

## Untersuchungen in den Systemen $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ und $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$

Andreas Roduch, Arno Pfitzner\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-93040 Regensburg

**Keywords:** Copper chalcogenides; Electronic structure

Im System  $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$  lässt sich Schwefel bis  $x = 0.7$  durch Selen substituieren. Die Änderung des kubischen Gitterparameters von  $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$  folgt dabei der Vegardschen Regel. Bei höheren Selengehalten entstehen bisher nicht identifizierte binäre Kupfer- und Arsenschalkogenide. Das Substitutionsverhalten lässt vermuten, dass vorhandene Fehlstellen in  $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ , das im  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ -Typ kristallisiert, aufgefüllt werden.

Für  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (Tetraedrit) wurden Bandstrukturrechnungen durchgeführt, um die Phasenbreite, die sich bis zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  erstreckt, zu erklären. Die zusätzlichen Kupferatome besetzen Zwischengitterplätze in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  [1], während früher diese Phasenbreite als eine erhöhte Kupferionenmobilität interpretiert wurde. Aus der elektronischen Struktur lässt sich ableiten, dass  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  metallischen Charakter besitzt. Zusätzliche Elektronen ( $4e^-$  pro Elementarzelle) werden in unbesetzte Zustände kurz oberhalb der Fermikante eingebaut (Abbildung 1);  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ist ein Halbleiter. Die Bandlücke wurde aus optischen Messungen zu 1.72 eV bestimmt [2]. Der zusätzliche Einbau der Elektronen erklärt auch, warum in natürlichen Tetraedriten zweitwertige Kationen wie  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  auftreten (z. B.  $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ).

Bemerkenswert ist der Umstand, dass die Energie am Fermi-niveau zwischen 460 Elektronen ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} \times 2$ ) und 464 Elektronen ( $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} \times 2$ ) sprunghaft ansteigt (Abbildung 2). Im System  $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{(1-x)}\text{S}_3$  tritt im Bereich  $0 < x < 0.5$  eine Ordnungsvariante von  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  auf [3–5], die in einer orthorhombischen Elementarzelle mit verdreifachtem Gitterparameter  $a$ , bezogen auf  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ , kristallisiert. Für  $x > 0.5$  tritt wieder der  $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ -Typ auf, jedoch zeigt das System bei diesen Zusammensetzungen kein Vegardsches Verhalten.

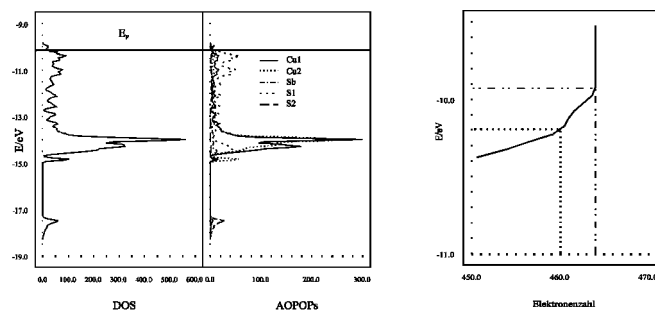


Abb. 1

Abb. 2

[1] A. Pfitzner, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr.* **1997**, B53, 337.

[2] R. Jeanloz, M. L. Johnson, *Phys. Chem. Min.* **1984**, 11, 52.

[3] A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 621, 1992.

[4] A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 228.

[5] E. Makovicky, T. Balic-Zunic, *Can. Mineral.* **1995**, 33, 655.

## Tin Polycationic Clathrates: Interrelationship between Composition and Crystal and Electronic Structure

L. N. Reshetova<sup>a</sup>, J. V. Zaikina<sup>a</sup>, A. V. Shevelkov<sup>a,\*</sup>,  
K. A. Kovnir<sup>a</sup>, M. Lindsjö<sup>b</sup>, L. Kloo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departments of Chemistry and Materials Sciences, Moscow State University, Russia

<sup>b</sup>Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

**Keywords:** Clathrate-I; Tin; Host-guest systems

The clathrate compounds with the type I structure cause much interest due to their promising thermoelectric and superconducting properties. This has led to extensive research in the peculiarities of their synthesis and crystal and electronic structure. Recently we have discovered a new family of tin-based polycationic clathrates [1] featuring vacancies in the clathrate framework. It is easy to show that, to the first approximation, the new clathrates are Zintl phases having the reversed host-guest polarity; and the concentration of the vacancies correlates with the total number of electrons ensuring the closed-shell configuration of each atom of the framework. Substitution of tin by an element with a lower number of electrons leads to vacancy-free clathrates.

In this work we discuss some important features of the polycationic clathrates, for which the properties contrast to those of the much better explored polyanionic clathrates [2].

Firstly, the tin polycationic clathrates exhibit an unprecedented chemical compressibility. For instance, the decrease in the cubic unit cell parameter is 14 pm on going from  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  to  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_8$ , which is about 4 times bigger than that typical for the polyanionic clathrates.

Secondly, the substitution of a metal with a fewer number of valent electrons for tin in the clathrate framework results in the distribution of the atoms over positions with different coordination. As a consequence, a superstructure sometimes arises due to the ordering of atoms and/or vacancies. It is established that the electronic structure is to a large extent determined by the nature of the substituent and by the mode of coordination of the tin atoms within the framework.

Finally, a transition metal – copper – can be incorporated into the clathrate framework leading to a range of compositions that cannot be justified by the Zintl-Klemm formalism, and, consequently, to interesting properties. However, the copper-containing clathrates are stable only in a certain temperature range, and require development of novel synthetic routes.

This work was supported by INTAS, contract 99-01672, and Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grant 00-03-32539a.

[1] M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, I. A. Presniakov, B. A. Popovkin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3455.

[2] G. S. Nolas, G. A. Slack, S. B. Schujman, in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*; T. M. Tritt, Ed.; Academic Press: San Diego, 2001, 69, 255.