wert für  $x = 0.3$  ist jedoch größer als die beiden vorhergehenden. Bei dieser Zusammensetzung liegt jedoch nicht mehr die vorgegebene Stöchiometrie vor, wie Auftragung 7.8 zeigt. Die anderen beiden Werte nehmen stetig ab.

Bei einer Herstellungstemperatur von 800 °C reicht die Mischungslücke des Systems von  $x = 0.3$  bis  $x = 0.6$ . Bei  $x < 0.3$  herrscht der Stannittyp vor, bei  $x > 0.6$  der Wurtzstannittyp. Um die Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke zu untersuchen, wurde ein Teil der Proben, die in die Mischungslücke fallen, bei 920 °C getempert. Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme von reinem, bei 800 °C hergestelltem  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ , bei 800 °C getempertem  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$  und der bei 920 °C getemperten Mischkristalle zeigt Abbildung 7.9. Man erkennt gut, dass das Diffraktogramm der höher erhitzten Probe weniger Fremdphasenreflexe enthält, als das der bei tieferen Temperaturen getemperten Charge. Im Diffraktogramm ließen sich jedoch nicht alle Linien indizieren. Im Pulverdiagramm der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{S}_4$ , die bei 800 °C getempert wurde, sind die Reflexe der orthorhombischen Phase deutlicher zu erkennen als die der tetragonalen Phase. Das Diffraktogramm der bei 920

$^{\circ}\text{C}$  getemperten Probe zeigt deutlich die Reflexe der tetragonalen Phase, die Reflexe der orthorhombischen sind auf wenige Prozent zurückgegangen. Die tetragonale Phase lässt sich nun indizieren. Die Gitterkonstanten sind  $a = 5.478(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.743(5) \text{ \AA}$  und  $V = 322.4(2) \text{ \AA}^3$ . Somit liegt die Mischungslücke bei  $920 \text{ }^{\circ}\text{C}$  zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Phase bei 30 – 40 % Germaniumanteil. Genauere Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke wurden nicht mehr durchgeführt.



**Abbildung 7.9.** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$  von  $800$  und  $920 \text{ }^{\circ}\text{C}$  abgeschreckt mit reinem  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ . Man erkennt gut, dass mit zunehmender Temperatur die Zahl der Reflexe abnimmt und das Diffraktogramm mehr dem der Randphase entspricht.

### 7.4.2 Thermische Analysen

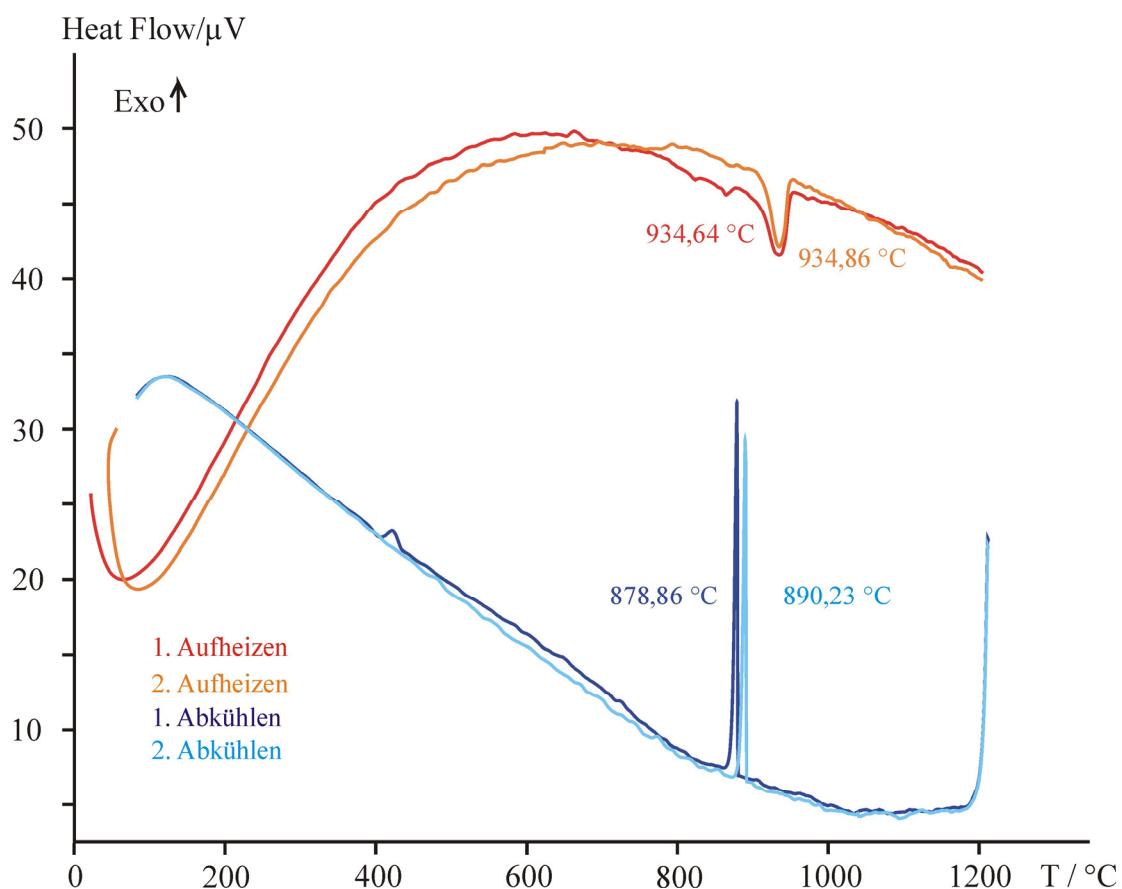
Die Schmelzpunkte der Mischkristalle im System Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub> wurden mittels thermischer Analyse bestimmt, um ein Schmelzdiagramm anzufertigen. Jede der dargestellten Verbindungen wurde in dünne Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Länge von etwa 10 mm unter Vakuum eingeschmolzen.

Die Proben wurden vor dem ersten Aufheizen ca. fünf Minuten bei 25 °C gehalten. Mit einer Rate von 10 °C pro Minute wurde bis 1200 °C geheizt. Nach Erreichen dieses Wertes wurde die Temperatur fünf Minuten gehalten und dann mit der gleichen Rate wieder abgekühlt. Um zu überprüfen, ob die Proben kongruent schmelzen, wurde diese Prozedur wiederholt. Die Schmelzpunkte sind in Tabelle 7.15 zusammengefasst. In Abbildung 7.11 sind die Schmelzpunkte der Mischkristalle gegen die Zusammensetzung aufgetragen. In der Abbildung 7.10 ist beispielhaft für die Mischkristalle ein DTA-Diagramm von Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.4</sub>Sn<sub>0.6</sub>S<sub>4</sub> gezeigt. Die Schmelzpunkte für beide Aufheizzyklen liegen unmittelbar übereinander. Der Rekristallisationspeak im zweiten Zyklus ist zu etwas tieferen Temperaturen verschoben, die Schmelze ist also etwas unterkühlt.

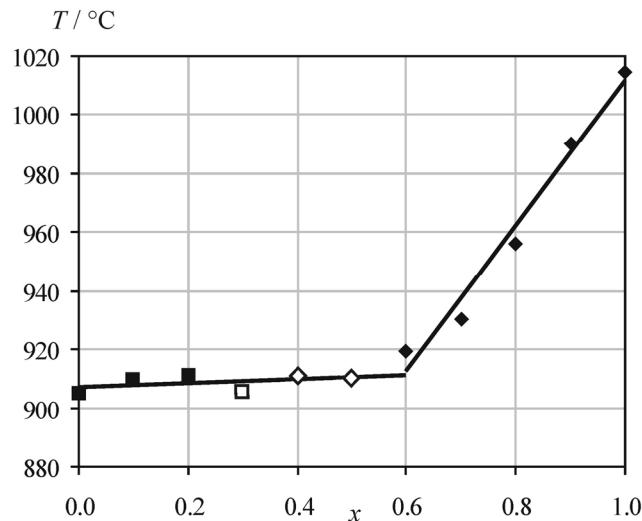
**Tabelle 7.15.** Schmelzpunkte der Mischkristalle Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub>.

Zusammensetzung	1. Messreihe		2. Messreihe		Mittelwerte	
	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak
Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub>	903.1	920.7	906.9	919.7	905.0	920.4
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.1</sub> Sn <sub>0.9</sub> S <sub>4</sub>	909.9	922.5	910.4	922.5	910.2	922.5
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.2</sub> Sn <sub>0.8</sub> S <sub>4</sub>	911.1	926.0	911.0	925.9	911.0	926.0
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> S <sub>4</sub>	904.7	925.8	907.0	925.7	905.9	925.8
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.4</sub> Sn <sub>0.6</sub> S <sub>4</sub>	907.8	934.6	914.9	934.9	911.4	934.8
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> S <sub>4</sub>	904.0	936.3	915.7	943.8	909.9	940.1
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.6</sub> Sn <sub>0.4</sub> S <sub>4</sub>	918.8	945.5	920.5	946.2	919.6	945.8
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.7</sub> Sn <sub>0.3</sub> S <sub>4</sub>	927.7	977.9	933.3	980.4	930.5	979.2
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.8</sub> Sn <sub>0.2</sub> S <sub>4</sub>	955.7	990.9	956.8	990.9	956.3	990.9
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.9</sub> Sn <sub>0.1</sub> S <sub>4</sub>	991.6	1008.6	988.6	1010.3	990.1	1009.5
Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub>	1014.8	1024.5	1014.1	1025.4	1014.4	1025.0

Zur Darstellung des Schmelzdiagramms (Abb. 7.11) wurden die Mittelwerte der Onsetpunkte verwendet. Die Schmelzpunkte der Randphasen wurden bereits von Schäfer et al. bestimmt. Der Wert für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> stimmt mit 909 °C gut mit dem Onsetpunkt der vorliegenden Arbeit (905 °C) überein. Der Schmelzpunkt von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> wurde jedoch von Schäfer und Nitsche mit 994 °C angegeben, der niedrigere Onsetwert in Tabelle 7.14 ist 1014 °C. Diese Abweichung von 20 °C ist im Temperaturbereich von 1000 °C noch im Rahmen der Fehlergrenzen der Methode. Die beiden Verbindungen schmelzen kongruent [Schäfer1977].



**Abbildung 7.10.** DTA-Diagramm von Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub>S<sub>4</sub>.



**Abbildung 7.11.** Schmelzpunkte (Onset) der Mischkristalle  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  aufgetragen gegen die Zusammensetzung. Nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen die Mischungslücke.  
■ = Stannitype, ♦ = Wurtzstannitype.

Wie Abbildung 7.11 zeigt, liegt an der Mischungslücke ein Knick der Schmelzkurve vor. Zwischen 0 und 50 % Germaniumgehalt steigen die Schmelzpunkte mit zunehmendem Gehalt moderat an. Wie die oben gezeigten Pulverdiffraktogramme andeuten, ist der Bereich der Mischungslücke temperaturabhängig und wird mit steigender Temperatur enger. Der Knickpunkt im Phasendiagramm liegt zwischen 50 % und 60 % Germanium. Die Schmelzpunkte der Zusammensetzungen mit  $x > 60\%$  steigen stärker an. Das Schmelzdiagramm von  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$  zeigt im ersten Aufheizzyklus einen Schmelzpunkt von  $936.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Peak). Im zweiten Durchgang ist die Peakspitze etwas zu höheren Temperaturen verschoben ( $943.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Bei den übrigen Zusammensetzungen stimmen die Schmelzpunkte in beiden Aufheizmessungen wesentlich besser überein. Im Diagramm von  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$  fallen die Schmelzpeaks der beiden Aufheizdurchgänge zusammen. Die Onsetpunkte betragen  $909.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $910.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die Peakspitzen  $922.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $922.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In den Schmelzkurven finden sich keine konkreten Hinweise auf eine Zersetzung der Proben. Die hier präsentierten thermischen Analysen sind nicht ausreichend zur Aufstellung eines detaillierten Phasendiagramms. Es war nicht die Intension dieser Untersuchungen, ein solches Phasendiagramm zu erstellen. Dazu ist ein deutlich höherer Aufwand nötig. Pulverdiffraktogramme, die genaue Aufschlüsse eventueller Zersetzungsprodukte gegeben hätten, wurden nach dem Schmelzen somit nicht mehr angefertigt.

### 7.4.3 Einkristallstruktur von Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub> und Tetraedervolumina im System Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub>.

Untersucht man die Tetraedervolumina im System Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub>, so ist zu erwarten, dass die Volumina der [M<sup>IV</sup>S<sub>4</sub>]-Tetraeder sich linear zwischen [GeS<sub>4</sub>] und [SnS<sub>4</sub>] interpolieren lassen. Die M<sup>IV</sup> Positionen werden statistisch gemischt besetzt. Germanium- und Zinnatome sind somit nicht zu unterscheiden.

Aus dem Ansatz „Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>S<sub>4</sub>“ wurde ein zur Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert und auf einem STOE IPDS I vermessen. Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 7.16 zusammengefasst. Das röntgenographisch bestimmte Verhältnis von Germanium zu Zinn ist  $x = 0.552(6)$ ,  $(1-x) = 0.448$ . Den Tabellen 7.17 und 7.18 kann man die Lageparameter sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter der Verbindung entnehmen.

**Tabelle 7.16.** Kristallographische Daten von Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>.

Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	401.29
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.32 × 0.24 × 0.20
Morphologie und Farbe	unregelmäßig, schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmn2 <sub>1</sub> (Nr. 31)
Gitterkonstanten / Å	$a = 7.722(2)$ $b = 6.609(1)$ $c = 6.322(1)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup> , Z	318.6(1)
$\rho_{\text{x-ray}}$ / g cm <sup>-3</sup>	4.178
Diffraktometer	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ , Graphit-Monochromator
Bildplattenabstand in mm	55
Belichtungszeit in Minuten	12
Flack Parameter	-0.03(2)
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 14 Flächen
Temperatur / °C	20
$hkl$ -Datenbereich	-10 < $h$ < 10 -9 < $k$ < 9 -8 < $l$ < 8
$\theta$ - Bereich / °	3.08 - 29.08
gemessene Reflexe, $R_{\text{int}}$	4684, 0.0672
symmetrieunabhängige Reflexe	903
Zahl der Parameter	45
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [Shelxl]
$R$ ( $I > 2\sigma$ ); $R$ (alle Reflexe)	0.0257, 0.0270
$wR2$ ( $I > 2\sigma$ ); $wR2$ (alle Reflexe)	0.0580, 0.0585
Wichtungsfaktor $\alpha$	0.0361
GooF	1.046
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å <sup>-3</sup>	0.839
$\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	-0.628

**Tabelle 7.17.** Lageparameter und  $U_{eq}$  für Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff Position	Besetzung	x	y	z	$U_{eq}$
Cu	4 b	1.0	0.74933(4)	0.67458(5)	0.4756(1)	0.0239(2)
Mn	2 a	0.5	0	0.16242(8)	0.4684(4)	0.0194(2)
Ge	2 a	0.448(6)	0	0.82686(4)	0.9689(2)	0.0136(1)
Sn	2 a	0.552(6)	0	0.82686(4)	0.9689(2)	0.0136(1)
S1	2 a	0.5	0	0.8162(2)	0.3343(2)	0.0179(3)
S2	2 a	0.5	0	0.1587(2)	0.8554(2)	0.0171(3)
S3	4 b	1.0	0.7590(1)	0.6585(1)	0.8417(2)	0.0173(2)

**Tabelle 7.18.** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$ (in Å<sup>2</sup>) von Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>.

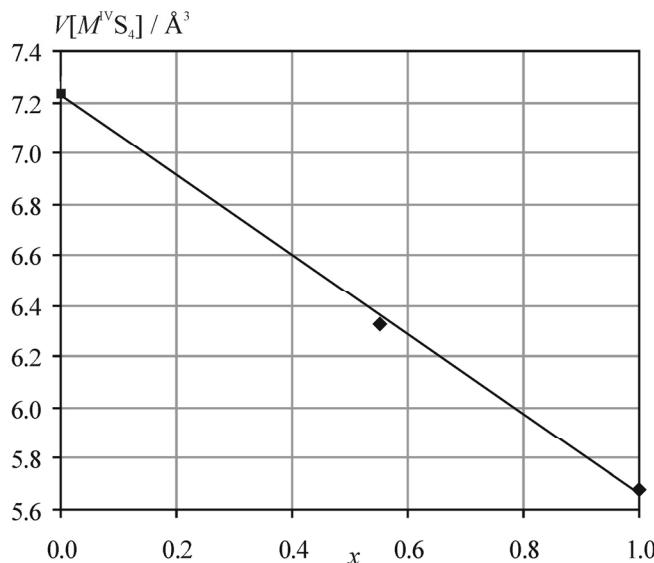
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	0.0245(3)	0.0260(3)	0.0213(4)	0.0000(3)	0.0003(3)	-0.0013(1)
Mn	0.0185(3)	0.0204(3)	0.0193(4)	0.0014(5)	0	0
Ge	0.0145(2)	0.0137(2)	0.0128(2)	-0.0002(2)	0	0
Sn	0.0145(2)	0.0137(2)	0.0128(2)	-0.0002(2)	0	0
S1	0.0164(5)	0.0171(5)	0.0203(7)	0.0028(5)	0	0
S2	0.0163(5)	0.0192(5)	0.0160(8)	-0.0013(4)	0	0
S3	0.0189(5)	0.0171(4)	0.0159(5)	0.0008(3)	0.0001(4)	0.0006(2)

Tabelle 7.19 fasst die nach Kapitel 6 berechneten Volumenwerte für Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub> zusammen.

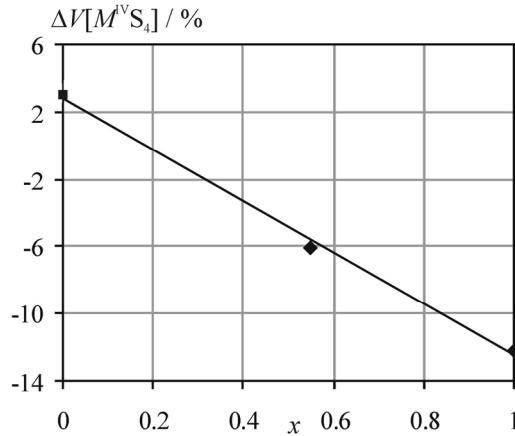
**Tabelle 7.19.** Tetraedervolumina sowie die nach Gleichungen 6.1 bis 6.3 berechneten Werte für  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4$ .

Größe	Betrag
$V[\text{CuS}_4] / \text{\AA}^3$	6.54
$V[\text{MnS}_4] / \text{\AA}^3$	7.56
$V[(\text{Ge}_{0.55}\text{Sn}_{0.45})\text{S}_4] / \text{\AA}^3$	6.33
$\overline{V} / \text{\AA}^3$	6.74
$\Delta V_i [\text{CuS}_4] / \%$	-3.0
$\Delta V_i [\text{MnS}_4] / \%$	12.2
$\Delta V_i [(\text{Ge}_{0.55}\text{Sn}_{0.45})\text{S}_4] / \%$	-6.1
$\overline{\Delta V}_i / \%$	6.1

In Abbildung 7.12 sind die Volumina der  $[M^{\text{IV}}\text{S}_4]$ -Tetraeder der Randphasen  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  sowie der Mischkristalle mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4$  aufgetragen. Wie für das System  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$  bereits berichtet [Bernert2002], findet sich auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den Volumina der  $[M^{\text{IV}}\text{S}_4]$ -Tetraeder. Der  $\overline{\Delta V}_i$ -Wert (vgl. Tabelle 7.19) ist für eine Wurtzitvariante relativ niedrig. Er liegt sogar auf dem Niveau der tetragonalen Randphase  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  ( $\overline{\Delta V}_i = 6.0 \%$ ). Dies liegt daran, dass die  $M^{\text{IV}}$ -Lage statistisch gemischt besetzt ist. Daher geht in die Bestimmung des  $\overline{\Delta V}_i$ -Werts nur das mittlere Volumen der  $[\text{GeS}_4]$ - und der  $[\text{SnS}_4]$ -Tetraeder ein, die lokalen Verzerrungen lassen sich nicht erfassen.

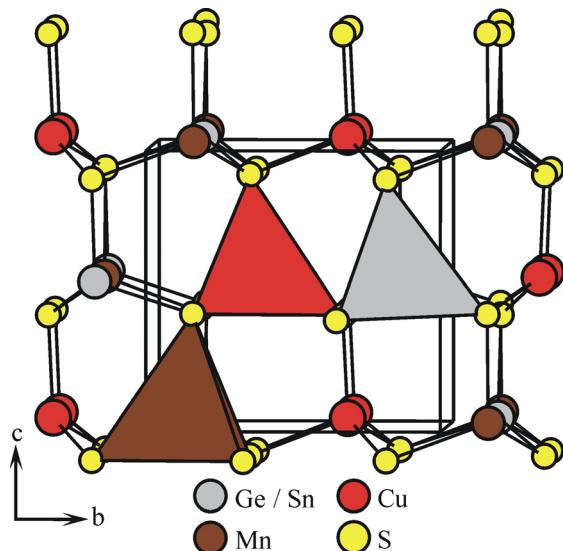
**Abbildung 7.12.** Volumina der  $[M^{\text{IV}}\text{S}_4]$ -Tetraeder in  $\text{Cu}_2\text{Mn}M^{\text{IV}}\text{S}_4$  ( $M^{\text{IV}} = \text{Sn}, (\text{Ge}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}), \text{Ge}$ ) gegen den Ge-Gehalt der Mischkristalle x. Werte aus Tabellen 7.13 und 7.19.

Trägt man die Abweichungen der Tetraeder  $[M^{\text{IV}}\text{S}_4]$  ( $M^{\text{IV}} = \text{Sn}, (\text{Ge}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}), \text{Ge}$ ) vom Mittelwert aller Tetraeder  $\Delta V_i$  gegen die Zusammensetzung auf, erhält man wie im System  $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_4$  bereits beschrieben [Bernert2002] eine Gerade, vgl. Abb. 7.13.



**Abbildung 7.13.** Auftragung der  $\Delta V_i$  Werte in % gegen die Zusammensetzung x der Mischkristalle. Werte aus Tabellen 7.13 und 7.19.

Da die Volumina der  $[M^{\text{IV}}\text{S}_4]$ -Tetraeder linear mit der Zusammensetzung abnehmen, liegt der Wert für die  $[(\text{Ge}_{0.55}\text{Sn}_{0.45})\text{S}_4]$ -Tetraeder zwischen den Volumina der  $[\text{GeS}_4]$ - und der  $[\text{SnS}_4]$ -Tetraeder der Randphasen. Er beträgt  $6.33 \text{ \AA}^3$ . Dieses Volumen ist relativ ähnlich zu dem Volumen der  $[\text{CuS}_4]$ -Tetraeder mit  $6.54 \text{ \AA}^3$ . Daher haben drei von vier  $[MS_4]$ -Tetraedern ( $2 \times \text{Cu}$  und  $(\text{Ge}_{0.55}\text{Sn}_{0.45})$ ) etwa das gleiche Volumen. Somit sind die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte für  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$  gleich, obwohl das Volumen der  $[\text{MnS}_4]$ -Tetraeder bedeutend größer ist, als das der anderen Tetraeder. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4$  ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Man erkennt, dass die Schwefelatome eine leichte Abweichung voneinander zeigen. Die Kationen liegen relativ linear hintereinander in Richtung  $a$ . Auch in der graphischen Darstellung ist es nicht möglich, die Germanium- und Zinnatome voneinander zu unterscheiden. Demnach zeigt die Abbildung wie die Rechnung nicht die realen, lokalen Verhältnisse an den Kationen.



**Abbildung 7.14.** Blick entlang der  $a$ -Achse auf Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>.

Wie schon in Kapitel 6 angedeutet, kann eine Betrachtung der Ionenradien bereits interessante Schlüsse auf den Strukturtyp zulassen. Die Radianen der Kationen der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen können Tabelle 7.20 entnommen werden.

**Tabelle 7.20.** Ionenradien nach Shannon [Shannon 1976] für die in diesem Kapitel diskutierten Kationen der Koordinationszahl 4.

$r(\text{Cu}^+)/\text{\AA}$	$r(\text{Mn}^{2+})/\text{\AA}$	$r(\text{Si}^{4+})/\text{\AA}$	$r(\text{Ge}^{4+})/\text{\AA}$	$r(\text{Sn}^{4+})/\text{\AA}$
0.74	0.80	0.40	0.53	0.69

Die  $\overline{\Delta r(K)}$ -Werte für Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> betragen 0.10, für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> 0.086 und für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> 0.03. Damit sind die Werte der beiden Wurtzitvarianten deutlich größer als der Wert für die Zinkblendevariante. Die Ionenradien sind jedoch nicht für die hier diskutierten Verbindungen experimentell bestimmt. Kovalente Anteile der Bindungen gehen in diese Betrachtungen nicht ein.

## 7.5 Zusammenfassung

Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> kristallisieren im Wurtzstannittyp, Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> dagegen im Stannittyp. Um die genauen Stabilitätsbereiche der beiden Strukturtypen im System Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub> zu ermitteln, wurde eine Mischkristallreihe in 10 % Schritten angefertigt. Die Mischkristalle wurden aus den Randphasen in zwei Glühperioden bei 800 °C hergestellt und pulvverröntgenographisch charakterisiert. Von Cu<sub>2</sub>MnM<sup>IV</sup>S<sub>4</sub> ( $M^{IV}$  = Si, Ge, Sn) sowie einem Mischkristall der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub> wurden Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle wurden bestimmt. Die Tetraedervolumina [MS<sub>4</sub>] ( $M$  = Cu<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, (Ge<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>)<sup>4+</sup> und Sn<sup>4+</sup>) der strukturell charakterisierten Verbindungen wurden aus den Kantenlängen abgeleitet. Die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte wurden wie in Kapitel 6 beschrieben berechnet.

In die tetragonale Struktur des Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> kann Zinn bei 800 °C durch bis zu 20 % Germanium substituiert werden. Ab 60 % Germaniumgehalt herrscht die orthorhombische Variante vor. Dazwischen befindet sich eine Mischungslücke, in der beide Phasen nebeneinander existieren. Um die Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke zu untersuchen, wurden die Reaktionsmischungen mit den entsprechenden Einwaagen bei 920 °C getempert. Die Pulverdiffraktogramme zeigen, dass die Mischungslücke schmäler wird. In den Pulverdiagrammen der Produkte mit einem Germaniumgehalt von 40 bzw. 50 % sind die Reflexe der tetragonalen Phase nicht mehr zu indizieren. Dagegen verschwindet die orthorhombische Phase im Diagramm der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>S<sub>4</sub>. Weitere Untersuchungen bei anderen Temperaturen wurden nicht mehr unternommen. Die Volumina der Mischkristalle nehmen mit zunehmendem Germaniumgehalt linear ab. Ebenso verringern sich die Gitterkonstanten der orthorhombischen Proben mit zunehmendem Germanium linear.

Die Schmelzpunkte im System Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub> ändern sich nicht linear über den ganzen Bereich. Mit zunehmendem Germaniumgehalt steigen die Schmelzpunkte. Bei  $x = 0.5$  bis 0.6 liegt jedoch ein Knickpunkt vor. Unter  $x = 0.5$  nehmen die Schmelzpunkte moderat zu, darüber steiler. Die Schmelzpunkte in beiden gemessenen Aufheizzyklen stimmen überein. Weiterführende Untersuchungen zum Schmelzverhalten der Proben wurden nicht unternommen. Basierend auf den Einkristalldaten wurden die Volumina der [MS<sub>4</sub>]-Tetraeder von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> berechnet. Daraus konnten die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte ermittelt werden. Die beiden orthorhombischen Phasen zeigen höhere Werte

als die tetragonale Phase. So betragen die Werte für Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> bzw. Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> 11.1 % und 7.7 %. Der Wert für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> beträgt 6.0 %. Für die Mischkristalle der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub> errechnet sich ein Wert von 6.1. Dieser Betrag ist nur etwa so groß, wie der der Zinkblendevariante Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>. Da Germanium und Zinn eine Lage statistisch gemischt besetzen, kann man mit der Röntgenbeugung die Atome nicht unterscheiden. Somit kann die lokale Verzerrung nicht erfasst werden. Der Mittelwert der Volumina aus [GeS<sub>4</sub>]- und [SnS<sub>4</sub>]-Tetraedern ist in etwa so groß wie die Volumina der [CuS<sub>4</sub>]-Polyeder. Daher ist der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert für die Mischkristalle deutlich kleiner als erwartet. Bestimmt man den Mittelwert der Abweichungen einzelner Ionenradien von ihrem Mittelwert  $\overline{\Delta r(K)}$ , erhält man 0.10 für Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>, 0.09 für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und 0.03 für Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>. Die beiden Wurtzitvarianten mit  $M^{IV}$  = Si und Ge haben deutlich höhere Werte als die Zinkblendevariante Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>.

## 8 Untersuchungen im System Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>GeS<sub>4</sub>

### 8.1 Motivation

Nach Schäfer *et al.* kristallisiert Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> im Stannittyp [Schäfer1974], vgl. Tabelle 2.1. Die anderen in dieser Tabelle aufgeführten germaniumhaltigen quaternären Sulfide kristallisieren im Wurtzstannittyp. Da bei Verbindungen des Typs Cu<sub>2</sub>M<sup>II</sup>GeQ<sub>4</sub> keine Präferenz für Wurtzit- oder Zinkblendevarianten erkennbar ist, scheint das M<sup>II</sup>-Ion strukturbestimmend zu sein. Um zu verstehen, welchen Einfluss das zweiwertige Kation auf den Strukturtyp hat, soll eine Mischkristallreihe im System Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>GeS<sub>4</sub> dargestellt und untersucht werden. Wie in Kapitel 7 beschrieben, kristallisiert Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> orthorhombisch. Mn<sup>2+</sup> in tetraedrischer Koordination ist mit 0.80 Å deutlich größer als Co<sup>2+</sup> mit 0.72 Å und auch Cu<sup>+</sup> mit 0.74 Å [Shannon1976]. Cu<sup>+</sup> und Co<sup>2+</sup> sind sich in der Größe sehr ähnlich. Das Germaniumion ist mit 0.53 Å das kleinste Metallkation in beiden Materialen. Der Einfluss, den das größere Manganion auf die Tetraedervolumina hat, soll quantitativ erfasst werden.

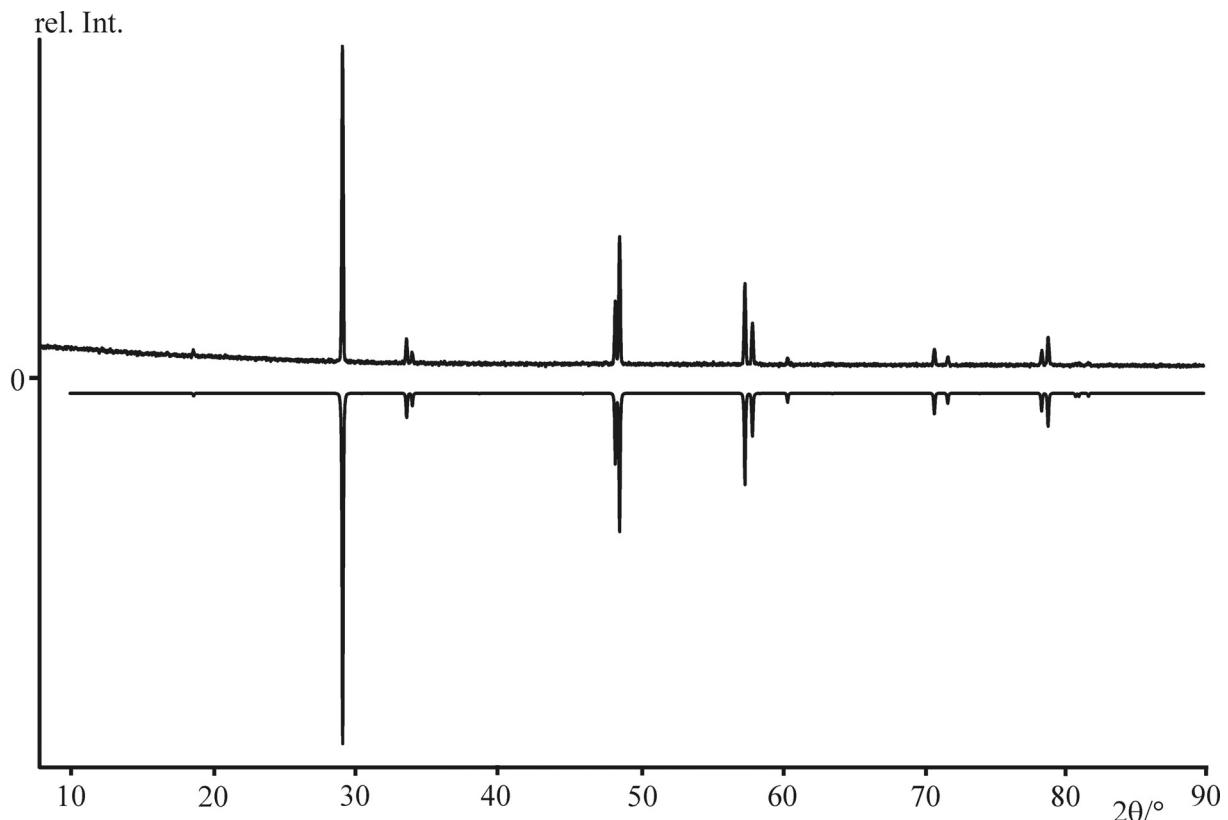
### 8.2 Die Randphasen

Die Herstellung und die Eigenschaften von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> wurden bereits in den Kapiteln 7.3.1 und 7.3.2 beschrieben.

#### 8.2.1 Darstellung und Charakterisierung von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte aus hochreinen Elementen bei 900 °C in graphitierten Quarzglasampullen. Zuerst wurden die Proben mit einer Geschwindigkeit von 0.3 °C/min auf eine Temperatur von 400 °C geheizt. Die Temperatur wurde für einige Stunden gehalten und dann mit vorher genannter Aufheizrate bis zur Endtemperatur erhöht. Bei dieser Temperatur wurden die Proben drei bis vier Tage gehalten und dann an Luft abgeschreckt. Anschließend wurden die Reaktionsmischungen in einer Reibschale oder einer Kugelmühle gründlich gemahlen, homogenisiert und zu einer Tablette gepresst. Diese wurde dann ein weiteres Mal bei 900 °C für drei Tage getempert. Die Produkte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Nach der ersten Glühperiode waren neben dem tetragonalen

Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> noch Verunreinigungen vorhanden. Nach der zweiten Glühperiode waren die Proben phasenrein. In Abbildung 8.1 ist ein Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> im Vergleich zu einem aus Einkristalldaten berechneten gezeigt. Der Vergleich der Gitterparameter aus den Pulverdaten mit Werten aus der Literatur zeigt nur Abweichungen im Rahmen der Fehler, wie Tabelle 8.1 zu entnehmen ist.



**Abbildung 8.1.** Vergleich des Pulverdiffraktogramms von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> (oben) mit einem aus Einkristalldaten berechneten (unten).

**Tabelle 8.1.** Gitterkonstanten der verschiedenen Ansätze von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> aus Röntgenpulvermessungen im Vergleich mit Literaturwerten.

Probe	a / Å	c / Å	V / Å <sup>3</sup>
1	5.3056(9)	10.485(2)	295.1(1)
2	5.3047(4)	10.4918(8)	295.2(1)
3	5.3059(4)	10.493(1)	295.4(1)
Mittelwerte	5.3054	10.4899	295.23
[Himmrich1990]	5.300(3)	10.48(1)	294.4*
[Gulay2004]	5.2957(1)	10.4709(5)	293.65(3)

\* da dieser Wert nicht im Original angegeben war, fehlt die Standardabweichung.

## 8.2.2 Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>

In der Literatur findet sich eine Strukturanalyse dieser Verbindung, allerdings basierend auf Pulverdaten [Gulay2004]. Da für die Betrachtung der Tetraeder präzise Strukturdaten erforderlich sind, wurde eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt.

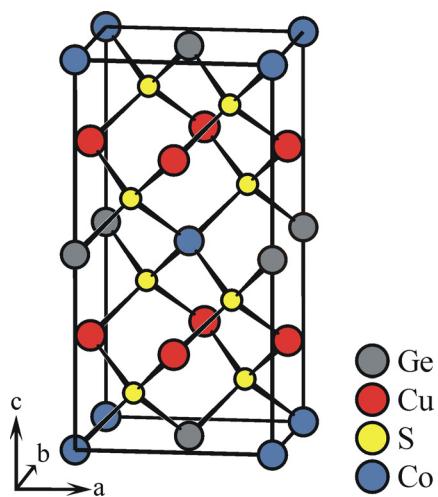
Ein dafür geeigneter Einkristall wurde unter dem Mikroskop ausgesucht und mit Paraloid B72 Acrylharz auf einen Glasfaden geklebt. Um die Güte des Kristalls zu beurteilen, wurde eine Schwenkaufnahme um 20° auf einer Weissenbergkamera durchgeführt. Der Kristall wurde auf einem Oxford Xcalibur Diffraktometer vermessen. Details der Einkristallstrukturanalyse finden sich in Tabelle 8.2.

**Tabelle 8.2. Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>.**

Verbindung	Cu <sub>2</sub> CoGeS <sub>4</sub>
Molmasse in g mol <sup>-1</sup>	386.84
Kristallgröße in mm <sup>3</sup>	0.15 × 0.18 × 0.20
Farbe	schwarz
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}2m$ (No. 121)
Gitterkonstanten in Å	$a = 5.307(2)$
aus den Einkristalldaten	$c = 10.493(5)$
Zellvolumen in Å <sup>3</sup> , Z	295.5(2), 2
$\rho_{X\text{-ray}}$ in g cm <sup>-3</sup>	4.348
Diffraktometer	Oxford Xcalibur S, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit Monochromator
Absorptionskorrektur	CrysAlis [Crysalis]
Abs.Koeffizient $\mu$ in mm <sup>-1</sup>	16.162
Temperatur in °C	20
$\theta$ -Bereich in °	$3.88 < \theta < 32.68$
<i>hkl</i> -Bereich	$-5 \leq h \leq 7$ $-8 \leq k \leq 7$ $-15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe, $R_{\text{int.}}, R(\sigma)$	2237, 0.0690, 0.0377
symmetrieeunabhängige Reflexe	299
Anzahl der Parameter	15
Flack Parameter	-0.04(5)
Programmpaket	SHELXL-97 [Shelxl]
$R$ ( $I > 2\sigma_I$ ), $R$ (alle Reflexe)	0.0326, 0.0547
$wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ ),	0.0788, 0.0832
$wR_2$ (alle Reflexe)	
GoOF	1.147
Extinktionskoeff.	0.057(5)
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ in e Å <sup>-3</sup>	0.587, -0.825

Die Gitterkonstanten der Pulverdaten ( $a = 5.305(1)$  Å,  $c = 10.490(1)$  Å,  $V = 295.2(1)$  Å<sup>3</sup>, vgl. Tabelle 8.1 Mittelwerte) stimmen im Rahmen der Fehler gut mit den Parametern der Einkristallstrukturanalyse ( $a = 5.307(2)$  Å,  $c = 10.493(5)$  Å,  $V = 295.5(2)$  Å<sup>3</sup>) überein.

Die Elementarzelle ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Atomlagen und Auslenkungsparameter gehen aus den Tabellen 8.3 und 8.4 hervor. Interatomare Abstände und Bindungswinkel sind im Anhang 13.2 gesammelt. Die Verbindung kristallisiert im Stannittyp in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ . Die Schwefelatome bilden eine kubische dichteste Kugelpackung. Die Hälfte der Tetraederlücken wird geordnet von den Kationen besetzt. Diese Ordnung führt zur Überstruktur des Aristotyps Zinkblende.



**Abbildung 8.2.** Elementarzelle von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> mit Blick entlang der b-Achse. Eine Darstellung mit eingezeichneten Tetraedern findet sich in Abb. 8.11.

**Tabelle 8.3.** Atom Koordinaten (e.s.d.s) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  (in Å<sup>2</sup>) für Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff Position	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Cu	4d	½	0	¾	0.0131(5)
Co	2b	½	½	½	0.0193(7)
Ge	2a	0	0	½	0.0192(7)
S	8i	0.2442(4)	$x$	0.6275(2)	0.0118(4)

**Tabelle 8.4.** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  (in Å<sup>2</sup>) für Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>.

Atom	$U_{11} = U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13} = U_{23}$
Cu	0.0123(5)	0.0148(8)	0	0
Co	0.021(1)	0.017(1)	0	0
Ge	0.0202(8)	0.017(1)	0	0
S	0.0120(5)	0.0115(8)	-0.0022(8)	0.0000(6)

## 8.3 Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>GeS<sub>4</sub>

### 8.3.1 Präparation der Mischkristalle

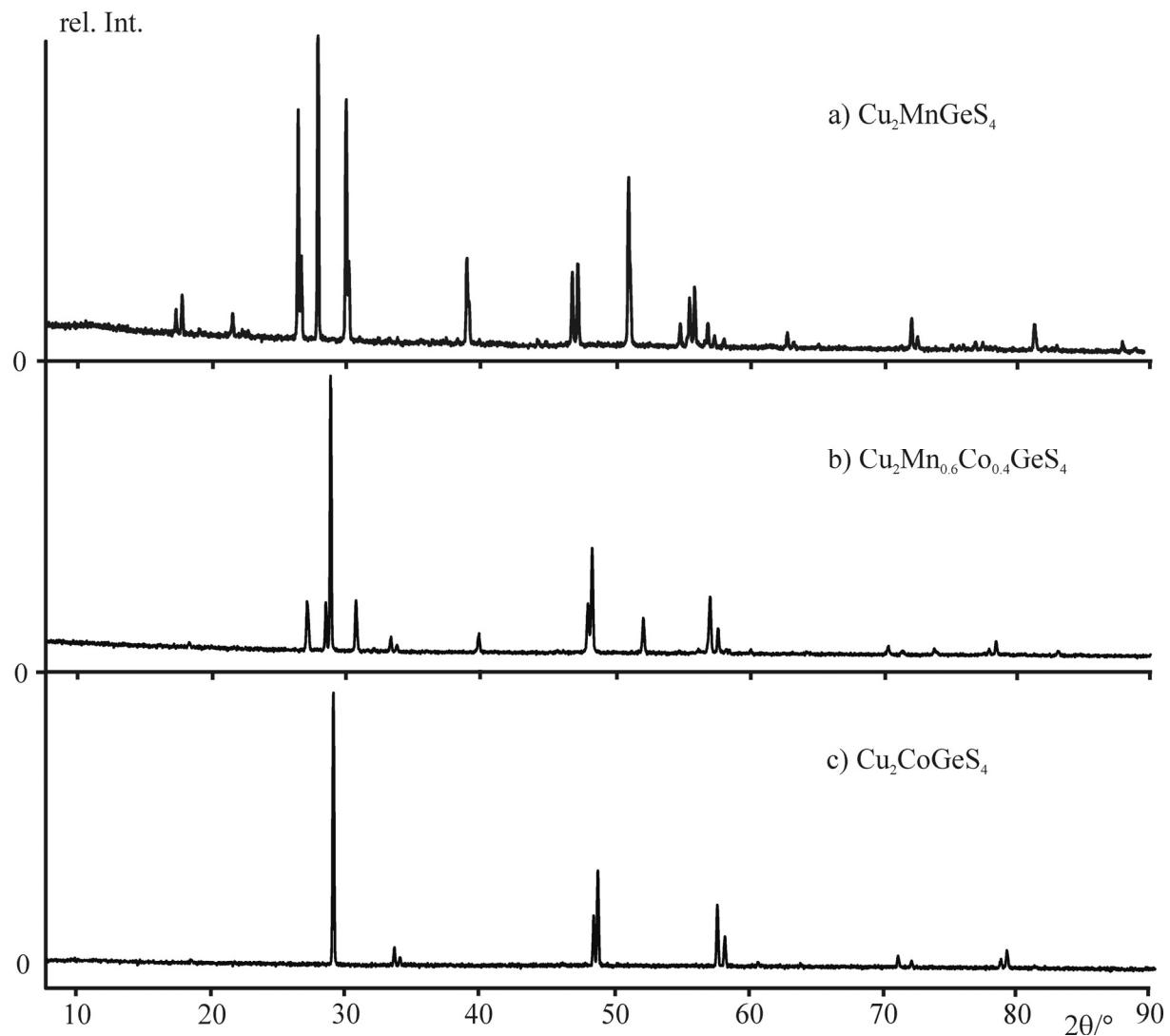
Die Mischkristalle wurden in 10 % Schritten aus den Randphasen hergestellt. Dazu wurden Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, gründlich in einer Reibschale homogenisiert, zu Tabletten gepresst und in graphitierten Quarzglasampullen zur Reaktion gebracht. Zwischen zwei Temperperioden von jeweils drei bis vier Tagen bei 800 bis 850 °C wurden die Reaktionsmischungen homogenisiert und zu Pellets gepresst. Die Produkte wurden röntgenpulverdiffraktometrisch auf ihre Phasenreinheit untersucht. Ihre Gitterkonstanten sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst und mit den Mittelwerten der Gitterkonstanten der Randphasen ergänzt.

Aus diesen Daten geht hervor, dass der tetragonale Stannittyp von  $x = 0$  bis  $x = 0.6$  vorherrscht, von  $x = 0.7$  bis  $x = 1.0$  liegt die orthorhombische Wurtzitvariante vor. Die Mischungslücke ist im Pulverdiagramm der Zusammensetzung mit  $x = 0.6$  deutlich zu erkennen, da dort beide Phasen indizierbar sind, vgl. Abbildung 8.3. Bei der gewöhnlichen Temperatur von 850 °C ist die Mischungslücke also schmal. Auch im Pulverdiffraktogramm mit der Zusammensetzung  $x = 0.5$  findet man neben der deutlich überwiegenden tetragonalen Phase noch geringe Mengen der orthorhombischen. In der Auftragung der Zellvolumina gegen die Zusammensetzung (Abbildung 8.5) erkennt man, dass das Volumen der orthorhombischen Phase auf der Ausgleichsgeraden liegt. Das Zellvolumen der tetragonalen Phase des Ansatzes „Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>GeS<sub>4</sub>“ ist jedoch deutlich kleiner als das von Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>GeS<sub>4</sub>. Dieser Ansatz ist auch noch zweiphasig, das Volumen der orthorhombischen Phase aber lässt sich nicht bestimmen, da die Reflexe zu schwach sind.

**Tabelle 8.5.** Gitterkonstanten und Zellvolumina der Mischkristalle im System Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> – Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>.

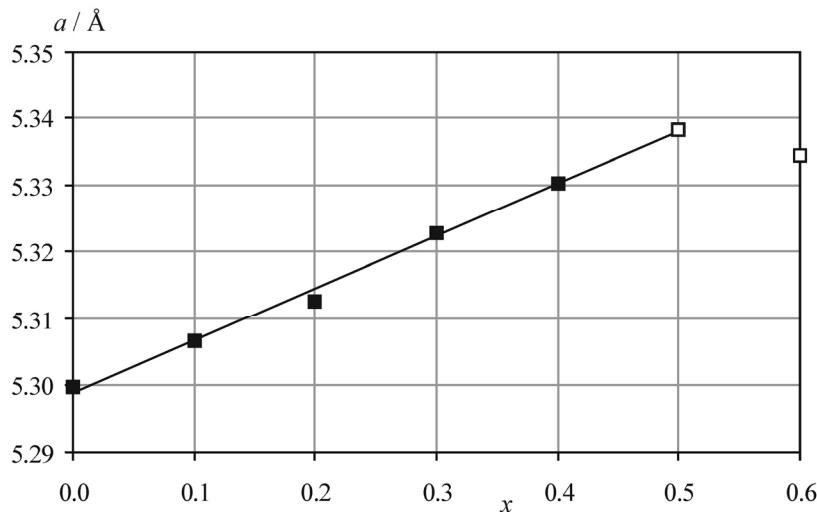
Zusammensetzung	Raumgruppe	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å <sup>3</sup>
CuCoGeS <sub>4</sub> *	$I\bar{4}2m$	5.3054	-	10.4899	295.23
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> GeS <sub>4</sub>	$I\bar{4}2m$	5.3066(3)	-	10.5062(7)	295.85(4)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> GeS <sub>4</sub>	$I\bar{4}2m$	5.313(1)	-	10.529(3)	297.2(2)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> GeS <sub>4</sub>	$I\bar{4}2m$	5.3168(4)	-	10.540(1)	299.95(6)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.6</sub> GeS <sub>4</sub>	$I\bar{4}2m$	5.3303(8)	-	10.588(2)	300.8(1)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> GeS <sub>4</sub>	$I\bar{4}2m$	5.3384(6)	-	10.593(1)	301.88(8)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> GeS <sub>4</sub>	$I\bar{4}2m$	5.3391(8)	-	10.512(2)	300.5(1)
2. Phase	$Pmn2_1$	7.480(2)	6.522(2)	6.214(1)	303.1(7)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> GeS <sub>4</sub>	$Pmn2_1$	7.550(3)	6.500(2)	6.220(1)	305.2(2)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> GeS <sub>4</sub>	$Pmn2_1$	7.554(1)	6.502(1)	6.2186(8)	305.5(1)
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> GeS <sub>4</sub>	$Pmn2_1$	7.5888(7)	6.5102(5)	6.2280(6)	307.69(6)
Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub> *	$Pmn2_1$	7.6093	6.5099	6.2340	308.81

\* die in den Kapiteln 7.3.1 und 8.2.1 bestimmten Mittelwerte aller Ansätze der beiden Randphasen sind zum Vergleich mit angegeben.

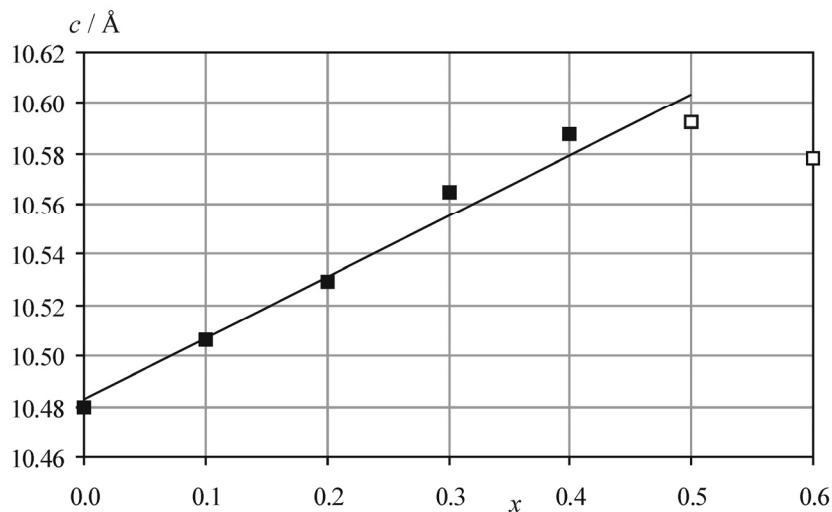


**Abbildung 8.3.** Vergleich der Pulverdiagramme der Randphasen mit dem Diffraktogramm der Zusammensetzung „ $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ “. Hier liegt die Mischungslücke vor.

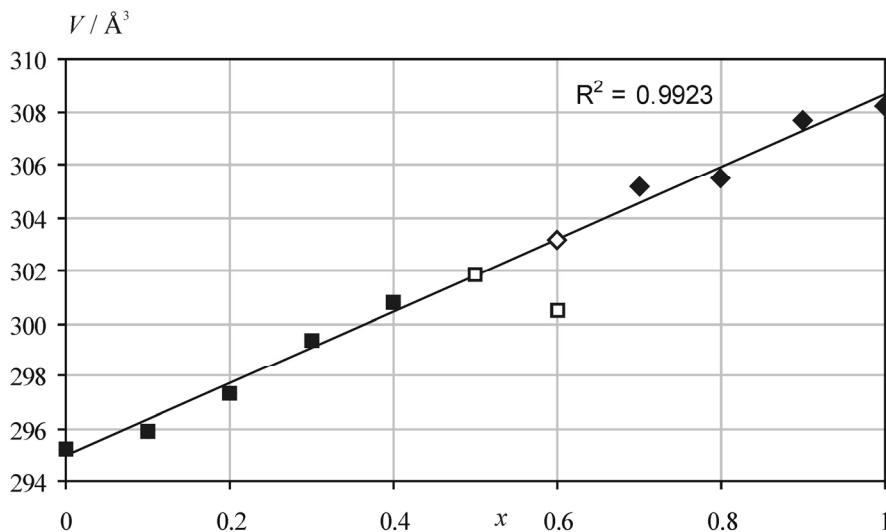
Abbildung 8.4 zeigt die Auftragungen der Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung.



**Abbildung 8.4a.** Gitterparameter  $a$  der tetragonalen Produkte gegen die Zusammensetzung  $x$ . Bis  $x = 0.5$  steigen die Gitterkonstanten linear an. Der Gitterparameter der Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$  fällt gegenüber den anderen Werten ab. Ausgefüllte Quadrate symbolisieren phasenreine Ansätze.



**Abbildung 8.4b.** Gitterparameter  $c$  der tetragonalen Phasen des Systems  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeS}_4$  gegen die Zusammensetzung  $x$ . Bis  $x = 0.4$  steigen die  $c$  Werte linear an, die Werte der Zusammensetzungen mit 50 bzw. 60 % Mangan sind geringer. Ausgefüllte Quadrate symbolisieren phasenreine Ansätze.

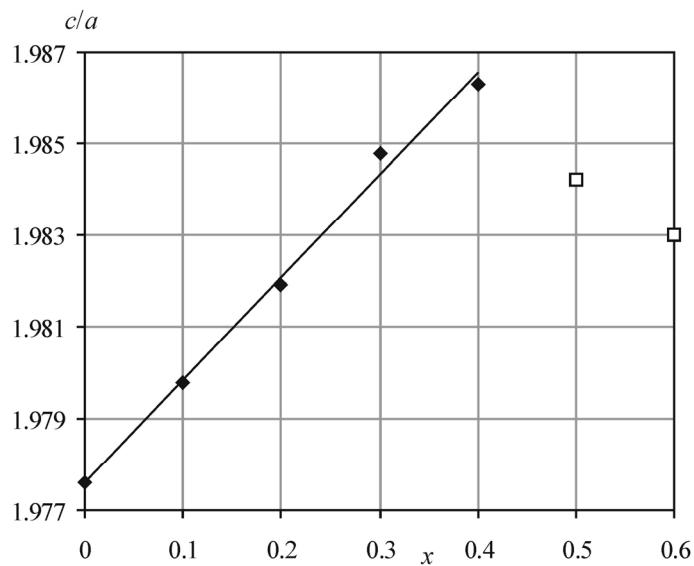


**Abbildung 8.5.** Elementarzellvolumina der Mischkristalle gegen die Zusammensetzung  $x$ . In die Grafik ist der Korrelationskoeffizient der Linearisierung eingetragen. Die ausgefüllten Symbole stellen phasenreine Proben dar. Rechtecke symbolisieren tetragonale, die Rauten stehen für orthorhombische Produkte.

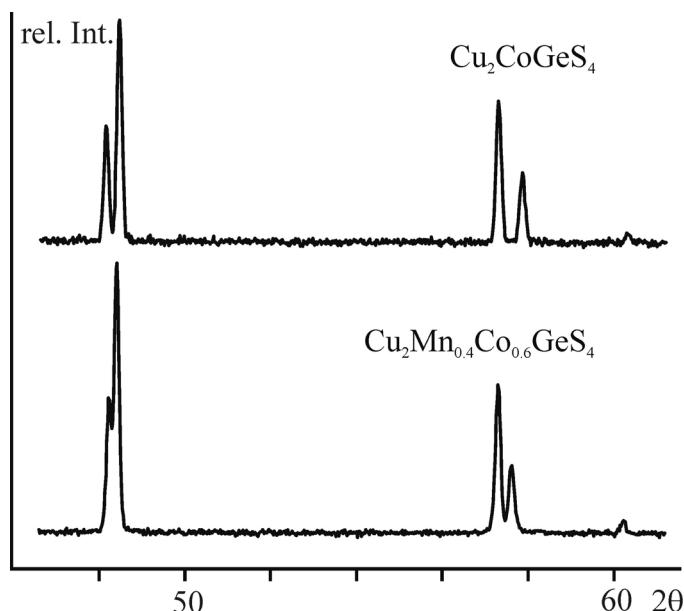
Von den tetragonalen Phasen wurden die  $c/a$ -Verhältnisse bestimmt. Die Auftragung dieser gegen die Zusammensetzung ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Beträge  $c/a$  können Tabelle 8.6 entnommen werden. Von 0 bis 40 % Mangan steigen die  $c/a$ -Verhältnisse linear mit der Zusammensetzung an. Bei 40 % Mangangehalt befindet sich ein Maximum. Danach fallen die Verhältnisse linear mit der Zusammensetzung ab.

**Tabelle 8.6.**  $c/a$ -Verhältnisse der tetragonalen Mischkristalle im System  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeS}_4$ .

Zusammensetzung $x$	$c/a$
0	1.9776
0.1	1.9798
0.2	1.9819
0.3	1.9848
0.4	1.9863
0.5	1.9842
0.6	1.9830

**Abbildung 8.6.** Auftragung der  $c/a$ -Verhältnisse gegen die Zusammensetzung.

Weicht das  $c/a$ -Verhältnis von 2 ab, spalten Reflexe im Pulverdiffraktogramm auf. Mit zunehmender Abweichung ist diese Aufspaltung deutlicher. Da sich die  $c/a$ -Verhältnisse, wie in Abbildung 8.6 gut nachzuvollziehen ist, mit zunehmender Substitution des Kobalts durch Mangan an 2.000 nähern, ist die Reflexaufspaltung im Pulverdiagramm der reinen  $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$  Randphase stärker ausgeprägt, als in den Diffraktogrammen der Mischkristalle. In Abbildung 8.7 werden zwei ausgewählte Reflexe der Randphase und der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{GeS}_4$  miteinander verglichen. Die Abnahme der Aufspaltung ist bei den Mischkristallen deutlich zu sehen.

**Abbildung 8.7.** Vergleich der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen von  $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$  (oben) mit denen von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{GeS}_4$  im Bereich von  $48 - 60^\circ 2\theta$ . Das  $c/a$ -Verhältnis der reinen Kobaltverbindung weicht stärker von 2 ab als das der Mischkristalle. Daher ist die Reflexaufspaltung im oberen Diffraktogramm größer.

### 8.3.2 Thermische Analysen

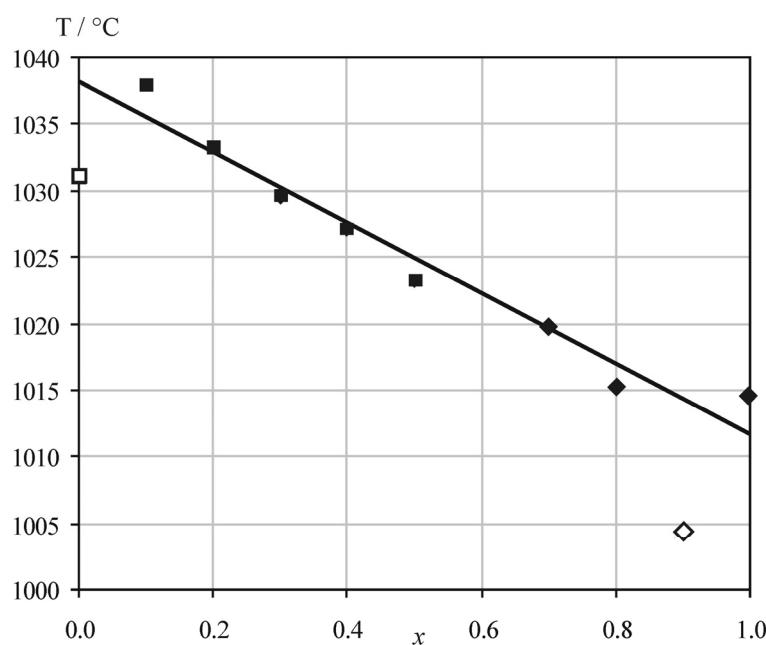
Von den Mischkristallen und den Randphasen wurden die Schmelzpunkte gemessen. Die Daten für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> sind in Kapitel 7.4.2 angegeben. Die Proben wurden in evakuierte Quarzglasampullen von 2 mm Durchmesser und etwa 10 mm Länge eingeschmolzen. Sämtliche Proben wurden mit 10 °C/min. bis 1200 °C aufgeheizt, bei 1200 °C fünf Minuten gehalten und mit gleicher Geschwindigkeit wieder abgekühlt. Diese Prozedur wurde wiederholt, um das Schmelzverhalten der Proben zu bestimmen. In Tabelle 8.7 sind die Schmelzpunkte der beiden Durchläufe zusammengefasst. Es sind sowohl die Onset-Punkte, als auch die Werte der Peakspitzen angegeben. Die Mittelwerte aus beiden Messreihen sind in der dritten Spalte zu finden.

**Tabelle 8.7. Schmelzpunkte im System Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>GeS<sub>4</sub>.**

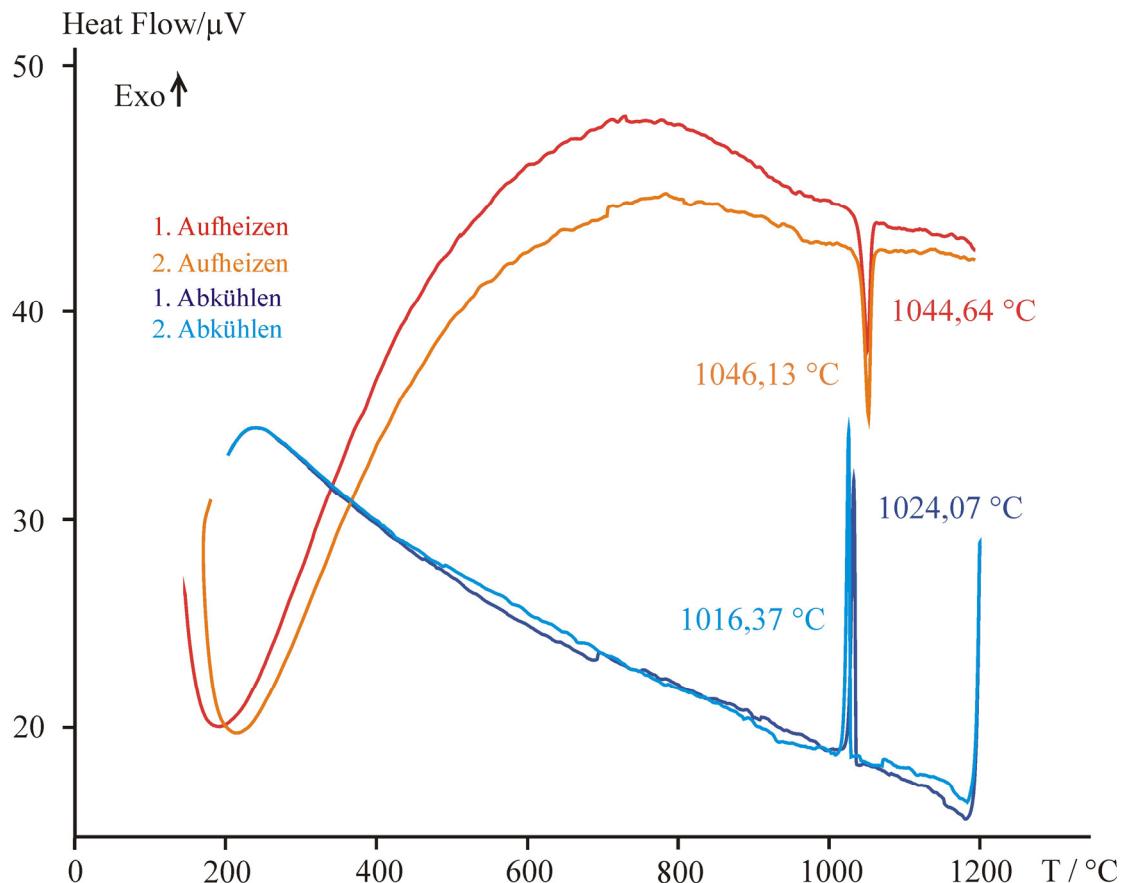
Zusammensetzung	1. Messreihe		2. Messreihe		Mittelwerte	
	Onset	Peak	Onset	Peak	Onset	Peak
<b>Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub></b>						
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> GeS <sub>4</sub>	1038.2	1047.9	1037.7	1048.6	1037.9	1048.2
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> GeS <sub>4</sub>	1032.3	1044.6	1034.2	1046.1	1033.2	1045.4
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> GeS <sub>4</sub>	1028.4	1042.8	1030.3	1044.3	1029.4	1043.5
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.6</sub> GeS <sub>4</sub>	1026.44	1038.7	1027.6	1039.0	1027.0	1038.9
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> GeS <sub>4</sub>	1023.0	1036.9	1023.3	1036.1	1023.1	1036.5
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> GeS <sub>4</sub> *	1014.3	1025.8	-	-	-	-
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> GeS <sub>4</sub>	1014.7	1027.3	1015.6	1029.8	1015.2	1028.6
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> GeS <sub>4</sub>	1018.9	1030.4	1020.3	1031.4	1019.6	1030.9
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> GeS <sub>4</sub>	1003.8	1019.2	1004.9	1019.6	1004.3	1019.4
Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub>	1014.8	1024.5	1014.1	1025.4	1014.4	1025

\* Beim zweiten Zyklus dieser Messung wurde einer der Platinkontakte zerstört. Daher ist fraglich, ob das Gerät nicht schon beim ersten Durchlauf angeschlagen war, was die zu niedrigen Messwerte erklären würde. Deshalb konnte auch die Messung von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> nicht durchgeführt werden. Schäfer et al. geben einen Schmelzpunkt von 1031 °C an. Dieser liegt unter dem Schmelzpunkt von Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>GeS<sub>4</sub>.

Die Temperaturen stimmen in beiden Durchläufen gut überein. Wie schon in Kapitel 7.4.2 angedeutet, lassen diese Befunde alleine noch keine Beurteilung des Schmelzverhaltens zu. Pulverdiffraktogramme zur Auffindung von Zersetzungprodukten nach dem Schmelzen wurden dennoch nicht angefertigt. In Abbildung 8.8 sind die gemittelten Schmelzpunkte gegen die Zusammensetzung der Mischkristalle aufgetragen. Die Schmelzpunkte nehmen mit zunehmendem Mangangehalt linear ab. Die Schmelzkurven von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{GeS}_4$  beider Messzyklen sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Man erkennt, dass die Peaks der beiden Durchläufe unmittelbar aufeinander fallen. Die Rekristallisationspeaks fallen nicht direkt aufeinander, die Schmelze kann also unterkühlen.



**Abbildung 8.8.** Schmelzdiagramm im System  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeS}_4$ . Da der Punkt bei  $x = 0.9$  stark von den anderen Werten abweicht, wurde er nicht zur Linearisierung verwendet. Die Definition der Symbole folgt Abbildung 8.5.

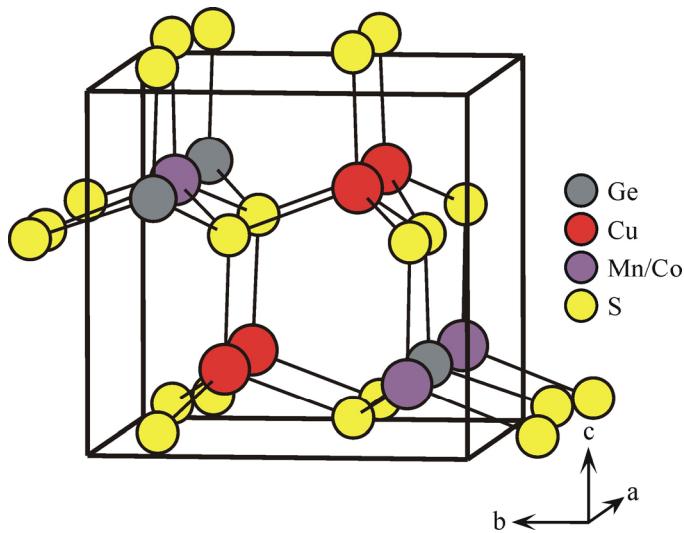
Abbildung 8.9. DTA Messung von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{GeS}_4$ .

### 8.3.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0,68}\text{Co}_{0,32}\text{GeS}_4$

Die Bestimmung der Tetraedervolumina und der  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte einer Zusammensetzung nahe an der Mischungslücke ist von besonderem Interesse, da hier der Stabilitätsbereich der entsprechenden Phase genau abgegrenzt werden kann. Daher wurde aus dem Ansatz  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{GeS}_4$  ein zur Strukturanalyse geeigneter Einkristall unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einen Glasfaden geklebt und auf einem STOE IPDS II Diffraktometer vermessen. Mangan und Kobalt besetzen eine  $2a$  Lage statistisch. Die Verfeinerung der Besetzung ergab ein Verhältnis von Mn zu Co von 0.680(4) zu 0.320. Weitere Details zu Messung und Strukturlösung sind Tabelle 8.7 zu entnehmen. Die Verbindung kristallisiert im Wurtzstannittyp, wie Abbildung 8.10 zeigt. Tabellen 8.9 und 8.10 beinhalten die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0,68}\text{Co}_{0,32}\text{GeS}_4$ .

**Tabelle 8.8. Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.68</sub>Co<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub>.**

<b>Verbindung</b>	<b>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.68</sub>Co<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub></b>
Molmasse in g mol <sup>-1</sup>	385.24
Kristallgröße in mm <sup>3</sup>	0.25 × 0.10 × 0.12
Farbe	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmn2 <sub>1</sub> (No. 31)
Gitterkonstanten in Å	$a = 7.577(2)$ $b = 6.509(1)$ $c = 6.233(1)$
Zellvolumen in Å <sup>3</sup> , Z	307.4(1), 2
$\rho_{\text{X-ray}}$ in g cm <sup>-3</sup>	4.162
Difffraktometer	STOE IPDS II, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit Monochromator
Bildplattenabstand in mm	100.0
$\varphi$ -Bereich, $\Delta\varphi$ in °	0° ≤ $\varphi$ ≤ 360 °, 1
Absorptions Korrektur	numerisch, Kristallform mit X-SHAPE [X-Shape] optimiert
Zahl der Flächen zur Kristallbeschreibung	15
Belichtungszeit/Bild in Min.	1
Temperatur in °C	25
$\theta$ -Bereich in °	4.13 < 2 $\theta$ < 36.54
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
gemessene Reflexe, $R_{\text{int.}}$ , $R(\sigma)$	5827, 0.0597, 0.0411
symmetrieunabhängige Reflexe	1556
Anzahl der Parameter	46
Vollständigkeit des Datensatzes %	99.1
Wichtungsparameter $a$	0.0447
Flack Parameter	0.000(4)
Programmpaket	SHELXL-97 [Shelxl]
$R$ ( $I > 2\sigma_I$ ), $R$ (alle Reflexe)	0.0383, 0.0481
$wR2$ ( $I > 2\sigma_I$ ), $wR2$ (alle Reflexe)	0.0841, 0.0877
GooF	1.066
Restelektronendichte	1.620, -1.380
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ in e Å <sup>-3</sup>	

**Abbildung 8.10.** Ausschnitt der Kristallstruktur von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.68}\text{Co}_{0.32}\text{GeS}_4$ .**Tabelle 8.9.** Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{GeS}_4$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Cu	0.24842(1)	0.32440(2)	0.71371(1)	0.02026(3)
Ge	0	0.82635(2)	0.70616(1)	0.01020(2)
$M^{\text{II}}^*$	0	0.15844(3)	0.20402(3)	0.01551(4)
S1	0	0.15017(4)	0.29278(4)	0.01244(5)
S2	0	0.81582(4)	0.06446(4)	0.01242(6)
S3	0.23713(2)	0.66174(3)	0.58329(3)	0.01229(4)

\*  $M^{\text{II}}$  repräsentiert die mit Mangan und Kobalt statistisch besetzte Lage.

**Tabelle 8.10.** Anisotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{GeS}_4$ .

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
Cu	0.02170(5)	0.02121(5)	0.01787(6)	0.00142(4)	0.00101(4)	-0.00108(5)
Ge	0.01151(4)	0.01002(4)	0.00907(4)	0	0	-0.00041(5)
$M^{\text{II}}^*$	0.01540(7)	0.01691(7)	0.01423(6)	0	0	0.00018(8)
S1	0.0147(1)	0.00932(9)	0.0134(1)	0	0	0.00116(9)
S2	0.0137(1)	0.0160(1)	0.00757(8)	0	0	0.00035(9)
S3	0.01340(7)	0.01293(8)	0.01055(7)	0.00198(6)	0.00187(6)	-0.00008(7)

\*  $M^{\text{II}}$  repräsentiert die mit Mangan und Kobalt statistisch besetzte Lage.

## 8.4 Vergleich der Tetraedervolumina

Wie in Kapitel 6 beschrieben, wurden die Volumina der Tetraeder [MS<sub>4</sub>] mit M = Cu, Co, Mn, Ge, (Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>) berechnet. Die Werte für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> sind Kapitel 7.3.2 entnommen. Die Kantenlängen der Tetraeder [MS<sub>4</sub>] in Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>GeS<sub>4</sub> sind in den Tabellen 8.11 und 8.12 aufgelistet.  $\Delta V_i$ - und  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte können Tabelle 8.13 entnommen werden. Ein Vergleich der Tetraeder in den Kristallstrukturen der Randphasen mit den Tetraedern in Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>GeS<sub>4</sub> ist in Abbildung 8.11 dargestellt.

In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass in der Zinkblendevariante Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> die Tetraeder [MS<sub>4</sub>] ähnlich groß sind. Bei den beiden Wurtzitvarianten Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>GeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> sind die Größenunterschiede der Polyeder deutlich besser zu erkennen als bei der reinen Kobalt-Randphase. Die Unterschiede zwischen den beiden Wurtzitvarianten sind relativ gering. Diese Beobachtungen werden durch die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte in Tabelle 8.13 bestätigt. Die Wurtzstannitttypen haben mit 6.4 % und 7.7 % deutlich höhere Werte, als der Zinkblendetyp Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> mit 3.3 %. Letzterer Wert ist deutlich geringer als die untere Grenze des beschriebenen Überlappbereichs, in den Strukturen beider Typen fallen können. Diese liegt bei etwa  $\overline{\Delta V_i} = 5\%$ . Die Werte der Wurtzittypen liegen in der oberen Hälfte dieses Überlappungsbereichs. Von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> wurde eine Zinkblendemodifikation in Kapitel 7.3.1 beschrieben. Da die zweite Randphase in der tetragonalen Modifikation kristallisiert, sollten auch von den Mischkristallen tetragonale Modifikationen bei geeigneten Darstellungsbedingungen zugänglich sein. Untersuchungen zu dieser Fragestellung wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

**Tabelle 8.11.** Tetraederkantenlängen und daraus berechnete Tetraedervolumina von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>.

Bezeichnung der Kante*	d(S-S) in [CuS <sub>4</sub> ] / Å	d(S-S) in [CoS <sub>4</sub> ] / Å	d(S-S) in [GeS <sub>4</sub> ] / Å
r = b	3.753(1)	3.839(1)	3.665(1)
p = q = a = c	3.695(1)	3.812(1)	3.725(1)
Volumina / Å <sup>3</sup>	6.04	6.57	5.99

\* Zur Bezeichnung der Tetraederkanten vgl. Abb. 6.1.

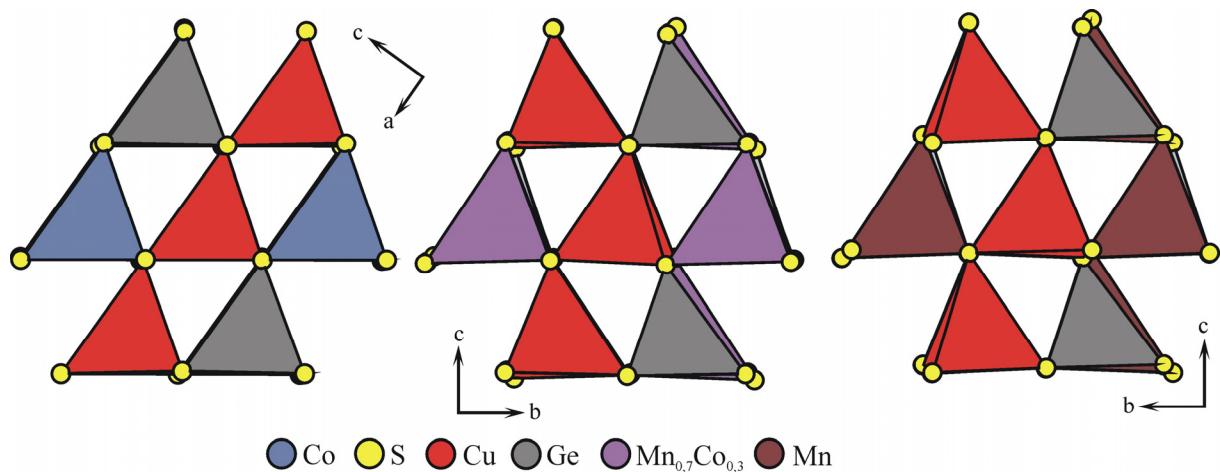
**Tabelle 8.12.** Tetraederkantenlängen und daraus berechnete Tetraedervolumina von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{GeS}_4$ .

Bezeichnung der Kante*	$d(\text{S-S})$ in $[\text{CuS}_4]$ / Å	$d(\text{S-S})$ in $[(\text{MnCo})\text{S}_4]$ / Å	$d(\text{S-S})$ in $[\text{GeS}_4]$ / Å
<i>a</i>	3.849(1)	3.943(1)	3.637(1)
<i>b</i>	3.833(1)	3.943(1)	3.637(1)
<i>c</i>	3.766(1)	3.947(1)	3.658(1)
<i>p</i>	3.694(1)	3.943(1)	3.652(1)
<i>q</i>	3.784(1)	3.943(1)	3.652(1)
<i>r</i>	3.799(1)	3.984(1)	3.594(1)
Volumina / Å <sup>3</sup>	6.40	7.27	5.67

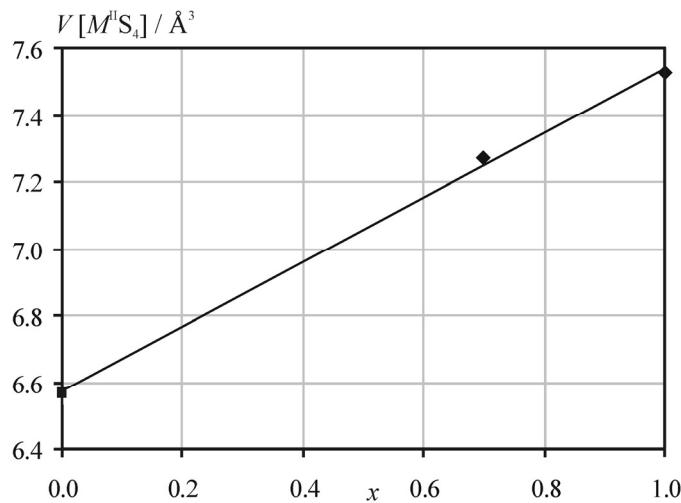
\* Zur Bezeichnung der Tetraederkanten vgl. Abb. 6.1.

**Tabelle 8.13.** Tetraedervolumina und die daraus nach Gleichungen 6.1 bis 6.3 berechneten, für das Modell relevanten Werte.

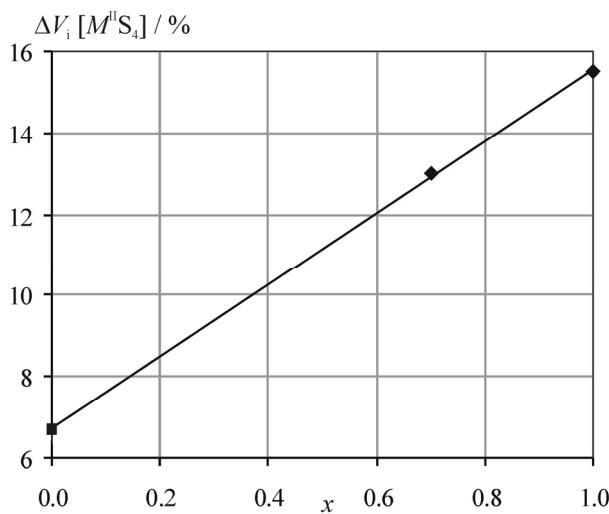
Verbindung	$\Delta V_i [\text{CuS}_4]$ / %	$\Delta V_i [M^{\text{IV}}\text{S}_4]$ / %	$\Delta V_i [\text{GeS}_4]$ / %	$\overline{\Delta V_i}$ / %
$\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$	-1.9	6.7	-2.8	3.3
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{GeS}_4$	-0.6	13.0	-11.9	6.4
$\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$	-1.3	15.4	-12.9	7.7

**Abbildung 8.11.** Ausschnitte der Kristallstrukturen von  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.68}\text{Co}_{0.32}\text{GeS}_4$  (Mitte) im Vergleich mit den Kristallstrukturen der Randphasen  $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$  (links) und  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  (rechts).

Trägt man die Volumina der  $[\text{MS}_4]$ -Tetraeder ( $M = \text{Mn}, (\text{Mn}_{0.68}\text{Co}_{0.32}), \text{Co}$ ) gegen die Zusammensetzung  $x$  auf, erhält man einen linearen Zusammenhang, wie Abbildung 8.12 deutlich macht. Auch eine Auftragung der  $\Delta V_i$ -Werte gegen die Zusammensetzung  $x$  verhält sich linear, siehe Abbildung 8.13. Derartige lineare Zusammenhänge wurden auch im System  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  in Kapitel 7.3.3 beschrieben, sowie vorher für das System  $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_4$  [Bernert2002].



**Abbildung 8.12.** Auftragung der Tetraedervolumina der  $[\text{M''S}_4]$ -Tetraeder ( $\text{M''} = \text{Co}, \text{Mn}_{0.68}\text{Co}_{0.32}, \text{Mn}$ ) gegen die Zusammensetzung  $x$ .



**Abbildung 8.13.** Abweichungen  $\Delta V_i$  der Tetraeder  $[\text{M''S}_4]$  gegen die Zusammensetzung  $x$ .

Auch in diesem System soll ein Vergleich der Ionenradien nach Gleichungen 6.4 und 6.5 erfolgen. Der Radius für Co<sup>2+</sup> in vierfacher Koordination beträgt 0.72 Å, der Ionenradius des Cu<sup>+</sup> ist 0.74 Å. Cu<sup>+</sup> und Co<sup>2+</sup> sind also nahezu gleich groß. Wie in Kapitel 7.3.3 angegeben, liegt der Radius von Mn<sup>2+</sup> bei 0.80 Å, der des vierwertigen Germaniums bei 0.53 Å. Die  $\overline{\Delta r(K)}$ -Werte für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> betragen 0.086 und 0.076. Der Wert für den Stannittyp Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> ist zu hoch (vgl. das System Cu<sub>2</sub>MnM<sup>IV</sup>S<sub>4</sub> mit M<sup>IV</sup> = Si, Ge, Sn im vorangehenden Kapitel: Der Wert für die tetragonale Zinnverbindung liegt mit 0.03 deutlich unterhalb der Werte für die beiden Wurtzstannitvarianten mit 0.10 bzw. 0.09 ). Dies liegt an dem großen Unterschied der Ionenradien der Übergangsmetalle und dem des Germaniums. Die auf den Tetraedervolumina basierenden Werte sind aussagekräftiger als eine Abschätzung der Ionenradien. Dieses Beispiel zeigt, dass die Ionenradien alleine keine Diskussionsgrundlage des Strukturtyps sein können.

## 8.5 Zusammenfassung

Nach zwei Glühperioden bei 800 °C (Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>) bzw. 900 °C (Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>) mit intermediärem Homogenisieren gelang die phasenreine Darstellung dieser beiden normalvalenten Tetraederstrukturen. Die beiden Verbindungen bilden Mischkristalle. Von der reinen Mangan-Randphase bis zu einer Zusammensetzung von Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.6</sub>GeS<sub>4</sub> dominiert der Wurtzstannitstrukturtyp, von Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>GeS<sub>4</sub> bis zu Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> liegt der Stannittyp vor. In den Pulverdiffraktogrammen von „Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>GeS<sub>4</sub>“ und „Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>GeS<sub>4</sub>“ konnten beide Phasen identifiziert werden, hier liegt demnach die Mischungslücke. Im Pulverdiagramm der Mischkristalle mit  $x = 0.5$  waren die Reflexe der orthorhombischen Phase wegen zu geringer Intensität nicht zu indizieren. Mit zunehmendem Mangangehalt nehmen die Zellvolumina der Mischkristalle linear zu. Auch die Gitterkonstanten der tetragonal kristallisierenden Produkte nehmen linear mit dem Mangangehalt zu. Die Schmelzpunkte der Randphasen und der Mischkristalle wurden mit thermischen Analysen bestimmt. Die Schmelzpunkte nehmen linear von etwa 1050 °C bei  $x = 0$  bis 1025 °C bei  $x = 1$  ab. Einkristallstrukturanalysen von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> sowie Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.68</sub>Co<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub> wurden angefertigt. Die Tetraedervolumina wurden mit den in Kapitel 7.3.3 bestimmten verglichen. Der in Kapitel 6 definierte  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert für die Sphaleritvariante Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub> beträgt 3.3 %, die Werte für die Wurtzitmodifikationen sind 6.4 % für Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>GeS<sub>4</sub> und 7.7 % für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>. Die Unterschiede zwischen den beiden Strukturtypen sind deutlich. Auftragungen der Volumina der [M<sup>II</sup>S<sub>4</sub>]-Tetraeder (M<sup>II</sup> = Co, (Mn<sub>0.68</sub>Co<sub>0.32</sub>), Mn) als auch der  $\Delta V_i$ -Werte der eben mit M<sup>II</sup> bezeichneten Ionen gegen die

Zusammensetzung verhalten sich linear. Die Abschätzung des Strukturtyps durch Vergleich der Ionenradien (wie von *Parasyuk et al.* [Parasyuk2005a] angedeutet) scheitert in diesem System. Die Ionenradien basieren nicht auf experimentellen Daten in den betrachteten Systemen, sondern sind empirisch bestimmt. Kovalente Anteile werden dabei ignoriert. Eine Be- trachtung der Tetraedervolumina hingegen basiert auf Messdaten der zur Diskussion stehenden Verbindungen.

## 9 Mischkristalle im System Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>SiS<sub>4</sub>

### 9.1 Motivation

Wie in Kapitel 2 bereits zitiert, stellten Schäfer *et al.* heraus, dass Verbindungen des Typs Cu<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>Q<sub>4</sub> (zur Besetzung der M<sup>II</sup>- und Q- Lagen vgl. z.B. Tabellen 2.1 und 2.2) mit M<sup>IV</sup> = Si bevorzugt im Wurtzstannittyp kristallisieren. Einige Siliziumverbindungen sind polymorph, existieren also sowohl in einer Zinkblende-, als auch in einer Wurtzitüberstruktur. So publizierten Schäfer *et al.* die Gitterkonstanten beider Modifikationen von Cu<sub>2</sub>CoSiS<sub>4</sub> [Schäfer1977]. Andere Autoren beschrieben die Zinkblendevariante genauer. Gulay *et al.* bestimmten die Kristallstruktur der tetragonalen Form von Cu<sub>2</sub>CoSiS<sub>4</sub>. Die Verfeinerung der Struktur basiert jedoch nur auf Röntgenpulverdaten [Gulay2004].

Wie Tabelle 2.1 zu entnehmen ist, kristallisieren auch die meisten anderen quaternären Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>M<sup>II</sup>SiS<sub>4</sub> im Wurtzstannittyp. Um zu prüfen, wie weit der Stabilitätsbereich des Zinkblendeüberstrukturtyps in Cu<sub>2</sub>Co<sub>x</sub>M<sup>II</sup><sub>1-x</sub>SiS<sub>4</sub> bei Substitution des Kobalts durch ein größeres zweiwertiges Kation reicht, sollen Mischkristalle aus tetragonalem Cu<sub>2</sub>CoSiS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> hergestellt und röntgenographisch untersucht werden. Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> kristallisiert, wie in Kapitel 7.3.2 beschrieben, orthorhombisch im Wurtzstannittyp. Wie die Ionenradien in Tabelle 6.2 zeigen, hat Mn<sup>2+</sup> den deutlichsten Größenunterschied der dort angegebenen Elemente zu Co<sup>2+</sup> ( $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.80 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Co}^{2+}) = 0.72 \text{ \AA}$  [Shannon1976]).

### 9.2 Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle im System Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>SiS<sub>4</sub>

Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung und Charakterisierung von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> erfolgte bereits in Kapitel 7.3.1. Cu<sub>2</sub>CoSiS<sub>4</sub> wurde aus hochreinen Elementen (Reinheit mindestens 99.99 %) bei 800 °C in evakuierten, graphitierten Quarzglasampullen hergestellt. Die tetragonale Phase wurde durch Abschrecken der Reaktionsgemische an Luft erhalten. Zur phasenreinen Darstellung waren drei Glühperioden von jeweils fünf Tagen nötig, da nach der ersten Periode lediglich binäre Sulfide im Pulverdiagramm zu identifizieren waren. Auch das nach der zweiten Reaktionsphase angefertigte Diffraktogramm zeigte noch geringe Verunreinigungen an. Das reine Produkt ist tetragonal indizierbar, mit den Gitterkonstanten  $a = 5.2678(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.3230(8) \text{ \AA}$  und  $V = 286.47(5) \text{ \AA}^3$ . Die von Himmrich verfeinerten Parameter sind  $a = 5.270(1) \text{ \AA}$  und  $c = 10.325(2) \text{ \AA}$ . Die Übereinstimmung ist sehr gut, obwohl

*Himmrich* keine phasenreinen Proben erhielt. Die Fremdreflexe werden den binären und ternären Chalkogeniden zugeordnet [Himmrich1990]. Bei *Schäfer* und *Nitsche* finden sich die Gitterkonstanten beider Strukturtypen. Die tetragonale Modifikation hat die Gitterkonstanten  $a = 5.270 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.327 \text{ \AA}$  und  $V = 286.8 \text{ \AA}^3$ . Die orthorhombische Form konnte mit  $a = 7.375 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.382 \text{ \AA}$  und  $c = 6.117 \text{ \AA}$  indiziert werden. Das Volumen beträgt  $V = 287.9 \text{ \AA}^3$  [Schäfer1977]. Die Standardabweichungen sind kleiner als 0.1 %. Die Autoren finden bei den dimorphen Verbindungen aller im Rahmen ihrer Arbeit untersuchten Materialien die größere Zelle stets für den Wurtzitzyt. Dieser stellt immer die Hochtemperaturmodifikation dar und wurde in allen Fällen durch Abschrecken von 900 °C auf Raumtemperatur erhalten. Die Stan-nitmodifikation wurde durch langsames Abkühlen von der gleichen Temperatur hergestellt. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierte tetragonale Produkt wurde bei 800 °C getempert und an Luft abgeschreckt. Versuche, die orthorhombische Modifikation herzustel- len, um damit die Literaturangaben zu überprüfen, wurden nicht durchgeführt. Das Interesse der hier beschriebenen Arbeiten lag darin, Einflüsse der Substitution des Kobalts durch Man-gan in der tetragonalen Phase von Cu<sub>2</sub>CoSiS<sub>4</sub> zu untersuchen.

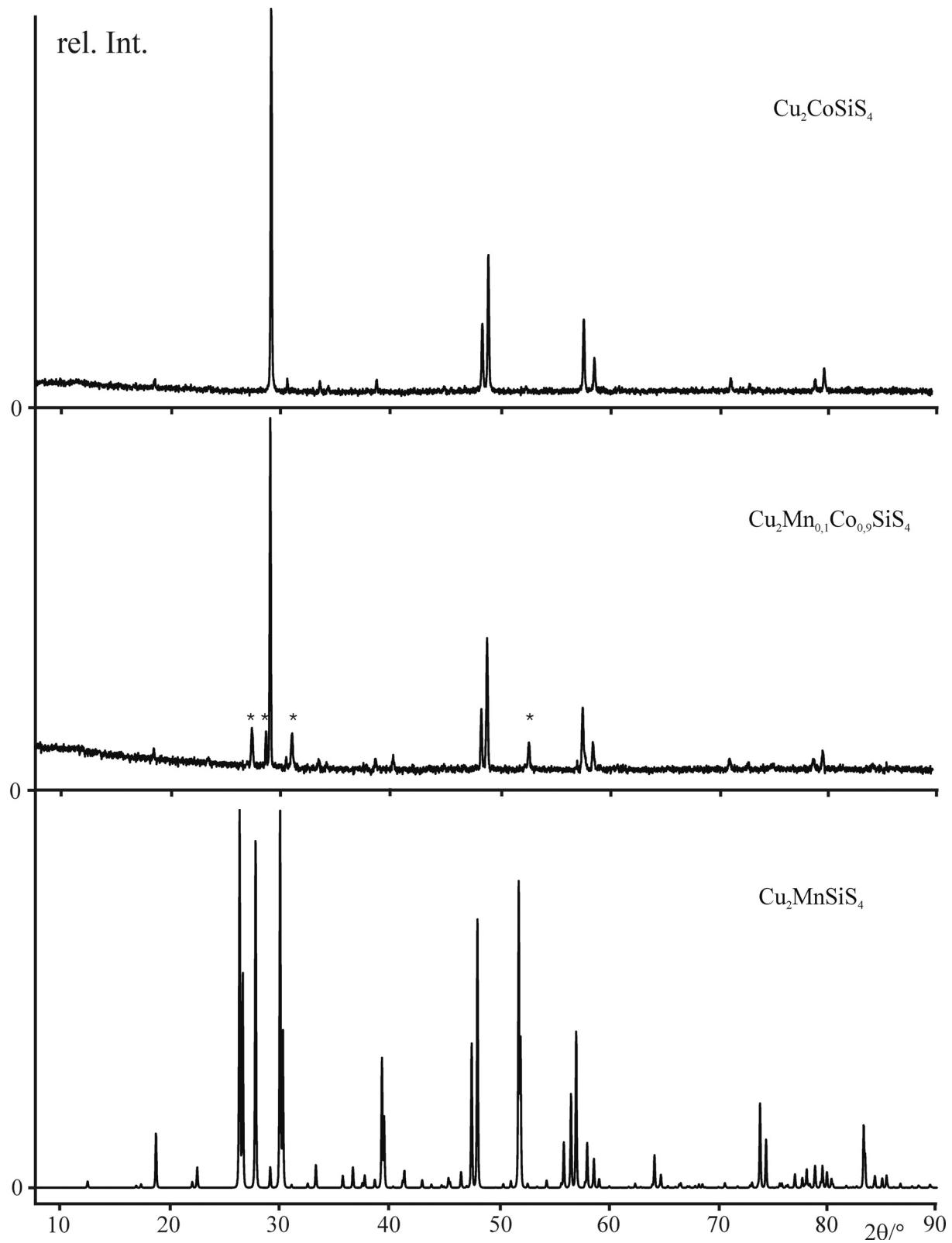
Da Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> nicht in ausreichenden Mengen phasenrein dargestellt werden konnte (vgl. Kapitel 7.3.1), wurden die Mischkristalle direkt aus den Elementen synthetisiert. Die Reakti-on der stöchiometrisch eingesetzten Elementmischungen erfolgte in ausgeheizten, graphitier-ten Quarzglasampullen bei 800 °C für fünf Tage. Anschließend wurden die Proben an Luft abgeschreckt und nach gründlichem Homogenisieren in einer Kugelmühle weitere fünf Tage getempert. Die Aufheizgeschwindigkeit war bei der ersten Glühperiode 0.3 °C/min, beim zweiten Mal 1.0 °C/min.

Die Mischkristalle wurden röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisiert. Der Ansatz „Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>SiS<sub>4</sub>“ enthält beide Phasen, die tetragonale und die orthorhombische. Die stärksten Reflexe der orthorhombischen Phase haben nur etwa ein Fünftel der Intensität des stärksten Reflexes (112) der tetragonalen Phase. Abbildung 9.1 zeigt einen Vergleich des Pul-verdiagramms von Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>SiS<sub>4</sub> mit den Diffraktogrammen der reinen Randphasen. Das Diagramm von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> wurde aus einem Einkristall berechnet. Ab einem Mangangehalt von 20 % liegen die Mischkristalle in der orthorhombischen Wurtzstannitstruktur vor. Tabelle 9.1 fasst die Gitterkonstanten der Mischkristalle zusammen.

**Tabelle 9.1.** Gitterkonstanten der Mischkristalle im System  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{SiS}_4$ .

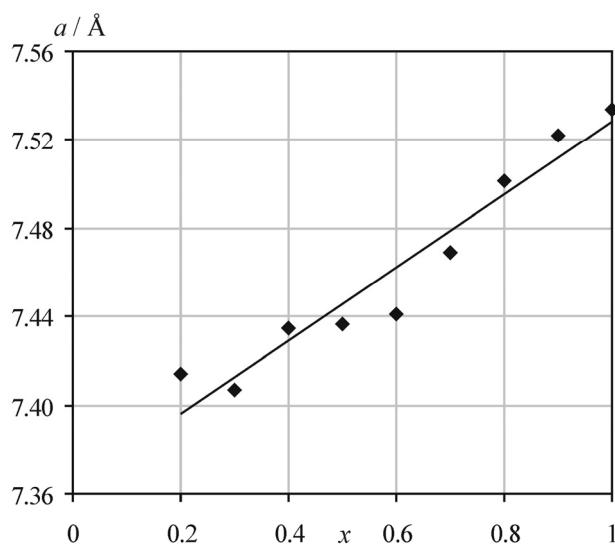
Zusammensetzung	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$	5.2678(4)	-	10.3230(8)	286.47(5)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{SiS}_4$	5.274(2)	-	10.284(1)	286.1(4)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SiS}_4$	7.414(2)	6.411(2)	6.129(4)	291.3(3)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{SiS}_4$	7.407(2)	6.428(6)	6.139(2)	292.3(3)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SiS}_4$	7.4157(2)	6.427(2)	6.145(1)	292.9(2)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_4$	7.437(2)	6.449(2)	6.161(1)	295.5(2)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SiS}_4$	7.441(2)	6.433(1)	6.154(3)	294.6(2)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{SiS}_4$	7.469(3)	6.435(1)	6.170(2)	296.6(2)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{SiS}_4$	7.501(2)	6.440(2)	6.175(1)	298.3(2)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{SiS}_4$	7.522(1)	6.442(1)	6.1829(8)	299.6(1)
$\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$	7.534(1)	6.437(1)	6.185(1)	299.9(1)

Aus der Tabelle geht hervor, dass bereits bei Mangangehalten von  $x \geq 0.2$  nur noch die hexagonale Anionenpackung bei der gewählten Herstellungstemperatur stabil ist. Unter identischen Darstellungsbedingungen findet man für  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{SiS}_4$  die tetragonale Phase.

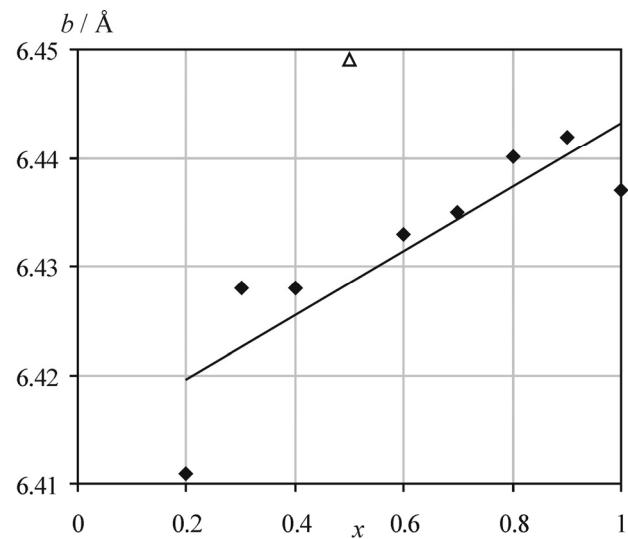


**Abbildung 9.1.** Vergleich der Diffraktogramme von  $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$  (aus Einkristalldaten berechnet),  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{SiS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ . Reflexe, die eindeutig der orthorhombischen Phase im mittleren Diffraktogramm zugeordnet werden können, sind mit einem \* gekennzeichnet.

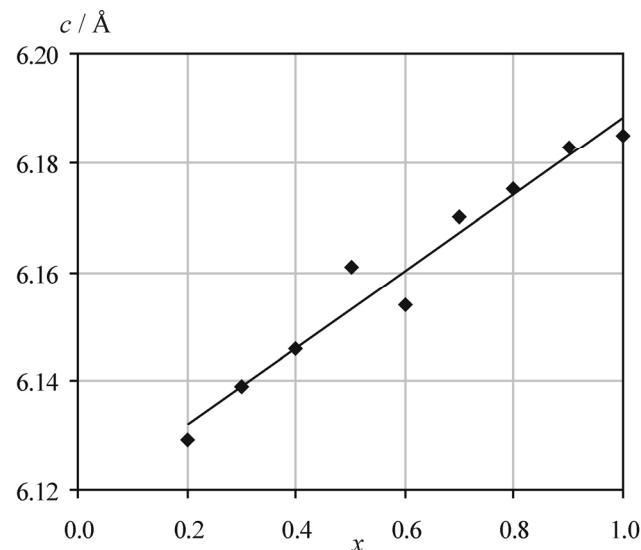
In Abbildung 9.2 sind die Gitterkonstanten der orthorhombisch kristallisierenden Produkte, in Abbildung 9.3 die Zellvolumina der Mischkristalle und der Randphasen gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Keines der Präparate war phasenrein und die Indizierung der Pulverdiagramme stellte sich als sehr schwierig heraus. Bei der Auftragung der Volumina der Elementarzellen gegen die Zusammensetzung konnte anfangs kein linearer Zusammenhang gefunden werden. Erst als die Gitterparameter der jeweils benachbarten Zusammensetzungen als Startwerte der iterativen Verfeinerung der Diffraktogramme verwendet wurden, war eine lineare Abhängigkeit der Volumina mit der Zusammensetzung zu erkennen. Wie jedoch in Abbildung 9.3 zu sehen ist, gibt es immer noch Zusammensetzungen, deren Volumina weit von der Ausgleichsgeraden liegen. Zudem konnten nach wie vor nicht alle Reflexe zugeordnet werden. Vergleiche mit Diffraktogrammen binärer und ternärer Verbindungen in der Datenbank gaben keinen Aufschluss, welche Nebenprodukte sich gebildet hatten. Um die Phasenreinheit zu verbessern, wurden Chargen der Zusammensetzungen mit  $x = 0.5$  und  $x = 0.6$  bei  $850^\circ\text{C}$  getempert. Zwar war die Qualität der Pulverdiagramme etwas besser (höhere Reflexintensitäten, besseres Signal/Rausch-Verhältnis), eine Indizierung aller Reflexe war aber nach wie vor nicht möglich. Die Proben konnten auch bei diesen Temperaturen nicht phasenrein erhalten werden. Da die Darstellung phasenreiner Proben nicht gelang, wurden keine weiteren Untersuchungen an diesem System durchgeführt.



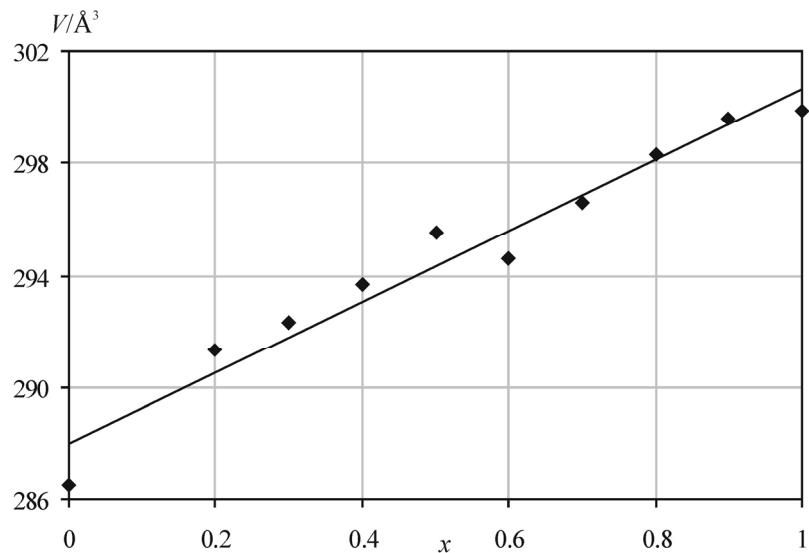
**Abbildung 9.2 a).** Gitterkonstante  $a$  der orthorhombisch kristallisierenden Phasen im System  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4 - \text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$  gegen die Zusammensetzung  $x$ .



**Abbildung 9.2 b).** Gitterkonstante  $b$  der orthorhombisch kristallisierenden Phasen im System  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4 - \text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$  gegen die Zusammensetzung  $x$ . Der durch ein Dreieck symbolisierte Punkt wurde nicht für die lineare Regression verwendet.



**Abbildung 9.2 c).** Gitterkonstante  $c$  der orthorhombisch kristallisierenden Phasen im System  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4 - \text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$  gegen die Zusammensetzung  $x$ .



**Abbildung 9.3.** Zellvolumina der Mischkristalle im System  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$  –  $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$  gegen die Zusammensetzung x.

### 9.3 Zusammenfassung

Entgegen den Angaben von *Himmrich* gelang die phasenreine Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$  in drei Glühperioden bei 800 °C. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ . Hinweise auf die Bildung einer orthorhombischen Modifikation traten nicht auf. Wie in Kapitel 7.3.1 bereits ausgeführt, gelang die phasenreine Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$  indes in mehreren Ansätzen nicht. Daher wurde versucht, Mischkristalle im System  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{SiS}_4$  direkt aus den Elementen darzustellen. Die Mischkristalle wurden gebildet, wie die Pulverdiffraktogramme belegen. Trägt man die Zellvolumina bzw. die Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung der Mischkristalle auf, erkennt man einen linearen Verlauf. Die Abweichungen der einzelnen Volumina von der Ausgleichsgeraden sind jedoch deutlicher als bei den Mischkristallreihen, die in den Kapiteln 7 und 8 beschrieben wurden, da die Proben nicht phasenrein waren. Einige weichen sogar erheblich von der Ausgleichsgeraden ab. Daraufhin wurde versucht, zwei Reaktionsmischungen bei höheren Temperaturen umzusetzen. Chargen der Zusammensetzungen  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_4$  sowie  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SiS}_4$  wurden einige Tage bei 850 °C getempert. Nach wie vor waren die Proben nicht phasenrein. Da keine phasenreinen Produkte zur Verfügung standen, wurden weder thermische noch Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Den Pulverdiagrammen ist jedoch zu entnehmen, dass die tetragonale Zinkblendevariante nur bei  $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{SiS}_4$  vorherrscht. Mischkristalle mit Manganhalten höher als 20 % kristallisieren im Wurtzstannitttyp.

## 10 Untersuchungen an weiteren quaternären Verbindungen

### 10.1 Charakterisierung von $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$

#### 10.1.1 Motivation

Das von *Parthé, Yvon* und *Deitch* beschriebene Sulfid  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  kristallisiert orthorhomatisch in  $Pmn2_1$  [Parthé1969]. Für diese Verbindung ergibt sich ein  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert von 13.6 % [Bernert2002]. Dieser hohe Wert zeigt den Wurtzstannittyp deutlich an. Von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sind eine Tieftemperatur (TT)- sowie eine Hochtemperaturmodifikation (HT) bekannt.

Die orthorhombische HT-Form von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  wurde von *Himmrich* 1990 als neu entdeckte Modifikation beschrieben [Himmrich1990], war jedoch schon 1977 von *Schäfer* und *Nitsche* erwähnt worden [Schäfer1977]. Im Pulverdiffraktogramm von *M. Himmrich* fanden sich noch Reflexe der tetragonalen TT-Modifikation. Die Synthese erfolgte in drei Glühperioden bei jeweils 800 °C. Ob die Proben langsam abgekühlt oder abgeschreckt wurden, ist nicht weiter ausgeführt.

*Gulay et al.* untersuchten gezielt die beiden Modifikationen von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  [Gulay2002b]. Die Tieftemperatur-Modifikation kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ . Die Hochtemperaturform kristallisiert orthorhombisch in  $Pmn2_1$ . Um die Hochtemperaturmodifikation darzustellen, wurde ein Gemenge der Elemente bei 1173 K aufgeschmolzen, mit 15 K/h auf 673 K abgekühlt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Die Reaktionsmischung zur Synthese der Tieftemperaturform wurde ebenfalls bei 1173 K aufgeschmolzen, dann jedoch mit 10 K/h auf 673 K abgekühlt und dort 250 Stunden getempert. Strukturanalysen von beiden Modifikationen wurden angefertigt. Die Struktur der Tieftemperaturform wurde mit der Rietveldmethode aus einem Pulverdiffraktogramm verfeinert, von der Hochtemperaturform wurde ein Einkristall vermessen. In der tetragonalen Modifikation besetzen die Kationen jeweils eine Lage. In der orthorhombischen Modifikation besetzen die Hälften der Kupferatome und alle Cadmiumatome zusammen eine Lage statistisch (Wyckoff 4b) im Verhältnis 1:1. Die andere Hälfte der Kupferatome besetzt eine eigene Lage (2a). Die Autoren beschreiben die Art der Phasenumwandlung. Nach Burger findet im System Wurtzit/Zinkblende eine rekonstruktive Phasenumwandlung statt. Die Stapelfolge der Tetraeder muss sich ändern. Da die Umwandlung einen Bruch der chemischen Bindungen bedeutet, ist die Umwandlungsenergie relativ hoch. Daher sind metastabile Modifikationen lange haltbar.

Die für die beiden Modifikationen ermittelten Tetraedervolumina und weitere daraus berechnete Werte finden sich in Tabelle 10.1.

**Tabelle 10.1. Tetraedervolumina und daraus nach Gleichungen 6.1 bis 6.3 abgeleitete Werte für die Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . Daten aus [Gulay2002b].**

Hochtemperaturform	Tieftemperaturform		
$V[(\text{Cu}_{0.5}\text{Cd}_{0.5})\text{Se}_4] / \text{\AA}^3$	7.82	$V[\text{CdSe}_4] / \text{\AA}^3$	9.25
$V[\text{CuSe}_4] / \text{\AA}^3$	7.71	$V[\text{CuSe}_4] / \text{\AA}^3$	7.07
$V[\text{GeSe}_4] / \text{\AA}^3$	7.26	$V[\text{GeSe}_4] / \text{\AA}^3$	6.77
$\overline{V} / \text{\AA}^3$	7.65	$\overline{V} / \text{\AA}^3$	7.54
$\Delta V_i[(\text{Cu}_{0.5}\text{Cd}_{0.5})\text{Se}_4] / \%$	2.1	$\Delta V_i[\text{CdSe}_4] / \%$	15.5
$\Delta V_i[\text{CuSe}_4] / \%$	0.8	$\Delta V_i[\text{CuSe}_4] / \%$	6.2
$\Delta V_i[\text{GeSe}_4] / \%$	5.1	$\Delta V_i[\text{GeSe}_4] / \%$	10.2
$\overline{\Delta V_i} / \%$	2.5	$\overline{\Delta V_i} / \%$	9.5

Wie aus Tabelle 10.1 hervorgeht, widersprechen die Ergebnisse für die beiden Modifikationen des  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  dem in Kapitel 6 gesagten. Die tetragonale Variante weist einen sehr hohen  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert auf, wohingegen die orthorhombische Variante mit 2.5 % einen extrem niedrigen Wert hat. Eine Ursache könnte darin liegen, dass die gemischt besetzte Lage mit 50 % Cu und 50 % Cd besetzt wird. Die Angabe  $\text{Cu} : \text{Cd} = 0.500 : 0.500$  ohne Standardabweichungen in der Publikation deutet an, dass die Besetzung von Kupfer und Cadmium auf der 4b-Lage nicht verfeinert, sondern fixiert wurde. Durch die statistische Mischbesetzung der 4b Lage ist der lokale Größenunterschied zwischen den  $[\text{CuSe}_4]$ -Tetraedern und den  $[\text{CdSe}_4]$ -Polyedern in der Röntgenbeugung nicht mehr zu erkennen. Das Volumen der  $[(\text{Cu}_{0.5}\text{Cd}_{0.5})\text{Se}_4]$ -Tetraeder ist der Mittelwert der Volumina der einzelnen  $[M\text{Se}_4]$ -Polyeder ( $M = \text{Cu}, \text{Cd}$ ).

Da diese Ergebnisse der Aussage des in dieser Arbeit beschriebenen Modells deutlich widersprechen, soll eine Einkristallstrukturanalyse an der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  wiederholt werden.

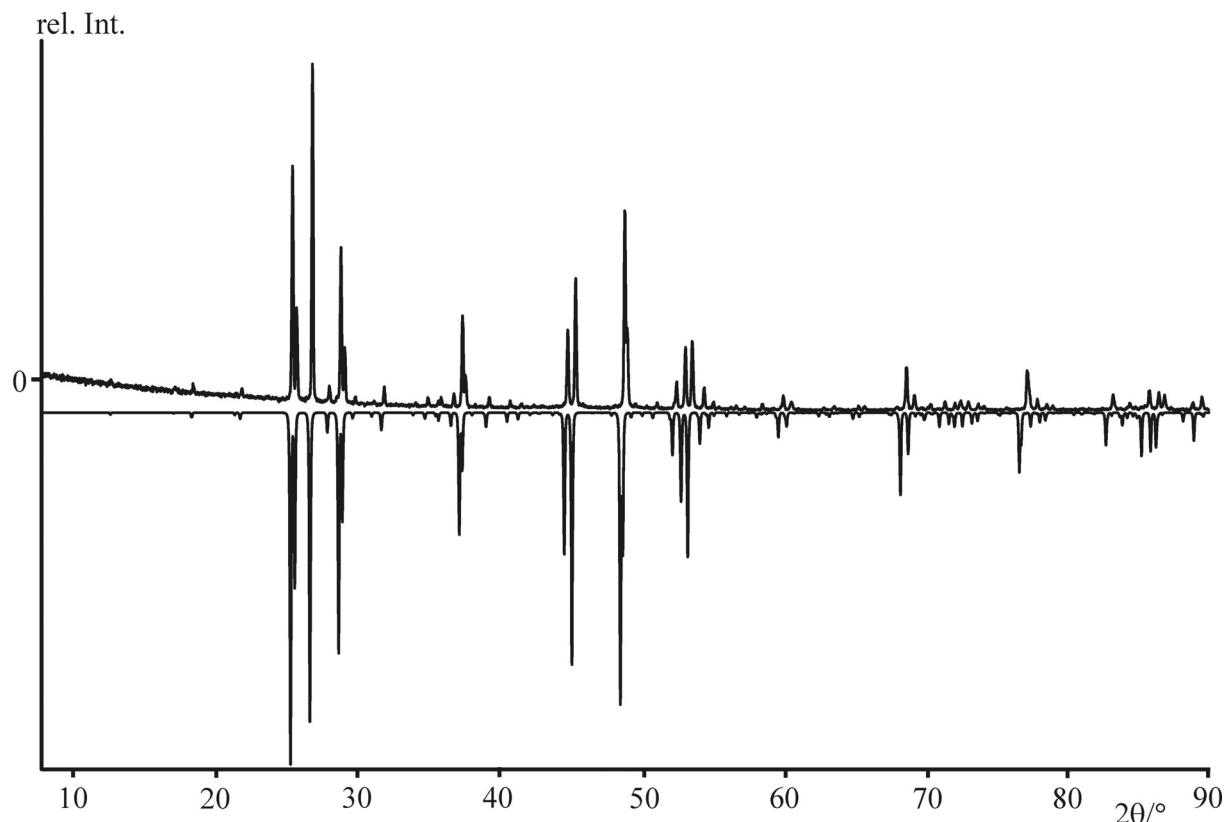
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  kristallisiert in einer Zinkblendeüberstruktur in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ . Die Struktur wurde von Parasyuk *et al.* aus Röntgenpulverdaten verfeinert [Parasyuk2001]. Ergänzend soll eine Einkristallstrukturanalyse dieser Verbindung angefertigt werden. Die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte sowie die Tetraedervolumina des Wurtzstannitttyps HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  und des Stannitttyps  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  sollen verglichen werden. Daran soll die Korrelation zwischen Strukturtyp und den Größenunterschieden der Tetraeder bei quaternären Seleniden abgeleitet werden.

### 10.1.2 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$

Die Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  erfolgte aus den Elementen in graphitierten Quarzglasampullen bei 700 °C für drei Tage. Zur besseren Homogenisierung wurde die Reaktionsmischung wie üblich im Achatmörser verrieben und erneut bei gleicher Temperatur und Reaktionszeit getempert. Nach der ersten Glühperiode ließen sich noch binäre Nebenprodukte im Pulverdiffraktogramm nachweisen, nach der zweiten Reaktionsphase konnte phasenreines  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  mit den Gitterkonstanten  $a = 5.5827(3)$  Å,  $c = 10.9902(7)$  Å und  $V = 342.52(5)$  Å<sup>3</sup> indiziert werden. Die Gitterparameter wurden von Parasyuk *et al.* mit  $a = 5.6104(1)$  Å,  $c = 11.0457(3)$  Å und  $V = 347.68(2)$  Å<sup>3</sup> angegeben [Parasyuk2001]. Zur Strukturanalyse wurde ein Kristall unter dem Mikroskop ausgewählt und auf einem Siemens P4 Einkristalldiffraktometer vermessen. Im  $2\theta$ -Bereich von 7.2° bis 60.0° wurden 732 Reflexe gemessen, 290 davon waren symmetrieunabhängig. Der interne  $R$ -Wert betrug  $R_{\text{int}} = 0.0676$ . Die Verfeinerung zur Einkristallstrukturanalyse konvergierte zu  $R = 0.0559$  für 163 Reflexe mit  $I > 2 \sigma$ ,  $R = 0.0794$  für alle Reflexe und  $wR2 = 0.3158$  ( $I > 2 \sigma$ ), bzw.  $wR2 = 0.3269$  für alle Reflexe. Eine bessere Verfeinerung gelang nicht. Daher sollen für die weitere Diskussion die Daten aus [Parasyuk2001] herangezogen werden.

Die Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  erfolgte durch stöchiometrische Einwaage der Elemente in einer graphitierten Quarzglasampulle. Der Ansatz wurde mit 0.3 °C / min bis 600 °C aufgeheizt und über Nacht bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde die Temperatur mit der gleichen Heizrate auf 800 °C erhöht und die Reaktionsmischung drei Tage getempert. Abschrecken an Luft beendete die Reaktion. Zur Bestimmung der Phasenreinheit wurde ein Pulverdiagramm angefertigt. Dieses belegte die Bildung der HT-Modifikation. Abbildung 10.1 zeigt den Vergleich des gemessenen mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind:  $a = 8.0652(5)$  Å,  $b = 6.8778(4)$  Å und  $c =$

6.6019(4) Å. Das Volumen beträgt  $366.21(5)$  Å<sup>3</sup>. Die aus Einkristalldaten bestimmten Gitterparameter sind  $a = 8.104(2)$  Å,  $b = 6.913(1)$  Å und  $c = 6.642(1)$  Å. Die Gitterkonstanten in der Literatur sind  $a = 8.0968(9)$  Å,  $b = 6.8929(6)$  Å,  $c = 6.6264(6)$  Å [Gulay2002b] bzw.  $a = 8.069(2)$  Å,  $b = 6.878(1)$  Å,  $c = 6.601(1)$  Å [Himmrich1990]. Die Größen aus Einkristallmessung und Pulververfeinerung weichen etwas voneinander ab. Die Gitterparameter der Einkristallmessung sind etwas größer als die Zellkonstanten der Pulververfeinerungen. Die Pulverdaten sind im Rahmen der Fehler identisch mit den Gitterkonstanten von *Himmrich* und die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse stimmen mit denen von *Gulay et al.* gut überein.



**Abbildung 10.1.** Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  (oben) mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diagramm (unten, invertiert). Die Verschiebung der Reflexe zu kleineren  $2\theta$ -Werten resultiert aus den Abweichungen in den Gitterkonstanten zwischen Einkristall- und Pulvermessung. Für die weitere Diskussion wird jedoch die Strukturverfeinerung mit den Pulvergitterparametern verwendet.

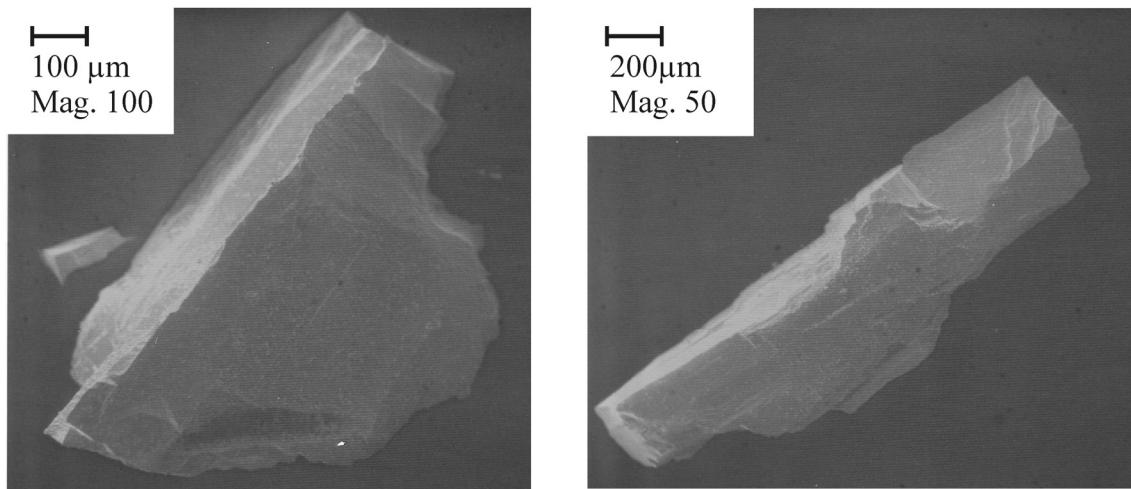
Mehrere Kristalle wurden unter dem optischen Mikroskop auf Glasfäden fixiert und auf einer Weissenbergkamera mittels Schwenkaufnahmen auf ihre Eignung zur Strukturanalyse untersucht. Ein geeigneter Einkristall wurde daraufhin auf einem STOE IPDS I vermessen. Die Daten der Messung, der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst. Da die Gitterkonstanten an dem verwendeten Einkristalldiffraktometer systematisch von

denen aus Pulververfeinerungen abweichen, wurde die Strukturverfeinerung mit den aus Pulvermessungen verfeinerten Gitterkonstanten durchgeführt.

**Tabelle 10.2. Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von HT-Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.**

Verbindung	Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub>	
Molmasse in g mol <sup>-1</sup>	627.91	
Kristallgröße in mm <sup>3</sup>	0.20 × 0.20 × 0.26	
Farbe	schwarz	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pmn2 <sub>1</sub> (Nr. 31)	
Gitterkonstanten in Å	$a = 8.104(2)$	$a = 8.0652(5)$
aus Einkristalldaten links,	$b = 6.913(1)$	$b = 6.8778(4)$
aus Pulverdaten rechts	$c = 6.642(1)$	$c = 6.6019(4)$
Zellvolumen in Å <sup>3</sup> , Z	372.1(1), 2	366.2(1)
$\rho_{\text{x-ray}}$ in g cm <sup>-3</sup>	5.694	
Diffraktometer	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit Monochromator	
Bildplattenabstand in mm	50	
$\varphi$ -Bereich, $\Delta\varphi$ in °	$0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ , 1.2	
$\mu$ MoK $\alpha$ in cm <sup>-1</sup>	32.418	
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallform mit X-SHAPE [X-Shape] optimiert	
Zahl der Flächen zur Kristallbeschreibung	13	
Belichtungszeit/Bild in Min.	5	
Temperatur in °C	25	
$\theta$ -Bereich in °	$2.96 < 2\theta < 30.41$	
<i>hkl</i> -Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 9$ $-9 \leq l \leq 9$	
gemessene Reflexe, $R_{\text{int.}}, R(\sigma)$	5113, 0.0645, 0.0377	
symmetrieunabhängige Reflexe	1182	
Extinktionskoeffizient	0.028(1)	
Anzahl der Parameter	46	
Flack Parameter	-0.02(2)	
Programmpaket	SHELXL-97 [Shelxl]	
$R (I > 2\sigma_I)$ ,	0.0290, 0.0311	
$R$ (alle Reflexe)		
$wR2 (I > 2\sigma_I)$ ,	0.0641, 0.0647	
$wR2$ (alle Reflexe)		
GooF	1.020	
Wichtungsparameter $a$	0.0403	
Restelektronendichte		
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ in e Å <sup>-3</sup>	1.950, -1.302	

Der Ansatz enthielt viele, teilweise bis zu einem Millimeter große schwarze Kristalle. Abbildung 10.2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier Exemplare.



**Abbildung 10.2.** REM-Aufnahmen zweier Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . Vergrößerung: 100-fach (links) und 50-fach (rechts).

In den Tabellen 10.3 und 10.4 sind die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter für die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  zusammengefasst.

**Tabelle 10.3.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  von HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

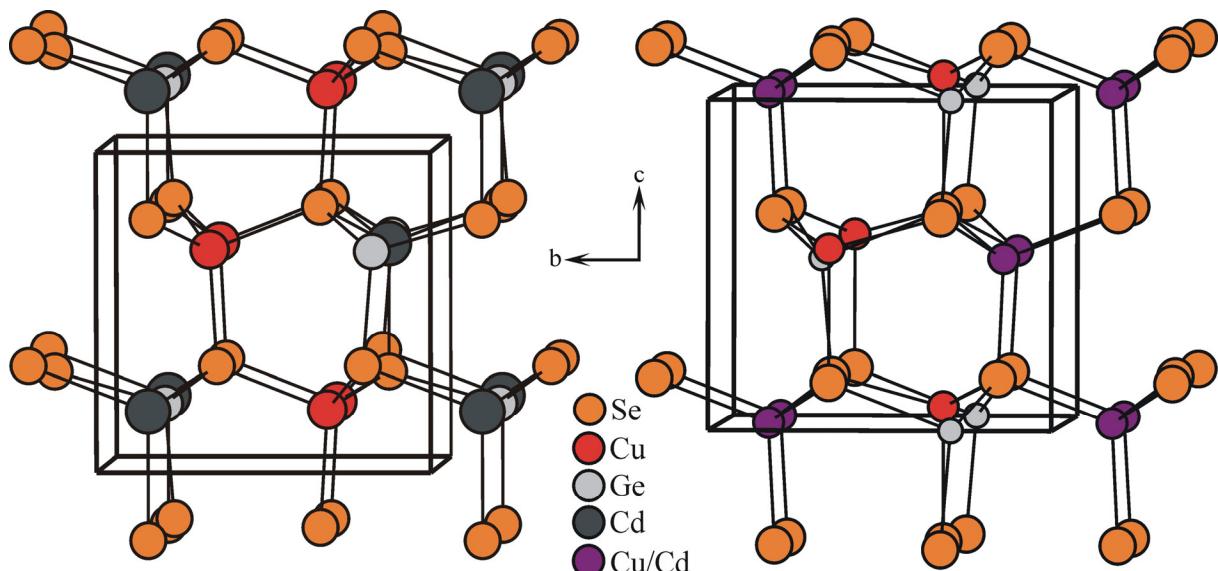
Atom	Wykoff Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu	4b	0.7519(1)	0.6756(1)	0.6837(2)	0.027(1)
Cd	2a	0	0.8459(1)	0.1907(1)	0.024(1)
Ge	2a	0	0.1754(1)	0.6905(1)	0.015(1)
Se1	4b	0.7331(1)	0.6558(1)	0.3189(1)	0.018(1)
Se2	2a	0	0.8455(1)	0.7900(1)	0.018(1)
Se3	2a	0	0.2022(1)	0.3325(1)	0.018(1)

**Tabelle 10.4.** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  für HT-Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

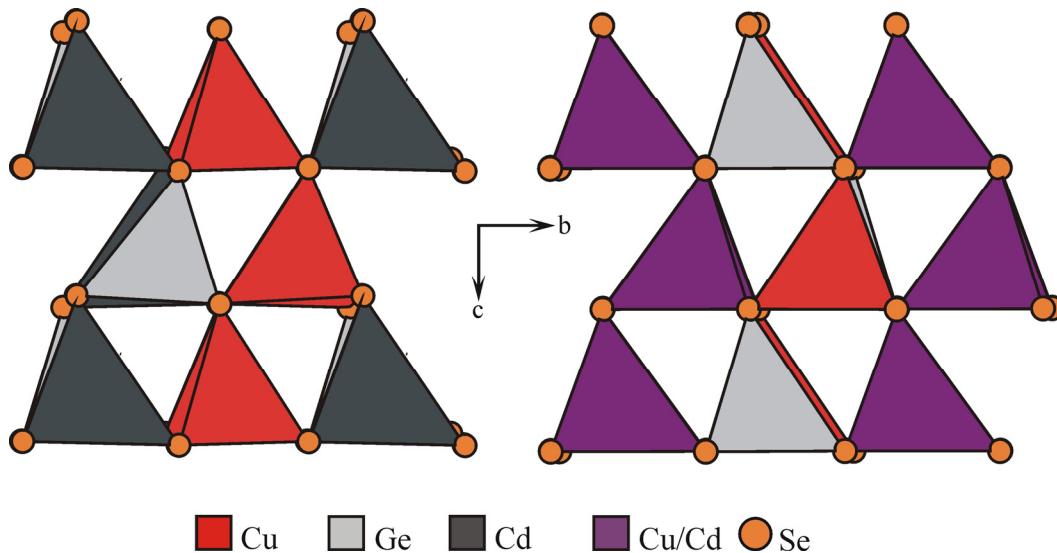
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu	0.0289(4)	0.0294(4)	0.0238(5)	0.0005(3)	0.0013(2)	0.0013(3)
Cd	0.0252(3)	0.0260(3)	0.0207(3)	-0.0010(2)	0	0
Ge	0.0169(4)	0.0154(3)	0.0125(3)	0.0003(3)	0	0
Se1	0.0177(2)	0.0190(3)	0.0171(3)	0.0010(2)	-0.0013(2)	0.0017(2)
Se2	0.0217(3)	0.0154(3)	0.0161(4)	0.0007(2)	0	0
Se3	0.0208(3)	0.0202(3)	0.0130(3)	0.0007(3)	0	0

Die Strukturanalyse ergibt nicht, wie von *Gulay et al.* beschrieben, eine mit Cadmium und Kupfer gemischt besetzte Lage (4b) und eine weitere Cu-Lage (2a), sondern ein geordnetes System, bei dem die Kupferatome eine 4b Lage besetzen, Cd und Ge jeweils eine 2a Lage.

*Gulay et al.* geben für ihre Messung einen  $wR$ -Wert von 0.0483 an. Die Parameter wurden gegen  $F$ , nicht gegen  $F^2$  verfeinert. Die Einkristallstrukturanalyse in der vorliegenden Arbeit konvergierte zu  $R = 0.0321$  und  $wR2 = 0.0649$ . Abbildung 10.3 zeigt einen Vergleich der beiden Strukturmodelle. Es fällt auf, dass die Anionen im Strukturmodell der vorliegenden Arbeit in  $a$ -Richtung (Blickrichtung in der Abbildung) nicht auf einer Linie angeordnet sind. Die Kationen hingegen liegen relativ linear in  $a$ -Richtung. Im Falle des Literaturstrukturmodells sind diese Auslenkungen deutlicher im Kationenteilgitter zu beobachten, als im Anionenteilgitter. In einer weiteren Abbildung (10.4) ist der Vergleich beider Strukturmodelle mit eingezeichneten [MSe<sub>4</sub>]-Tetraedern dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Größenunterschiede im Modell dieser Arbeit signifikant sind, im Modell von *Gulay et al.* jedoch wesentlich geringer erscheinen. Durch die deutlicheren Größenunterschiede sind die [CuSe<sub>4</sub>]-Tetraeder des Modells ohne Mischbesetzung gegeneinander geneigt. Im Bild des anderen Modells erkennt man kaum eine Neigung.



**Abbildung 10.3.** Vergleich der Strukturmodelle für  $\text{HT-Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . Rechts ist eine Abbildung basierend auf den Daten von Gulay et al. [Gulay2002b] dargestellt, links die im Rahmen dieser Arbeit verfeinerte Struktur. Blick entlang der a-Achse.



**Abbildung 10.4.** Vergleich der Tetraeder in  $\text{HT-Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . Im linken Bild (Daten der eigenen Strukturanalyse) sind die Größenunterschiede der Tetraeder deutlich zu erkennen. Rechts ist eine Abbildung basierend auf den Daten von Gulay et al. [Gulay2002b].

Die Tetraedervolumina der Tetraeder [ $M\text{Se}_4$ ] des in dieser Arbeit beschriebenen Strukturmodells und die nach Gleichungen 6.1 bis 6.3 davon abgeleiteten Werte sind in Tabelle 10.5 angegeben.

**Tabelle 10.5.** Volumina der  $[MSe_4]$ -Tetraeder und ihre Differenzen in  $HT\text{-}Cu_2CdGeSe_4$  des Modells dieser Arbeit.

$V[\text{CuSe}_4] / \text{\AA}^3$	7.27
$V[\text{CdSe}_4] / \text{\AA}^3$	9.50
$V[\text{GeSe}_4] / \text{\AA}^3$	6.78
$\overline{V} / \text{\AA}^3$	7.83
$\Delta V_i [\text{CuSe}_4] / \%$	-5.7
$\Delta V_i [\text{CdSe}_4] / \%$	23.3
$\Delta V_i [\text{GeSe}_4] / \%$	-12.0
$\overline{\Delta V_i} / \%$	11.7

Der für das Modell dieser Arbeit ermittelte  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert ist mit 11.7 % deutlich größer als der des Literaturmodells von 2.5 %. Der neue Wert entspricht somit den Erwartungen für Wurtzitvarianten. *Gulay et al.* heben heraus, dass die Tetraeder in der Hochtemperaturmodifikation verzerrt sind. Als Grundlage dieser Angabe werden die  $M\text{-Se}$ -Abstände sowie die Winkel Se- $M\text{-Se}$  diskutiert. Die kleinsten Winkel sind geringer als  $100^\circ$ , die größten betragen über  $116^\circ$ . Abbildung 10.4 belegt jedoch deutlich, dass die Diskussion der Verzerrung der Tetraeder auf Basis der Winkel und interatomaren Abstände keine verlässliche Aussage über ihre Größenunterschiede zulässt. Die Verzerrung der Tetraeder im Modell der vorliegenden Arbeit ist deutlicher, obwohl die Winkel nicht so stark vom Wert für ideale Tetraeder ( $109.5^\circ$ ) abweichen. Die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte geben die Größenunterschiede der Tetraeder in beiden Strukturmodellen dagegen richtig an. Da die Winkel in der Struktur mit der gemischt besetzten Lage so stark von  $109.5^\circ$  abweichen, die  $[MSe_4]$ -Tetraeder jedoch geringe Größenunterschiede aufweisen und damit kaum gegeneinander gekippt sind, ist fraglich, ob die Kationen- und Anionenlagen in der Arbeit von *Gulay et al.* nicht vertauscht wurden.

Bei einem Vergleich der  $[\text{CuSe}_4]$ -Tetraeder in  $Cu_2CdGeSe_4$  mit den  $[\text{CuS}_4]$ -Polyedern, die in den vorangegangenen Kapitel berechnet wurden, stellt man fest, dass  $[\text{CuSe}_4]$ -Tetraeder durchschnittlich etwa um 15 % größer sind als die  $[\text{CuS}_4]$ -Tetraeder in quaternären Sulfiden. Da die Synthese der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation von  $Cu_2CdGeSe_4$  bisher nicht gelang, konnten die auf Pulverdaten von *Gulay et al.* basierenden Angaben zur Struktur dieser Modifikation nicht überprüft werden.

$Cu_2ZnGeSe_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  im Stannitstrukturtyp [Parasyuk2001]. Die Tetraedervolumina sind  $V[\text{CuSe}_4] = 7.32 \text{ \AA}^3$ ,  $V[\text{ZnSe}_4] = 7.50 \text{ \AA}^3$  und  $V[\text{GeSe}_4] = 6.85$

$\text{\AA}^3$ . In den beiden hier beschriebenen quaternären Seleniden  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sind die  $[\text{CuSe}_4]$ -Tetraeder annähernd gleich groß, genauso die  $[\text{GeSe}_4]$ -Tetraeder. Die benachbarten Elemente im Periodensystem, Kupfer und Zink, haben identische Ionenradien ( $r(\text{Cu}^+) = 0.74 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$  [Shannon1976]). Für  $\overline{\Delta V_i}$  ergibt sich ein Wert von 3.5 %.

Dieser niedrige Wert ( $\overline{\Delta V_i} < 5 \text{ \%}$ ) ist im Einklang mit der kubischen Anionenpackung. Diese Daten basieren wie viele andere Strukturverfeinerungen dieser Arbeitsgruppe auf den Reflexen im Pulverdiffraktogramm. Die Abstände  $M\text{-Se}$ , die Bindungswinkel, sowie die Tetraedervolumina lassen die Verfeinerung jedoch stichhaltig erscheinen.

Ein weiteres Beispiel für Polymorphie mit zwei röntgenographisch charakterisierten Phasen liegt bei  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  vor. Die Hochtemperaturphase wurde von *Parthé et. al.* [Parthé1971] beschrieben, die Tieftemperaturphase von *Chen et al.* [Chen1999]. Wie bei  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ , stellt auch in diesem ternären System die Wurtzitvariante die Hochtemperaturform dar, die Sphaleritvariante die Tieftemperaturform. Die Tieftemperaturform wurde aus  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Si und S bei 800 °C geäugt, auf 600 °C getempert und anschließend in Wasser abgeschreckt. Die Hochtemperaturphase wurde bei 900°C geäugt und direkt abgeschreckt (Medium nicht angegeben). In [Bernert2002] wurden die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte der beiden Modifikationen bereits berechnet und in einer Tabelle angegeben. Der Wert für die Wurtzitvariante liegt mit 8.6 deutlich höher als der Wert der Zinkblendeviariante mit 7.3.

## 10.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ und $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$

### 10.2.1 Motivation

Die Daten der Strukturanalyse von  $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$  wurden von *Schäfer et al.* [Schäfer1980] publiziert und in [Bernert2002] bestätigt. Dabei zeigte sich, dass die Tetraedervolumina sehr stark voneinander differieren, obwohl die Verbindung in einer Zinkblendeviariante kristallisiert. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert liegt bei 8.5 %. Das ist der bisher höchste Wert eines Chalkogenids mit kubischer Anionenpackung. *Schäfer et al.* berichten, dass  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  isotyp zur homologen Siliziumverbindung kristallisiert, geben aber keine Daten der Strukturverfeinerung an. Daher soll eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt und die Tetraedervolumina mit denen in  $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$  verglichen werden.

1966 gaben *Nitsche, Sargent und Wild* die Struktur und die Gitterkonstanten der Zinkblendevariante  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  aus Röntgenpulvermessungen mit  $a = 5.34 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.27 \text{ \AA}$  und  $c = 10.47 \text{ \AA}$  an (Standardabweichungen < 0.1 %). Die orthorhombische Verzerrung der Struktur wird aus einer Reflexaufspaltung im Pulverdiagramm abgeleitet. *Schäfer* und *Nitsche* beschrieben 1974 die Struktur der Verbindung als deformierten Sphalerit, da die Verbindung einer orthorhombischen Metrik zugeordnet wurde. Alle drei Gitterkonstanten liegen zwischen 5.2 und 5.3 Å. Es ist keine Linienaufspaltung im Pulverdiffraktogramm erkennbar. Somit soll entweder eine statistische Anordnung aller Kationen auf den Zinkplätzen im Sphalerit vorliegen, oder eine pseudokubische Symmetrie, deren  $c/a$ -Verhältnis so klein ist, dass die Reflexaufspaltung nicht beobachtet werden kann [Schäfer1974]. Später, im Jahr 1977, berichteten die Autoren, dass eine genaue Analyse der Reaktionsprodukte eines Ansatzes „ $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ “ entgegen aller Literaturangaben nur  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  enthielt [Schäfer1977]. Hinweise auf eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  waren nicht vorhanden. Daher stellt sich die Frage, ob in den früheren Arbeiten Pulverdiagramme von  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  mit einer orthorhombischen Verzerrung von  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  fehlinterpretiert wurden. Eine Einkristallstruktur wird in der Literatur bis jetzt nicht diskutiert. Daher ist es von Interesse, die Verbindung nachzuweisen und die Struktur zu lösen.

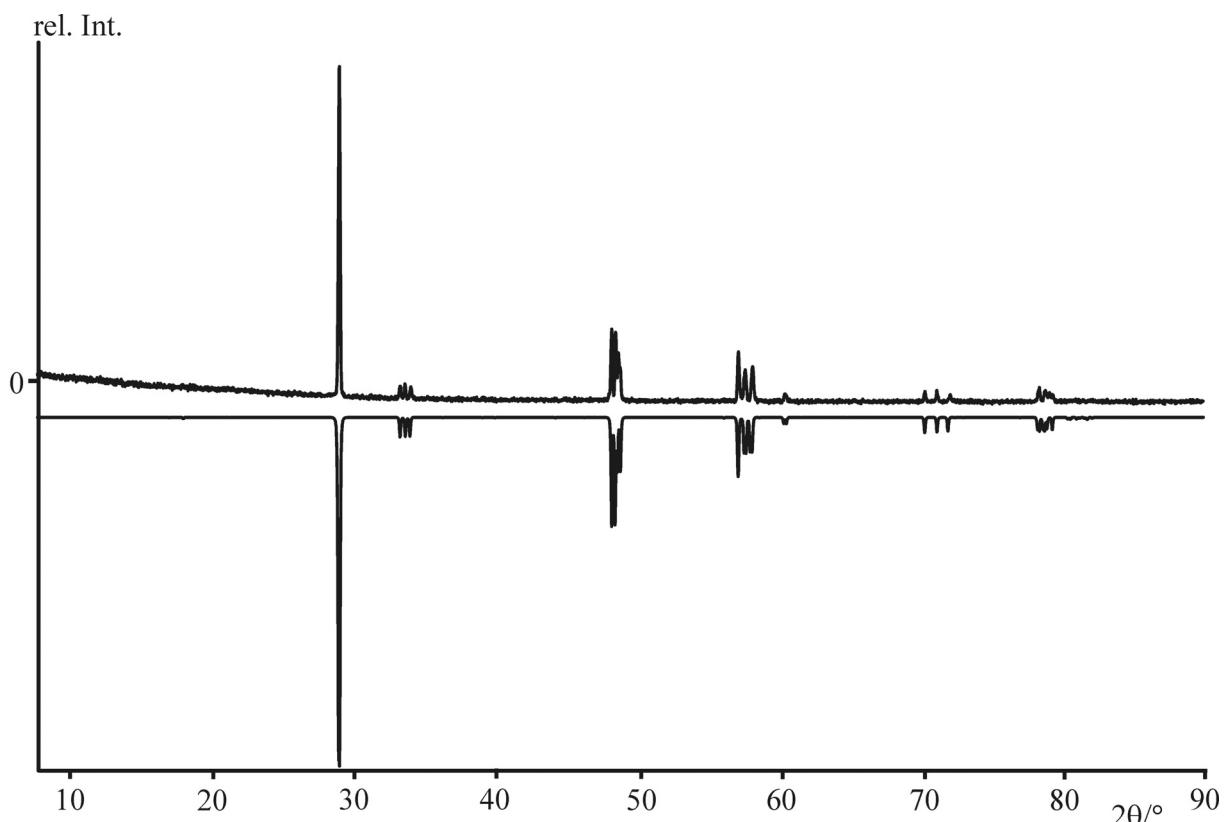
### **10.2.2 Darstellung von $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ und $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$**

In mehreren Ansätzen wurde versucht,  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  phasenrein darzustellen. Die Röntgenpulverdiagramme zeigten jedoch in allen Fällen eine Ähnlichkeit zu dem Diffraktogramm von  $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$  [Bernert2002]. Die Zellparameter der Ansätze sind Tabelle 10.6 zu entnehmen. Die Ansätze 1 und 2 sind nicht phasenrein. Als Nebenphase konnte NiS in beiden Fällen identifiziert werden. Bei der Einwaage gemäß  $2 \times \text{Cu}_2\text{NiGeS}_4 = \text{Cu}_4\text{Ni}_2\text{Ge}_2\text{S}_8$  bleibt bei der Bildung von  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  ein Äquivalent NiS übrig. Die aus der Literatur bekannten Gitterkonstanten sind  $a = 11.703 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.333 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.311 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.37^\circ$  (alle Fehler < 0.1 %) [Schäfer1980]. Daraufhin wurde  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  aus den Elementen dargestellt. In graphitierten Ampullen gelang die Umsetzung bei 800 °C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt keine Nebenphase an, vgl. Abbildung 10.5.

**Tabelle 10.6.** Gitterkonstanten der Ansätze „Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub>“ (1 und 2) und Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (3).

Ansatz	Darstellung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	<i>V</i>
1*	2 × 5d, 600 °C	11.769(7)	5.359(3)	8.32(2)	98.58(6)	519(1)
2*	2 × 5d, 800 °C	11.786(3)	5.336(2)	8.316(2)	98.40(1)	517.4(4)
3	5 d, 800 °C	11.753(9)	5.346(2)	8.350(3)	98.69(2)	518.6(6)

\* In beiden Ansätzen lässt sich NiS ([77-1624], [JCPDS]) nachweisen. Da die Proben nicht phasenrein waren, sind die Abweichungen der Gitterkonstanten der beiden Ansätze relativ groß.



**Abbildung 10.5.** Vergleich eines Pulverdiffraktogramms von Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (oben) mit dem aus Einkristalldaten berechneten (unten, invertiert). Man erkennt, dass Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub> röntgenographisch phasenrein gebildet wurde.

### 10.2.3 Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

Ein zur Strukturanalyse geeigneter Einkristall wurde unter dem Mikroskop auf einen Glasfaden geklebt und auf einem STOE IPDS I vermessen. Die Details der Einkristallmessung und Strukturverfeinerung können Tabelle 10.7 entnommen werden.

**Tabelle 10.7.** Kristallographische Daten zur Strukturanalyse von  $Cu_4NiGe_2S_7$ 

Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	682.47
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.14 × 0.14 × 0.26
Farbe	schwarz
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2 (Nr. 5)
Gitterkonstanten / Å bzw. °	$a = 11.777(2)$ $b = 5.351(1)$ $c = 8.3489(2)$ $\beta = 98.39(3)$
Zellvolumen / Å <sup>3</sup> , Z	520.5(2), 2
$\rho_{X\text{-ray}}$ / g cm <sup>-3</sup>	4.355
Diffraktometer	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Graphit Monochromator
Flack Parameter	-0.01(1)
Absorptionskoeffizient	16.820
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallform mit X-SHAPE optimiert [X-Shape], 16 Flächen
Temperatur / °C	20
$hkl$ -Datenbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-7 \leq k \leq 7$ $-10 \leq l \leq 10$
$\theta$ -Bereich / °	2.47 - 27.94
gemessene Reflexe, $R_{\text{int}}$ , $R(\sigma)$	4198, 0.0377, 0.0243
symmetrieunabhängige Reflexe	1148
Zahl der Parameter	66
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [Shelxl]
R1 ( $I > 2\sigma$ ); R1 (alle Reflexe)	0.0214, 0.0244
wR2 ( $I > 2\sigma$ ); wR2 (alle Reflexe)	0.0469, 0.0477
Wichtungsfaktor $a$	0.0210
GooF	0.968
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å <sup>-3</sup>	0.585
$\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	-0.619

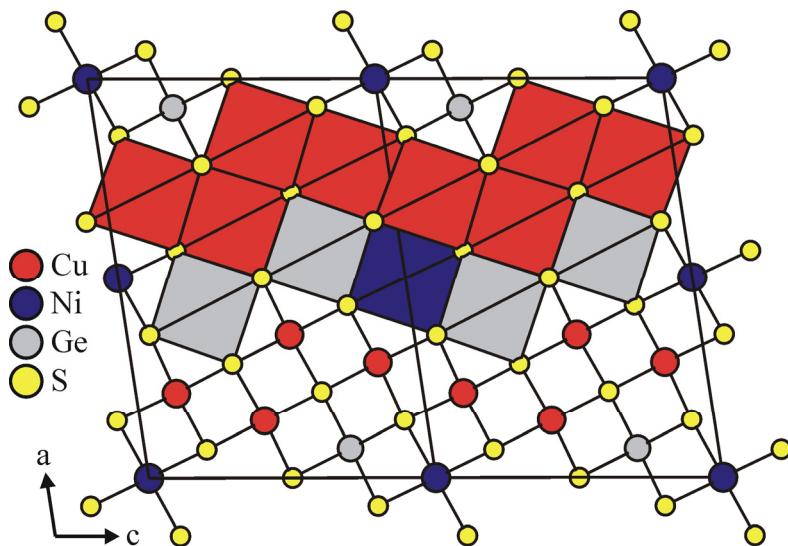
Die Verbindung kristallisiert in einer Zinkblendevariante. Die Schwefelatome bilden somit eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Atomlagen und Auslenkungsparameter für Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub> sind in den Tabellen 10.8 und 10.9 zusammengefasst. Blickt man entlang der *b*-Achse, sieht man, dass die [CuS<sub>4</sub>]-Tetraeder Zick-Zack Ketten entlang *c* bilden, wie in Abbildung 10.6 gut zu erkennen ist. Dabei folgen immer vier [CuS<sub>4</sub>]-Polyeder in einer Reihe aufeinander. Zwischen diesen Zick-Zack Ketten liegen drei Tetraeder, die von den anderen beiden Kationen zentriert sind. Zwei [GeS<sub>4</sub>]-Tetraeder flankieren ein [NiS<sub>4</sub>]-Tetraeder innerhalb eines Tripels. Alle Tetraeder sind allseits eckenverknüpft, nicht wie die Darstellung suggeriert, kantenverknüpft. Für einen besseren Vergleich der Größen der Tetraeder eignet sich Abbildung 10.7. Hier ist auch die Schichtfolge ABC... zu erkennen, die den Zinkblendetyp charakterisiert.

**Tabelle 10.8.** Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

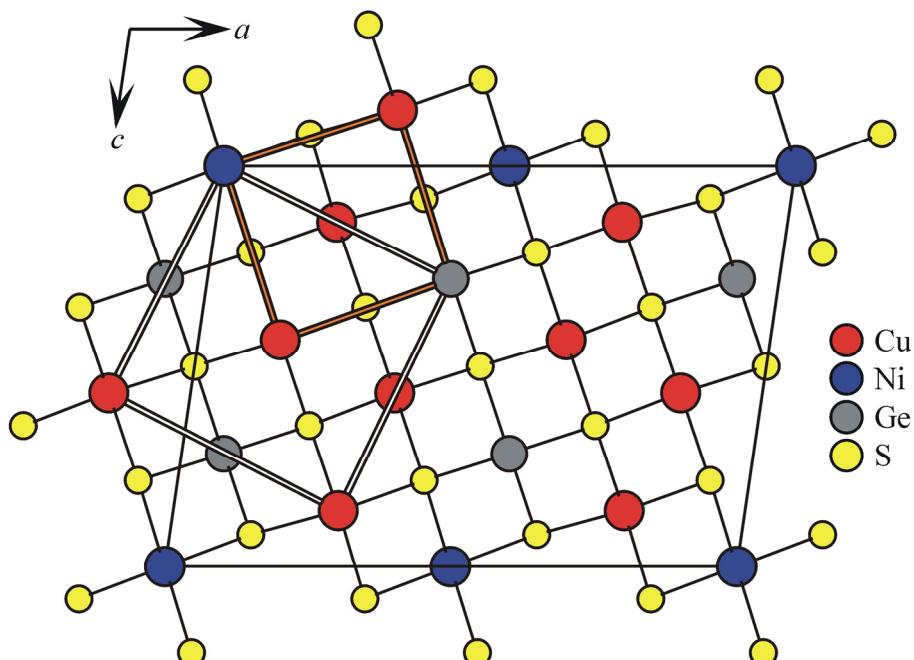
Atom	Wykoff Pos.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Cu1	4 <i>c</i>	0.1430(1)	0.0154(1)	0.4333(1)	0.0213(3)
Cu2	4 <i>c</i>	0.2111(1)	0.5087(1)	0.1395(1)	0.0208(3)
Ni	2 <i>a</i>	0	0.9998(2)	0	0.0222(3)
Ge	4 <i>c</i>	0.4264(1)	0.9904(1)	0.2817(1)	0.0136(1)
S1	2 <i>b</i>	0	0.7404(1)	½	0.0141(2)
S2	4 <i>c</i>	0.0690(1)	0.2577(2)	0.2149(1)	0.0158(2)
S3	4 <i>c</i>	0.2841(1)	0.7638(2)	0.3518(1)	0.0138(3)
S4	4 <i>c</i>	0.3581(1)	0.2528(2)	0.0807(1)	0.0157(2)

**Tabelle 10.9.** Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Cu1	0.022(1)	0.020(1)	0.021(1)	-0.002(1)	0.003(1)	0.002(1)
Cu2	0.021(1)	0.020(1)	0.022(1)	-0.001(1)	0.003(1)	-0.001(1)
Ni	0.029(1)	0.020(1)	0.019(1)	0	0.009(1)	0
Ge	0.013(1)	0.014(1)	0.013(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.000(1)
S1	0.015(1)	0.015(1)	0.013(1)	0	0.001(1)	0
S2	0.015(1)	0.017(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.002(1)
S3	0.014(1)	0.012(1)	0.015(1)	0.000(1)	0.003(1)	-0.001(1)
S4	0.017(1)	0.015(1)	0.014(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.001(1)



**Abbildung 10.6.** Blick entlang der  $b$ -Achse in  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$ . Um die Tetraederketten  $[\text{CuS}_4]_x$  und die Tetraedertripel  $[\text{GeS}_4]$ - $[\text{NiS}_4]$ - $[\text{GeS}_4]$  hervorzuheben, sind einige Tetraeder eingezeichnet.



**Abbildung 10.7.** Ausschnitt der Kristallstruktur von  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  mit Blick entlang der  $b$ -Achse. Die Elementarzellen des Sphalerits (weiß) und einer tetragonal innenzentrierten Zelle (orange) sind angedeutet.

In Abbildung 10.7 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  dargestellt. Die monokline Elementarzelle, sowie die Elementarzellen des Sphalerits als auch einer tetragonal innenzentrierten Zelle sind mit eingezeichnet. Die tetragonale Zelle (Raumgruppe  $I\bar{4} m2$ ) lässt sich aus der Struktur der Zinkblende (Raumgruppe  $F\bar{4} 3m$ ) mit Hilfe von Gruppe-

Untergruppe-Beziehungen, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, ableiten. Die Gitterkonstanten dieses Strukturtyps stehen in folgenden Beziehungen zu den Konstanten der Zinkblende (Sph):

$$\mathbf{a} = 2 \mathbf{a}_{\text{Sph}} - \mathbf{c}_{\text{Sph}}; \quad \mathbf{b} = \mathbf{b}_{\text{Sph}}; \quad \mathbf{c} = \frac{1}{2} \mathbf{a}_{\text{Sph}} + 1\frac{1}{2} \mathbf{c}_{\text{Sph}}.$$

Damit ergeben sich für die Beträge

$a = \sqrt{5} a_{\text{Sph}}$ ;  $b = a_{\text{Sph}}$ ;  $c = \sqrt{5/2} a_{\text{Sph}}$ ;  $\beta = \arctg 3 + \arctg \frac{1}{2}$ ;  $V = 7/2 V_{\text{Sph}}$  [Schäfer 1977]. Geht man von der tetragonalen Zelle aus, stehen nur noch ganzzahlige Faktoren in den obigen Gleichungen.

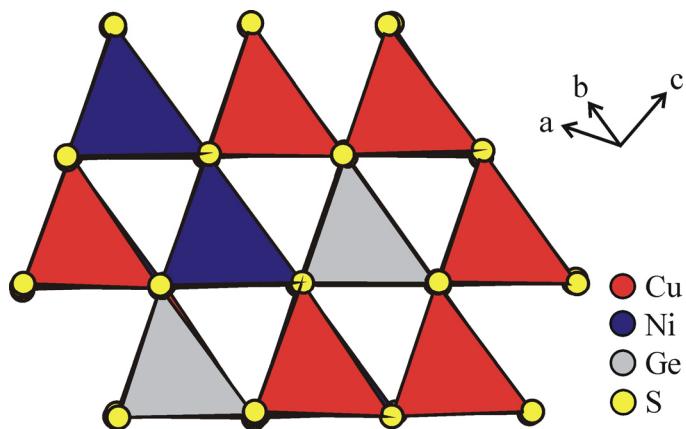


Abbildung 10.8. Blick auf die Tetraeder in  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$ .

Bereits in Abbildung 10.8 erkennt man, dass die Größenunterschiede der  $[\text{MS}_4]$ -Tetraeder relativ gering sind. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert ist mit 2.9 % klein und weist damit deutlich auf eine Zinkblendevariante hin. Die Volumina der  $[\text{CuS}_4]$ -Tetraeder betragen in  $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$   $6.36 \text{ \AA}^3$  für beide Kupferlagen. Die  $[\text{NiS}_4]$ -Polyeder sind mit  $6.13 \text{ \AA}^3$  etwas kleiner. Mit  $5.07 \text{ \AA}^3$  weichen die  $[\text{SiS}_4]$ -Tetraeder deutlich von den anderen ab. Die  $[\text{CuS}_4]$ - und  $[\text{NiS}_4]$ -Tetraeder sind ähnlich groß in den beiden hier diskutierten Verbindungen. Die  $[\text{GeS}_4]$ -Polyeder sind erwartungsgemäß größer als die Tetraeder mit dem homologen Silizium.

**Tabelle 10.10.** Volumina der  $[MS_4]$ -Tetraeder und ihre Differenzen in  $Cu_4NiGe_2S_7$ .

$V [Cu1S_4] / \text{\AA}^3$	6.39
$V [Cu2S_4] / \text{\AA}^3$	6.29
$V [NiS_4] / \text{\AA}^3$	6.32
$V [GeS_4] / \text{\AA}^3$	5.88
$\bar{V} / \text{\AA}^3$	6.21
$\Delta V_i [Cu1S_4] / \%$	2.9
$\Delta V_i [Cu2S_4] / \%$	1.3
$\Delta V_i [NiS_4] / \%$	1.6
$\Delta V_i [GeS_4] / \%$	5.3
$\bar{\Delta V}_i / \%$	2.9

#### 10.2.4 Charakterisierung von $Cu_2NiGeS_4$

Ein zur Strukturanalyse geeigneter Kristall wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einen Glasfaden geklebt und auf einem Xcalibur S Diffraktometer von Oxford Instruments vermessen. Anhand dieser Daten ist es nicht möglich, die Metrik der Zelle eindeutig festzulegen. Während der Messung waren jedoch bereits Überstrukturreflexe zu beobachten, somit liegt eine Verdoppelung der Sphaleritelementarzelle entlang  $c$  vor. Die Daten der Messung sowie der Verfeinerungen in der orthorhombischen Raumgruppe  $I222$  als auch in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  sind in Tabelle 10.11 nebeneinander gestellt.

**Tabelle 10.11.** Daten der Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ . Die Strukturmodelle der Verbindung in  $I222$  und  $I\bar{4}2m$  werden verglichen.

Verbindung	$\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$	
Molmasse in g mol <sup>-1</sup>	386.62	
Kristallgröße in mm <sup>3</sup>	$0.15 \times 0.21 \times 0.19$	
Farbe	schwarz	
Temperatur in °C	25	
Diffaktometer	Oxford CCD, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphit Monochromator	
Detektorabstand in mm	100.0	
$\theta$ -Bereich in °	$3.87 < \theta < 27.69$	
<i>hkl</i> -Bereich	$-4 \leq h \leq 6$ $-6 \leq k \leq 6$ $-13 \leq l \leq 13$	
Programmpaket	SHELXL-97 [Shelxl]	
$\rho_{\text{x-ray}}$ in g cm <sup>-3</sup>	4.317	
$\mu$ in mm <sup>-1</sup>	16.432	
Absorptionskorrektur	CrysAlis [Crysalis]	
	Modell 1	Modell 2
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$I\bar{4}2m$ (Nr. 121)	$I222$ (Nr. 23)
Gitterkonstanten in Å	$a = 5.312(1)$ $c = 10.540(4)$	$a = 5.310(2)$ $b = 5.315(2)$ $c = 10.540(4)$
Zellvolumen in Å <sup>3</sup> , Z	297.5(1), 2	297.5(2), 2
gemessene Reflexe, $R_{\text{int.}}$ , $R(\sigma)$	1807, 0.1263, 0.0462	1807, 0.1253, 0.0549
symmetrieunabhängige Reflexe	204	356
Anzahl der Parameter	15	23
Datensatz %	100.0	100.0
Wichtungsparameter $a$ , $b$	0.0576, 4.0741	0.0477, 5.4978
Flack Parameter	0.01(11)	0.01(9)
$R(I > 2\sigma)$ , $R$ (alle Reflexe)	0.0551, 0.0572	0.0596, 0.0647
$wR2$ ( $I > 2\sigma$ ), $wR2$ (alle Reflexe)	0.1765, 0.1787	0.1720, 0.1766
GooF	1.391	1.325
Restelektronendichte	1.149	1.435
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ in e Å <sup>-3</sup>	-1.134	-1.709

Wie die  $wR2$ -Werte beider Modelle zeigen, war der Datensatz nicht von guter Qualität. Der Unterschied der Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  ist sehr gering. Um eine bessere Verfeinerung der Struktur von  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  zu erzielen und die Metrik der Zelle eindeutig zu bestimmen, sind weitere Untersuchungen nötig, die jedoch nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit geleistet werden konnten. Dennoch werden im Folgenden die Tetraedervolumina kurz diskutiert.

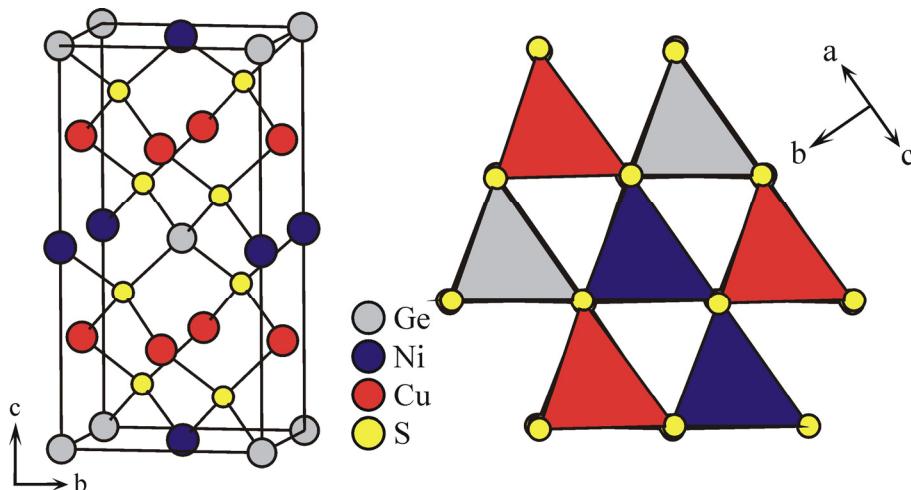
Die Atomkoordinaten beider Modelle sind in den Tabellen 10.12 und 10.12 zusammengefasst. Sie sind in den beiden Modellen nahezu identisch. Die anisotropen Auslenkungsparameter, interatomaren Abstände und Winkel sind in Anhang 13.2 zu finden. Abbildung 10.9 zeigt die Elementarzelle der Verbindung und einen Blick auf die Tetraeder  $[\text{MS}_4]$  entlang [101]. Da beide Modelle sehr ähnlich sind, wurde nur die Zelle im tetragonalen Kristallsystem dargestellt.

**Tabelle 10.12.** Atomkoordinaten (in Å) und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>3</sup>) für  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  in  $I\bar{4} 2m$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu	0	0.5	0.75	0.022(1)
Ni	0.5	0.5	0.5	0.021(1)
Ge	0	0	0.5	0.016(1)
S	-0.2432(6)	-0.2432(6)	0.6222(2)	0.015(1)

**Tabelle 10.13.** Atomkoordinaten (in Å) und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>3</sup>) für  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  in  $I222$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu	0	0.5	0.75	0.014(1)
Ni	0.5	0.5	0.5	0.027(1)
Ge	0	0	0.5	0.020(1)
S	0.2433(6)	0.2429(7)	0.6279(2)	0.014(1)



**Abbildung 10.9.** Elementarzelle und Tetraeder in  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  (gerechnet in  $I\bar{4} 2m$ ). Die Größenunterschiede der Tetraeder sind offensichtlich gering.

Auch für diese Verbindung wurden die Tetraedervolumina und deren Größenverhältnisse berechnet. Diese sind in Tabelle 10.14 zusammengefasst.

**Tabelle 10.14.** Tetraedervolumina und die nach den Gleichungen 6.1 bis 6.3 berechneten Volumenwerte für  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ . Die Werte basieren auf dem Modell mit tetragonaler Elementarzelle.

$V[\text{CuS}_4] / \text{\AA}^3$	6.34
$V[\text{NiS}_4] / \text{\AA}^3$	6.39
$V[\text{GeS}_4] / \text{\AA}^3$	5.74
$\bar{V} / \text{\AA}^3$	6.20
$\Delta V_i[\text{Cu}_1\text{S}_4] / \%$	2.3
$\Delta V_i[\text{NiS}_4] / \%$	-7.4
$\Delta V_i[\text{GeS}_4] / \%$	3.1
$\overline{\Delta V_i} / \%$	3.8

Wie Tabelle 10.14 zeigt, liegt der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert mit 3.8 % innerhalb des für Zinkblendetypen zu erwartenden Bereichs. Vergleicht man die Tetraedervolumina in  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  und  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$ , stellt man erwartungsgemäß fest, dass die sich entsprechenden  $[\text{MS}_4]$ -Tetraeder in beiden Verbindungen ähnliche Volumina haben. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert in  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  ist etwas größer als in  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$ . Durch die unterschiedliche Zusammensetzung in beiden Verbindungen sind geringe Unterschiede zu erwarten.

### 10.3 Zusammenfassung

Die Tieftemperaturform von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  kristallisiert in einer Zinkblendevariante, die Hochtemperaturform im Wurtzstannitttyp. Die Berechnung des  $\overline{\Delta V_i}$ -Werts aus den Tetraedervolumina für die von *Gulay et al.* bestimmte Einkristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation ergab mit 2.5 % einen sehr niedrigen Wert. Nach dem hier beschriebenen Modell ist für Wurtzitvarianten ein deutlich größerer Wert zu erwarten ( $\overline{\Delta V_i} \geq 8 \%$ ). Daher wurde die Strukturanalyse der Hochtemperaturform im Rahmen dieser Arbeit noch einmal durchgeführt. Entgegen den Befunden in der Literatur konnte eine Mischbesetzung der 4b Lage durch Cu und Cd nicht bestätigt werden. HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pmn2_1$ . Für das in dieser Arbeit verfeinerte Strukturmodell ist  $\overline{\Delta V_i} = 11.7 \%$ . Dieser relativ hohe Wert ist signifikant für eine Wurtzitvariante. Vergleicht man die Tetraedervolu-

mina in beiden Strukturmodellen, erkennt man, dass im Modell dieser Arbeit die Tetraeder deutliche Größenunterschiede zeigen, während die Unterschiede der Tetraeder im Modell aus [Gulay2002b] kleiner sind.

Zum Vergleich der Tetraedervolumina dieser Wurtzitvariante mit einem quaternären Selenid der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{Se}_4$ , das in einem Zinkblendeüberstrukturtyp kristallisiert, wurde  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  herangezogen. Da die Einkristallstrukturanalyse, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde von unbefriedigender Qualität ist, wurden die Strukturdaten von *Parasyuk et al.* [Parasyuk2001] verwendet. Diese basieren auf Röntgenpulverdaten, die interatomaren Abstände und Winkel sind jedoch plausibel. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert für diese Verbindung beträgt 3.5 %. Die  $[\text{CuSe}_4]$ - und die  $[\text{GeSe}_4]$ -Tetraeder sind in beiden Verbindungen ähnlich groß. Die  $[\text{CdSe}_4]$ -Polyeder sind jedoch deutlich größer als die  $[\text{ZnSe}_4]$ -Tetraeder, daher sind auch die Unterschiede der Tetraeder in der Wurtzitvariante HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sehr ausgeprägt.

Bei den Versuchen zur Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  wurde  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  im Röntgenpulverdiffraktogramm identifiziert. Daraufhin wurde die Verbindung phasenrein bei 800 °C aus den Elementen hergestellt. Bereits 1980 publizierten *Schäfer et al.* die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$  [Schäfer1980]. In dieser Publikation wird auch die Verbindung  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$  erwähnt. Sie kristallisiert isotyp zur Siliziumverbindung in der Raumgruppe *C2*. Daten einer Strukturverfeinerung werden von den Autoren jedoch nicht angegeben. Daher wurde die Struktur im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt. Die Gitterkonstanten sind  $a = 11.753(9)$  Å,  $b = 5.346(2)$  Å,  $c = 8.350(3)$  Å und  $\beta = 98.69(2)$  °. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $V = 518.6(6)$  Å<sup>3</sup>. Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Überstruktur der Zinkblende. Blickt man entlang der  $b$ -Achse, erkennt man Ketten von  $[\text{CuS}_4]$ -Polyedern und dazwischen liegende Tripel aus  $[\text{GeS}_4]$ -[ $\text{NiS}_4$ ]-[ $\text{GeS}_4$ ]-Tetraedern.

Für  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  ist in der Literatur keine Einkristallstrukturanalyse verfügbar. Die Angaben aus Röntgenpulveruntersuchungen sind widersprüchlich. Einige Arbeiten berichten von einer orthorhombisch deformierten Sphaleritelementarzelle [Schäfer1974]. In anderen Veröffentlichungen wird zudem die Verdoppelung der  $c$ -Achse postuliert, bzw. die Existenz der Verbindung angezweifelt [Schäfer1977]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Kristall vermessen. Anhand dieser Daten können die Raumgruppe und die Metrik der Verbindung nach wie vor nicht genau angegeben werden. Die Verfeinerung konvergierte bei  $wR2$ -Wert von 18 %. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 5.310(2)$  Å,  $b = 5.315(2)$  Å und  $c = 10.540(4)$  Å. Im Rahmen

der Messgenauigkeit stimmen  $a$  und  $b$  überein. Daher ist eine orthorhombische Verzerrung der Zelle, wie sie im Modell 2 zu Grunde gelegt wird, unwahrscheinlich. Zur sicheren Strukturbestimmung an Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub> sind weitere Untersuchungen nötig.

Mit  $\overline{\Delta V_i} = 3.8\%$  für Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub> und  $\overline{\Delta V_i} = 2.9\%$  für Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub> sind in beiden Zinkblendevarianten die Unterschiede der Tetraedervolumina klein.

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden quaternäre Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}M^{\text{IV}}Q_4$  mit  $M^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}$ ,  $M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $Q = \text{S}, \text{Se}$  sowie Mischkristalle in den Systemen  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeS}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{SiS}_4$  (mit  $0 \leq x \leq 1$ ) im Hinblick auf ihre Struktur und ihr thermisches Verhalten untersucht. Der wesentliche Aspekt der Erforschung dieser Verbindungen und Mischkristalle war dabei die Ermittlung der Größenunterschiede der Tetraeder  $[MQ_4]$  und die Auswirkungen der Volumendifferenzen auf die ausgebildete Struktur nach dem in [Bernert2002] vorgestellten Modell.

*Schäfer et al.* berichteten bereits 1974, dass die Größe des  $M^{\text{IV}}$ -Ions in Verbindungen der oben beschriebenen Zusammensetzung einen entscheidenden Einfluss auf die ausgebildete Struktur hat. Quaternäre Verbindungen mit  $M^{\text{IV}} = \text{Si}$  kristallisieren bevorzugt im Wurtzstannittyp, Materialien mit  $M^{\text{IV}} = \text{Sn}$  überwiegend im Stannittyp. Für das intermediäre Germanium kann keine Präferenz für einen der beiden Strukturtypen ermittelt werden. [Schäfer1974] Basierend auf diesen Beobachtungen wurden die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Systeme unter zwei Gesichtspunkten ausgewählt. Zum ersten stand der Einfluss des  $M^{\text{IV}}$ -Ions auf den Strukturtyp im System  $\text{Cu}_2\text{Mn}M^{\text{IV}}\text{S}_4$  ( $M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, (\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}), \text{Sn}$ ) im Interesse der Forschung, weiterhin wurde der Einfluss des  $M^{\text{II}}$ -Ions auf den Strukturtyp bei den Germaniumverbindungen in der Mischkristallreihe  $\text{Cu}_2M^{\text{II}}\text{GeS}_4$  ( $M^{\text{II}} = \text{Mn}, (\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}), \text{Co}$ ) untersucht.

In den Systemen  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  und  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeS}_4$  (mit  $0 \leq x \leq 1$ ) wurden die Gitterkonstanten der Mischkristalle bestimmt. Thermische Analysen der Mischkristalle und Einkristallstrukturanalysen an ausgewählten Verbindungen wurden angefertigt. Im System  $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{SiS}_4$  wurden die Zellparameter der Mischkristalle ermittelt. Ergänzend zu den Arbeiten in [Bernert2002] an ternären Zinkblende- und Wurtzitvarianten des Typs  $\text{Cu}_3M^{\text{V}}\text{S}_4$  mit  $M^{\text{V}} = \text{As}, (\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}), \text{Sb}$  wurde die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  bestimmt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit Wurtzitüberstruktur. Damit wurden die Strukturdaten in der Literatur bestätigt. Diese basierten jedoch bislang nur auf Messungen an natürlichen Mineralien, nicht an synthetischen Proben.

Im System  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  liegt eine Mischungslücke von  $x = 0.4$  bis  $x = 0.6$  bei  $800^\circ\text{C}$  vor. Mischkristalle mit  $x < 0.4$  kristallisieren im tetragonalen Stannittyp. Für Produkte mit  $x > 0.6$  findet man den orthorhombischen Wurtzstannittyp. Die Mischungslücke ist temperaturabhängig. Bei  $920^\circ\text{C}$  liegen die Mischkristalle mit der Zusammensetzung  $x = 0.4$  tetragonal vor.

Die tetragonale Phase kann hingegen in den Pulverdiagrammen der Verbindungen mit  $x = 0.5$  und  $0.6$  nicht mehr nachgewiesen werden. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle steigen mit zunehmendem Germaniumgehalt an. Zwischen  $x = 0.5$  und  $x = 0.6$  ändert sich die Steigung der Geraden. Davor nehmen die Schmelzpunkte moderat linear zu, darüber deutlich steiler. Zur Ermittlung der Tetraedervolumina  $V[MS_4]$  und deren Unterschiede wurden von  $Cu_2MnSiS_4$ ,  $Cu_2MnGeS_4$ ,  $Cu_2MnSnS_4$  und  $Cu_2MnGe_{0.55}Sn_{0.45}S_4$  Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Einkristallstrukturen von  $Cu_2MnGeS_4$  und  $Cu_2MnSnS_4$  waren bereits publiziert [Allemand1970, Fries1997]. Die Strukturbestimmung an  $Cu_2MnGeS_4$  war jedoch fehlerhaft. Die Strukturanalyse von  $Cu_2MnSnS_4$  von *Fries et al.* basiert auf Neutronendaten und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit für eine bessere Vergleichbarkeit noch einmal durchgeführt. Die Diskussion der Tetraedervolumina folgt weiter unten.

Im System  $Cu_2Mn_xCo_{1-x}GeS_4$  kristallisieren die Materialien mit  $x = 0$  bis  $x = 0.5$  in einer tetragonalen Zinkblendeüberstruktur. Das Pulverdiffraktogramm von Mischkristallen der Zusammensetzung  $Cu_2Mn_{0.5}Co_{0.5}GeS_4$  beinhaltet zusätzlich Reflexe der orthorhombischen Modifikation mit geringer Intensität. Die Probe „ $Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$ “ weist beide Phasen deutlich auf. Das Zellvolumen der orthorhombischen Phase liegt genau auf der Regressionslinie durch die Zellvolumina, das Volumen der tetragonalen Phase ist geringer. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle liegen auf einer Geraden. Mit zunehmendem Mangangehalt nehmen die Schmelzpunkte linear von etwa  $1038\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $Cu_2CoGeS_4$  bis auf  $1015\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $Cu_2MnGeS_4$  ab. Einkristallstrukturanalysen von  $Cu_2CoGeS_4$  und  $Cu_2Mn_{0.68}Co_{0.32}GeS_4$  wurden angefertigt. Die Kristallstruktur von  $Cu_2CoGeS_4$  wurde 2004 von *Gulay et al.* publiziert, basiert jedoch auf Röntgenpulverdaten [Gulay2004].

Mischkristalle im System  $Cu_2Mn_xCo_{1-x}SiS_4$  wurden direkt aus den Elementen synthetisiert, da die Darstellung von phasenreinem  $Cu_2MnSiS_4$  nicht gelang. Auch die Mischkristalle konnten nicht phasenrein erhalten werden. Somit wurden außer der Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Pulverdaten keine weiteren Untersuchungen an diesem System unternommen.  $Cu_2CoSiS_4$  und  $Cu_2Mn_{0.1}Co_{0.9}SiS_4$  kristallisieren bei den gewählten Synthesebedingungen von  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einer tetragonalen Zinkblendevariante. Auch eine orthorhombische Modifikation von  $Cu_2CoSiS_4$  ist in der Literatur bekannt [Schäfer1977]. Alle übrigen Produkte kristallisieren orthorhombisch in einer Wurtzitüberstruktur. Die Gitterkonstanten steigen mit zunehmendem Mangangehalt an. Bereits bei geringen Mangangehalten von  $x \geq 0.2$  ist die tetragonale Modifikation bei  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht mehr stabil.

$Cu_4NiGe_2S_7$  wurde phasenrein aus den Elementen dargestellt und eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu dem von Schäfer et al. beschriebenen

$\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$  in der Raumgruppe  $C2$  [Schäfer1980]. Die Schwefelatome bilden eine kubisch dichteste Packung, die Kationen besetzen die Hälfte der Tetraederlücken geordnet. Dadurch ergeben sich Zick-Zack-Ketten von  $[\text{CuS}_4]$ -Tetraedern entlang der  $c$ -Richtung. Zwischen diesen Ketten liegen Tripel von  $[\text{GeS}_4]$ - $[\text{NiS}_4]$ - $[\text{GeS}_4]$ -Tetraedern.

$\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$  kristallisiert in einer Zinkblendeüberstruktur. Der  $wR2$ -Wert der Verfeinerung in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  beträgt etwa 18 %. Um die Existenz dieser Verbindung eindeutig nachzuweisen und ihre Struktur verlässlich aufzuklären, sind die Daten nicht ausreichend. Hierzu sind weitere Anstrengungen nötig.

Von der HT-Modifikation von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  wurde eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pmn2_1$ . Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikation von  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  ist in der Literatur beschrieben [Gulay2002b]. Dieses Strukturmodell konnte nicht bestätigt werden. Im Strukturmodell der hier vorliegenden Arbeit besetzen die Cu-, Cd- und Ge-Atome jeweils eine unabhängige Lage. Im Modell von *Gulay et al.* dagegen besetzen Kupfer und Cadmium eine Lage statistisch im Verhältnis 1:1. Die übrigen Kupferatome besetzen wie die Germaniumatome eine eigene Lage. Vergleicht man die Strukturmodelle miteinander, ist davon auszugehen, dass im Modell von *Gulay et al.* die Anionen und Kationen verwechselt wurden.

Um ein Maß für die Größenunterschiede der Tetraeder  $[MQ_4]$  in einer Verbindung zu erhalten, wurden die Tetraedervolumina ermittelt, und deren Mittelwert berechnet. Die Abweichungen der einzelnen Tetraedervolumina von diesem Mittelwert wurden bestimmt und erneut gemittelt. Damit ergibt sich der so genannte  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert. Er liegt für viele Zinkblendevarianten unter 5 %, für viele Wurtzitvarianten deutlich über 8.5 %. [Bernert2002] Verbindungen, deren  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte zwischen diesen beiden Grenzen liegen, zeigen keine eindeutige Präferenz für einen der beiden Strukturtypen. Häufig fallen dimorphe Verbindungen in diesen Bereich. Die in dieser Arbeit ermittelten  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte sind in Tabelle 11.1 zusammengestellt.

**Tabelle 11.1.** Im Rahmen dieser Arbeit ermittelte  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte.

Verbindung	Strukturtyp*	Raumgruppe	$\overline{\Delta V_i}$ / %
Cu <sub>2</sub> MnSiS <sub>4</sub>	WSt	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	11.1
Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub>	WSt	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	7.7
Cu <sub>2</sub> MnGe <sub>0.55</sub> Sn <sub>0.45</sub> S <sub>4</sub>	WSt	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	6.1
Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub>	St	<i>I</i> <sup>−</sup> <sub>4</sub> 2 <i>m</i>	6.0
Cu <sub>2</sub> CoGeS <sub>4</sub>	St	<i>I</i> <sup>−</sup> <sub>4</sub> 2 <i>m</i>	3.3
Cu <sub>2</sub> Mn <sub>0.68</sub> Co <sub>0.32</sub> GeS <sub>4</sub>	WSt	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	6.4
Cu <sub>2</sub> NiGeS <sub>4</sub>	St	<i>I</i> <sup>−</sup> <sub>4</sub> 2 <i>m</i>	3.8
Cu <sub>4</sub> NiGe <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	St	<i>C</i> 2	2.9
Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub>	St	<i>I</i> <sup>−</sup> <sub>4</sub> 2 <i>m</i>	3.5
HT-Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub>	WSt	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	11.7

\*WSt: Wurtzstannittyp, St: Stannittyp.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass quaternäre Sulfide und Selenide der allgemeinen Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>(S/Se)<sub>4</sub>, die mit kubischer Anionenpackung kristallisieren, ähnlich große Tetraeder beinhalten, während Verbindungen mit hexagonaler Anionenpackung größere Volumenunterschiede der Tetraeder tolerieren können. So liegen Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub> und HT-Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> mit  $\overline{\Delta V_i}$ -Werten von über 10 % deutlich im Bereich für Wurtzitvarianten. Die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>, Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> sind unter 5 %, was kennzeichnend für Zinkblendevarianten ist. In den bereits beschriebenen Überlappbereich fallen Verbindungen, die in beiden Modifikationen kristallisieren oder Verbindungen beider Strukturtypen, die Mischkristalle bilden. Das sind im Speziellen Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>, sowie die Mischkristalle der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub> und Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.68</sub>Co<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub>. Die Wurtzitvariante Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> und die Sphaleritvariante Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> kann man dennoch den entsprechenden Strukturtypen zuordnen, da der Wert für Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub> merklich größer ist als der von Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> (7.7 bzw. 6.0 %). Die  $\overline{\Delta V_i}$ -Werte der Mischkristalle zwischen diesen beiden Randphasen lassen sich nicht linear interpolieren. So liegt der Wert von Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub> auf gleichem Niveau wie der der reinen Randphase Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>, da die M<sup>IV</sup>-Position statistisch gemischt besetzt ist. Über die kleineren [GeS<sub>4</sub>]-Tetraeder und die größeren [SnS<sub>4</sub>]-Tetraeder wird daher bei der Bestimmung der Tetraedervolumina gemittelt. Die lokalen Verzerrungen werden nicht erfasst. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert für die

Wurtzitvariante  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.68}\text{Co}_{0.32}\text{GeS}_4$  liegt mit 6.4 % ebenfalls in diesem Überlappbereich. Er hebt sich jedoch deutlich vom  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert von  $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$  (3.3 %) ab, das in einer Sphaleritvariante kristallisiert und liegt näher bei dem Wert der Wurtzitvariante  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$  ( $\overline{\Delta V_i} = 7.7 \%$ ).

Weiterhin eignet sich das vorgestellte Konzept dazu, Fehler von Strukturanalysen in der Literatur aufzudecken, wie am Beispiel der Wurtzitvariante HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  gezeigt werden konnte. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert des Literaturmodells von HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  beträgt nur 2.5 %. Zu erwarten ist jedoch ein relativ großer Wert ( $\geq 8.5 \%$ ). Nach erneuter Kristallstrukturanalyse ergibt sich dagegen ein  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert von 11.7 %. Dieser höhere Wert ist plausibel für eine Wurtzitvariante.

Um dieses Selenid mit hexagonalem Anionenteilgitter mit einem Selenid eines Zinkblendeüberstrukturtyps zu vergleichen, wurde das im Stannittyp kristallisierende  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  gewählt. Aus den Strukturdaten von *Parasyuk et al.* wurden die Tetraedervolumina berechnet. Der  $\overline{\Delta V_i}$ -Wert für diese Verbindung beträgt 3.5 % und bestätigt damit den Zinkblendeüberstrukturtyp. Die Tetraedervolumina der  $[\text{CuSe}_4]$ -Tetraeder in beiden Seleniden sind ähnlich groß, genauso die  $[\text{GeSe}_4]$ -Polyeder. Die  $[\text{CdSe}_4]$ -Tetraeder sind deutlich größer als diese, daher kristallisiert HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  in einer Wurtzitüberstruktur. Mit den kleineren  $[\text{ZnSe}_4]$ -Tetraedern wird der Stannittyp in  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  realisiert.

Der Einfluss des einwertigen Kations auf die Ausbildung der Kristallstruktur wurde bis jetzt noch nicht im Detail untersucht. Durch intensive Studien an quasi-ternären Phasendiagrammen  $\text{Ag}_2Q - (\text{Zn/Cd/Hg})Q - (\text{Si/Ge/Sn})Q_2$  ist seit einiger Zeit bekannt, welche quaternären Silberchalkogenide in diesen Systemen existieren. Tetraedrische Verbindungen der Zusammensetzungen  $\text{Ag}_2(\text{Zn/Cd/Hg})\text{SiSe}_4$  konnten nicht gefunden werden. Es wird vermutet, dass diese Verbindungen nicht existieren, da die Größenunterschiede der Kationen zu drastisch sind [Parasyuk2005a]. Quantitative Untersuchungen wurden jedoch noch nicht durchgeführt. Mit einer schrittweisen Substitution von Kupfer durch Silber könnte man versuchen, den Stabilitätsbereich quaternärer Verbindungen einzuschränken.

Eine einfache Übertragung dieses Konzepts auf Oxide und Nitride wäre wünschenswert. Dies ist jedoch nicht möglich, wie die Ergebnisse in [Bernert2002] gezeigt haben. In diesen Materialien sind die Bindungen ionischer, so dass möglicherweise noch andere Parameter in Betracht zu ziehen sind.

## 12 Literaturübersicht

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Arbeiten bereits veröffentlicht.

Thomas Bernert, Arno Pfitzner, „Ein neues Modell zur Vorhersage von Zinkblende- und Wurtzitvarianten bei Tetraederstrukturen“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2161.

Arno Pfitzner, Thomas Bernert, “The system Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> – Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> and investigations on normal tetrahedral structures”, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 20-26.

Thomas Bernert, Arno Pfitzner „Ein neues Modell zur Vorhersage von Tetraederstrukturen“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1711.

Thomas Bernert, Arno Pfitzner “CuMnM<sup>IV</sup>S<sub>4</sub> (M<sup>IV</sup> = Si, Ge, Sn) – Analysis of crystal structures and tetrahedra volumes of normal tetrahedral compounds”, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 968-972.

Thomas Bernert, Arno Pfitzner, “Characterisation of mixed crystals in the system Cu<sub>2</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>GeS<sub>4</sub> and investigations of the tetrahedra volumes”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Thomas Bernert, Manfred Zabel, Arno Pfitzner, “Mixed crystals in the system Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub>. Phase analytical investigations and inspection of tetrahedra volumes”, *J. Solid State Chem.*, im Druck.

- [Allen1912] E. T. Allen, J. L. Crenshaw, „Sulphides of Zinc, Cadmium and Mercury”, *Amer. J. Sci.* **1912**, 184, 341-396.
- [Allemand1970] J. Allemand, M. Winterberger, „Propriétés structurales et magnétiques de quelques composés du type stannite“, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **1970**, 93, 14-17.
- [Aminoff1923] G. Aminoff, „Untersuchungen über die Kristallstrukturen von Wurtzit und Rotnickelkies“, *Z. Kristallogr.* **1923**, 58, 203-219.
- [Bärnighausen1980] H. Bärnighausen, „Group-subgroup relations between space groups: A useful tool in crystal chemistry”, *Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 139-175.
- [Bernardini1990] GP. Bernardini, P. Bonazzi, M. Corazza, F. Corsini, G. Mazzetti, L. Poggi, G. Tanelli, „New data on the Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> – Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> pseudo binary system at 750 and 550 °C”, *Eur. J. Mineral.* **1990**, 2, 219-225.
- [Bernardini2000] GP. Bernardini, D. Borrini, A. Caneschi, F. Di Benedetto, D. Gatteschi, S. Ristori, M. Romanelli, „EPR and SQUID magnetometry study of Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> (stannite) and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (kesterite)”, *Phys. Chem. Miner.* **2000**, 27, 453-461.
- [Bernert2002] T. Bernert, „Ein neues Modell zur Vorhersage von Zinkblende- und Wurtzitvarianten bei Tetraederstrukturen“, Diplomarbeit, Regensburg 2002.
- [Bronstein1969] I. N. Bronstein, K. A. Semendjaev, „Taschenbuch der Mathematik“, Verlag Harry Deutsch, Zürich 1969.
- [Caneschi2004] A. Caneschi, C. Cipriani, F. Di Benedetto, R. Sessoli, „Characterisation of the antiferromagnetic transition of Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>, the synthetic analogue of stannite”, *Phys. Chem. Minerals* **2004**, 31, 190-193.
- [Caye1968] R. Caye, Y. Laurent, P. Picot, R. Pierrot, C. Levy, „Hocartite, Ag<sub>2</sub>SnFeS<sub>4</sub>, a new mineral species”, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1968**, 91, 383-387.
- [Chapuis1968] G. Chapuis, A. Niggli, „Die idealisierte Kristallstruktur von Cu<sub>2</sub>CdSiS<sub>4</sub>“, *Naturwissenschaften* **1968**, 55, 441-442.
- [Chen1999] X.-a. Chen, H. Wada, A. Sato, H. Nozaki, „Synthesis, structure, and electronic properties of Cu<sub>2</sub>SiQ<sub>3</sub> (Q = S, Se)”, *J. Alloys Compd.* **1999**, 290, 91-96.
- [Dragunas1983] A. Dragunas, K. Makariunas, M. Balciuniene, „Correlations of the tin-119 Moessbauer isomer shift with interatomic distances for complex tetrahedral semiconductors”, *Phys. Status Solidi* **1983**, A77, 463-466.
- [Eibschütz1967] M. Eibschütz, E. Hermon, S. Shtrikman, „Determination of the cation valancies in Cu<sub>2</sub><sup>57</sup>Fe<sup>119</sup>SnS<sub>4</sub> by Mössbauer effect and magnetic susceptibility measurements”, *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, 28, 1633-1636.
- [Eroms2005] J. Eroms, M. Zitzlsperger, D. Weiss, J. H. Smet, C. Albrecht, R. Fleischmann, M. Behet, J. De Boeck, G. Borghs, „Skipping orbits and enhanced resistivity in large-diameter InAs/GaSb antidote lattices”, *Phys. Rev.* **1999**, B59, R7829-R7832.
- [Fleet1976] M. E. Fleet, „Axial ratios of MX compounds with the wurtzite structure”, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 1179-1184.
- [Fries1997] T. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, M. C. Morón, G. J. McIntyre, R. Kershaw, A. Wold, E. J. McNiff, Jr, „Magnetic ordering of the antiferromagnet Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub> from magnetisation and neutron-scattering measurements”, *Physical Review* **2004**, B56, 5424-5431.

- [Ganiel1972] U. Ganiel, E. Hermon, S. Shtrikman, „Studies of magnetic ordering in Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> by Mössbauer spectroscopy”, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *33*, 1873-1878.
- [Goodman1958] C. H. L. Goodman, „The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds”, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 305-314.
- [Grima1998] P. Grima Gallardo, M. Quintero, A. Barreto, J. Ruiz, „Looking for a trend in the crystal structures of A<sup>I</sup><sub>2</sub>-B<sup>II</sup>-C<sup>IV</sup>-D<sup>VI</sup><sub>4</sub> compounds”, *Adv. Mater. Sci. Technol.* **1998**, *1*, 1-12.
- [Guen1979] L. Guen, W. S. Glausinger, A. Wold, „Physical properties of the quaternary chalcogenides Cu<sub>2</sub><sup>I</sup>B<sup>II</sup>C<sup>IV</sup>X<sub>4</sub>”, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 463-467.
- [Guen1980] L. Guen, W. S. Glausinger, „Electrical, magnetic, and EPR studies of the quaternary chalcogenides Cu<sub>2</sub>A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>X<sub>4</sub> prepared by iodine transport”, *J. Solid State Chem.* **1980**, *35*, 10-21.
- [Gulay2002a] L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, „Crystal structures of the Ag<sub>4</sub>HgGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub> and Ag<sub>4</sub>CdGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub> compounds”, *J. Alloys Compd.* **2002**, *340*, 157-166.
- [Gulay2002b] L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk, O. V. Parasyuk, „Crystal structures of low- and high-temperature modifications of Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>”, *J. Alloys Compd.* **2002**, *347*, 193-197.
- [Gulay2004] L. D. Gulay, O. P. Nazarchuk, I. D. Olekseyuk, „Crystal structures of the compounds Cu<sub>2</sub>CoSi(Ge, Sn)S<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>CoGe(Sn)Se<sub>4</sub>”, *J. Alloys Compd.* **2004**, *377*, 306-311.
- [Hahn1965] H. Hahn, H. Schulze, „Über quaternäre Chalkogenide des Germaniums und des Zinns“, *Die Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 426.
- [Hall1978] S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart, „Kesterite, Cu<sub>2</sub>(Zn, Fe)SnS<sub>4</sub> and stannite, Cu<sub>2</sub>(Zn, Fe)SnS<sub>4</sub>, structural similar but distinct minerals”, *Can. Mineral.* **1978**, *16*, 131-137.
- [Haeuseler1989] H. Haeuseler, M. Himmrich, „Neue Verbindungen Ag<sub>2</sub>HgMX<sub>4</sub> mit Wurtzstannitstruktur“, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1035-1036.
- [Hahn2002] International Tables for Crystallography, Band A: „Space-group symmetry“ (Th. Hahn, Hrsg.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- [Haueseler1991] H. Haeuseler, F. W. Ohrendorf und M. Himmrich, „Zur Kenntnis quaternärer Telluride Cu<sub>2</sub>MM'Te<sub>4</sub> mit Tetraederstrukturen“, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1049-1052.
- [Henao1994] J. A. Henao, G. Díaz de Delgado, J. M. de Delgado, „Single-crystal structure refinement of enargite [Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>]“, *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29*, 1121-1127.
- [Himmrich1990] M. M. Himmrich, „Präparative und Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Verbindungen mit Stannit-, Wurtzstannit- und Zinkindiumsulfid-(IIIa)-Struktur“, Dissertation, Siegen 1990.
- [Hirai1967] T. Hirai, K. Kurata, Y. Takeda, „Derivation of new semiconducting compounds by cross substitution for group IV semiconductors, and their semiconducting thermal properties”, *Solid State Electron.* **1967**, *10*, 975-981.
- [Holleman1995] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 101. Auflage, Berlin, New York, de Gruyter 1995.
- [Honig1988] E. Honig, H-S. Shen, G-Q. Yao, K. Doverspike, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, „Preparation and characterisation of Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeS<sub>4</sub>“, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 307-312.

- [Hotje2003] U. Hotje, C. Rose, M. Binnewies, „Lattice constants and molar volumes in the system ZnS, ZnSe, CdS, CdSe”, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1259-1262.
- [Howie1974] R. A. Howie, A. R. West, „The crystal structure of high  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>BeSiO<sub>4</sub>: a tetrahedral structure”, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2434-2437.
- [Jamieson1980] J. C. Jamieson, H. H. Demarest, Jr., „A note on the compression of cubic ZnS“, *J. Phys. Chem. Solids* **1980**, 41, 963-964.
- [Johan1982] Z. Johan, P. Picot, „La pirquitasite, Ag<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, une nouveau membre du groupe de la stannite”, *Bull Mineral.* **1982**, 105, 229-235.
- [Karanović2002] Lj. Karanović, Lj. Cvetković, D. Poleti, T. Balić-Žunić, E. Makovicky, „Crystal and absolute structure of enargite from Bor (Serbia)”, *N. Jb. Miner. Mh.* **2002**, 6, 241-253.
- [Kim2000] J. Kim, T. Hughbanks, „Synthesis and structures of new ternary aluminum chalcogenides: LiAlSe<sub>2</sub>,  $\alpha$ -LiAlTe<sub>2</sub>, and  $\beta$ -LiAlTe<sub>2</sub>”, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3092-3097.
- [Kratz1989] T. Kratz, H. Fuess, „Simultane Strukturbestimmung von Kupferkies und Bornit an einem Kristall“, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 167-169.
- [Kroumova1998] E. Kroumova, J. M. Pérez-Mato, M. I. Aroyo, S. Ivantchev, G. Madariaga, H. Wondratschek, The Bilbao crystallographic server. Universidad del País Vasco, Bilbao, 1998. www.cryst.ehu.es.
- [Lamarche1991] A.-M. Lamarche, A. Willsher, L. Chen, G. Lamarche, and J. C. Wooley, „Crystal structures of I<sub>2</sub> · Mn · IV · VI<sub>4</sub> Compounds”, *J. Solid State Chem.* **1991**, 94, 313-318.
- [Llanos2000] J. Llanos, M. Tapia, C. Mujica, J. Ore-Sole, P. Gomez-Romero, „A new structural modification of stannite”, *Boletin de la Sociedad Chilena de Quimica* **2000**, 45, 605-609.
- [Ma2002] H.-W. Ma, G.-C. Guo, G.-W. Zhou, M.-S. Lin, Z.-C. Dong, „Synthesis and re-refinement of Cu<sub>3</sub>PSe<sub>4</sub>”, *Jiegon Huaxue* **2002**, 21, 288-291.
- [Madelung1954] O. Madelung, H. Weiss, „Die elektrischen Eigenschaften von Indiumantimonid II”, *Z. Naturforsch.* **1954**, 9a, 527-534.
- [Matsushita2000] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa, „Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> (II = Zn, Cd; III = Ga, In, IV = Ge, Sn; VI = Se)”, *J. Crystal Growth* **2000**, 208, 416-422.
- [Matsushita2005] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui, „Structural, thermodynamical and optical properties of Cu<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> quaternary compounds”, *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 2003-2005.
- [McCabe1997] G. H. McCabe, T. Fries, M. T. Liu, Y. Shapira, L. R. Ram-Mohan, R. Kershaw, A. Wold, „Bound magnetic polarons in p-type Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>SnS<sub>4</sub>”, *Phys. Rev.* **1997**, B56, 6673-6680.
- [Moh1960] G. H. Moh, „Experimentelle Untersuchungen an Zinnkiesen und analogen Germaniumverbindungen“, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **1960**, 94, 1125-1146.
- [Moh1962] G. H. Moh, J. Ottemann, „Neue Untersuchungen an Zinnkiesen und Zinnkiesverwandten“, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **1962**, 99, 1-28.
- [Moodie1986] A. F. Moodie, H. J. Whitfield, „Determination of the structure of Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> polymorphs by lattice imaging and convergent-beam electron diffraction”, *Acta Crystallogr.* **1986**, B42, 236.
- [Müller2004a] U. Müller, „Anorganische Strukturchemie“, 4. Auflage, Teubner, Wiesbaden 2004.

- [Müller2004b] U. Müller, „Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen und ihre Anwendung in der Kristallchemie“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004** *630*, 1519-1537.
- [Nitsche1967] R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild, „Crystal growth of quaternary  $I_2Cu_2Ge_4$  chalcogenides by iodine vapor transport“, *J. Crystal Growth* **1967**, *1*, 52-53.
- [O'Keeffe1978] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, „Non-bonded interactions and the crystal chemistry of tetrahedral structures related to the wurtzite type ( $B4$ )“, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 3519-3528.
- [O'Keeffe1981] M. O'Keeffe, C. L. Shavers, „Cation packing and molar volume in oxides and nitrides with the wurtzite structure“, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 265-267.
- [Olekseyuk2002] I. D. Olekseyuk, L. D. Gulay, I. V. Dydchak, L. V. Piskach, O. V. Parasyuk, O. V. Marchuk, „Single crystal preparation and crystal structure of the  $Cu_2Zn/Cd$ ,  $Hg/SnSe_4$  compounds“, *J. Alloys Compd.* **2002**, *340*, 141-145.
- [Olekseyuk2005] I. D. Olekseyuk, O.V. Marchuk, L. D. Gulay, O. Ye. Zhbankov, „Isothermal section of the  $Cu_2Se$ - $HgSe$ - $GeSe_2$  system at 670 K and crystal structures of the compounds  $Cu_2HgGeSe_4$  and HT-modification of  $Cu_2HgGeS_4$ “, *J. Alloys Compd.* **2005**, *398*, 80-84.
- [Pauling1960] L. Pauling, „The nature of the chemical bond“, 3<sup>rd</sup> edition, Cornell Univ. Press. 1960, S. 547.
- [Parasyuk2001] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk, L. V. Piskach, „Phase diagram of the  $Cu_2GeSe_3$  -  $ZnSe$  system and crystal structure of the  $Cu_2ZnGeSe_4$  compound“, *J. Alloys Compd.* **2001**, *329*, 202-207.
- [Parasyuk2002a] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, L. V. Piskach, I. D. Olekseyuk, „The  $Ag_2Se$ - $CdSe$ - $SnSe_2$  system at 670 K and the crystal structure of the  $Ag_2CdSnSe_4$  compound“, *J. Alloys Compd.* **2002**, *335*, 176-180.
- [Parasyuk2002b] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, L. V. Piskach, O. P. Gagalovska, „The  $Ag_2S$ - $HgS$ - $GeS_2$  system at 670 K and the crystal structure of the  $Ag_2HgGeS_4$  compound“, *J. Alloys Compd.* **2002**, *336*, 213-217.
- [Parasyuk2003a] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk, I. D. Olekseyuk, „The  $Ag_2Se$ - $HgSe$ - $SiSe_2$  system in the 0-60 mol. %  $SiSe_2$  region“, *J. Alloys Compd.* **2003**, *348*, 157-166.
- [Parasyuk2003b] O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk, I. D. Olekseyuk, L. V. Piskach, „The  $Ag_2Se$ - $HgSe$ - $GeSe_2$  system and crystal structures of the compounds“, *J. Alloys Compd.* **2003**, *351*, 135-144.
- [Parasyuk2003c] O. V. Parasyuk, I. D. Olekseyuk, L. D. Gulay, L. V. Piskach, „Phase diagrams of the  $Ag_2Se$ - $ZnS(Cd)Se$ - $SiSe_2$  systems and crystal structure of the  $Cd_4SiSe_6$  compound“, *J. Alloys Compd.* **2003**, *354*, 138-142.
- [Parasyuk2005a] O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, Y. E. Romanyuk, I. D. Olekseyuk, V. I. Zaremba und V. I. Pekhnyo, „Phase relations in the quasi-binary  $Cu_2GeS_3$  –  $ZnS$  and quasi-ternary  $Cu_2S$  –  $Zn(Cd)S$  –  $GeS_2$  systems and crystal structure of  $Cu_2ZnGeS_4$ “, *J. Alloys Compd.* **2005**, *397*, 85-94.
- [Parasyuk2005b] O. V. Parasyuk, I. D. Olekseyuk, L. V. Piskach, „X-ray powder diffraction refinement of  $Cu_2ZnGeTe_4$  structure and phase diagram of the  $Cu_2GeTe_3$ - $ZnTe$  system“, *J. Alloys Compd.* **2005**, *397*, 169-172.
- [Parasyuk2005c] O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, I. D. Olekseyuk, V. I. Pekhnyo, „The quasi-ternary system  $Ag_2S$ - $CdS$ - $GeS_2$  and the crystal structure of  $Ag_2CdGeS_4$ “, *J. Alloys Compd.* **2005**, *397*, 95-98.

- [Parasyuk2005d] O. V. Parasyuk, S. I. Chykhrij, V. V. Bozhko, L. V. Piskach, M. S. Bogdanyuk, I. D. Olekseyuk, L. V. Bulatetska, V. I. Pekhnyo, „Phase diagram of the Ag<sub>2</sub>S-HgS-SnS<sub>2</sub> system and single crystal preparation, crystal structure and properties of Ag<sub>2</sub>HgSnS<sub>4</sub>”, *J. Alloys Compd.* **2005**, 399, 32-37.
- [Parasyuk2005e] O. V. Parasyuk, I. D. Olekseyuk, L. V. Piskach, S. V. Volkov, V. I. Pekhnyo, „Phase relations in the Ag<sub>2</sub>S-CdS-SnS<sub>2</sub> system and the crystal structure of the compounds”, *J. Alloys Compd.* **(2005)**, 399, 173-177.
- [Parthé1964] E. Parthé, „Crystal chemistry of tetrahedral structures”, Gordan & Breach Science Publishers, New York 1964.
- [Parthé1969] E. Parthé, K. Yvon, R. H. Deitch, „The crystal structure of Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub> and other quaternary normal tetrahedral structure compounds”, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 1164-1174.
- [Parthé1971] E. Parthé, J. Garin, „Zinkblende- und Wurtzitüberstrukturen bei ternären Chalkogeniden der Zusammensetzung 1<sub>2</sub>4G<sub>3</sub>“, *Mh. Chem.* **1971**, 192, 1197-1208.
- [Parthé2000] E. Parthé, „Wurtzite and sphalerite structures” in H. J. Westbrook, R. L. Fleischer (Hrsg.) „Crystal structures of intermetallic compounds”, J. Wiley & Sons, New York 2000.
- [Pfitzner1994] A. Pfitzner, „Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate V, Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>”, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 685.
- [Pfitzner2002] A. Pfitzner, S. Reiser, „Refinement of the crystal structures of Cu<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> and a comment on normal tetrahedral structures”, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 51-54.
- [Quintero1999] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, J. C. Wooley, G. Lamarche, A-M. Lamarche, „Crystallographic properties of I<sub>2</sub>-Fe-IV-VI<sub>4</sub> magnetic semiconductor compounds”, *Mater. Res. Bull.* **1999**, 34, 2263-2270.
- [Radaoutsan1964] S. I. Radaoutsan, „Quelques Régularités dans les Propriétés des Semiconducteurs ayant la Structure Lacunaire de la Blende“. in „Physique des Semiconducteurs“, Comptes Rendes du 7<sup>e</sup> Congrès International. 1177-1184, Dunod, Paris, 1964.
- [Rosenstingl1993] J. Rosenstingl, „Synthese und Kristallstrukturbestimmung von Ag<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub> (Ein Vertreter des Strukturtyps Enargit, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>)“, *Österreichische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte* **1993**, 130, 27-30.
- [Schneidersmann1993] C. Schneidersmann, R. Hoppe, „Neue Alkalioxoarsenate (V): NaLi<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>) – ein neuer Formeltyp“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 766-770.
- [Shannon1976] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751-767.
- [Shapira1988] Y. Shapira, E. J. McNiff, N. F. Oliveira, E. D. Honig, K. Dwight, A. Wold, „Magnetic properties of copper zinc manganese germanium sulphide (Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeS<sub>4</sub>): antiferromagnetic interactions in the wurtzstannite structure”, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 411-418.
- [Schäfer1974] W. Schäfer, R. Nitsche, „Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu<sub>2</sub>-II-IV-S<sub>4</sub> (Se<sub>4</sub>)”, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 945-954.
- [Schäfer1977] W. Schäfer, R. Nitsche, „Zur Systematik tetraedrischer Verbindungen vom Typ Cu<sub>2</sub>Me<sup>II</sup>Me<sup>IV</sup>Me<sup>VI</sup> (Stannite und Wurtzstannite)“, *Z. Kristallogr.* **1977**, 145, 356-370.

- [Schäfer1980] Schäfer, K. Scheunemann, R. Nitsche, „Crystal structure and magnetic properties of Cu<sub>4</sub>NiSi<sub>2</sub>S<sub>7</sub>“, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 933-937.
- [Schleich1977] M. Schleich, A. Wold, „Optical and electrical properties of quaternary chalcogenides“, *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 111-114.
- [Simon2004] A. Simon, „Supraleitung mit den Augen eines Chemikers betrachtet“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1685.
- [van der Pauw1958a] L. J. van der Pauw, „Messung des spezifischen Widerstandes und des Hall-Koeffizienten an Scheibchen beliebiger Form“, *Philips technische Rundschau* **1958**, *8*, 230-234.
- [van der Pauw1958b] L. J. van der Pauw, „A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape“, *Philips Res. Reps.*, **1958**, *13*, 1-9.
- [Vegard1921] L. Vegard, „Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome“, *Z. Physik*, **1921**, *5*, 17-26.
- [Wedler1997] G. Wedler, „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [West1995] A. R. West, „Solid State Chemistry and its applications“, 6. Edition, 1995, Wiley, New York.
- [Winterberger1979] M. Winterberger, „Etude de la structure cristallographique et magnétique de Cu<sub>2</sub>FeGeS<sub>4</sub> et remarque sur la structure magnétique de Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>“, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 1195-1202.
- [Wondratschek2004] International Tables for Crystallography, Band A1, „Symmetry relations between space groups“, (H. Wondratschek, U. Müller, Hrsg.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [Wooley1995] J. C. Wooley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, C. Church, „Crystal symmetry of Ag<sub>2</sub>MnGeTe<sub>4</sub> phases“, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 192-196.
- [Yao1987] G. Q. Yao, H. S. Shen, E. D. Honig, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, „Preparation and characterisation of the quaternary chalcogenides Cu<sub>2</sub>B(II)C(IV)X<sub>4</sub> (B(II) = zinc, cadmium; C(IV) = silicon, germanium; X = sulphur, selenium)“, *Solid State Ionics* **1987**, *24*, 249-252.
- [Yasuda1999] H. Yasuda, E. Sekiya, T. Maeda, H. Matsushita, A. Katsui, „Crystal Growth and Characterisation of Cu<sub>2</sub>-IV-VI<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>-Sb-VI<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>-Zn-IV-Se<sub>4</sub> compound semiconductors“, *J. Advanced Sciences* **1999**, *11*, 42-43.

Verwendete Programme:

- [Crysalis] CrysAlis Version 1.171.27p5 beta, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, England.
- [Diamond] Diamond Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn 2000, Version 2.1d, Klaus Brandenburg.
- [JCPDS] Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore).
- [Maple] Maple, Waterloo Maple Inc., 2001, Version 6.02a.
- [MSOffice] Microsoft Office, Microsoft Corporation 1983-2001.
- [Origin] Origin 7.0 SR0 v7.0220 (B220), OriginLab Corporation Northampton, MA 01060 USA
- [Shelxl] SHELXL-97 Programm zur Strukturverfeinerung, M. G. Sheldrick, Universität Göttingen 1997.
- [Shelxs] SHELXS-97 Programm zur Strukturlösung, M.G. Sheldrick, Universität Göttingen 1997.

- [Testpoint] TestPoint 5.0, Capital Equipment Corporation, Billerica 2001.
- [Winxpow] WinX<sup>Pow</sup>, STOE Powder Diffraction Software, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 2000, Version 1.08.
- [Xprep] XPREP – Data Preparation and Reciprocal Space Exploration, Ver. 5.1/NT, 1997, Bruker Analytical X-ray System.
- [X-Shape] X-SHAPE Version 1.06, Crystal optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE % Cie, Darmstadt 1999.
- [X-Red] X-RED Version 1.19, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH, Darmstadt 1999.

## 13 Anhang

### 13.1 Definitionen

Maßzahl für die Übereinstimmung symmetriäquivalenter Reflexe:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_O|^2 - |\overline{F_O}|^2}{\sum |F_O|}$$

Gütefaktoren der least-squares Verfeinerung:

$$R = \frac{\sum \|F_O\| - \|F_C\|}{\sum |F_O|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_O^2 - F_C^2)^2]}{\sum [w(F_O^2)^2]}}$$

Wichtungsfaktor:

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_O^2) + (aF_O)^2 + bP)}$$

$$P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)]/3$$

Goodness of fit:

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum [w(F_O^2 - F_C^2)^2]}{n - p}}$$

n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter

## 13.2 Weitere Daten zu den Einkristallstrukturbestimmungen

**Tabelle 13.1.** Lagen und isotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
As	0	0.1726(1)	0.0014(1)	0.0092(2)
Cu1	0	0.8467(1)	0.5016(2)	0.0201(2)
Cu2	0.7523(1)	0.6745(1)	0.0097(1)	0.0198(3)
S1	0	0.1777(2)	0.3589(3)	0.0109(4)
S2	0	0.8517(2)	0.8763(3)	0.0117(3)
S3	0.7436(1)	0.6648(1)	0.3811(2)	0.0120(3)

**Tabelle 13.2.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
As	0.0103(3)	0.0078(3)	0.0095(3)	0	0	-0.0001(3)
Cu1	0.0222(4)	0.0195(3)	0.0187(4)	0	0	0.0025(5)
Cu2	0.0213(3)	0.0183(3)	0.0197(6)	0.0013(1)	-0.0008(2)	0.0011(4)
S1	0.0130(7)	0.0127(7)	0.0070(7)	0	0	0.0010(5)
S2	0.0134(6)	0.0083(5)	0.0133(7)	0	0	-0.0001(6)
S3	0.0110(5)	0.0105(5)	0.0145(9)	0.0017(3)	0.0008(3)	-0.0004(3)

**Tabelle 13.3.** Ausgewählte Bindungsabstände d (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .

Cu1-S1	2.301(2)	S2 – Cu1 – S3	109.90(6)
-S2	2.303(2)	S2 – Cu1 – S3	108.80(5)
-S3	2.459(1)	S3 – Cu1 – S3	107.77(7)
-S3	2.459(1)	S1 – Cu2 – S2	113.11(6)
Cu2-S1	2.291(1)	S1 – Cu2 – S3	113.01(6)
-S2	2.308(1)	S1 – Cu2 – S3	107.38(6)
-S3	2.284(2)	S2 – Cu2 – S3	108.37(4)
-S3	2.320(1)	S2 – Cu2 – S3	105.22(6)
As-S1	2.197(2)	S3 – Cu2 – S3	109.42(6)
-S2	2.201(2)	S1 – As – S2	111.32(6)
-S3	2.211(1)	S1 – As – S3	109.11(5)
-S3	2.211(1)	S1 – As – S3	109.04(5)
S1 – Cu1 – S2	111.59(8)	S2 – As – S3	109.11(5)
S1 – Cu1 – S3	109.90(6)	S2 – As – S3	109.04(5)
S1 – Cu1 – S3	108.80(5)	S3 – As – S3	109.19(6)

**Tabelle 13.4.** Ausgewählte Bindungsabstände d (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ .

Cu – S1	2.3106(6)	S3 – Si – S1	108.91(2)
– S2	2.4542(7)	S1 – Si – S1	107.86(3)
– S3	2.4603(5)	S1 – Cu1 – S3	112.98 (2)
– S1	2.3507(5)	S1 – Cu1 – S2	112.76 (2)
Mn – S1	$2 \times 2.4603(5)$	S3 – Cu1 – S2	109.75 (2)
– S2	2.4542(7)	S1 – Cu1 – S1	107.80 (1)
– S3	2.4270(6)	S3 – Cu1 – S1	103.98 (2)
Si – S1	$2 \times 2.1372(5)$	S2 – Cu1 – S1	109.20 (2)
– S2	2.1313(6)	S3 – Mn – S2	110.32 (2)
– S3	2.1363(8)	S3 – Mn – S1	108.65 (1)
S2 – Si – S3	110.42(3)	S2 – Mn – S1	108.43 (1)
S2 – Si – S1	110.34(2)	S3 – Mn – S1	108.65 (1)
S3 – Si – S1	108.91(2)	S2 – Mn – S1	108.43 (1)
S2 – Si – S1	110.34(2)	S1 – Mn – S1	112.36 (2)

**Tabelle 13.5.** Ausgewählte Bindungsabstände  $d$  (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ .

Mn – S1	$2 \times 2.458(2)$	S2 – Ge – S1	109.12(5)
– S2	2.426(2)	S1 – Ge – S1	107.46(6)
– S3	2.450(3)	S2 – Mn – S3	109.87(1)
Ge – S1	$2 \times 2.230(1)$	S2 – Mn – S1	109.45(7)
– S2	2.230(2)	S3 – Mn – S1	108.75(6)
– S3	2.223(2)	S2 – Mn – S1	109.45(7)
Cu – S1	2.310(2)	S3 – Mn – S1	108.75(6)
– S2	2.315(1)	S1 – Mn – S1	110.56(8)
– S3	2.333(1)	S1 – Cu – S2	112.22(7)
– S1	2.349(2)	S1 – Cu – S3	112.03(6)
S3 – Ge – S2	110.01(8)	S2 – Cu – S3	111.06(5)
S3 – Ge – S1	110.54(5)	S1 – Cu – S1	108.05(5)
S2 – Ge – S1	109.12(5)	S2 – Cu – S1	104.79(7)
S3 – Ge – S1	110.54(5)	S3 – Cu – S1	108.30(6)

**Tabelle 13.6.** Ausgewählte Bindungsabstände  $d$  (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ .

Cu – S	$4 \times 2.3395(3)$	S – Cu – S	$2 \times 107.10(2)$
Mn – S	$4 \times 2.4450(4)$		$4 \times 110.67(1)$
Sn – S	$4 \times 2.4170(4)$	S – Mn – S	$2 \times 113.96(2)$
S – Sn – S	$2 \times 108.06(2)$ $4 \times 110.18(1)$		$4 \times 107.28(1)$

**Tabelle 13.7.** Atomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) in  $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4$ .

$M^*$ -S1	2.311(2)	S2-Mn-S3	$2 \times 109.31(6)$
$M$ -S2	2.308(1)	S3-Mn-S3	108.91(7)
$M$ -S3	$2 \times 2.312(1)$	S1- $M$ -S2	109.86(4)
Mn-S1	2.440(2)	S1- $M$ -S3	$2 \times 109.45(4)$
Mn-S2	2.446(3)	S2- $M$ -S3	$2 \times 110.43(4)$
Mn-S3	$2 \times 2.458(1)$	S3- $M$ -S3	107.16(6)
Cu-S1	2.328(1)	S1-Cu-S2	111.68(5)
Cu-S2	2.345(1)	S1-Cu-S3	105.09(5)
Cu-S3	2.318(2)	S1-Cu-S3	112.00(5)
Cu-S3	2.359(1)	S2-Cu-S3	111.82(5)
S1-Mn-S2	109.76(9)	S2-Cu-S3	107.43(5)
S1-Mn-S3	$2 \times 109.76(7)$	S3-Cu-S3	108.44(4)

\*  $M$  steht für die von Ge und Sn statistisch mischbesetzte  $2a$  Lage

**Tabelle 13.8.** Ausgewählte Bindungsabstände  $d$  (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ .

Ge – S	$4 \times 2.269(3)$	S – Ge – S	$4 \times 110.34(6)$
Cu – S	$4 \times 2.275(1)$		$2 \times 107.8(1)$
Co – S	$4 \times 2.340(3)$	S – Cu – S	$4 \times 108.63(4)$
			$2 \times 111.18(9)$
		S – Co – S	$4 \times 109.08(6)$
			$2 \times 110.3(1)$

**Tabelle 13.9.** Bindungsabstände  $d$  (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{GeS}_4$ .

Ge – S1	2.2232(5)	S2 – Mn – S3	$2 \times 109.65(1)$
– S2	2.2343(5)	S3 – Mn – S3	110.12(2)
– S3	$2 \times 2.2279(4)$		
Cu – S1	2.3234(4)	S1 – Cu – S2	110.19(2)
– S2	2.3092(4)	S1 – Cu – S3	112.42(1)
– S3	2.3431(5)	S1 – Cu – S3	108.38(1)
– S3	2.3079(5)	S2 – Cu – S3	105.12(1)
Mn / Co – S1	2.4236(6)	S2 – Cu – S3	112.23(1)
– S2	2.3939(5)	S1 – Ge – S2	110.29(1)
– S3	$2 \times 2.4298(4)$	S1 – Ge – S3	$2 \times 110.29(1)$
S1 – Mn – S2	110.03(1)	S2 – Ge – S3	$2 \times 109.20(1)$
S1 – Mn – S3	$2 \times 108.68(1)$	S3 – Ge – S3	107.52(2)

**Tabelle 13.10.** Interatomare Abstände  $d$  (in Å) und Bindungswinkel (in °) in HT- $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

Cu-Se1	2.417(2)	Se1-Cu-Se2	111.58(5)
Cu-Se1	2.451(1)	Se1-Cu-Se3	102.58(5)
Cu-Se2	2.421(1)	Se1-Cu-Se3	111.90(4)
Cu-Se3	2.408(9)	Se2-Cu-Se3	114.23(5)
Cd-Se1	$2 \times 2.6570(8)$	Se1-Cd-Se1	108.24(3)
Cd-Se2	2.646(1)	Se1-Cd-Se2	$2 \times 108.55(2)$
Cd-Se3	2.624(1)	Se1-Cd-Se3	$2 \times 110.23(2)$
Ge-Se1	$2 \times 2.3666(8)$	Se2-Cd-Se3	110.95(4)
Ge-Se2	2.362(1)	Se1-Ge-Se1	105.18(4)
Ge-Se3	2.371(1)	Se1-Ge-Se2	$2 \times 111.82(3)$
Se1-Cu-Se1	108.28(5)	Se1-Ge-Se3	$2 \times 108.60(3)$
Se1-Cu-Se2	107.62(5)	Se2-Ge-Se3	110.62(5)

**Tabelle 13.11.** Ausgewählte Bindungsabstände  $d$  (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_4\text{NiGe}_2\text{S}_7$ .

Cu1-S1	2.363(1)	S2-Cu1-S3	110.37(5)
Cu1-S2	2.303(1)	S3-Cu1-S3	111.33(3)
Cu1-S3	2.297(1)	S2-Cu2-S3	109.87(3)
Cu1-S3	2.316(1)	S2-Cu2-S4	107.99(5)
Cu2-S2	2.304(1)	S2-Cu2-S4	111.21(3)
Cu2-S3	2.302(1)	S3-Cu2-S4	107.88(4)
Cu2-S4	2.306(1)	S3-Cu2-S4	109.07(5)
Cu2-S4	2.315(1)	S4-Cu2-S4	110.75(3)
Ni-S2	$2 \times 2.315(1)$	S2-Ni-S2	106.80(6)
Ni-S4	$2 \times 2.307(1)$	S2-Ni-S4	$2 \times 107.59(3)$
Ge-S1	2.324(1)	S2-Ni-S4	$2 \times 112.39(3)$
Ge-S2	2.226(1)	S4-Ni-S4	110.10(6)
Ge-S3	2.216(1)	S1-Ge-S2	108.05(4)
Ge-S4	2.245(1)	S1-Ge-S3	108.55(4)
		S1-Ge-S4	106.13(5)
S1-Cu1-S2	109.66(3)	S2-Ge-S3	112.81(5)
S1-Cu1-S3	105.88(5)	S2-Ge-S4	111.31(4)
S1-Cu1-S3	111.99(3)	S3-Ge-S4	109.72(3)
S2-Cu1-S3	107.43(4)		

**Tabelle 13.12.** Ausgewählte Bindungsabstände  $d$  (in Å) und Bindungswinkel (in °) in  $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ .

Ge-S	2.236 (4)	S-Cu-S	$4 \times 109.85(4)$
Ni-S	2.319 (4)		$2 \times 108.72(9)$
Cu-S	2.312 (1)	S-Ni-S	$4 \times 107.96(8)$
S-Ge-S	$4 \times 109.38(8)$		$2 \times 112.5(2)$
	$2 \times 109.7(2)$		

### 13.3 Vollständige Daten der Einkristallstrukturanalysen

Die in diesem Kapitel angegebenen Daten wurden mit dem Programm „ciftabs“ (Release 97-2, George Sheldrick 1993-2000) erstellt.

#### 13.3.1 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.

Identification code	abs1		
Empirical formula	As Cu <sub>3</sub> S <sub>4</sub>		
Formula weight	393.78		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	orthorhombic		
Space group	Pmn2 <sub>1</sub>		
Unit cell dimensions	a = 7.3990(10) Å b = 6.4280(10) Å c = 6.1450(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .	
Volume	292.26(8) Å <sup>3</sup>		
Z	2		
Density (calculated)	4.475 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	17.716 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	368		
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>		
Theta range for data collection	3.17 to 27.67°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -8<=k<=8, -7<=l<=8		
Reflections collected	2276		
Independent reflections	721 [R(int) = 0.0322]		
Completeness to theta = 27.67°	98.5 %		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	721 / 1 / 45		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0660		
R indices (all data)	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0664		
Absolute structure parameter	0.081(15)		
Extinction coefficient	0.154(7)		
Largest diff. peak and hole	0.643 and -0.597 e.Å <sup>-3</sup>		

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	0	1725(1)	14(1)	9(1)
Cu(1)	0	8467(1)	5016(2)	20(1)
Cu(2)	7523(1)	6745(1)	97(1)	20(1)
S(1)	0	1777(2)	3589(3)	11(1)
S(2)	0	8517(2)	8763(3)	12(1)
S(3)	7436(1)	6648(1)	3811(2)	12(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.

As(1)-S(1)	2.197(2)	Cu(2)-S(2)#7	2.3084(11)
As(1)-S(2)#1	2.2010(19)	Cu(2)-S(3)#8	2.3198(14)
As(1)-S(3)#2	2.2112(11)	S(1)-Cu(2)#9	2.2905(12)
As(1)-S(3)#3	2.2112(11)	S(1)-Cu(2)#10	2.2905(12)
Cu(1)-S(1)#4	2.3013(17)	S(1)-Cu(1)#11	2.3013(17)
Cu(1)-S(2)	2.303(2)	S(2)-As(1)#12	2.2010(19)
Cu(1)-S(3)#5	2.3485(13)	S(2)-Cu(2)#13	2.3084(11)
Cu(1)-S(3)#6	2.3485(13)	S(2)-Cu(2)#14	2.3084(11)
Cu(2)-S(3)	2.2837(19)	S(3)-As(1)#10	2.2112(11)
Cu(2)-S(1)#3	2.2905(12)	S(3)-Cu(2)#15	2.3198(14)
		S(3)-Cu(1)#16	2.3485(13)
S(1)-As(1)-S(2)#1	111.32(6)	As(1)-S(1)-Cu(2)#9	114.26(6)
S(1)-As(1)-S(3)#2	109.11(5)	As(1)-S(1)-Cu(2)#10	114.26(6)
S(2)#1-As(1)-S(3)#2	109.04(5)	Cu(2)#9-S(1)-Cu(2)#10	109.19(8)
S(1)-As(1)-S(3)#3	109.11(5)	As(1)-S(1)-Cu(1)#11	111.52(8)
S(2)#1-As(1)-S(3)#3	109.04(5)	Cu(2)#9-S(1)-Cu(1)#11	103.26(7)
S(3)#2-As(1)-S(3)#3	109.19(6)	Cu(2)#10-S(1)-Cu(1)#11	103.26(7)
S(1)#4-Cu(1)-S(2)	111.59(8)	As(1)#12-S(2)-Cu(1)	111.26(7)
S(1)#4-Cu(1)-S(3)#5	109.90(6)	As(1)#12-S(2)-Cu(2)#13	109.77(6)
S(2)-Cu(1)-S(3)#5	108.80(5)	Cu(1)-S(2)-Cu(2)#13	110.38(5)
S(1)#4-Cu(1)-S(3)#6	109.90(6)	As(1)#12-S(2)-Cu(2)#14	109.77(6)
S(2)-Cu(1)-S(3)#6	108.80(5)	Cu(1)-S(2)-Cu(2)#14	110.38(5)
S(3)#5-Cu(1)-S(3)#6	107.77(7)	Cu(2)#13-S(2)-Cu(2)#14	105.10(7)
S(3)-Cu(2)-S(1)#3	113.11(6)	As(1)#10-S(3)-Cu(2)	110.15(5)
S(3)-Cu(2)-S(2)#7	113.01(6)	As(1)#10-S(3)-Cu(2)#15	109.95(5)
S(1)#3-Cu(2)-S(2)#7	107.38(6)	Cu(2)-S(3)-Cu(2)#15	111.47(5)
S(3)-Cu(2)-S(3)#8	108.37(4)	As(1)#10-S(3)-Cu(1)#16	108.51(5)
S(1)#3-Cu(2)-S(3)#8	105.22(6)	Cu(2)-S(3)-Cu(1)#16	106.17(6)
S(2)#7-Cu(2)-S(3)#8	109.42(6)	Cu(2)#15-S(3)-Cu(1)#16	110.49(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y-1,z-1 #2 x-1/2,-y+1,z-1/2 #3 -x+1/2,-y+1,z-1  
#4 x,y+1,z #5 x-1,y,z #6 -x+1,y,z #7 x+1,y,z-1  
#8 -x+3/2,-y+1,z-1/2 #9 x-1/2,-y+1,z+1/2 #10 -x+1/2,-y+1,z+1/2  
#11 x,y-1,z #12 x,y+1,z+1 #13 x-1,y,z+1 #14 -x+1,y,z+1  
#15 -x+3/2,-y+1,z+1/2 #16 x+1,y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a\*<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
As(1)	10(1)	8(1)	10(1)	0(1)	0	0
Cu(1)	22(1)	20(1)	19(1)	3(1)	0	0
Cu(2)	21(1)	18(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
S(1)	13(1)	13(1)	7(1)	1(1)	0	0
S(2)	13(1)	8(1)	13(1)	0(1)	0	0
S(3)	11(1)	11(1)	14(1)	0(1)	1(1)	2(1)

### 13.3.2 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>.

Identification code	abs3
Empirical formula	Cu <sub>2</sub> Mn S <sub>4</sub> Si
Formula weight	338.35
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pmn2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 7.543(2) Å b = 6.4460(10) Å c = 6.1930(10) Å
	α= 90°. β= 90°. γ= 90°.
Volume	301.12(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	3.732 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	10.506 mm <sup>-1</sup>
F(000)	322
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.16 to 30.00°.
Index ranges	-10<=h<=10, -9<=k<=1, -1<=l<=8
Reflections collected	1279
Independent reflections	590 [R(int) = 0.0233]
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	590 / 1 / 45
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.116
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0194, wR2 = 0.0463
R indices (all data)	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0477
Absolute structure parameter	0.000(7)
Extinction coefficient	0.0170(3)
Largest diff. peak and hole	0.501 and -0.510 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	0	8448(1)	6677(1)	16(1)
Cu(2)	7524(1)	6780(1)	1790(1)	20(1)
S(2)	0	8628(1)	635(1)	12(1)
S(1)	7290(1)	6645(1)	5508(1)	12(1)
S(3)	0	1913(1)	5144(1)	12(1)
Si(6)	0	1773(1)	1697(1)	10(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>.

Mn(1)-S(3)#1	2.4270(6)	S(2)-Mn(1)#8	2.4542(7)
Mn(1)-S(2)#2	2.4542(7)	S(1)-Si(6)#9	2.1372(5)
Mn(1)-S(1)#3	2.4603(5)	S(1)-Cu(2)#10	2.3507(5)
Mn(1)-S(1)#4	2.4603(5)	S(1)-Mn(1)#6	2.4603(5)
Cu(2)-S(1)	2.3106(6)	S(3)-Si(6)	2.1363(8)
Cu(2)-S(3)#5	2.3180(5)	S(3)-Cu(2)#11	2.3180(5)
Cu(2)-S(2)#6	2.3278(5)	S(3)-Cu(2)#9	2.3180(5)
Cu(2)-S(1)#7	2.3507(5)	S(3)-Mn(1)#12	2.4270(6)
S(2)-Si(6)#1	2.1313(6)	Si(6)-S(2)#12	2.1313(6)
S(2)-Cu(2)#3	2.3278(5)	Si(6)-S(1)#13	2.1372(5)
S(2)-Cu(2)#4	2.3278(5)	Si(6)-S(1)#5	2.1372(5)
S(3)#1-Mn(1)-S(2)#2	110.320(18)	Si(6)#9-S(1)-Cu(2)	112.772(19)
S(3)#1-Mn(1)-S(1)#3	108.649(13)	Si(6)#9-S(1)-Cu(2)#10	112.337(18)
S(2)#2-Mn(1)-S(1)#3	108.430(12)	Cu(2)-S(1)-Cu(2)#10	111.570(14)
S(3)#1-Mn(1)-S(1)#4	108.649(13)	Si(6)#9-S(1)-Mn(1)#6	110.16(2)
S(2)#2-Mn(1)-S(1)#4	108.430(12)	Cu(2)-S(1)-Mn(1)#6	102.233(14)
S(1)#3-Mn(1)-S(1)#4	112.36(2)	Cu(2)#10-S(1)-Mn(1)#6	107.146(15)
S(1)-Cu(2)-S(3)#5	112.918(15)	Si(6)-S(3)-Cu(2)#11	117.062(15)
S(1)-Cu(2)-S(2)#6	112.756(15)	Si(6)-S(3)-Cu(2)#9	117.062(15)
S(3)#5-Cu(2)-S(2)#6	109.75(2)	Cu(2)#11-S(3)-Cu(2)#9	110.43(2)
S(1)-Cu(2)-S(1)#7	107.802(12)	Si(6)-S(3)-Mn(1)#12	110.59(2)
S(3)#5-Cu(2)-S(1)#7	103.977(15)	Cu(2)#11-S(3)-Mn(1)#12	99.337(15)
S(2)#6-Cu(2)-S(1)#7	109.195(16)	Cu(2)#9-S(3)-Mn(1)#12	99.337(15)
Si(6)#1-S(2)-Cu(2)#3	113.060(17)	S(2)#12-Si(6)-S(3)	110.42(3)
Si(6)#1-S(2)-Cu(2)#4	113.060(16)	S(2)#12-Si(6)-S(1)#13	110.338(19)
Cu(2)#3-S(2)-Cu(2)#4	106.71(2)	S(3)-Si(6)-S(1)#13	108.913(19)
Si(6)#1-S(2)-Mn(1)#8	110.69(2)	S(2)#12-Si(6)-S(1)#5	110.338(19)
Cu(2)#3-S(2)-Mn(1)#8	106.434(15)	S(3)-Si(6)-S(1)#5	108.913(19)
Cu(2)#4-S(2)-Mn(1)#8	106.434(15)	S(1)#13-Si(6)-S(1)#5	107.86(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y+1,z #2 x,y,z+1 #3 x-1,y,z #4 -x+1,y,z  
#5 -x+1/2,-y+1,z-1/2 #6 x+1,y,z #7 -x+3/2,-y+1,z-1/2  
#8 x,y,z-1 #9 -x+1/2,-y+1,z+1/2 #10 -x+3/2,-y+1,z+1/2  
#11 x-1/2,-y+1,z+1/2 #12 x,y-1,z #13 x-1/2,-y+1,z-1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnSiS<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a\*<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Mn(1)	16(1)	18(1)	15(1)	1(1)	0	0
Cu(2)	22(1)	21(1)	17(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
S(2)	15(1)	10(1)	11(1)	0(1)	0	0
S(1)	13(1)	13(1)	10(1)	0(1)	1(1)	2(1)
S(3)	14(1)	15(1)	8(1)	0(1)	0	0
Si(6)	11(1)	10(1)	9(1)	0(1)	0	0

### 13.3.3 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>.

Identification code	abs1
Empirical formula	Cu <sub>2</sub> Ge Mn S <sub>4</sub>
Formula weight	382.85
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pmn2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 7.6348(10) Å b = 6.5267(7) Å c = 6.2438(7) Å
	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	311.13(6) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	4.087 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	14.713 mm <sup>-1</sup>
F(000)	358
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.12 to 27.85°.
Index ranges	-10<=h<=10, -8<=k<=8, -8<=l<=7
Reflections collected	3328
Independent reflections	756 [R(int) = 0.0345]
Completeness to theta = 27.85°	95.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	756 / 1 / 45
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.180
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0728
R indices (all data)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0736
Absolute structure parameter	0.004(18)
Extinction coefficient	0.012(3)
Largest diff. peak and hole	0.752 and -0.626 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	10000	8252(1)	9978(1)	13(1)
Mn(2)	10000	1589(2)	4995(3)	19(1)
Cu(1)	2488(1)	3240(1)	9903(1)	22(1)
S(2)	10000	8126(3)	6408(4)	15(1)
S(3)	10000	1492(3)	1072(3)	14(1)
S(1)	2645(2)	3389(2)	6212(2)	14(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>.

Ge(1)-S(3)#1	2.223(2)	Cu(1)-S(1)#8	2.3490(15)
Ge(1)-S(2)	2.230(2)	S(2)-Cu(1)#9	2.3145(13)
Ge(1)-S(1)#2	2.2298(12)	S(2)-Cu(1)#10	2.3145(13)
Ge(1)-S(1)#3	2.2298(12)	S(2)-Mn(2)#11	2.426(2)
Mn(2)-S(2)#4	2.426(2)	S(3)-Ge(1)#12	2.223(2)
Mn(2)-S(3)	2.450(3)	S(3)-Cu(1)#13	2.3326(11)
Mn(2)-S(1)#5	2.4572(15)	S(3)-Cu(1)#14	2.3326(11)
Mn(2)-S(1)#6	2.4572(15)	S(1)-Ge(1)#10	2.2298(12)
Cu(1)-S(1)	2.3100(18)	S(1)-Cu(1)#15	2.3490(15)
Cu(1)-S(2)#3	2.3145(13)	S(1)-Mn(2)#16	2.4572(15)
Cu(1)-S(3)#7	2.3326(11)		
S(3)#1-Ge(1)-S(2)	110.01(8)	Ge(1)-S(2)-Cu(1)#9	114.83(7)
S(3)#1-Ge(1)-S(1)#2	110.54(5)	Ge(1)-S(2)-Cu(1)#10	114.83(7)
S(2)-Ge(1)-S(1)#2	109.12(5)	Cu(1)#9-S(2)-Cu(1)#10	111.94(9)
S(3)#1-Ge(1)-S(1)#3	110.54(5)	Ge(1)-S(2)-Mn(2)#11	109.22(9)
S(2)-Ge(1)-S(1)#3	109.12(5)	Cu(1)#9-S(2)-Mn(2)#11	102.18(8)
S(1)#2-Ge(1)-S(1)#3	107.46(6)	Cu(1)#10-S(2)-Mn(2)#11	102.18(8)
S(2)#4-Mn(2)-S(3)	109.87(10)	Ge(1)#12-S(3)-Cu(1)#13	111.67(6)
S(2)#4-Mn(2)-S(1)#5	109.45(7)	Ge(1)#12-S(3)-Cu(1)#14	111.67(6)
S(3)-Mn(2)-S(1)#5	108.75(6)	Cu(1)#13-S(3)-Cu(1)#14	109.02(7)
S(2)#4-Mn(2)-S(1)#6	109.45(7)	Ge(1)#12-S(3)-Mn(2)	109.36(8)
S(3)-Mn(2)-S(1)#6	108.75(6)	Cu(1)#13-S(3)-Mn(2)	107.47(7)
S(1)#5-Mn(2)-S(1)#6	110.56(8)	Cu(1)#14-S(3)-Mn(2)	107.47(6)
S(1)-Cu(1)-S(2)#3	112.22(7)	Ge(1)#10-S(1)-Cu(1)	111.50(5)
S(1)-Cu(1)-S(3)#7	112.03(6)	Ge(1)#10-S(1)-Cu(1)#15	111.37(6)
S(2)#3-Cu(1)-S(3)#7	111.06(5)	Cu(1)-S(1)-Cu(1)#15	112.59(5)
S(1)-Cu(1)-S(1)#8	108.05(5)	Ge(1)#10-S(1)-Mn(2)#16	109.04(5)
S(2)#3-Cu(1)-S(1)#8	104.79(7)	Cu(1)-S(1)-Mn(2)#16	104.22(7)
S(3)#7-Cu(1)-S(1)#8	108.30(6)	Cu(1)#15-S(1)-Mn(2)#16	107.75(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y+1,z+1 #2 x+1/2,-y+1,z+1/2 #3 -x+3/2,-y+1,z+1/2  
#4 x,y-1,z #5 x+1,y,z #6 -x+1,y,z #7 x-1,y,z+1  
#8 -x+1/2,-y+1,z+1/2 #9 x+1/2,-y+1,z-1/2 #10 -x+3/2,-y+1,z-1/2  
#11 x,y+1,z #12 x,y-1,z-1 #13 x+1,y,z-1 #14 -x+1,y,z-1  
#15 -x+1/2,-y+1,z-1/2 #16 x-1,y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnGeS<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a<sup>\*</sup> b<sup>\*</sup> U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ge(1)	13(1)	11(1)	14(1)	0(1)	0	0
Mn(2)	18(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	0	0
Cu(1)	24(1)	22(1)	21(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
S(2)	16(1)	17(1)	13(1)	-1(1)	0	0
S(3)	17(1)	12(1)	14(1)	-2(1)	0	0
S(1)	15(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	2(1)

### 13.3.4 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>.

Identification code	abs2	
Empirical formula	Cu <sub>2</sub> Mn S <sub>4</sub> Sn	
Formula weight	428.95	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	tetragonal	
Space group	I-42m	
Unit cell dimensions	a = 5.5480(10) Å b = 5.5480(10) Å c = 10.844(2) Å	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	333.78(11) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	4.268 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	12.953 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	394	
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.76 to 29.11°.	
Index ranges	-7<=h<=7, -7<=k<=7, -14<=l<=14	
Reflections collected	3073	
Independent reflections	245 [R(int) = 0.0271]	
Completeness to theta = 29.11°	94.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	245 / 0 / 15	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.330	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0144, wR2 = 0.0424	
R indices (all data)	R1 = 0.0146, wR2 = 0.0425	
Absolute structure parameter	0.00(4)	
Extinction coefficient	0.0049(8)	
Largest diff. peak and hole	0.603 and -0.539 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	0	0	0	13(1)
Cu(2)	0	5000	2500	24(1)
S(4)	2478(1)	2478(1)	1324(1)	15(1)
Mn(1)	5000	5000	0	17(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>.

Sn(1)-S(4)	2.4170(4)	Cu(2)-S(4)	2.3395(3)
Sn(1)-S(4)#1	2.4170(4)	Cu(2)-S(4)#6	2.3395(3)
Sn(1)-S(4)#2	2.4170(4)	S(4)-Cu(2)#7	2.3395(3)
Sn(1)-S(4)#3	2.4170(4)	S(4)-Mn(1)	2.4450(4)
Cu(2)-S(4)#4	2.3395(3)	Mn(1)-S(4)#8	2.4450(4)
Cu(2)-S(4)#5	2.3395(3)	Mn(1)-S(4)#9	2.4450(4)
		Mn(1)-S(4)#10	2.4450(4)
S(4)-Sn(1)-S(4)#1	110.672(9)	Cu(2)#7-S(4)-Cu(2)	113.950(16)
S(4)-Sn(1)-S(4)#2	107.096(18)	Cu(2)#7-S(4)-Sn(1)	109.253(9)
S(4)#1-Sn(1)-S(4)#2	110.672(9)	Cu(2)-S(4)-Sn(1)	109.253(9)
S(4)-Sn(1)-S(4)#3	110.672(9)	Cu(2)#7-S(4)-Mn(1)	108.305(10)
S(4)#1-Sn(1)-S(4)#3	107.096(18)	Cu(2)-S(4)-Mn(1)	108.305(10)
S(4)#2-Sn(1)-S(4)#3	110.672(9)	Sn(1)-S(4)-Mn(1)	107.579(17)
S(4)#4-Cu(2)-S(4)#5	107.276(8)	S(4)#8-Mn(1)-S(4)#9	110.180(9)
S(4)#4-Cu(2)-S(4)	107.276(8)	S(4)#8-Mn(1)-S(4)	108.062(18)
S(4)#5-Cu(2)-S(4)	113.957(16)	S(4)#9-Mn(1)-S(4)	110.180(9)
S(4)#4-Cu(2)-S(4)#6	113.957(16)	S(4)#8-Mn(1)-S(4)#10	110.180(9)
S(4)#5-Cu(2)-S(4)#6	107.276(8)	S(4)#9-Mn(1)-S(4)#10	108.062(18)
S(4)-Cu(2)-S(4)#6	107.276(8)	S(4)-Mn(1)-S(4)#10	110.180(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y,x,-z #2 -x,-y,z #3 y,-x,-z #4 -y+1/2,x+1/2,-z+1/2

#5 -x,-y+1,z #6 y-1/2,-x+1/2,-z+1/2 #7 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2

#8 -x+1,-y+1,z #9 y,-x+1,-z #10 -y+1,x,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Sn(1)	13(1)	13(1)	13(1)	0	0	0
Cu(2)	23(1)	23(1)	26(1)	0	0	0
S(4)	15(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
Mn(1)	16(1)	16(1)	19(1)	0	0	0

### 13.3.5 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>.

Identification code	neu3
Empirical formula	Cu <sub>2</sub> Ge0.50 Mn S <sub>4</sub> Sn0.50
Formula weight	405.90
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71069 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pmn2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 7.680(2) Å b = 6.5770(10) Å c = 6.2920(10) Å
	α= 90°. β= 90°. γ= 90°.
Volume	317.82(11) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	4.242 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	14.004 mm <sup>-1</sup>
F(000)	376
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.10 to 29.25°.
Index ranges	-10<=h<=10, -9<=k<=9, -8<=l<=8
Reflections collected	4684
Independent reflections	903 [R(int) = 0.0672]
Completeness to theta = 29.25°	97.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	903 / 1 / 45
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0581
R indices (all data)	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0586
Absolute structure parameter	-0.03(2)
Extinction coefficient	0.019(2)
Largest diff. peak and hole	0.843 and -0.635 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7493(1)	6746(1)	4756(1)	24(1)
Sn(1)	0	8269(1)	9689(2)	13(1)
Ge(1)	0	8269(1)	9689(2)	13(1)
Mn(1)	0	1624(1)	4684(4)	19(1)
S(1)	0	8162(2)	3343(2)	18(1)
S(2)	0	1587(2)	8554(2)	17(1)
S(3)	7590(1)	6585(1)	8417(2)	17(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>.

Cu(1)-S(3)	2.3070(17)	S(1)-Ge(1)#10	2.3001(18)
Cu(1)-S(1)#1	2.3162(10)	S(1)-Sn(1)#10	2.3001(18)
Cu(1)-S(2)#2	2.3326(8)	S(1)-Cu(1)#6	2.3162(10)
Cu(1)-S(3)#3	2.3481(10)	S(1)-Cu(1)#7	2.3162(10)
Sn(1)-S(2)#4	2.2967(12)	S(1)-Mn(1)#4	2.4282(18)
Sn(1)-S(1)#5	2.3001(18)	S(2)-Ge(1)#8	2.2967(11)
Sn(1)-S(3)#6	2.3003(10)	S(2)-Sn(1)#8	2.2967(11)
Sn(1)-S(3)#7	2.3003(10)	S(2)-Cu(1)#11	2.3326(8)
Mn(1)-S(1)#8	2.4282(18)	S(2)-Cu(1)#12	2.3326(8)
Mn(1)-S(2)	2.435(3)	S(3)-Ge(1)#1	2.3003(10)
Mn(1)-S(3)#9	2.4455(13)	S(3)-Sn(1)#1	2.3003(10)
Mn(1)-S(3)#2	2.4455(13)	S(3)-Cu(1)#13	2.3481(10)
		S(3)-Mn(1)#12	2.4455(13)
S(3)-Cu(1)-S(1)#1	112.01(5)	Ge(1)#10-S(1)-Mn(1)#4	108.60(8)
S(3)-Cu(1)-S(2)#2	111.83(5)	Sn(1)#10-S(1)-Mn(1)#4	108.60(8)
S(1)#1-Cu(1)-S(2)#2	111.64(5)	Cu(1)#6-S(1)-Mn(1)#4	104.11(7)
S(3)-Cu(1)-S(3)#3	108.45(4)	Cu(1)#7-S(1)-Mn(1)#4	104.11(7)
S(1)#1-Cu(1)-S(3)#3	105.09(5)	Ge(1)#8-S(2)-Sn(1)#8	0.000(4)
S(2)#2-Cu(1)-S(3)#3	107.44(5)	Ge(1)#8-S(2)-Cu(1)#11	110.23(4)
S(2)#4-Sn(1)-S(1)#5	109.86(4)	Sn(1)#8-S(2)-Cu(1)#11	110.23(4)
S(2)#4-Sn(1)-S(3)#6	110.44(4)	Ge(1)#8-S(2)-Cu(1)#12	110.23(4)
S(1)#5-Sn(1)-S(3)#6	109.47(4)	Sn(1)#8-S(2)-Cu(1)#12	110.23(4)
S(2)#4-Sn(1)-S(3)#7	110.44(4)	Cu(1)#11-S(2)-Cu(1)#12	110.36(5)
S(1)#5-Sn(1)-S(3)#7	109.47(4)	Ge(1)#8-S(2)-Mn(1)	108.69(5)
S(3)#6-Sn(1)-S(3)#7	107.13(6)	Sn(1)#8-S(2)-Mn(1)	108.69(5)
S(1)#8-Mn(1)-S(2)	109.77(9)	Cu(1)#11-S(2)-Mn(1)	108.64(5)
S(1)#8-Mn(1)-S(3)#9	109.77(7)	Cu(1)#12-S(2)-Mn(1)	108.64(5)
S(2)-Mn(1)-S(3)#9	109.32(6)	Ge(1)#1-S(3)-Sn(1)#1	0.00(6)
S(1)#8-Mn(1)-S(3)#2	109.77(7)	Ge(1)#1-S(3)-Cu(1)	110.57(5)
S(2)-Mn(1)-S(3)#2	109.32(6)	Sn(1)#1-S(3)-Cu(1)	110.57(5)
S(3)#9-Mn(1)-S(3)#2	108.87(7)	Ge(1)#1-S(3)-Cu(1)#13	110.26(4)
Ge(1)#10-S(1)-Sn(1)#10	0.000(12)	Sn(1)#1-S(3)-Cu(1)#13	110.26(4)
Ge(1)#10-S(1)-Cu(1)#6	113.32(5)	Cu(1)-S(3)-Cu(1)#13	113.59(5)
Sn(1)#10-S(1)-Cu(1)#6	113.32(5)	Ge(1)#1-S(3)-Mn(1)#12	108.01(4)
Ge(1)#10-S(1)-Cu(1)#7	113.32(5)	Sn(1)#1-S(3)-Mn(1)#12	108.01(4)
Sn(1)#10-S(1)-Cu(1)#7	113.32(5)	Cu(1)-S(3)-Mn(1)#12	106.10(7)
Cu(1)#6-S(1)-Cu(1)#7	112.44(6)	Cu(1)#13-S(3)-Mn(1)#12	108.06(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x+1,y,z #2 -x+1/2,-y+1,z-1/2 #3 -x+3/2,-y+1,z-1/2  
#4 x,y+1,z #5 x,y,z+1 #6 x-1,y,z #7 -x+1,y,z  
#8 x,y-1,z #9 x-1/2,-y+1,z-1/2 #10 x,y,z-1  
#11 x-1/2,-y+1,z+1/2 #12 -x+1/2,-y+1,z+1/2 #13 -x+3/2,-y+1,z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>MnGe<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.45</sub>S<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a\*<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(1)	24(1)	26(1)	21(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
Sn(1)	14(1)	13(1)	13(1)	0(1)	0	0
Ge(1)	14(1)	13(1)	13(1)	0(1)	0	0
Mn(1)	18(1)	20(1)	19(1)	1(1)	0	0
S(1)	16(1)	17(1)	20(1)	3(1)	0	0
S(2)	16(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	0	0
S(3)	19(1)	17(1)	16(1)	1(1)	0(1)	1(1)

### 13.3.6 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>.

Identification code	2	
Empirical formula	Co Cu <sub>2</sub> Ge S <sub>4</sub>	
Formula weight	386.84	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	tetragonal	
Space group	I-42m	
Unit cell dimensions	a = 5.3067(19) Å b = 5.3067(19) Å c = 10.493(5) Å	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 90^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	295.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	4.348 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	16.162 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	362	
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.88 to 32.68°.	
Index ranges	-5<=h<=7, -8<=k<=7, -15<=l<=15	
Reflections collected	2237	
Independent reflections	299 [R(int) = 0.0690]	
Completeness to theta = 32.68°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	299 / 0 / 14	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.178	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0788	
R indices (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.0832	
Absolute structure parameter	-0.04(5)	
Extinction coefficient	0.057(5)	
Largest diff. peak and hole	0.587 and -0.825 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	0	0	5000	19(1)
Cu(2)	5000	0	7500	13(1)
S(2)	2442(4)	2442(4)	6275(2)	12(1)
Co(1)	5000	5000	5000	19(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>.

Ge(1)-S(2)	2.269(3)	Cu(2)-S(2)#6	2.2748(13)
Ge(1)-S(2)#1	2.269(3)	Cu(2)-S(2)	2.2748(13)
Ge(1)-S(2)#2	2.269(3)	S(2)-Cu(2)#7	2.2748(13)
Ge(1)-S(2)#3	2.269(3)	S(2)-Co(1)	2.340(3)
Cu(2)-S(2)#4	2.2748(13)	Co(1)-S(2)#8	2.340(3)
Cu(2)-S(2)#5	2.2748(13)	Co(1)-S(2)#9	2.340(3)
		Co(1)-S(2)#10	2.340(3)
S(2)-Ge(1)-S(2)#1	110.34(6)	Ge(1)-S(2)-Cu(2)#7	110.40(8)
S(2)-Ge(1)-S(2)#2	107.75(12)	Ge(1)-S(2)-Cu(2)	110.40(8)
S(2)#1-Ge(1)-S(2)#2	110.34(6)	Cu(2)-S(2)-Cu(2)	111.13(9)
S(2)-Ge(1)-S(2)#3	110.34(6)	Ge(1)-S(2)-Co(1)	109.01(8)
S(2)#1-Ge(1)-S(2)#3	107.75(12)	Cu(2)-S(2)-Co(1)	107.90(9)
S(2)#2-Ge(1)-S(2)#3	110.34(6)	Cu(2)-S(2)-Co(1)	107.90(9)
S(2)#4-Cu(2)-S(2)#5	111.18(9)	S(2)-S(2)-Co(1)-S(2)#9	109.08(6)
S(2)#4-Cu(2)-S(2)#6	108.63(4)	S(2)-S(2)-Co(1)-S(2)	110.26(12)
S(2)#5-Cu(2)-S(2)#6	108.63(4)	S(2)-S(2)-Co(1)-S(2)	109.08(6)
S(2)#4-Cu(2)-S(2)	108.63(4)	S(2)-S(2)-Co(1)-S(2)#10	109.08(6)
S(2)#5-Cu(2)-S(2)	108.63(4)	S(2)-S(2)-Co(1)-S(2)#10	110.26(12)
S(2)#6-Cu(2)-S(2)	111.18(9)	S(2)-Co(1)-S(2)-Co(1)	109.08(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y,x,-z+1 #2 -x,-y,z #3 y,-x,-z+1 #4 y+1/2,-x+1/2,-z+3/2  
#5 -y+1/2,x-1/2,-z+3/2 #6 -x+1,-y,z #7 -x+1/2,y+1/2,-z+3/2  
#8 -x+1,-y+1,z #9 -y+1,x,-z+1 #10 y,-x+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>CoGeS<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a<sup>\*</sup> b<sup>\*</sup> U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ge(1)	20(1)	20(1)	17(1)	0	0	0
Cu(2)	12(1)	12(1)	15(1)	0	0	0
S(2)	12(1)	12(1)	12(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
Co(1)	21(1)	21(1)	17(1)	0	0	0

### 13.3.7 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>Mn<sub>0.68</sub>Co<sub>0.32</sub>SiS<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>Co<sub>0.68</sub>Mn<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub>.

Identification code	3abs
Empirical formula	Co0.60 Cu2 Ge Mn0.40 S4
Formula weight	385.24
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pmn2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 7.5774(15) Å b = 6.5094(13) Å c = 6.2329(12) Å
	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	307.43(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	4.162 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	15.276 mm <sup>-1</sup>
F(000)	360
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	4.13 to 36.54°.
Index ranges	-11<=h<=12, -8<=k<=10, -10<=l<=10
Reflections collected	5827
Independent reflections	1556 [R(int) = 0.0597]
Completeness to theta = 36.54°	99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1556 / 1 / 46
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.066
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0841
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0877
Absolute structure parameter	0.000(4)
Extinction coefficient	0.0894(7)
Largest diff. peak and hole	1.620 and -1.380 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>Co<sub>0.68</sub>Mn<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	0	8263(1)	7062(1)	10(1)
Cu(1)	2484(1)	3244(1)	7137(1)	20(1)
Mn(1)	0	1584(1)	2040(1)	16(1)
Co(1)	0	1584(1)	2040(1)	16(1)
S(1)	0	1502(1)	5928(1)	12(1)
S(2)	0	8158(1)	645(1)	12(1)
S(3)	2371(1)	6617(1)	5833(1)	12(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>Co<sub>0.68</sub>Mn<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub>.

Ge(1)-S(1)#1	2.2232(5)	Mn(1)-S(3)#7	2.4298(4)
Ge(1)-S(3)#2	2.2279(4)	S(1)-Ge(1)#5	2.2232(5)
Ge(1)-S(3)	2.2279(4)	S(1)-Cu(1)#2	2.3234(4)
Ge(1)-S(2)#3	2.2343(5)	S(2)-Ge(1)#8	2.2343(5)
Cu(1)-S(3)#4	2.3079(5)	S(2)-Cu(1)#7	2.3092(4)
Cu(1)-S(2)#4	2.3092(4)	S(2)-Cu(1)#6	2.3092(4)
Cu(1)-S(1)	2.3234(4)	S(2)-Co(1)#1	2.3939(5)
Cu(1)-S(3)	2.3431(5)	S(2)-Mn(1)#1	2.3939(5)
Mn(1)-S(2)#5	2.3939(5)	S(3)-Cu(1)#6	2.3079(5)
Mn(1)-S(1)	2.4236(6)	S(3)-Co(1)#4	2.4298(4)
Mn(1)-S(3)#6	2.4298(4)	S(3)-Mn(1)#4	2.4298(4)
S(1)#1-Ge(1)-S(3)#2	110.287(10)	Cu(1)-S(1)-Mn(1)	108.271(9)
S(1)#1-Ge(1)-S(3)	110.287(10)	Cu(1)#2-S(1)-Mn(1)	108.271(9)
S(3)#2-Ge(1)-S(3)	107.519(17)	Ge(1)#8-S(2)-Cu(1)#7	114.505(9)
S(1)#1-Ge(1)-S(2)#3	110.292(12)	Ge(1)#8-S(2)-Cu(1)#6	114.505(9)
S(3)#2-Ge(1)-S(2)#3	109.199(8)	Cu(1)#7-S(2)-Cu(1)#6	111.281(18)
S(3)-Ge(1)-S(2)#3	109.199(8)	Ge(1)#8-S(2)-Co(1)#1	109.550(14)
S(3)#4-Cu(1)-S(2)#4	112.235(10)	Cu(1)#7-S(2)-Co(1)#1	102.819(11)
S(3)#4-Cu(1)-S(1)	112.416(9)	Cu(1)#6-S(2)-Co(1)#1	102.819(11)
S(2)#4-Cu(1)-S(1)	110.193(16)	Ge(1)#8-S(2)-Mn(1)#1	109.550(14)
S(3)#4-Cu(1)-S(3)	108.143(9)	Cu(1)#7-S(2)-Mn(1)#1	102.819(11)
S(2)#4-Cu(1)-S(3)	105.118(11)	Cu(1)#6-S(2)-Mn(1)#1	102.819(11)
S(1)-Cu(1)-S(3)	108.381(12)	Co(1)#1-S(2)-Mn(1)#1	0.000(7)
S(2)#5-Mn(1)-S(1)	110.034(13)	Ge(1)-S(3)-Cu(1)#6	111.257(10)
S(2)#5-Mn(1)-S(3)#6	109.650(11)	Ge(1)-S(3)-Cu(1)	111.157(11)
S(1)-Mn(1)-S(3)#6	108.684(8)	Cu(1)#6-S(3)-Cu(1)	112.408(10)
S(2)#5-Mn(1)-S(3)#7	109.650(11)	Ge(1)-S(3)-Co(1)#4	108.845(16)
S(1)-Mn(1)-S(3)#7	108.684(8)	Cu(1)#6-S(3)-Co(1)#4	104.562(10)
S(3)#6-Mn(1)-S(3)#7	110.122(18)	Cu(1)-S(3)-Co(1)#4	108.305(12)
Ge(1)#5-S(1)-Cu(1)	111.082(11)	Ge(1)-S(3)-Mn(1)#4	108.845(16)
Ge(1)#5-S(1)-Cu(1)#2	111.082(11)	Cu(1)#6-S(3)-Mn(1)#4	104.562(10)
Cu(1)-S(1)-Cu(1)#2	108.233(18)	Cu(1)-S(3)-Mn(1)#4	108.305(12)
Ge(1)#5-S(1)-Mn(1)	109.809(13)	Co(1)#4-S(3)-Mn(1)#4	0.000(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y+1,z #2 -x,y,z #3 x,y,z+1 #4 -x+1/2,-y+1,z+1/2

#5 x,y-1,z #6 -x+1/2,-y+1,z-1/2 #7 x-1/2,-y+1,z-1/2

#8 x,y,z-1

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>Co<sub>0.68</sub>Mn<sub>0.32</sub>GeS<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a\*<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ge(1)	12(1)	10(1)	9(1)	0(1)	0	0
Cu(1)	22(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
Mn(1)	15(1)	17(1)	14(1)	0(1)	0	0
Co(1)	15(1)	17(1)	14(1)	0(1)	0	0
S(1)	15(1)	9(1)	13(1)	1(1)	0	0
S(2)	14(1)	16(1)	8(1)	0(1)	0	0
S(3)	13(1)	13(1)	11(1)	0(1)	2(1)	2(1)

### 13.3.8 Daten der Einkristallstrukturanalyse von HT-Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

Identification code	5_pulver
Empirical formula	Cd Cu <sub>2</sub> Ge Se <sub>4</sub>
Formula weight	627.91
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pmn2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 8.0652(16) Å b = 6.8778(14) Å c = 6.6019(13) Å
	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	366.21(13) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	5.694 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	32.418 mm <sup>-1</sup>
F(000)	548
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.96 to 30.41°.
Index ranges	-11<=h<=11, -9<=k<=9, -9<=l<=9
Reflections collected	5113
Independent reflections	1182 [R(int) = 0.0645]
Completeness to theta = 30.41°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1182 / 1 / 44
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0641
R indices (all data)	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0647
Absolute structure parameter	-0.016(15)
Extinction coefficient	0.0280(12)
Largest diff. peak and hole	1.950 and -1.302 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	10000	8459(1)	1907(1)	24(1)
Cu(2)	7519(1)	6756(1)	6837(2)	27(1)
Ge(6)	10000	11753(1)	6905(1)	15(1)
Se(1)	7331(1)	6558(1)	3189(1)	18(1)
Se(2)	10000	8455(1)	7900(1)	18(1)
Se(3)	10000	12022(1)	3325(1)	18(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

Cd(1)-Se(3)	2.6236(12)	Se(1)-Cu(2)	2.4171(17)
Cd(1)-Se(2)#1	2.6455(12)	Se(1)-Cu(2)#5	2.4507(13)
Cd(1)-Se(1)	2.6570(8)	Se(3)-Ge(6)	2.3706(13)
Cd(1)-Se(1)#2	2.6570(8)	Se(3)-Cu(2)#4	2.4082(9)
Se(2)-Ge(6)	2.3615(13)	Se(3)-Cu(2)#6	2.4082(9)
Se(2)-Cu(2)	2.4212(10)	Cu(2)-Se(3)#7	2.4082(9)
Se(2)-Cu(2)#2	2.4212(10)	Cu(2)-Se(1)#8	2.4507(12)
Se(2)-Cd(1)#3	2.6455(12)	Ge(6)-Se(1)#9	2.3666(8)
Se(1)-Ge(6)#4	2.3666(8)	Ge(6)-Se(1)#7	2.3666(8)
Se(3)-Cd(1)-Se(2)#1	110.95(4)	Ge(6)-Se(3)-Cu(2)#4	115.71(4)
Se(3)-Cd(1)-Se(1)	110.23(2)	Ge(6)-Se(3)-Cu(2)#6	115.71(4)
Se(2)#1-Cd(1)-Se(1)	108.55(2)	Cu(2)#4-Se(3)-Cu(2)#6	115.06(6)
Se(3)-Cd(1)-Se(1)#2	110.23(2)	Ge(6)-Se(3)-Cd(1)	106.44(4)
Se(2)#1-Cd(1)-Se(1)#2	108.55(2)	Cu(2)#4-Se(3)-Cd(1)	100.40(4)
Se(1)-Cd(1)-Se(1)#2	108.24(3)	Cu(2)#6-Se(3)-Cd(1)	100.40(4)
Ge(6)-Se(2)-Cu(2)	112.53(4)	Se(3)#7-Cu(2)-Se(1)	111.90(4)
Ge(6)-Se(2)-Cu(2)#2	112.53(4)	Se(3)#7-Cu(2)-Se(2)	114.23(5)
Cu(2)-Se(2)-Cu(2)#2	111.46(6)	Se(1)-Cu(2)-Se(2)	111.58(5)
Ge(6)-Se(2)-Cd(1)#3	106.10(4)	Se(3)#7-Cu(2)-Se(1)#8	102.58(5)
Cu(2)-Se(2)-Cd(1)#3	106.87(4)	Se(1)-Cu(2)-Se(1)#8	108.28(5)
Cu(2)#2-Se(2)-Cd(1)#3	106.87(4)	Se(2)-Cu(2)-Se(1)#8	107.62(5)
Ge(6)#4-Se(1)-Cu(2)	112.29(3)	Se(2)-Ge(6)-Se(1)#9	111.82(3)
Ge(6)#4-Se(1)-Cu(2)#5	111.41(4)	Se(2)-Ge(6)-Se(1)#7	111.82(3)
Cu(2)-Se(1)-Cu(2)#5	114.33(4)	Se(1)#9-Ge(6)-Se(1)#7	105.18(4)
Ge(6)#4-Se(1)-Cd(1)	106.74(3)	Se(2)-Ge(6)-Se(3)	110.62(5)
Cu(2)-Se(1)-Cd(1)	103.82(3)	Se(1)#9-Ge(6)-Se(3)	108.60(3)
Cu(2)#5-Se(1)-Cd(1)	107.54(3)	Se(1)#7-Ge(6)-Se(3)	108.60(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y,z-1 #2 -x+2,y,z #3 x,y,z+1 #4 -x+3/2,-y+2,z-1/2  
#5 -x+3/2,-y+1,z-1/2 #6 x+1/2,-y+2,z-1/2 #7 -x+3/2,-y+2,z+1/2  
#8 -x+3/2,-y+1,z+1/2 #9 x+1/2,-y+2,z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a\*<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cd(1)	25(1)	26(1)	21(1)	-1(1)	0	0
Cu(2)	29(1)	29(1)	24(1)	1(1)	1(1)	1(1)
Ge(6)	17(1)	15(1)	13(1)	0(1)	0	0
Se(1)	18(1)	19(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
Se(2)	22(1)	15(1)	16(1)	1(1)	0	0
Se(3)	21(1)	20(1)	13(1)	1(1)	0	0

### 13.3.9 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Identification code	2	
Empirical formula	Cu4 Ge2 Ni S7	
Formula weight	682.47	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 11.777(2) Å b = 5.3509(11) Å c = 8.3489(17) Å	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 98.39(3)^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	520.49(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	4.355 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	16.820 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	640	
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.47 to 27.94°.	
Index ranges	-15 <= h <= 15, -7 <= k <= 7, -10 <= l <= 10	
Reflections collected	4198	
Independent reflections	1148 [R(int) = 0.0377]	
Completeness to theta = 27.94°	90.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1148 / 1 / 66	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.968	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0469	
R indices (all data)	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0477	
Absolute structure parameter	-0.009(12)	
Extinction coefficient	0.0107(4)	
Largest diff. peak and hole	0.585 and -0.619 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	1430(1)	154(1)	4333(1)	21(1)
Cu(2)	2111(1)	5087(1)	1395(1)	21(1)
Ni(3)	10000	9998(2)	10000	22(1)
Ge(4)	4264(1)	9904(1)	2817(1)	14(1)
S(1)	0	7404(2)	5000	14(1)
S(2)	690(1)	2577(2)	2149(1)	16(1)
S(3)	2841(1)	7638(2)	3518(1)	14(1)
S(4)	3581(1)	2528(2)	808(1)	16(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Cu(1)-S(3)#1	2.2966(10)	Ni(3)-S(4)#5	2.3069(11)	S(1)-Cu(1)#11	2.3634(10)
Cu(1)-S(2)	2.3031(9)	Ni(3)-S(2)#6	2.3146(11)	S(1)-Cu(1)#9	2.3634(10)
Cu(1)-S(3)#2	2.3160(12)	Ni(3)-S(2)#7	2.3146(11)	S(2)-Ge(4)#10	2.2257(13)
Cu(1)-S(1)#2	2.3634(10)	Ge(4)-S(3)	2.2155(10)	S(2)-Ni(3)#12	2.3146(11)
Cu(2)-S(3)	2.3017(10)	Ge(4)-S(2)#8	2.2257(13)	S(3)-Cu(1)#13	2.2966(10)
Cu(2)-S(2)	2.3039(11)	Ge(4)-S(4)#9	2.2452(10)	S(3)-Cu(1)#9	2.3160(12)
Cu(2)-S(4)#3	2.3055(9)	Ge(4)-S(1)#8	2.3240(9)	S(4)-Ge(4)#2	2.2452(10)
Cu(2)-S(4)	2.3154(12)	S(1)-Ge(4)#10	2.3240(9)	S(4)-Cu(2)#14	2.3055(9)
Ni(3)-S(4)#4	2.3069(11)	S(1)-Ge(4)#1	2.3240(9)	S(4)-Ni(3)#15	2.3069(11)
S(3)#1-Cu(1)-S(2)	110.37(5)	Ge(4)#10-S(1)-Ge(4)#1	109.71(6)		
S(3)#1-Cu(1)-S(3)#2	111.33(3)	Ge(4)#10-S(1)-Cu(1)#11	110.24(3)		
S(2)-Cu(1)-S(3)#2	107.43(4)	Ge(4)#1-S(1)-Cu(1)#11	111.77(2)		
S(3)#1-Cu(1)-S(1)#2	111.99(3)	Ge(4)#10-S(1)-Cu(1)#9	111.77(2)		
S(2)-Cu(1)-S(1)#2	109.66(3)	Ge(4)#1-S(1)-Cu(1)#9	110.24(3)		
S(3)#2-Cu(1)-S(1)#2	105.88(5)	Cu(1)#11-S(1)-Cu(1)#9	102.99(6)		
S(3)-Cu(2)-S(2)	109.87(3)	Ge(4)#10-S(2)-Cu(1)	109.20(4)		
S(3)-Cu(2)-S(4)#3	109.07(5)	Ge(4)#10-S(2)-Cu(2)	110.32(5)		
S(2)-Cu(2)-S(4)#3	111.21(3)	Cu(1)-S(2)-Cu(2)	109.76(3)		
S(3)-Cu(2)-S(4)	107.88(4)	Ge(4)#10-S(2)-Ni(3)#12	109.61(4)		
S(2)-Cu(2)-S(4)	107.99(5)	Cu(1)-S(2)-Ni(3)#12	109.12(5)		
S(4)#3-Cu(2)-S(4)	110.75(3)	Cu(2)-S(2)-Ni(3)#12	108.81(4)		
S(4)#4-Ni(3)-S(4)#5	110.10(6)	Ge(4)-S(3)-Cu(1)#13	108.17(3)		
S(4)#4-Ni(3)-S(2)#6	107.59(3)	Ge(4)-S(3)-Cu(2)	109.47(4)		
S(4)#5-Ni(3)-S(2)#6	112.39(3)	Cu(1)#13-S(3)-Cu(2)	108.26(5)		
S(4)#4-Ni(3)-S(2)#7	112.39(4)	Ge(4)-S(3)-Cu(1)#9	111.23(5)		
S(4)#5-Ni(3)-S(2)#7	107.59(3)	Cu(1)#13-S(3)-Cu(1)#9	108.01(3)		
S(2)#6-Ni(3)-S(2)#7	106.80(6)	Cu(2)-S(3)-Cu(1)#9	111.59(4)		
S(3)-Ge(4)-S(2)#8	112.81(5)	Ge(4)#2-S(4)-Cu(2)#14	106.74(5)		
S(3)-Ge(4)-S(4)#9	109.72(3)	Ge(4)#2-S(4)-Ni(3)#15	112.40(4)		
S(2)#8-Ge(4)-S(4)#9	111.31(4)	Cu(2)#14-S(4)-Ni(3)#15	106.16(4)		
S(3)-Ge(4)-S(1)#8	108.55(3)	Ge(4)#2-S(4)-Cu(2)	114.13(4)		
S(2)#8-Ge(4)-S(1)#8	108.05(4)	Cu(2)#14-S(4)-Cu(2)	108.41(4)		
S(4)#9-Ge(4)-S(1)#8	106.13(5)	Ni(3)#15-S(4)-Cu(2)	108.62(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1/2,y-1/2,-z+1 #2 x,y-1,z #3 -x+1/2,y+1/2,-z  
#4 x+1/2,y+1/2,z+1 #5 -x+3/2,y+1/2,-z+1 #6 x+1,y+1,z+1  
#7 -x+1,y+1,-z+1 #8 x+1/2,y+1/2,z #9 x,y+1,z  
#10 x-1/2,y-1/2,z #11 -x,y+1,-z+1 #12 x-1,y-1,z-1  
#13 -x+1/2,y+1/2,-z+1 #14 -x+1/2,y-1/2,-z #15 x-1/2,y-1/2,z-1

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>4</sub>NiGe<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(1)	22(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
Cu(2)	21(1)	20(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Ni(3)	29(1)	21(1)	19(1)	0	9(1)	0
Ge(4)	13(1)	14(1)	13(1)	1(1)	2(1)	0(1)
S(1)	15(1)	15(1)	13(1)	0	1(1)	0
S(2)	15(1)	17(1)	16(1)	1(1)	4(1)	2(1)
S(3)	14(1)	13(1)	15(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
S(4)	17(1)	15(1)	14(1)	0(1)	2(1)	1(1)

### 13.3.10 Daten der Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub>.

Identification code	i-42m
Empirical formula	Cu <sub>2</sub> Ge Ni S <sub>4</sub>
Formula weight	386.62
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	tetragonal
Space group	I-42m
Unit cell dimensions	a = 5.3124(13) Å b = 5.3124(13) Å c = 10.540(4) Å
	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	297.45(14) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	4.317 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	16.432 mm <sup>-1</sup>
F(000)	364
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.87 to 27.69°.
Index ranges	-4<=h<=6, -6<=k<=6, -13<=l<=13
Reflections collected	1807
Independent reflections	204 [R(int) = 0.1263]
Completeness to theta = 27.69°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	204 / 0 / 15
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.391
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1765
R indices (all data)	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1787
Absolute structure parameter	0.01(11)
Extinction coefficient	0.14(3)
Largest diff. peak and hole	1.149 and -1.134 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub>. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ge	0	0	5000	16(2)
Ni	5000	5000	5000	21(1)
Cu	0	5000	7500	22(1)
S	-2432(6)	-2432(6)	6222(2)	15(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub>.

Ge-S#1	2.236(4)	Cu-S#7	2.3119(13)
Ge-S#2	2.236(4)	Cu-S#8	2.3119(13)
Ge-S	2.236(4)	Cu-S#9	2.3119(13)
Ge-S#3	2.236(4)	Cu-S#1	2.3119(13)
Ni-S#4	2.319(4)	S-Cu#10	2.3119(13)
Ni-S#5	2.319(4)	S-Cu#11	2.3119(13)
Ni-S#1	2.319(4)	S-Ni#12	2.319(4)
Ni-S#6	2.319(4)		
S#1-Ge-S#2	109.38(8)	S#7-Cu-S#8	108.72(9)
S#1-Ge-S	109.65(15)	S#7-Cu-S#9	109.85(4)
S#2-Ge-S	109.38(8)	S#8-Cu-S#9	109.85(4)
S#1-Ge-S#3	109.38(8)	S#7-Cu-S#1	109.85(4)
S#2-Ge-S#3	109.65(15)	S#8-Cu-S#1	109.85(4)
S-Ge-S#3	109.38(8)	S#9-Cu-S#1	108.72(9)
S#4-Ni-S#5	107.96(8)	Ge-S-Cu#10	110.71(13)
S#4-Ni-S#1	112.54(16)	Ge-S-Cu#11	110.71(13)
S#5-Ni-S#1	107.96(8)	Cu#10-S-Cu#11	108.67(9)
S#4-Ni-S#6	107.96(8)	Ge-S-Ni#12	111.10(9)
S#5-Ni-S#6	112.54(15)	Cu#10-S-Ni#12	107.77(13)
S#1-Ni-S#6	107.96(8)	Cu#11-S-Ni#12	107.77(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,z #2 y,-x,-z+1 #3 -y,x,-z+1 #4 x+1,y+1,z  
 #5 -y,x+1,-z+1 #6 y+1,-x,-z+1 #7 y+1/2,-x+1/2,-z+3/2  
 #8 -y-1/2,x+1/2,-z+3/2 #9 x,y+1,z #10 -x-1/2,y-1/2,-z+3/2  
 #11 x,y-1,z #12 x-1,y-1,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for Cu<sub>2</sub>NiGeS<sub>4</sub>. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π<sup>2</sup>[ h<sup>2</sup>a\*<sup>2</sup>U<sup>11</sup> + ... + 2 h k a\* b\* U<sup>12</sup> ]

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Ge	16(2)	16(2)	17(2)	0	0	0
Ni	19(2)	19(2)	24(2)	0	0	0
Cu	22(1)	22(1)	21(2)	0	0	0
S	14(2)	14(2)	18(2)	1(1)	1(1)	-1(1)

### 13.4 Maple Worksheets zur Auswertung der Leitfähigkeit

Inhalt des Maple Worksheets "dc\_Sele.mws" zur Selektion der Daten. Fettdruck in **Courier New** bezeichnet die Befehle, normaler Text die eingefügten Kommentare.

Worksheet zur Auswahl der Daten am Leitfähigkeitsmessstand

> **restart:**

Einlesen der zusätzlichen Dateiverarbeitungsbefehle

> **readlib(readdata):**

Einlesen der Datei in Klammern. Format der \*.dat Datei: Sechs Spalten.

Temperaturwerte in der Liste sollten abnehmen, da sonst der Wert ag negativ wird.

> **inp:=readdata("c:test.dat",6):**

Spalte 1 und 3 werden herausgenommen, da in der ersten die Temperatur, in der dritten die gemessenen Spannungen stehen.

> **aa:=[seq([inp[i,1],inp[i,3]],i=1..nops(inp))]:**

ab gibt die Zahl der Zeilen, also Messwerte in \*.dat an.

> **ab:=nops(aa):**

ac ermittelt die höchste und ad die tiefste Temperatur

> **ac:=aa[1,1]:**

> **ad:=aa[ab,1]:**

ae und af sind die gerundeten Werte.

> **ae:=round(ac):**

> **af:=round(ad):**

ag ist die Differenz zwischen diesen gerundeten Werten. Beachte oben gesagtes, denn ag muss positiv sein.

> **ag:=ae-af:**

ah erstellt eine Liste, in der geradzahlige Temperaturen in 1 ° Schritten erzeugt werden. Von af bis ae.

> **ah:=[seq(evalf(ae-ag+i),i=0..ag]):**

ai dreht die Liste ah einfach um, so dass die Werte abfallen.

> **ai:=[seq(ah[nops(ah)-i],i=0..nops(ah)-1]):**

aj definiert die obere Grenze, bis zu welchen Werten die Temperaturen aus der eingelesenen Datei verwendet werden können.

> **aj:=[seq(ai[i]+0.03,i=1..nops(ai))]:**

ak definiert analog zu aj die unteren Grenzwerte.

> **ak:=[seq(ai[i]-0.03,i=1..nops(ai))]:**

Für die Anwendung der folgenden Schleife ist ein Leerwert erforderlich. Dieser ist eine Liste mit einem Glied. Dieses wurde willkürlich Flag genannt.

> **bc:=[Flag]:**

Die einzelnen Temperaturwerte aus der Datei werden in ba mit den Grenzwerten verglichen. Wenn sie nicht passen, werden sie aussortiert, mit der Anweisung NULL

Passte der Wert, wird er in bb an bc gehängt

Dann wird bc um diesen Wert erweitert, indem bb einfach umgenannt wird. Somit kann beim nächsten Durchlauf der nächste Wert angehängt werden.

> **for j from 1 to nops(aj) do**

> **ba:=[seq(`if` (aa[i,1] < aj[j] and aa[i,1]**

> **ak[j],aa[i],NULL),i=1..nops(aa)):**

> **bb:=bc,ba:**

> **bc:=bb:**

> **od:**

be bildet nun eine Liste, die alle ausgewählten Temperaturbeträge mit ihren Spannungen enthält, sowie den Flag

> **be:=[bc]:**

Der Flag aus be wird entfernt

> **bf:=[seq(be[u],u=2..nops(be))]:**

bg gibt zur Information an, wieviele Werte die neue Liste enthält.

> **bg:=nops(bf):**

In cb werden die Temperaturen auf ganze Zahlen gerundet.

> **cb:=[seq([round(bf[i,1]),bf[i,2]],i=1..nops(bf))]:**

Ein weiteres Zahlenpaar wird an die Liste angehängt

> **cc:=[seq(cb[i],i=1..nops(cb)),[-1,-1]]:**

In cd wird jede Temperatur mit der nächsten verglichen. Sind sie gleich, wird der erste Wert gelöscht.  
Sind sie verschieden, wird der erste Wert mit seiner Spannung beibehalten.

```
> cd:=[seq(`if` (cc[m,1] = cc[m+1,1], NULL, [cc[m,1],cc[m,2]]), m=1..nops(cc)-1)]:
```

Die Liste cd wird mit dem folgenden Befehl in die Datei „result1.dat“ geschrieben.

```
> writeto("a:result1.dat"):
> for o from 1 to nops(cd) do
> lprint(cd[o]):
> od:
> writeto(terminal):
bf ist die Liste mit den selektierten Werten.
```

```
> plot(bf,style=point,symbol=cross);
> plot(cd,style=point,symbol=diamond,color=blue);
```

Inhalt des Maple Worksheets “dc\_eval.mws” zur Auswertung der Daten nach van der Pauw [van der Pauw1958]. Im Beispiel werden erstellte Daten verwendet. Fettdruck in **Courier New** bezeichnet die Befehle, normaler Text die eingefügten Kommentare. Die Outputs des Programms sind zentriert.

```
> restart:
Worksheet zur Auswertung der Leitfähigkeit nach van der Pauw
readdata aus der Befehlsbibliothek einlesen
> readlib(readdata):
List1 enthält in der ersten Spalte die Temperatur [in Kelvin], in der zweiten die Spannungswerte der ersten
Durchgangs und in der dritten die Spannungswerte des zweiten Durchgangs [in Volt].
> List1:=readdata("c:\Daten.dat",3):
LT liest die Temperaturen aus der Liste List1
> LT:=[seq(List1[i,1],i=1..nops(List1))]:
IR1 liest die Spannungen U1 aus und teilt durch den Strom [in Ampere]...
> IR1:=[seq(List1[i,2]/0.1,i=1..nops(List1))]:
... und IR2 liest die Spannungen U2 und teilt ebenfalls durch den Strom [in Ampere].
> IR2:=[seq(List1[i,3]/0.1,i=1..nops(List1))]:
> IR_mess:=[seq(IR2[i]/IR1[i],i=1..nops(IR1))]:
In IR werden die Quotienten R2/R1 gebildet. R2 ist größer als R1.
Eingabe der Gleichung die R und f miteinander verknüpft
> g1:=cosh((R1/R2-1)/(R1/R2+1)*ln(2)/f)=1/2*exp(ln(2)/f);

$$g1 := \cosh\left(\frac{\left(\frac{R1}{R2} - 1\right) \ln(2)}{\left(\frac{R1}{R2} + 1\right) f}\right) = \frac{1}{2} e^{\left(\frac{\ln(2)}{f}\right)}$$

```

Ersetzen von R1/R2 durch R

```
> g2:=subs(R1/R2=R,g1);

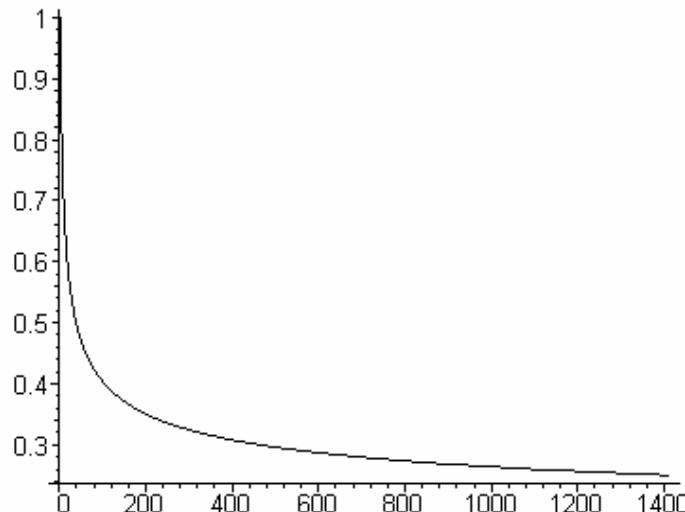
$$g2 := \cosh\left(\frac{(R - 1) \ln(2)}{(R + 1) f}\right) = \frac{1}{2} e^{\left(\frac{\ln(2)}{f}\right)}$$

```

Aufstellen einer Liste mit 76 f Werten von 0.25 bis 1.0 in 0.01 Schritten

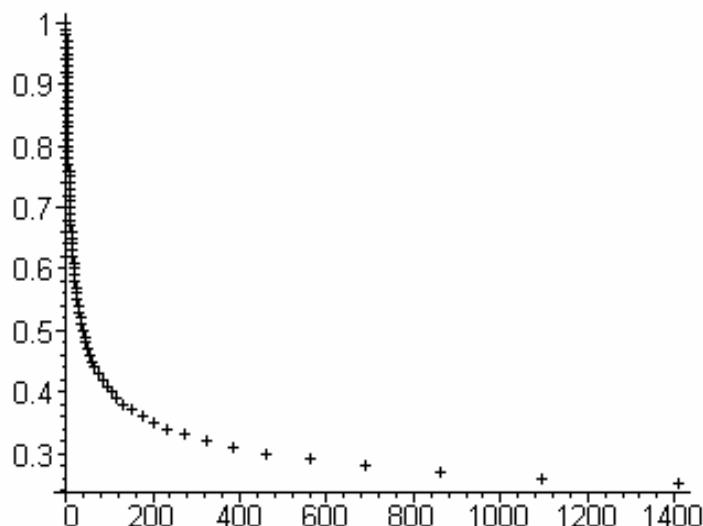
```
> lf:=[seq(0.01*x,x=25..100)]:
Berechnen der zugehörigen R-Werte und plotten von R gegen f
> lR:=[seq(subs(f=lf[i],g2),i=1..nops(lf))]:
> lR_2:=[seq(solve(lR[i],R),i=1..nops(lf))]:
> lz:=[seq([lR_2[i],lf[i]],i=1..nops(lf))]:
> plot(lz,color=black,style=line,title="f (Ordinate) gegen R (Abszisse)");
```

f (Ordinate) gegen R (Abszisse)



```
> plot(lz,color=black,style=point,symbol=cross,title="f gegen berechnete Punkte R");
```

f gegen berechnete Punkte R



Aufstellen des Splines (Ausgleichsfunktion 3. Grades) für die R-f-Funktion

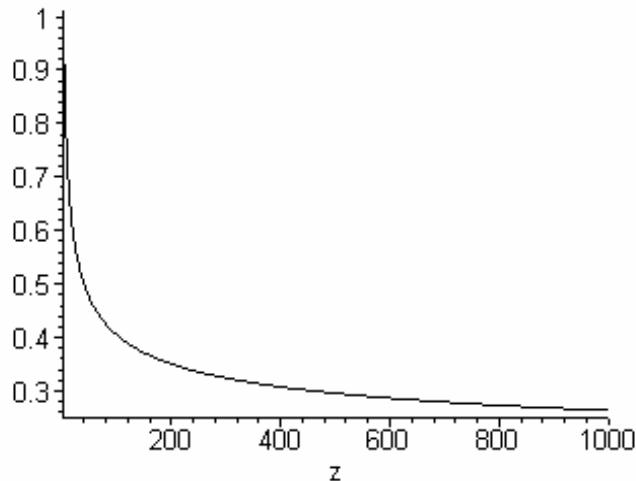
```
> l1:=[seq(1R_2[nops(1R_2)-i],i=0..nops(1R_2)-1)]:  
> l2:=[seq(1f[nops(1f)-i],i=0..nops(1f)-1)]:  
> s:=spline(l1,l2,z,cubic):
```

```
> with(student):
```

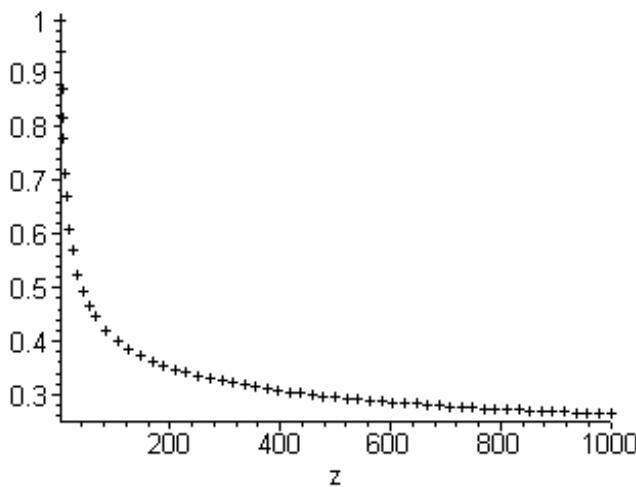
Umwandeln des Splines in eine Funktion

```
> fs:=makeproc(s,z):  
> plot(fs(z),z=1..1000, color=black,style=line,title="Spline f gegen R");
```

Spline f gegen R



```
> plot(fs(z), z=1..1000,
color=black, style=point, symbol=cross, title="Pointplot Spline f gegen R");
Pointplot Spline f gegen R
```



ergebnis\_f enthält die f-Werte, die für die gemessenen R-Werte mit der Spline Funktion berechnet wurden

```
> ergebnis_f:=[seq(fs(1R_mess[i]), i=1..nops(1R_mess))]:
```

Darstellung der f-Werte der Reihe nach, um ihre Abweichung zu beurteilen

```
> lZahlen:=[seq(i, i=1..nops(List1))]:
```

```
> lplot2:=[seq([lZahlen[i], ergebnis_f[i]], i=1..nops(lZahlen))]:
```

Auftragung der Werte

```
> plot(lplot2, color=black, style=point, symbol=circle, title="Verteilung der f-Werte");
```

Berechnung des spezifischen Widerstands:

```
> g3:=Pi*d/ln(2)*(R1+R2)/2*f;
```

$$g3 := \frac{1}{2} \frac{\pi d (R1 + R2) f}{\ln(2)}$$

Einsetzen aller Unbekannten

```
>
```

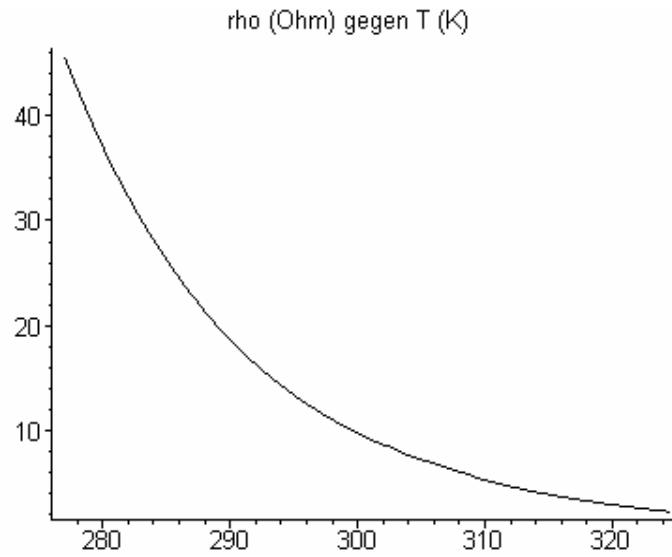
```
g4:=[seq(subs(R1=lR1[i], R2=lR2[i], f=ergebnis_f[i], d=0.1, g3), i=1..nops(lR1))]
```

Berechnen der Gleichung

```
> lrho:=evalf(g4):
```

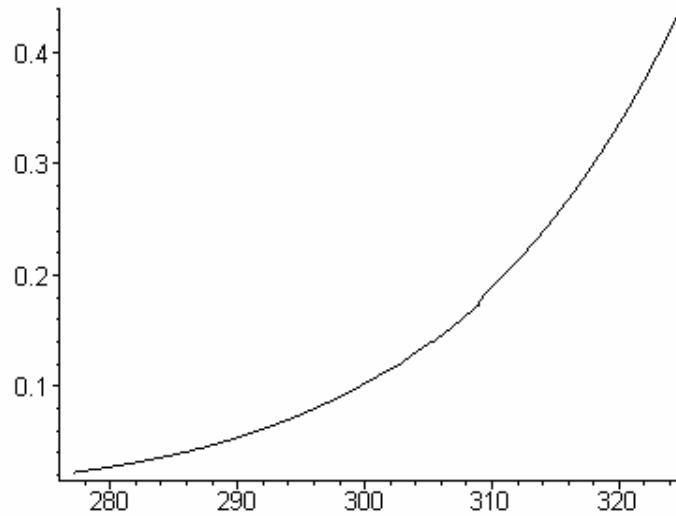
```
> lres1:=[seq([lT[i], lrho[i]], i=1..nops(lT))]:
```

```
> plot(lres1, color=black, title="rho (Ohm) gegen T (K)");
```



Berechnen der spezifischen Leitfähigkeit.

```
> lsigma:=[seq(1/lrho[i],i=1..nops(lrho))]:  
> lres2:=[seq([lT[i],lsigma[i]],i=1..nops(lT))]:  
> plot(lres2,color=black,title="sigma (Siemens) gegen T (K)";  
sigma (Siemens) gegen T (K))
```



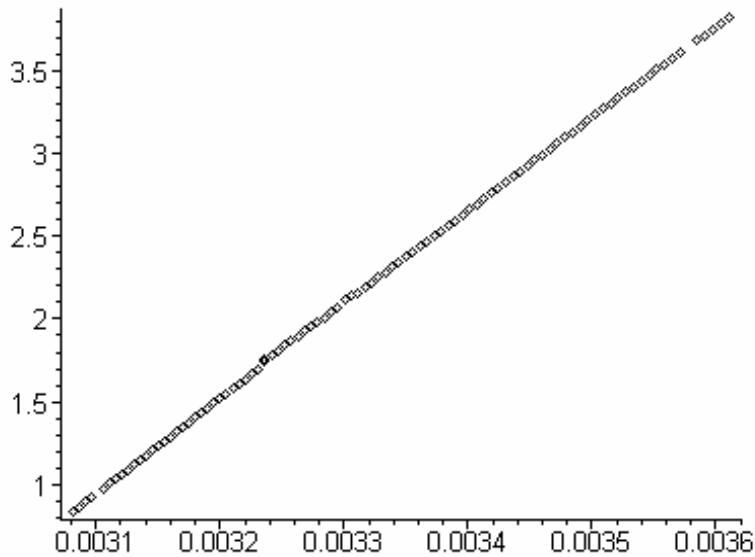
g5 und g6 werden im Worksheet nicht mehr aufgerufen, bleiben aber da, um die Definitionen des Arrheniusplots darzustellen

```
> g5:=sigma=exp(-Ea/(2*k*T));  
g5 :=  $\sigma = e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{Ea}{k T}\right)}$   
> g6:=-ln(lhs(g5))=eval(-ln(rhs(g5)));  
g6 :=  $-\ln(\sigma) = -\ln\left(e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{Ea}{k T}\right)}\right)$ 
```

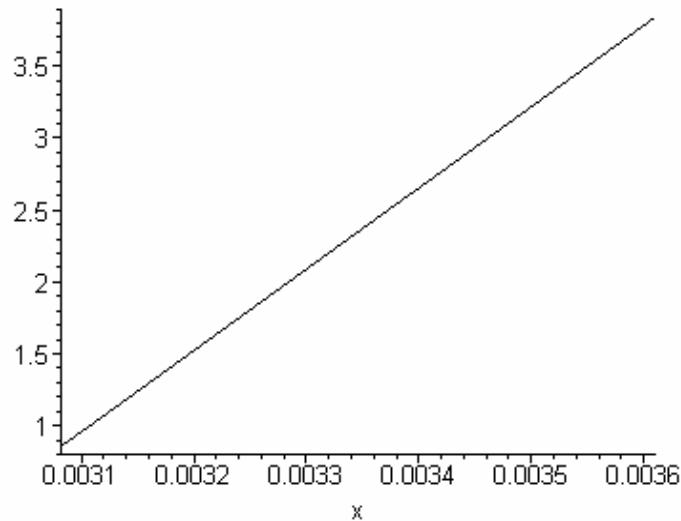
Erstellen von 1/T und -ln(sigma) und Auftragung. Die Liste "lnsigma" enthält die negativen Logarithmen.

```
> lnsigma:=[seq(-ln(lsigma[i]),i=1..nops(lsigma))]:  
> lreziT:=[seq(1/lT[i],i=1..nops(lT))]:  
> lfinal:=[seq([lreziT[i],lnsigma[i]],i=1..nops(lT))]:  
> plot(lnfinal,color=black,style=point,title="-ln sigma gegen 1/T");
```

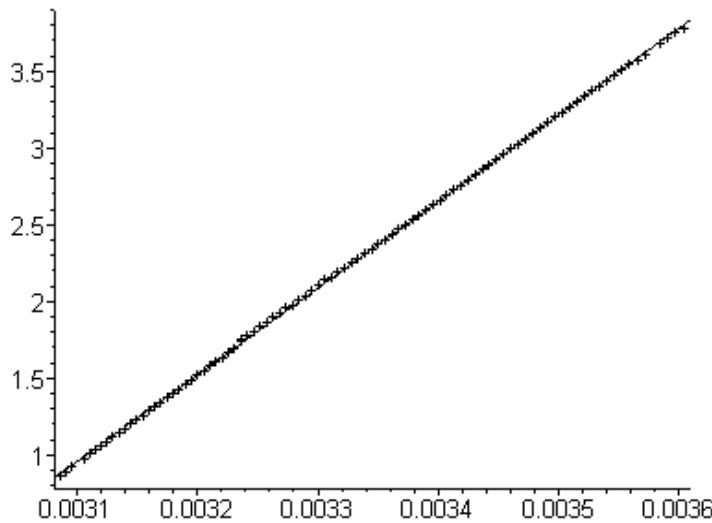
-ln sigma gegen 1/T



```
> p1:=plot(lfinal,style=point,symbol=cross,color=black):
Zum fitten wird ein linearer leastsquare verwendet
> with(stats):
> eq_fit:=fit[leastsquare][x,y],y=a*x+b, {a,b}](lreziT,lnsigma):
> an:=lreziT[1]:
> ende:=lreziT[nops(lreziT)]:
Darstellung des leastsquares
> plot(rhs(eq_fit),x=an..ende,title="-ln(sigma) gegen 1/T least-
square",color=black);
-Ln(sigma) gegen 1/T leastsquare
```

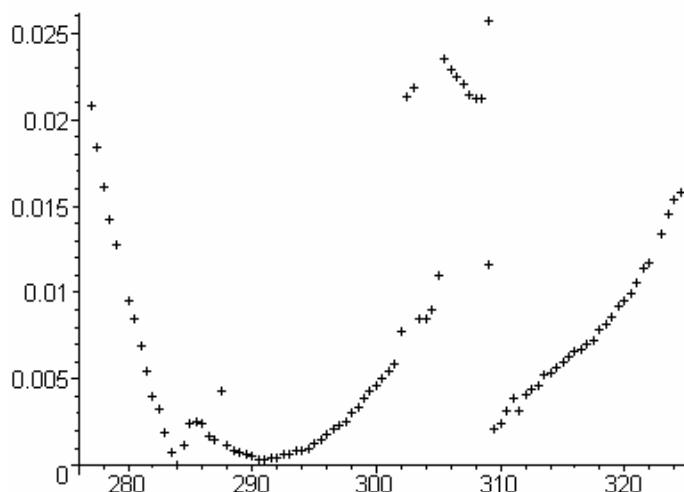


```
> p2:=plot(rhs(eq_fit),x=an..ende,color=black):
> with(plots):
> display(p1,p2);
```



Berechnungen der Abweichungen berechneten  $-\ln(\sigma)$  Werten und den im Leastssquare berechneten Werten dafür:

```
> eq_function:=unapply(rhs(eq_fit),x):
> Yvalues_predicted:=transform[apply[eq_function]](lreziT):
> Residuals:=transform[multiapply[(x,y)->x-y]]([lnsigma, Yvalues_predicted]):
> lfehler:=[seq([1T[i],abs(Residuals[i])],i=1..nops(1T))]:
> plot(lfehler,style=point,symbol=cross,color=black);
```



Da  $a$  aus dem leastssquare nicht auszulesen ist, wird ein Steigungsdreieck definiert mit 2  $T$  Werten und die  $y$ -Werte werden dazu berechnet.

Daraus folgt dann die Steigung.

```
> y1:=subs(x=1,rhs(eq_fit)):
> y2:=subs(x=11,rhs(eq_fit)):
> m:=(y2-y1)/10:
> Akt_Ener:=2*m*8.617e-5*eV:
```

Die result Liste fasst alle wichtigen Daten zusammen:  $T$ ,  $1/T$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$  und  $-\ln(\sigma)$

```
> re-
sult:=[seq([1T[i],lreziT[i],lrho[i],lsigma[i],lnsigma[i]],i=1..nops(1T))]:
> writeto("a:result.dat");
```

Die Liste wird nun noch in eine Datei geschrieben.

```
> for i from 1 to nops(1T) do
> lprint(result[i]):
> od:
> writeto(terminal);
```

**Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Dezember 2005

Thomas Bernert