

# **Strukturchemische Untersuchungen an Halbantiperowskiten und Supraleitung der Parkerite**



## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Philipp Peter**

aus Regensburg

März 2015

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von September 2011 bis September 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Dr. PD Richard Weihrich angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: März 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 22. April 2015

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. H. Brunner

1. Gutachter: Herr PD Dr. Richard Weihrich

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Mein Dank gebührt an erster Stelle Herrn PD Dr. Richard Weihrich, der mir die Möglichkeit gegeben hat dieses interessante Forschungsgebiet zu bearbeiten und mir dabei große Freiheiten bot, in denen ich mich nicht nur fachlich verwirklichen konnte. Vor allem möchte ich mich aber für das sehr familiäre Verhältnis bedanken. Unzählige Diskussionen im Biergarten, Zug, Auto oder einfach zu Hause auf der Couch waren für mich die schönsten und bereichernsden Momente während meiner Laufbahn.

Außerdem geht mein Dank an Prof. Dr. Arno Pfitzner, dafür dass ich an seinem Lehrstuhl die Möglichkeit hatte meine gesamten experimentellen Arbeiten durchzuführen und er mir immer mit einem offenem Ohr bei Problemen beistand.

Mein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis und im speziellen meinen Leuten von der Mittagskartlunde, die mich immer sehr unterstützt haben und mir auch in schweren Zeiten zur Seite standen. Bedanken möchte ich mich vor allem bei Sharareh Arab Bagheri, Nadja Rück, Tomas Rödl, Sven Bauernfeind, Dominik Frank, Patrick Pohla, Stephan Dankesreiter, Sebastian Greil, Stefan Seidlmeier, Wenjie Yan, Sebastian Haumann, Alexander Krach, Frederik Bachhuber, Jan Rothballer, Florian Pielnhofer, Stefan Rommel, Samuel Tragl, Sebastian Maderlehner, Constantin Pompe, Christoph Vitzthumecker, Daniel Fiedler, Ali Spengler, Thomas Rothenaigner, Daniel Friedrich, Verena Winkler, Sebastian Huber, Severin Bauer, Dominik Gigl, Andrea Furtner, Max Vilsmeier, Peter Schroll, Julian Rieder, Peter Raster, Sebastian Schwindl, Carmen Reitinger und bei allen die noch vergessen hab.

Für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit möchte ich mich auch bei Katharina Tögl, Michael Bodensteiner, Martina Andratschke, Daniela Garcia, Freya von Krzivanek, Franz Rau, Ulrike Schießl, Marc Schlosser, Florian Truksa, Thomas Schottenhamer, Joachim Rewitzer bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Prof. Christoph Strunk, Lorenz Fuchs und Olesia Shyshova bedanken, für die immense Anzahl an durchgeführten Messungen zur Supraleitfähigkeit und dem großem Entgegenkommen bei fachlichen Fragen und experimentellen Messmethoden.

Zu guter Letzt danke ich aus ganzem Herzen meinen Eltern Willi und Edeltraud Peter sowie meiner lieben Schwester Ulrike für die uneingeschränkte Unterstützung während meiner Studiums- und Promotionszeit. Dass ich so weit gekommen bin hab ich nur euch zu verdanken und das werde ich euch nie vergessen.

### 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, Monat 2015

Philipp Peter

## Publikationen

1. „*Phase Stabilities of pyrite-related MTCh Compounds (M=Ni, Pd, Pt; T=Si, Ge, Sn, Pb; Ch=S, Se, Te): A systematic DFT study*“  
F. Bachhuber, A. Krach, A. Furtner, T. Söhnel, **Ph. Peter**, J. Rothballer, R. Weihrich  
Journal of Solid State Chemistry, DOI: 10.1016/j.jssc.2015.01.028
2. „*PtSnCh (Ch = S, Se, Te) Revisited*“  
A. Furtner, J. Rothballer, **Ph. Peter**, A. Krach, F. Bachhuber, R. Weihrich  
Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, DOI 10.1002/zaac.201490027
3. „*Zur Reindarstellung des LiNiPO<sub>4</sub>*“  
S. Rommel, S. Haumann, **Ph. Peter**, R. Weihrich  
Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, DOI 10.1002/zaac.201490027
4. „*Half Antiperovskites VI: on the Substitution Effects in Shandites In<sub>x</sub>Sn<sub>2-x</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>2</sub>*“  
F. Pielhofer, J. Rothballer, **Ph. Peter**, W. Yan, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, R. Weihrich  
Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, 640 (2014), 286-294
5. „*Zur Ladungsdichtewelle in Bi<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>*“  
**Ph. Peter**, S. Haumann, A. Krach, R. Weihrich  
Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, DOI 10.1002/zaac.201490027
6. „*Linear koordiniertes Ni, Pd, Pt – ungewöhnlich, aber in Ordnung*“  
**Ph. Peter**, W. Yan, J. Rothballer, I. Anusca, R. Weihrich  
submitted
7. „*Effect on In-Sn Ordering on semiconducting Properties in InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub> – X-ray, <sup>119</sup>Sn Mößbauer Spectroscopy and DFT Studies*“  
J. Rothballer, F. Bachhuber, **Ph. Peter**, F. Pielhofer, M. Schappacher, R. Pöttgen, R. Weihrich  
Journal of European Inorganic Chemistry, 2 (2013), 248-255
8. „*Palladium site ordering and the occurrence of superconductivity in Bi<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>Se<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub>*“  
R. Weihrich, S.F. Matar, I. Anusca, **Ph. Peter**, F. Pielhofer, F. Bachhuber, V. Eyert  
Journal of Solid State Chemistry, 184 (2011), 797-804
9. „*Is Tl<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> a mixed valent compound? Crystal and electronic structure investigations*“

F. Bachhuber, J. Rothballer, **Ph. Peter**, F. Pielhofer, I. Anusca, R. Weihrich

Solid State Sciences, 13 (2011), 337-343

10. „*Half antiperovskite V: Systematics in ordering and group-subgroup relations for  $Pb_2Pd_3Se_2$ ,  $Bi_2Pd_3Se_2$  and  $Bi_2Pd_3S_2$* “

S. Seidlmoser, **Ph. Peter**, F. Bachhuber, I. Anusca, J. Rothballer, M. Bräu, R. Weihrich

Zeitschrift für Kristallographie, 225 (2010), 371-381

11. „*DFT-Studien zu  $SiP_{2-x}As_x$* “

F. Bachhuber, J. Rothballer, **Ph. Peter**, F. Pielhofer, I. Anusca, R. Weihrich

Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, 636 (2010), 2043

12. „*Half antiperovskites IV: Crystallographic and Electronic Structure Investigations on  $A_2Rh_3S_2$  ( $A=In, Sn, Tl, Pb, Bi$ )*“

I. Anusca, **Ph. Peter**, A. Schmidt, J. Rothballer, F. Pielhofer, R. Weihrich

Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, 635 (2009), 2410-2428

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Strukturchemischer Teil.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 HISTORISCHER ÜBERBLICK ZUR PARKERITSTRUKTUR .....	2
1.2 STRUKTURCHEMISCHES UMFELD .....	5
<b>2. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden .....</b>	<b>11</b>
2.1 CHEMIKALIENLISTE UND DARSTELLUNG .....	11
2.2 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN .....	12
2.2.1 RÖNTGENPULVERDIFRAKTOMETRIE .....	12
2.2.2 EINKRISTALLDIFRAKTOMETRIE .....	13
2.2.3 THERMISCHE ANALYSEMETHODEN.....	14
2.2.4 THEORETISCHE BERECHNUNGEN.....	15
<b>3. Rhodium-Parkerite.....</b>	<b>16</b>
3.1 EINLEITUNG.....	16
3.2 BESTIMMUNG DER RAUMTEMPERATURSTRUKTUR VON $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ .....	17
3.2.1 DARSTELLUNG UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	17
3.2.2 RÖNTGENOGRAPHISCHE PULVERUNTERSUCHUNG .....	18
3.2.3 EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	18
3.2.4 STRUKTURBESCHREIBUNG .....	20
3.3 BESTIMMUNG DER STRUKTUR VON $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$ .....	23
3.3.1 DARSTELLUNG UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	24
3.3.2 RÖNTGENOGRAPHISCHE PULVERUNTERSUCHUNG .....	24
3.3.3 DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER MISCHKRISTALLREIHE $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ / $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ .....	25
3.3.4 EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	27
3.3.5 STRUKTURBESCHREIBUNG .....	30
3.4 STRUKTURBESTIMMUNG DER TIEFTEMPERATURMODIFIKATION VON $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ .....	32
3.4.1 EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	34
3.4.2 STRUKTURBESCHREIBUNG .....	37
3.4.3 GRUPPE-UNTERGRUPPE BEZIEHUNG.....	42
3.6 BESTIMMUNG DER TIEFTEMPERATURMODIFIKATION VON $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ .....	43
3.6.1 EINLEITUNG .....	43
3.6.2 DARSTELLUNG UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	43
3.6.3 RÖNTGENOGRAPHISCHE PULVERUNTERSUCHUNG .....	44
3.6.4 EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	44
3.6.5 STRUKTURBESCHREIBUNG .....	47
3.7 DFT RECHNUNGEN.....	54
<b>4. Rhodium Shandit <math>\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2</math>.....</b>	<b>57</b>
4.1 EINLEITUNG .....	57
4.2 DARSTELLUNG UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN.....	57
4.3 RÖNTGENOGRAPHISCHE PULVERUNTERSUCHUNG .....	57
4.4 RÖNTGENOGRAPHISCHE EINKRISTALLUNTERSUCHUNG .....	58
4.5 STRUKTURBESCHREIBUNG .....	60
<b>5. Platin-Blei-Chalkogenide .....</b>	<b>63</b>

5.1 EINLEITUNG .....	63
5.2 PLATIN CHALKOGENIDE .....	63
5.3 DARSTELLUNG UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN .....	63
5.4 RÖNTGENOGRAPHISCHE PULVERUNTERSUCHUNG .....	64
5.5 $Pb_2Pt_3S_2$ – EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	65
5.6 STRUKTURBESCHREIBUNG .....	67
5.7 DFT RECHNUNGEN ZU $Pb_2Pt_3S_2$ .....	71
5.8 $Pb_2Pt_3Se_2$ – EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	72
5.9 STRUKTURBESCHREIBUNG .....	74
<b>6. Tieftemperatur Pulveruntersuchungen.....</b>	<b>78</b>
6.1 $Tl_2Rh_3S_2$ .....	78
6.2 $ln_2Co_3S_2$ .....	80
6.3 $lnSnCo_3S_2$ .....	81
6.4 $Bi_2Rh_3Se_2$ .....	83
6.5 $Bi_2Rh_3S_2$ .....	86
<b>II. Supraleitung in Parkeriten .....</b>	<b>89</b>
1. Einleitung .....	89
2. Historisches .....	90
3. Theoretische Grundlagen .....	93
3.1 MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON SUPRALEITERN .....	93
3.2 SUPRALEITUNG UND AC – SUSZEPTIBILITÄT .....	95
3.3. CHARGE DENSITY WAVES (CDW) .....	99
4. AC-Suszeptometer.....	102
4.1. FUNKTIONSPRINZIP UND TECHNISCHE UMSETZUNG DES AC-SUSZEPTOMETERS.....	102
4.2. THEORETISCHE VORBEREITUNG UND KALIBRIERUNG MIT BLEI .....	104
4.3 PRINZIP DER AC-SUSZEPTIBILITÄTMESSUNGEN.....	107
4.4 PROBENPRÄPARATION .....	109
<b>5. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>110</b>
5.1 INTERPRETATION DER MESSDATEN .....	110
5.2 PARTIELLE SUBSTITUTION VON NICKEL DURCH ÜBERGANGSMETALLE Mn, Fe, Co, Cu .....	111
5.3 PARTIELLE SUBSTITUTION VON BISMUT IN $Bi_2Ni_3S_2$ DURCH ERDALKALIMETALLE Mg, Ca UND METALLE DER SELTENEN ERDEN Sm UND Gd .....	114
5.4 PARKERITE $Bi_2Rh_3S_2$ UND $Bi_2Rh_3Se_2$ .....	116
<b>III. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>121</b>
LITERATURVERZEICHNIS .....	124
ANHANG .....	130

# I. Strukturchemischer Teil

---

## 1. Einleitung

---

Synthese und kristallographische Charakterisierung von Feststoffen liegen im Schnittbereich zwischen Chemie, Physik und Materialforschung. Zur Optimierung der Materialeigenschaften spielt das Verständnis grundlegender Struktur-Verwandtschafts- sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen eine große Rolle.

Als HAP werden Verbindungen mit der Zusammensetzung  $A_2M_3X_2$  definiert. Das Interesse an chalkogenhaltigen intermetallischen Verbindungen, die aus Übergangsmetallen ( $M = \text{Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Ir}$ ), Metallen der 3., 4. und 5. Hauptgruppe ( $A = \text{In, Sn, Tl, Pb, Bi, Sb}$ ) und einem Chalkogen ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) bestehen, ist in den letzten Jahrzehnten stark gestiegen. Diese ternären Chalkogenide bilden unter anderem eine Reihe von Verbindungen mit der Zusammensetzung  $A_2M_3X_2$ , deren Kristallstrukturen sich von den Mineralien *Shandit* und *Parkerit* ableiten. Das Interesse röhrt daher, dass diese Verbindungen niedrig-dimensionale Perowskit-ähnliche Strukturen aufzeigen und spannende elektrische, optische und magnetische Eigenschaften aufweisen. Sie zeigen eine elektronische und strukturelle Flexibilität, die auf einer breiten Zusammensetzung bzgl.  $A_2M_3X_2$  durch Dotierungsexperimente untersucht und durch theoretische Rechnungen bestätigt werden konnte. Entdeckungen zu Spinpolarisation, Supraleitung und Thermoelektrizität an *Shanditen* und *Parkeriten* führten zu spannenden Fragestellungen in der Festkörperchemie, von denen einige nachfolgend geklärt wurden.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen des *Shandit*-, *Parkerit*-Typs, sowie die Untersuchung und der Einfluss auf Supraleitung und Ordnung. Die Arbeit gliedert sich im ersten Teil in einen historischen Überblick, in dem der Gang der wissenschaftlichen Entwicklung der Parkeritstruktur kurz skizziert wird und eine Übersicht über die zugehörigen bekannten Verbindungen gegeben wird. Der Einleitung schließt sich in Kapitel 2 die Beschreibung der allgemeinen experimentellen Arbeiten an. Der Hauptteil der Arbeit ist zum einen in die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen des Halb-Anti-Perowskit Strukturtyps und zum anderen in Messungen der supraleitenden Eigenschaften ausgesuchter Parkerite aufgeteilt. Zusätzlich werden Ergebnisse der Untersuchungen an Pulverdiffraktogrammen bei tiefen Temperaturen vorgestellt.

## 1.1 Historischer Überblick zur Parkeritstruktur

Seit der Entdeckung des Parkerits,  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  durch *Scholtz* [1] herrschte große Verwirrung über seine Kristallstruktur und Eigenschaften. Die letzte und für diese Arbeit wichtigste war die Entdeckung der Supraleitung am *Parkerit* und an seinen homologen  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ . Die einzige bekannte Ausnahmein dieser Strukturklasse bildet  $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$ , für die keine Supraleitung festgestellt werden konnte[2]. Eine Erklärung dafür lieferte Jahre später *Weihrich*[3-5] durch die Strukturbestimmung und Systematisierung dieser „merkwürdigen“ Verbindungen[6].

*Scholtz* entdeckte 1936 am Waterfall Gorge Insizwa, East Griqualand, Südafrika ein neues Mineral, das wegen der geringen Menge schwer zu charakterisieren war [1]. Er vermutete ein binäres Nickelsulfid der Zusammensetzung „ $\text{NiS}_2$ “ oder „ $\text{Ni}_2\text{S}_3$ “ und nannte sein Mineral *Parkerit*. In diesem Zusammenhang sei die Diskussion zu *Heazlewoodit* zu erwähnen. Sie bestand im Wesentlichen darin, ob eine Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  im Hinblick auf die Valenzen möglich wäre [7]. In einer seiner Heazlewooditproben aus Tasmanien entdeckte *Ramdohr* schließlich den *Shandit* ( $\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), der eng verwandt mit dem *Parkerit* ist. Die strukturellen Unterschiede der beiden Mineralien werden nur durch das Hauptgruppenmetall *M* (= Bi) hervorgerufen. In Kapitel 1.2 werden diese dann noch genauer betrachtet. Die Strukturaufklärung des *Parkerits* gestaltete sich schwer. Erst drei Jahre nach *Scholtz* stießen *Schenck* und *von der Forst* bei ihren „Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden“ im System  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{NiS}$  „merkwürdigerweise [...]“ auf eine „bisher unbekannte(n) Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ “ [6]. Die eigentliche Zielverbindung wäre das Ullmannit-homologe „ $\text{NiBiS}$ “ gewesen. Etwa zur selben Zeit entdeckte *Michener* ein neues Nickel-Wismut-Sulfid in Sudbury, Kanada. Sowohl *Michener* als auch *Schenk/van der Frost* stellten unabhängig voneinander fest, dass es sich um dieselbe Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  handeln musste, die *Schenk* gefunden hatte [7].

Die Aufklärung der *Parkeritzusammensetzung* hätte wohl noch viel länger gedauert, hätte *Scholtz* nicht die Pulverdiffraktogramme, die *Niggli* angefertigt hatte, veröffentlicht. *Peacock* war es so möglich die Identität der Verbindung zu erkennen. *Strasheim* und *Naudé* führten spektrographische Untersuchungen durch, nach denen der *Parkerit* die Elemente Ni, Bi, Pb und S enthielt. Die genaue Zusammensetzung wurde zu  $\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{S}_2$  festgestellt. Mit dieser Erkenntnis wurde die Mischreihe  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ni}_3\text{S}_2$  synthetisch dargestellt und röntgenographisch untersucht [8-9]. Bei der Auswertung wurden kleine Details übersehen, die erst *Ramdohr* in seinen Studien erkannte und darauf schloss, dass *Shandit* und *Parkerit* unterschiedliche Strukturen besitzen müssen [10]. Zur Strukturlösung schickte er seine Probe zu *Peacock* nach Kanada. *Peacock* stellte schließlich auch fest, dass der maximale

## 1.1 Historischer Überblick zur Parkeritstruktur

Pb-Gehalt in *Parkerit*  $x = 0,5$  war, während nur sehr wenig Bi ( $x = 0,1$ ) in den *Shandit* eingebaut werden konnte. Die Struktur des *Shandits* konnte so gut mit allen kristallographischen Eigenheiten beschrieben werden, während zur Parkeritstruktur keine Angaben erfolgten. So blieb es vorerst bei den früheren Angaben einer orthorhombischen Einheitszelle mit  $Z = 1$ .

Jahrzehnte später griff *Fleet* die orthorhombische Beschreibung des *Parkerits* ( $a = 4.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.72 \text{ \AA}$ ) wieder auf und unterbreitete seinen Strukturvorschlag (Raumgruppe  $Pmm2$ )[11]. Es gab jedoch eine Ungereimtheit wonach nur eine Ni-Lage nur zur Hälfte besetzt sein sollte. Dies nahmen sofort zwei weitere Gruppen zum Anlass für genauere Untersuchungen [12-13]. Kurz darauf stellten sowohl *Brower* als auch *Clauss* eindeutig fest, dass der *Parkerit* monokline Symmetrie ( $C2/m$ ) haben musste und alle Ni-Lagen voll besetzt und geordnet waren. Aus den röntgenographischen Untersuchungen ergaben sich verschiedene mögliche monokline Zellen ( $F$ ,  $C$ ,  $I$ ), die 4, bzw. 8 Formeleinheiten beinhalten [12]. Eine Zelle zeigte mit  $a = 11.066(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.085(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.458(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 90^\circ$  die orthorhombische Metrik. Die konventionelle Aufstellung dieser Zelle ergab einen monoklinen Winkel  $\beta = 134^\circ$  mit einer c-Achse  $c = 7.965 \text{ \AA}$ . Auch eine  $I$ -zentrierte Aufstellung mit  $a = c = 7.965 \text{ \AA}$  und  $\beta = 92^\circ$  wurde beschrieben. *Brower* gab zwei Lagen  $4i$  ( $x0z$ ) für  $Bi1$ ,  $Bi2$  mit  $x1 = x2 = z1 = \frac{1}{4}$  und  $z2 = \frac{3}{4}$ , für Ni drei Lagen  $4e$  ( $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ ),  $4g$  ( $0\frac{1}{4}0$ ),  $4i$  ( $0,019/0/0,2$ ) und für S eine Lage  $8j$  ( $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ ) an. Er betont ausdrücklich die Ordnung besetzter und unbesetzter Plätze für Ni und das Auftreten einer Überstruktur, aber vieles war noch nicht verstanden.

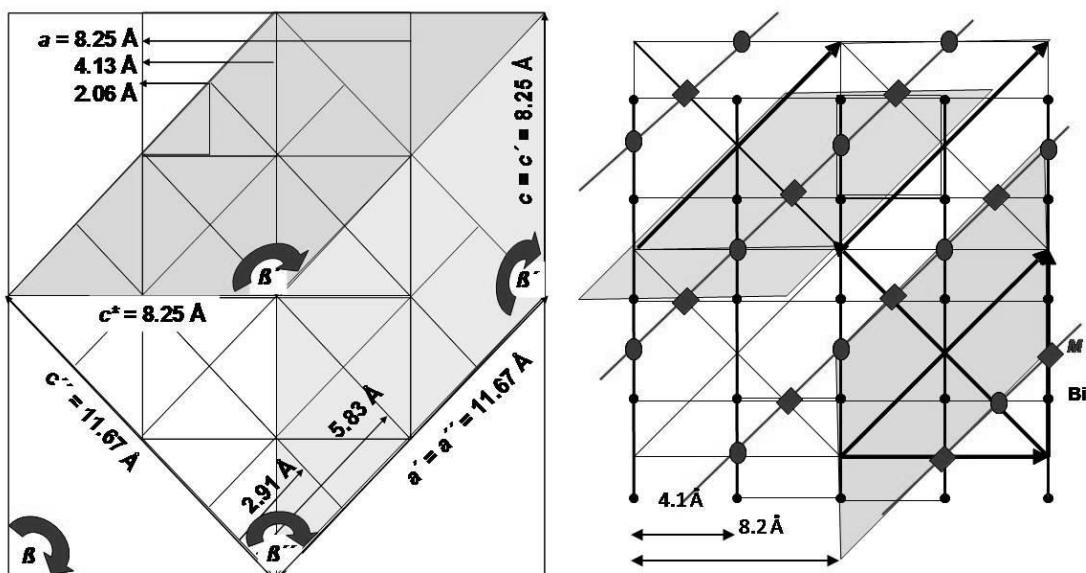
Die Untersuchungen von *Clauss*, *Weber* und *Warasteh* an der Mischreihe  $Bi_2Ni_3S_{2-x}Se_x$  bestätigten *Brower's* Zelle und vollständige Mischbarkeit[13-14]. Jedoch stellten sie die Zelle für  $Bi_2Ni_3Se_2$  geringfügig anders auf. Statt der beiden Ni-Lagen  $4e$  ( $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ ),  $4g$  ( $0\frac{1}{4}0$ ) verwendeten sie  $4f$  ( $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ ),  $4h$  ( $0\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ ).  $4e$  und  $4f$  liegen je auf Inversionszentren,  $4g$  und  $4h$  auf 2-zähligen Achsen.

Ob dies nun Zufall war oder eine Bedeutung hatte lieferten die systematischen Untersuchungen von *Zabel*, *Bortner* und *Range*[15-16]. Sie stellten systematisch die ganze Reihe  $Bi_2M_3X_2$  mit  $M = Ni, Rh, Pd$  und  $X = S, Se$  dar und indizierten alle monoklin in den Zellen nach *Clauss* und *Peacock*. Analog stellten sie *Shandite* $A_2M_3X_2$  dar und indizierten alle trigonal. Sie stellten fest, dass sich beide Strukturen kristallographisch von demselben Aristotyp ableiten lassen – einer 8-fachen Überstruktur des CsCl-Typs. Jetzt konnte man alle Erkenntnisse zusammenbringen. Es zeigte sich, dass die kleinste Baueinheit auf pseudokubische A-Würfel zurückzuführen war, die durch X zentriert wurden und deren  $A_4$ -Flächen nur zur Hälfte mit M-Atomen besetzt waren. Über eine gemeinsame Ecke treten dadurch flächenverknüpfte tetragonale Bipyramiden  $Ni[A_4X_2]$  auf. In nächster Koordinationssphäre sind diese Baueinheiten im *Shandit* ecken- im *Parkerit* kantenverknüpft.

## 1.1 Historischer Überblick zur Parkeritstruktur

Die vollständige Symmetrie beider Strukturen wird durch die Ni – Ordnung festgelegt, wie *Range* es in seiner Gruppe-Untergruppe Beziehung aufzeigte [16]. Diese Beschreibung determiniert die monokline Symmetrie und bestätigt die Annahme von *Peacock* und *Clauss*, dass Ni vollständig geordnet vorliegt. 2001 verwendeten *Baranov et al.* [17] zur Strukturbeschreibung des Parkerits eine große monokline Zelle ( $Z = 8$ ). In dieser Zelle werden alle Lagen doppelt beschrieben. Nach *Baranov* erzwangen schwache Reflexe diese große Zelle, welche bereits neben anderen möglichen Aufstellungen bei ersten Strukturlösungen [18-19] angegeben wurden.

Die Schwierigkeiten bei den verschiedenen Aufstellungen erzwang eine genauere Betrachtung der Problematik (Abbildung 1)[20]: Es lässt sich feststellen, dass Bi eine primitive Teilstruktur bildet, die durch die primitive S-Teilstruktur (in Abbildung *M*) zentriert wird. Nickel befindet sich auf der Hälfte der  $\text{Bi}_4$ -Flächen. Für die *Perowskit*-Überstruktur gilt  $a' = 2a$ . Experimentell lässt sich eine Zelle in der kubischen  $I2/m$  Aufstellung mit Gitterkonstanten von ca. 8 Å für  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmen, der monokline Winkel  $\beta$  weicht mit  $\beta = 88^\circ$  leicht von der idealen Metrik ab. Durch Zelltransformation auf  $C2/m$  (Nr. 12) erhält man einen Winkel  $\beta = 134^\circ$ . Die  $a'$ -Achse verläuft nun entlang der Flächendiagonalen der *Perowskit*-Superzelle ( $a' = 11.07$  Å für  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ ). Die große monokline Zelle nach *Baranov* beschreibt ebenso dieselbe  $b$ -Achse, wobei die  $c$ -Achse hier diagonal zur Bi-Teilstruktur verläuft. Damit wird das doppelte Zellvolumen und ein monokliner Winkel von  $\beta'' = 90^\circ$  erreicht. Diese Zelle folgt der orthorhombischen Beschreibung *Fleet's*, mit einer Verdoppelung aller Zellparameter. Festzuhalten bleibt aber, dass alle monoklinen Zellen dieselbe ausgezeichnete  $b$ -Achse senkrecht zur Spiegelebene beschreiben.



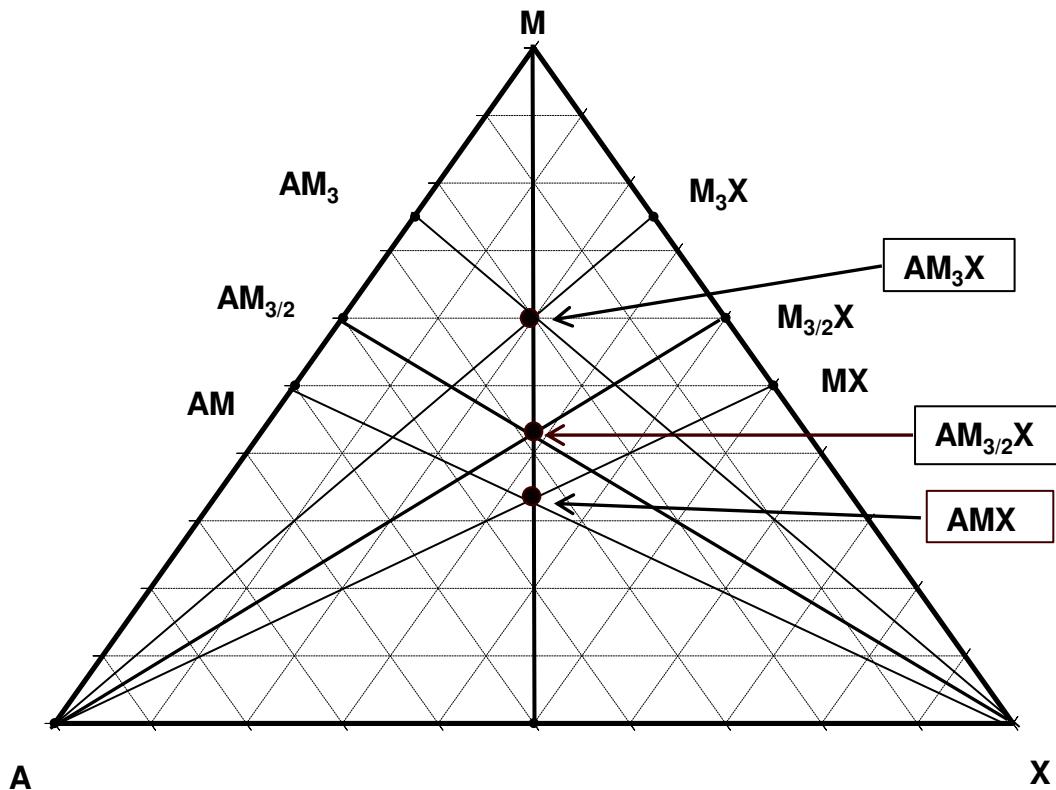
**Abbildung 1:** Metrik möglicher Parkerit-Zellen (links) und relative Lage der  $M$  – Schichten ( $M = \text{Ni}$  in  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) mit Blick auf die  $b$  – Achse mit kantenverknüpften  $M$  - Ketten

## 1.2 Strukturchemisches Umfeld

Aus Gründen der Konvention zeigte sich jedoch, dass die Beschreibung in der kleinen Zelle ( $Z = 4$ ) vollkommen ausreichend war. Man ging nun davon aus, dass nur zwei Ordnungsvarianten auftraten und legte das Thema *ad acta*. Wie sich zeigen sollte, waren diese beiden Möglichkeiten doch nicht die einzigen. 2006 wurde die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$  durch *Weihrich et al.* röntgenographisch charakterisiert und eine zusätzliche Ordnungsvariante erkannt. Dabei stellten sie fest, dass sie in einer kubischen Struktur kristallisiert, die isopunktal zu  $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  ist. Mit ihrer Entdeckung konnten sie dann auch zusätzlich das Fehlen der Supraleitung erklären. Dieses Beispiel zeigt wie eng verbunden Ordnungsvarianten und Eigenschaften sind.

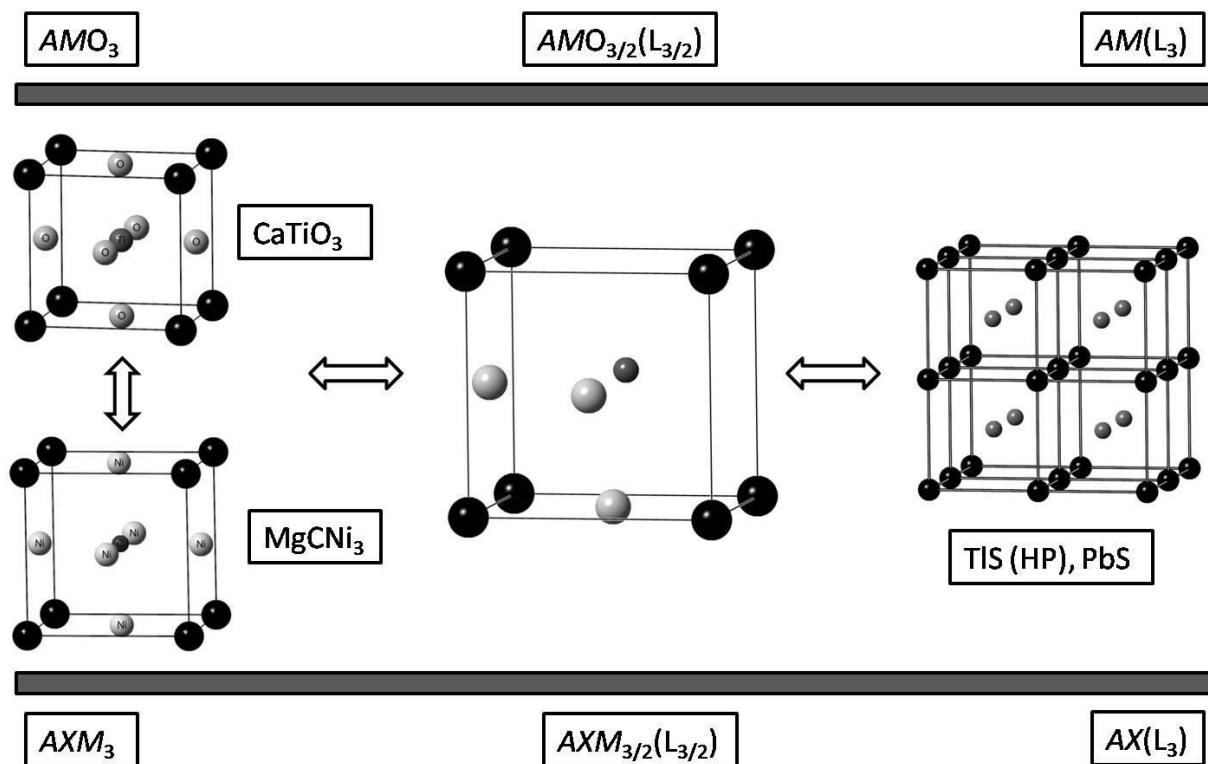
## 1.2 Strukturchemisches Umfeld

Schwerpunkt der Arbeit waren experimentelle Untersuchungen im ternären Phasendiagramm *AMX*. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die sich aus einem Hauptgruppenelement *A*, einem Nebengruppenelement *M* und Nichtmetallen *X* (Abbildung 2) zusammensetzen und bereits eine große Anzahl charakteristischer Verbindungen hervorgebracht haben. Außerdem weisen sie interessante elektronische, magnetische und strukturelle Eigenschaften auf. Bei *Shanditen* rückten  $\text{In}_{x}\text{Sn}_{2-x}\text{Co}_3\text{S}_2$ -Systeme durch magnetisches Design ins Interesse, bei Parkeriten die Supraleitung, die an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  noch nicht untersucht war, an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  aber von *Sakamoto et al.* 2006 erkannt wurde ( $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2, T_c = 0,7 \text{ K}$ )[21-23]. Ebenso waren die CDW an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  und die Strukturen des  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  und  $\text{Pb}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$  noch nicht verstanden. Traten auch hier HAP-Varianten auf? Welcher Systematik folgten deren Strukturen? Beides ist für elektronische Materialien von großem Interesse. Rhodium- und Platinverbindungen wurden daraufhin in dieser Arbeit näher untersucht. Ein besonderer Fokus wurde auf Tieftemperatur-Untersuchungen und Dotierungen der supraleitenden Parkerite gelegt. Der Großteil der bereits u.a. von *Zabel et al.* [24] charakterisierten Verbindungen liegt, wie in Abbildung 2 zu entnehmen auf dem quasibinären Schnitt *M-AX*, wobei das Nebengruppenelement *M* formell in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. In struktureller Nachbarschaft zu den Halbantiperowskiten seien noch die ternären Pyrite  $\text{M}[\text{AX}]$  (z.B.  $\text{PtSnS}$ ,  $\text{RhBiS}$ ) und die Antiperowskite  $\text{A}[\text{M}_3\text{X}]$  (z.B.  $\text{MgNi}_3\text{C}$ ) erwähnt. Beide Varianten treten zum Teil als Nebenprodukte bei der Synthese auf.



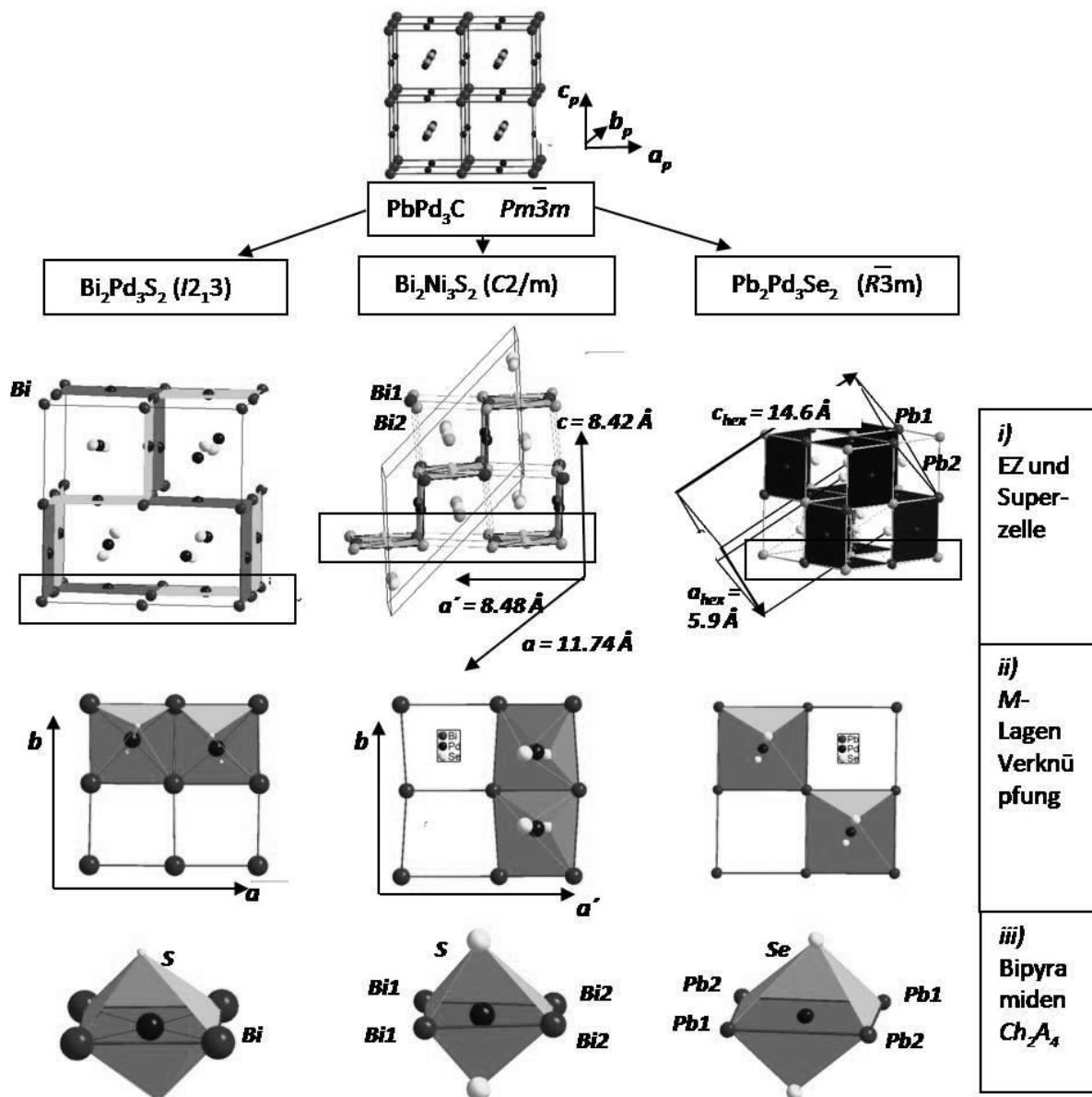
**Abbildung 2:** Ternäres Phasendiagramm der Systeme bestehend aus Hauptgruppenmetall (A = In, Sn, Tl, Pb, Bi, Sb), Übergangsgruppenmetall (M = Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Ir) und Chalkogen (X = S, Se, Te)

Als ternäre Produkte wurden Halbantiperowskite  $A_2[M_3X_2] = AM_{3/2}X$  erhalten, welche in das Halbantiperowskitkonzept (HAP) von Weihrich[25] einzuordnen sind. Ausgehend von einem Perowskit mit der allgemeinen Summenformel  $AMX_3$  (z.B.  $CaTiO_3$ ) besteht die Typ-Antitypbeziehung zwischen Perowskit und Antiperowskit darin, dass das Übergangsmetall  $M$  die Sauerstofflagen im Perowskit besetzt. Im HAP Modell lassen sich die Strukturen nun so beschreiben, dass nur die Hälfte der  $M$ -Lagen durch Atome besetzt sind und man so die Summenformel  $A_2[M_3X_2] = AM_{3/2}X$  erhält. Ebenso kann man auch von einer innenzentrierten Elementarzelle, wie z. B. bei  $PbS$  ( $AX_3$ ), ausgehen und ordnet die Hälfte der Würfelflächen mit  $M$ -Atomen besetzten (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Struktureller Zusammenhang zwischen Perowskit, Anti-Perowskit (links), Halbantiperowskit (Mitte) und dem CsCl-Typs (rechts)

Die Verknüpfung dieser Baueinheiten untereinander folgt unterschiedlichen Ordnungen und legt so die Symmetrie der verschiedenen Strukturen fest. Um nun diese Unterschiede herauszustellen, analysiert man die Flächen einer  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle. In dieser erkennt man, dass in der Parkeritstruktur die besetzten Flächen von  $M$  kantenverknüpft sind ( $C2/m$ ), während in der Shanditstruktur diese eckenverknüpft sind ( $R\bar{3}m$ ). Eine Ausnahme bildet die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$ , die als einzige in der kubischen Raumgruppe  $I\bar{2}3$  kristallisiert (Abbildung 4)[26-27]. In den Tabellen 1 und 2 sind die bereits bekannten  $AM_{3/2}X$  Verbindungen zusammengefasst.



**Abbildung 4:** (i) Kristallstrukturen und Superzellen für kubisches  $Bi_2Pd_3S_2$ , monoklinen  $Bi_2Pd_3Se_2$  und trigonalen  $Pb_2Pd_3Se_2$  (ii) Besetzungsmuster der Pd-Lagen (iii) Bipyramiden  $Ch_2A_4$

**Tabelle 1:** Tabellarische Übersicht der bislang bekannten Parkerit Verbindungen  $A_2M_3X_2$

<b>A</b>	<b>M</b>	<b>X</b>	<b>Pulver</b>	<b>EK</b>	<b>TT-Pulver</b>	<b>TT-EK</b>
Bi	Co	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	Rh	S	2009[28]	2009[28]	*	*
		Se	*	*	*	*
	Ir	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
Ni	Ni	S	1974 [18]	1974 [18]	-	-
		Se	1975[19]	1977[14]	-	-

## 1.2 Strukturchemisches Umfeld

Pd	S	1983[29]	2006[30]	-	-
	Se	1983[29]	2010[26]	-	-
Pt	S	*	*	-	-
	Se	*	*	-	-

\* Diese Arbeit

**Tabelle 2:** Tabellarische Übersicht über die bislang bekannten Shandit Verbindungen  $A_2M_3X_2$

<b>M</b>	<b>A</b>	<b>X</b>	<b>Pulver</b>	<b>EK</b>	<b>TT-Pulver</b>	<b>TT-EK</b>
Co	In	S	1979[24]	1979[24]	*	-
		Se	-	-	-	-
	Tl	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	Sn	S	1979 [24]	1979 [24]	-	-
		Se	-	-	-	-
	Pb	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	In	S	1988[31]	2009[28]	-	-
		Se	-	-	-	-
Rh	Tl	S	1979[24]	2009[28]	*	-
		Se	-	-	-	-
	Sn	S	2009[28]	2009[28]	-	-
		Se	-	-	-	-
	Pb	S	1979[24]	2009[28]	-	-
		Se	1988[31]	*	-	-
	In	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	Tl	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
Ir	Sn	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	Pb	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	In	S	1978[32]	2005[25]	-	-
		Se	1979[24]	-	-	-
	Tl	S	1978[32]	2011[33]	-	-
		Se	-	-	-	-
	Sn	S	1976[34]	1997 [35]	-	-
		Se	-	-	-	-
Ni	Pb	S	1950[36]	2007[20]	-	-
		Se	1978[32]	1997[37]	-	-
	In	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	Tl	S	1979[24]	-	-	-
		Se	-	-	-	-
	Pd	S	-	-	-	-
		Se	-	-	-	-

## 1.2 Strukturchemisches Umfeld

		Se	1979[24]	-	-	-
Sn	S	-	-	-	-	-
	Se	-	-	-	-	-
Pb	S	2007[20]	-	-	-	-
	Se	1979[24]	2010[26]	-	-	-
In	S	-	-	-	-	-
	Se	-	-	-	-	-
Tl	S	-	-	-	-	-
	Se	-	-	-	-	-
Pt	Sn	S	-	-	-	-
	Se	-	-	-	-	-
Pb	S	-	-	-	-	-
	Se	-	-	-	-	-

\* Diese Arbeit

# 2. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

---

In diesem Kapitel werden die angewendeten Analysemethoden sowie die allgemeine Probenpräparation dargestellt. Detailliertere Angaben werden in den einzelnen Unterkapiteln dieser Arbeit beschrieben, die den jeweiligen Verbindungen zuzuordnen sind.

## 2.1 Chemikalienliste und Darstellung

Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Tempern grob homogenisierter, stöchiometrischer Gemenge der reinen Elemente in evakuierten Quarzampullen. Die Ampullenrohlinge wurden vorher bei 110°C im Trockenschrank aufbewahrt, um eventuelle Oberflächenfeuchtigkeit auszuschließen. Die Edukte wurden, soweit nicht Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsempfindlich, an Luft eingewogen. Andernfalls erfolgte die Präparation in einer mit Argon gefluteten Glove box. Die Ampullen wurden zwei- bis dreimal mit Argon gespült, evakuiert und anschließend mit einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläsebrenner zu geschmolzen. Die so präparierten Ampullen wurden in Röhrenöfen bis zu 950°C getempert. Nach Abkühlen der Proben wurden diese an Luft bzw. gegebenenfalls unter Schutzgas geöffnet.

**Tabelle 3:** Übersicht der verwendeten Chemikalien

<b>Edukte</b>	<b>Formel</b>	<b>Form</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheit in %</b>
Bismut	Bi	Granalien ø1mm	Chempur	99,999
Zinn	Sn	Granalien ø2-4mm	Chempur	99,99
Thallium	Tl	Granalien ø 1-5 mm	Chempur	99,999
Indium	In	Granalien ø5mm	Chempur	99,999
Rhodium	Rh	Granalien ø1-5mm	Chempur	99,9
Platin	Pt	Granalien ø1-6mm	Chempur	99,99
Kobalt	Co	Pulver	Chempur	99,9
Kupfer	Cu	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Mangan	Mn	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Eisen	Fe	Pulver	Chempur	99,99
Samarium	Sm	Pulver	Chempur	99,9
Gadolinium	Gd	Pulver	Chempur	99,9
Calcium	Ca	Granalien 2-6mm	Chempur	98,5

## 2.2 Charakterisierungsmethoden

Magnesium	Mg	Granalien 0,1-0,3mm	Merck	99
Blei	Pb	Granalien ø 1-5mm	Chempur	99,999
Schwefel	S <sub>8</sub>	Plättchen	Chempur	99,9995
Selen	Se	Granalien ø2mm	Chempur	99,999

## 2.2 Charakterisierungsmethoden

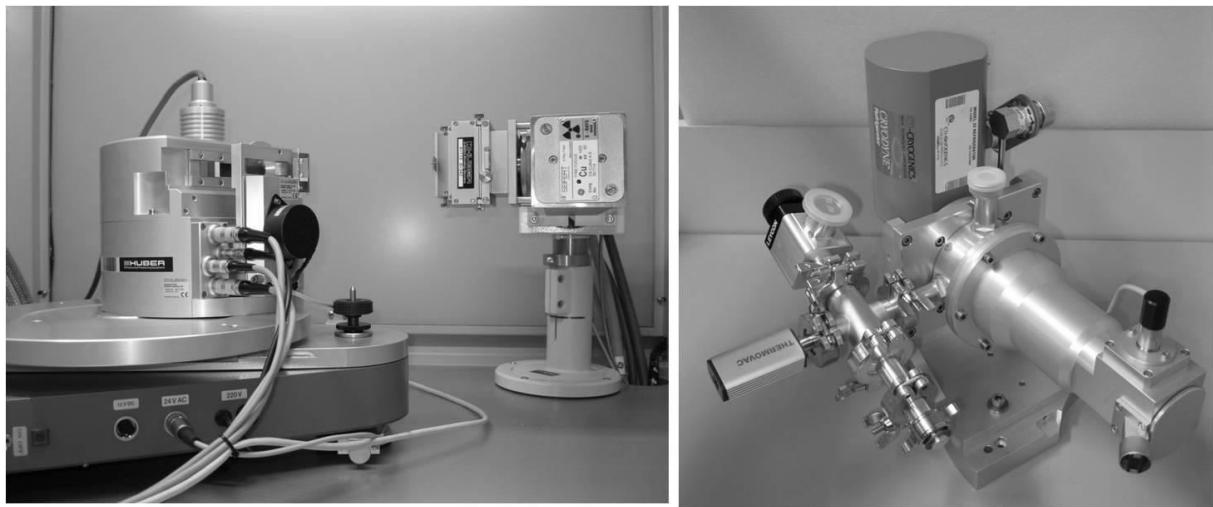
### 2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Phasenanalyse an mikrokristallinen Pulvern standen zwei Geräte zur Verfügung: zum einen ein STOE Stadi P Pulverdiffraktometer. Dieses arbeitet mit Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ), welche an einem Germanium Einkristall monochromatisiert wurde. Zur Messung wurden Flachbettträger verwendet, welche in Transmissionsstellung vermessen wurden. Das Transmissionsdiffraktometer verwendet eine ähnliche Geometrie wie eine Debye – Scherrer – Kamera [38]. Die Intensitäten wurden mit einem ortsempfindlichen Detektor im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  (Auflösung  $\Delta\theta = 0,02$ ) gesammelt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, die Belichtungszeit betrug 160 Minuten.

Zum anderen wurden Messungen an einem Guinier Imaging Plate Camera G670 der Firma Huber durchgeführt. Diese Diffraktometer basiert auf der Guinier Technik. Anstelle des klassischen Films wird hier eine Imaging Plate verwendet. Als Strahlung diente Cu-K<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ , Auflösung  $\Delta\theta = 0,005$ ,  $4^\circ \leq \theta \leq 100^\circ$ ). Die Messungen wurden ebenfalls in Flachbettträgern durchgeführt. Zusätzlich war an diesen Diffraktometer Tieftemperaturmessung möglich. Die Proben wurden dazu in einem speziellen Aufsatz (s. Abbildung 5) vermessen. Zur Fixierung der Pulver wurden diese zwischen Alufolie gespannt, da normale Mylar (Polyethylen) Folie bei niedrigen Temperaturen aufplatzte. Die Belichtungszeit betrug eine Stunde.

Die Indizierung und Verfeinerung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte mit der WinX<sup>Pow</sup> Software [39] der Firma STOE. Zur Rietveldverfeinerung wurden die Programme JANA06 [40] und Fullprof [41] verwendet.

## 2.2.2 Einkristalldiffraktometrie



**Abbildung 5:** Aufbau der Guinier Imaging Plate Camera G670 mit Flachbettträger (links) und Tieftemperatureinheit (rechts)

### 2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Geeignete Einkristalle wurden unter dem Lichtmikroskop aus den verschiedenen Ansätzen isoliert. Eventuell anhaftende Pulverrückstände konnten durch Wenden in Schliifffett entfernt werden. Anschließend wurden die Kristalle mit Toluol gewaschen und mit Hilfe eines Polymerklebers auf die Spitze eines dünnen Quarzglasfadens geklebt. Zu beachten war, dass die Kristalle nicht im direkten Kontakt mit dem Glasfaden standen, sondern durch ein wenig Kleber von diesem separiert wurden. Die Kristalle selbst sind nur von einer sehr dünnen Klebeschicht umgeben. Beiträge zur diffusen Streuung durch Glasfaden und Kleber sind somit weitgehend reduziert, zudem ist der Kristall durch die dünne Klebehülle konserviert.

Die Metrik, Güte und Streukraft der Kristalle wurde entweder an einem STOE IPDS I oder auf einer Supernova der Firma Agilent Technologies anhand von Zellbestimmungen ermittelt.

Das IPDS I verwendet als Detektor ein Bildplattendiffraktometer (IPDS = Image Plate Diffraction System). Als Messstrahlung diente Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , die an einem Graphiteinkristall monochromatisiert wurde. Die Analyse und Integration der Daten erfolgte mit dem IPDS Softwarepaket der Firma STOE [42]. Eine numerische Absorptionskorrektur der gemessenen Reflexe wurde mit den Programmen X-RED [43] und X-Shape [44] durchgeführt. Auf Basis einer flächenoptimierten Kristallbeschreibung wurden dabei die zuvor gemessene Kristallgröße und –form solange optimiert, bis die Intensitäten symmetrieequivalenter Reflexe möglichst gleich waren.

Datensammlungen an Einkristallen bei tiefen Temperaturen ( $T = 123 \text{ K}$ ) wurden an einer Supernova der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Dieses Diffraktometer verfügt über

### 2.2.3 Thermische Analysemethoden

eine „microfocus“ Molybdän Röntgenröhre ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und eine EOS CCD Detektor. Die Einkristalle wurden dabei, umgeben von einem inerten, farblos-transparenten Mineralöl (Sigma Aldrich, CAS 8042-47-5), auf einem „CryoLoop“ (Durchmesser 0,1 – 1,0 mm) der Firma Hampton Research befestigt. Die Analyse und Integration der erhaltenen Daten erfolgte mit Hilfe der CrysaliPro Software [45].

Die jeweilige Raumgruppe der gemessenen Verbindung wurde mit Hilfe des Programms XPREP [46]bzw. der CrysaliPro Software bestimmt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe der Programme ShelXS-97 [47]bzw. SIR92[48]und die anschließende Verfeinerung mit den Programmen ShelXL-97 bzw. ShelXL-2013[47]. Zur Kontrolle der erhaltenen Strukturmodelle diente das Programmpaket PLATON [49], wobei vor allem die Programme ADDSYM, TwinRotMat und StructTidy zum Einsatz kamen. Mit deren Hilfe ließen sich nicht berücksichtigte Symmetrieelemente aufspüren, Verzwilligungen entdecken und die Struktur in die Standardaufstellung überführen.

Zur Visualisierung der in dieser Arbeit diskutierten Strukturen diente das Programm Endeavour [50] von Crystal Impact. Die Schwingungsellipsoide wurden dabei standardmäßig mit 90% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

### 2.2.3 Thermische Analysemethoden

Thermische Analysen zur Bestimmung der Schmelz – und Phasenumwandlungspunkte der dargestellten Probe wurden mittels DTA (*Differenz-Thermo-Analyse*) durchgeführt. Dabei wird die Probe gemeinsam mit einem geeignetem Referenzmaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ) einem Temperaturprogramm unterzogen und die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Probentemperatur und der Temperatur der Referenz in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  oder der Temperatur des Temperaturprogrammes  $T$  gemessen. Ändert sich nun die Temperatur der Probe aufgrund eines thermischen Effektes relativ zur Temperatur der Referenz, so ist  $\Delta T \neq 0$  und die Auftragung  $\Delta T$  gegen  $t$  zeigt ein Signal. Für die DTA Messungen wurden die Proben in kleine evakuierten Quarzglasampullen (Länge ~10 mm, Durchmesser ~2 mm) eingeschmolzen und an einem Setaram TG-DTA 92-16 Gerät im Temperaturbereich von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min gemessen. Die Auswertung der DTA Messungen erfolgte mit der Software SETSOFT 2000 Version 1.5 [51].

Zur Bestimmung von Umwandlungsenthalpien unterhalb 25 °C wurde die *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) verwendet. Bei der Wärmestrom-DSC[52] werden Probe und Referenz je auf eine thermisch leitende Kontaktfläche, die direkt mit einem Thermoelement verbunden ist, gestellt und abgekühlt. Das Messprinzip ist der DTA sehr ähnlich. Probe und Referenz werden einem Temperaturprogramm unterzogen. Umwandlungen innerhalb der

## 2.2.4 Theoretische Berechnungen

Probe führen zu Temperaturunterschieden  $\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}}$ . Das eigentliche Messsignal ist eine Auftragung gegen die Zeit ( $\Delta T/t$ ) oder gegen die Temperatur ( $\Delta T/T_{\text{Programm}}$ ). Alle Messungen wurden an einer Mettler Toledo DSC 30 durchgeführt. Als Probentainer dienten Aluminiumoxidiegel mit Deckel, in die wenige Milligramm der gepulverten Probe eingewogen wurden. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre.

### 2.2.4 Theoretische Berechnungen

Die theoretischen Berechnungen wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Dabei wurden jeweils Computercodes verwendet, die mit lokalen Basissätzen arbeiten[53-55]. Der *CRYSTAL* code wurde zur Strukturowtimierung [56]. Elektronische Strukturen wurden anschließend über das Programm *full potential local orbital (FPLO)*[55] skalar relativistisch (*SREL*) berechnet. Bei Optimierungen und Rechnungen zur elektronischen Struktur wurde jeweils das GGA-Funktional nach Pedrew-Burke-Ernzerhof angewendet.

# 3. Rhodium-Parkerite

---

In diesem Kapitel werden sowohl die Darstellungen und Strukturen von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen ( $T = 123\text{K}$ ), als auch die Mischkristallreihe  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$  beschrieben. Die Verbindungen werden durch Hochtemperatur Festkörpersynthese aus den Elementen erhalten. Die zum *Parkerit*,  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  homologen Verbindungen  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) wobei bisher verschiedene Aufstellungen und Zellen publiziert sind und unklar ist, ob sie identisch sind. Es werden die Ähnlichkeiten und Unterschiede der Strukturen bei Raumtemperatur und bei Tieftemperatur herausgestellt und verglichen. Außerdem werden neben Kristalldaten auch DTA-Messungen präsentiert.

## 3.1 Einleitung

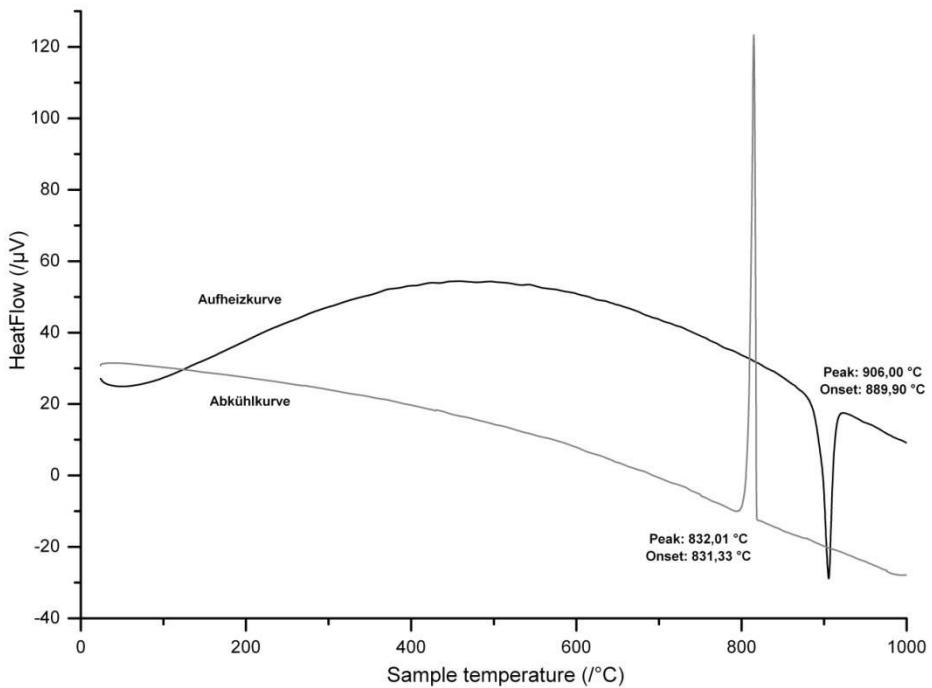
Ins Interesse rückte  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  schon zu Beginn dieser Arbeit. Zum Einen stellte die Verbindung noch einen schwarzen Fleck auf der „Parkeritstruktur-Karte“ dar, und zum Anderem zeigten theoretische Berechnungen, dass eine Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  kinetisch gegenüber den binären Verbindungen stabil und über normale Festkörpersynthese herzustellen sein sollte. *Anusca* beschrieb in ihrer Dissertation 2009 bereits die homologe Schwefel-Verbindung, die isotyp zu  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $C2/m$ ,  $Z = 4$ ) verfeinert wurde.

Im Laufe der Forschungen wurde dann das Interessen noch größer, als die Arbeitsgruppe um *Sakamoto et al.* Supraleitungsmessungen an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  durchführten und eine Sprungtemperatur von  $T_c = 0,8\text{ K}$  postulierten. Allerdings hatten sie keine Einkristalldaten, sondern sie bestimmten die Struktur nur anhand von Pulverdiffraktogrammen und verfeinerten die Struktur nach der *Baranov* Zelle. Zusätzlich sollte eine Charge Density Wave (CDW) bei  $T_{CDW} = 150\text{ K}$  auftreten. Zur möglichen Erklärung der Supraleitfähigkeit und einer eventuellen CDW war die Kenntnis der genauen Struktur aus Einkristalldaten unerlässlich. Nur so war es überhaupt möglich eine Aussage zu treffen, ob es sich bei  $T_{CDW} = 150\text{ K}$  wirklich um eine CDW handelt und ob eine Strukturänderung eintritt.

## 3.2 Bestimmung der Raumtemperaturstruktur von $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

### 3.2.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  wurde ausgehend von den Elementen im molarem Verhältnis 2:3:2 dargestellt. Das Gemenge wurde zunächst bei  $350^\circ\text{C}$  für 2d im Röhrenofen aufgeschmolzen und dann für mehrere Tage bei  $900^\circ\text{C}$  getempert. Das Produkt fällt als ein grau-metallischer Regulus an. Um jedoch ein phasenreines Produkt zu erhalten musste der erhaltene Regulus mehrfach zu feinem Pulver verrieben werden und bei  $900^\circ\text{C}$  getempert werden. Als Nebenphase tritt die Pyrit-verwandte Verbindung  $\text{BiRhSe}$  auf, die mit wiederholtem Tempern vollständig aus dem Hauptprodukt zu eliminieren war.



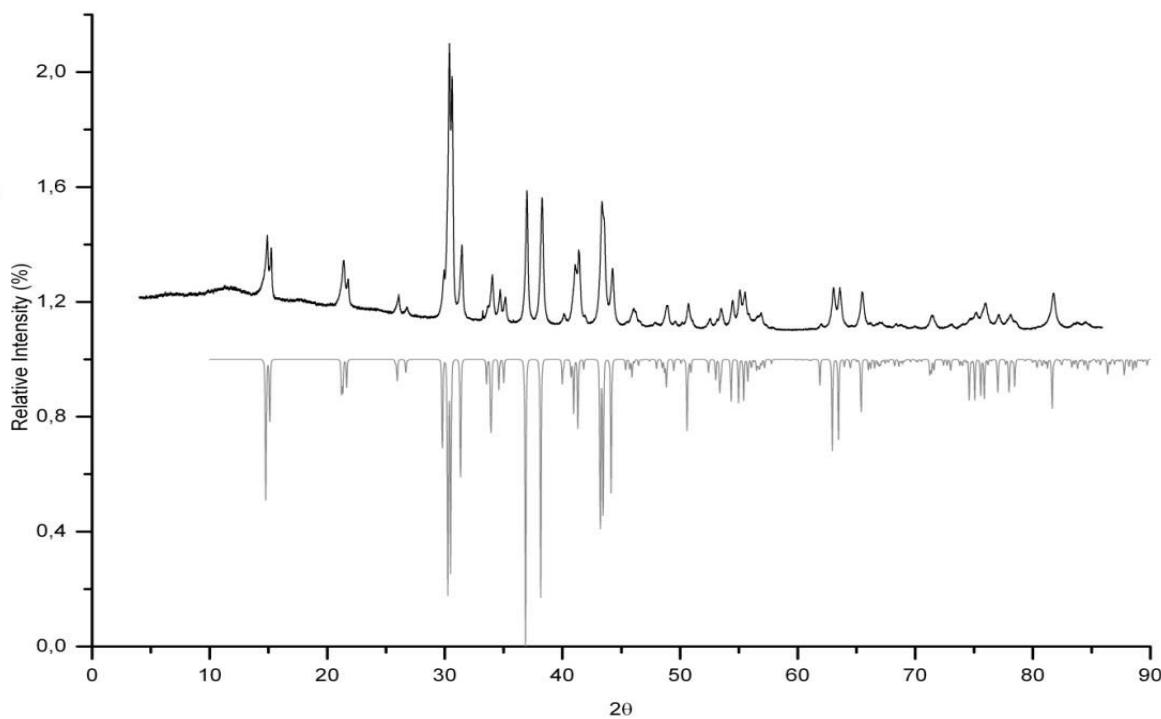
**Abbildung 6:** DTA Messung einer Probe von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ . Die Messung wurde in 2 Zyklen von  $25^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . durchgeführt.

In Abbildung 6 ist eine DTA-Messung von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  dargestellt. Aus dem Diagramm kann man ein starkes endothermes Signal bei  $906^\circ\text{C}$  erkennen, bei dem es sich um den Schmelzpunkt der Verbindung handelt. In der Abkühlkurve beobachtet man das starke exotherme Signal für den Kristallisationspunkt bei  $832^\circ\text{C}$ . Die DTA-Messungen zeigen, dass es sich um ein phasenreines Produkt handelt, das kongruent schmilzt. Ein Phasenübergang war nicht zu beobachten.

### 3.2.2 Röntgenographische Pulveruntersuchung

#### 3.2.2 Röntgenographische Pulveruntersuchung

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  konnte bei RT mit der Aufstellung nach *Brower* ( $Z = 4$ ) monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$ (Nr. 12) mit den Gitterparametern  $a = 11,425(3)$  Å,  $b = 8,3714(2)$  Å,  $c = 8,2281(2)$  Å und einem monoklinen Winkel von  $\beta = 133,189(2)$  ° vollständig indiziert werden.



**Abbildung 7:** Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten (unten) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Alle 30 Reflexe sind bei einem FOM – Wert von 23,7 % indiziert. Rietveldverfeinerungen konvergierten zu Werten für  $R_{wp} = 6,78$  % und  $R_p = 4,99$  %. Abbildung 7 zeigt einen Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ . Die Diffraktogramme stimmen sehr gut überein.

#### 3.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Kristall von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert und bei Raumtemperatur auf einer Stoe IPDS I vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit den Programmen SIR92 [48]. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [57] benutzt.

Das Beugungsbild der Laue-Klasse 2/m lässt sich vollständig mit einer C-zentrierten Zelle mit den vorher erwähnten Gitterkonstanten indizieren. Das  $|E^2-1|$  - Kriterium weist auf eine zentrosymmetrische Struktur hin. Aufgrund aller Bedingungen wurde die Raumgruppe  $C2/m$

### 3.2.3 Einkristallstrukturanalyse

für die Strukturlösung gewählt. Die Lösung mit direkten Methoden lieferte folgende Atomlagen, die auch von *Brower*, *Clauss* und uns (für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ ) erhalten wurden. Diese sind 2 Bismuth-, 3 Rhodium- und eine Selenlage (Tabelle 4). Anhand ihrer Koordination und Abstände ließen sich die Atomlagen auch eindeutig zuordnen. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern führte unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur zu Gütefaktoren für alle Reflexe  $R_1 = 3,87\%$  und  $wR_2 = 8,38\%$ . Die kristallographischen Details, anisotrope Auslenkungsparameter und Atomkoordinaten sind in Tabellen 4 -6 angegeben.

**Tabelle 4:** Atomkoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Bi1	4i	0,495(1)	0	0,254(1)	0,017(1)
Bi2	4i	0,014(1)	0	0,715(1)	0,018(1)
Rh1	4h	0,5	0,236(1)	0,5	0,021(1)
Rh2	4f	0,25	0,25	0,5	0,017(1)
Rh3	4i	0,254(1)	0	0,249(1)	0,021(3)
Se	8j	0,214(1)	0,216(1)	0,824(1)	0,017(3)

**Tabelle 5:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi1	0,017(1)	0,014(1)	0,021(1)	0	0,014(1)	0
Bi2	0,017(1)	0,014(1)	0,022(1)	0	0,013(1)	0
Rh1	0,017(1)	0,025(1)	0,025(1)	0	0,016(1)	0
Rh2	0,019(1)	0,014(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,017(1)	0,001(1)
Rh3	0,028(1)	0,012(1)	0,026(1)	0	0,019(1)	0
Se	0,017(1)	0,014(1)	0,022(1)	0,001(1)	0,014(1)	0,001(1)

**Tabelle 6:** Kristallographische Daten und Angaben zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Einkristalldaten und Angaben zu $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$	
Summenformel	$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	884,61
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C 2/m$ (Nr.12)
Gitterparameter	$a = 11,425$ (2) $\text{\AA}$
	$b = 8,371$ (1) $\text{\AA}$

---

	$c = 8,228 (2) \text{ \AA}$
	$\beta = 133,19 (3)^\circ$
Volumen, Z	$V = 572,12 (3) \text{ \AA}^3, 4$
$\rho_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	10,240
Diffaktometer	STOE IPDS, Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
	Graphit-Monochromator
Messtemperatur	293 K
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE[44] und X-RED[43, 58]
2 $\theta$ -Bereich / $^\circ$	$0 \leq 2\theta \leq 55.41$
$hkl$ Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl Reflexe, unabhängige Reflexe	3197, 716
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ in $\text{mm}^{-1}$	82,35
Anzahl Parameter / Einschränkungen	41 / 0
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	SIR-92[48], SHELXL-97[57]
Gütwerte der Messung $R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0,098, 0,057
$R_1$ , $wR_2 (>2\sigma(I))$	0,034, 0,084
$R_1$ , $wR_2$ (alle Reflexe)	0,039, 0,084
$GooF$	1,063
Restelektronendichte in $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$	+ 3,49, -2,56

---

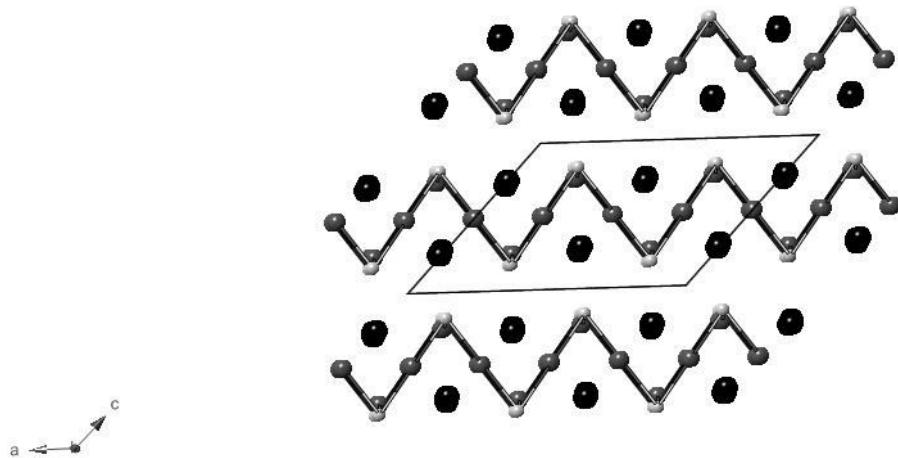
### 3.2.4 Strukturbeschreibung

$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  kristallisiert, wie fast alle bisher bekannten Parkerite, in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Die Struktur kann vom Antiperowskit  $\text{Ni}_3\text{MgC}$  nach dem HAP-Konzept abgeleitet werden, wie für  $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$  gezeigt [26]. Rh – Atome besetzten dabei die Hälfte der Ni – Positionen, Bi – Atome die Mg – Positionen und Se – Atome entsprechend die C – Positionen. Dieser Symmetriezusammenhang wurde im Rahmen meiner Masterarbeit bereits genauer beleuchtet [27]. Wie im HAP – Modell beschrieben besetzt das Übergangsmetall Rhodium geordnet die Hälfte aller verzerrten tetragonalen Bipyramiden  $\text{Bi}_4\text{Se}_2$  entlang einer jeder Würfelkante.

Die Verbindungen  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  sind isotyp zueinander. Die Rh – und Se – Atome sind so miteinander verknüpft, dass in Richtung der monoklinen  $a$  – Achse Zick-Zack-Ketten Rh-Se-Rh-... entstehen (ähnlich denen des Arsens und Phosphors). Die Ketten liegen

### 3.2.4 Strukturbeschreibung

parallel zueinander und werden untereinander in der  $ac$  – Ebene durch Bi – Atome verknüpft. Abbildung 8 zeigt die Rh-Se-Rh-... Zick-Zack-Ketten entlang der  $a$  – Achse.



**Abbildung 8:** Elementarzelle und Struktur mit Zick-Zack-Ketten entlang der  $a$  – Achse

Die beiden Bi – Lagen (4i) liegen auf Spiegelebenen und werden in der Struktur ähnlich koordiniert. Sie werden sechsfach durch Rhodium – Atome umgeben, die sich auf den Kantenmittnen eines stark verzerrten Selenwürfels befinden (Abbildung 9a). Die heterometallischen Abstände  $d(\text{Bi1} – \text{Rh})$  liegen zwischen 2,780 – 3,024 Å und die von Bismut zu Selen bei  $d(\text{Bi1} – \text{Se}) = 3,427 – 3,873$  Å. In dritter Koordinationsebene befinden sich die nächsten Bi – Atome mit einem mittleren Abstand von  $d(\text{Bi} – \text{Bi}) = 4,159$  Å. Bi2 wird ebenso von sechs Rh – Atomen koordiniert, die gemeinsam mit den unbesetzten Se-Se-Kanten eine 12-fach Koordination des Antiperowskit ergeben. Die Bi-Rh<sub>x</sub>-Polyeder resultieren also aus der Ordnung des Rh-Atome auf der Hälfte der Se<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>-Lücken, wie im HAP-Konzept beschrieben. Sie befinden sich auf den Kantenmittnen eines stark verzerrten Selenwürfels. Die Abstände  $d(\text{Bi2} – \text{Rh})$  liegen zwischen 2,793 – 2,902 Å und die Abstände zum Selen bei  $d(\text{Bi2} – \text{Se}) = 3,304 – 4,014$  Å. Die nächsten Bi - Atome folgen dann in einem mittleren Abstand von  $d(\text{Bi} – \text{Bi}) = 4,162$  Å (Abbildung 9b).

### 3.2.4 Strukturbeschreibung

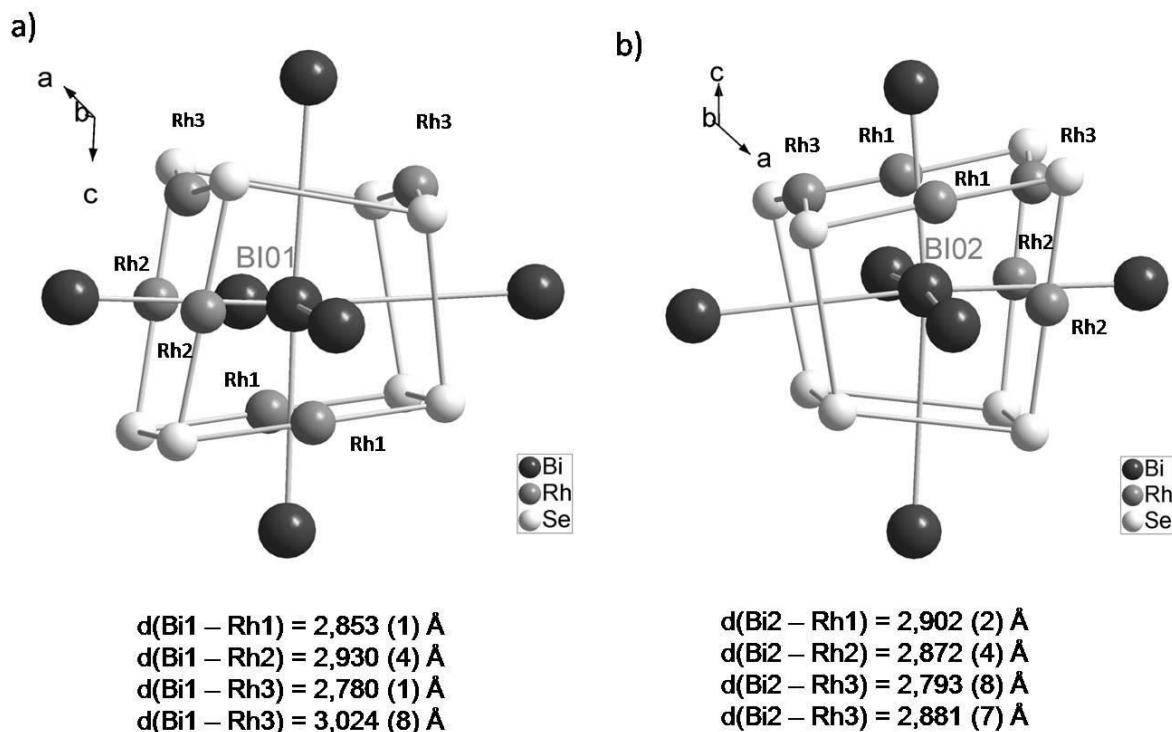


Abbildung 9: Koordination von a)  $\text{Bi1}$  und b)  $\text{Bi2}$

Die Rhodiumatome befinden sich auf 3 kristallographisch unterschiedlichen Atomlagen 4h, 4f und 4i und werden jeweils im Sinne des HAP-Konzepts tetragonal bipyramidal durch 4 Bi – und 2 Se – Atome mit  $d(\text{Rh} - \text{Se}) = 2,416 - 2,426 \text{ \AA}$  koordiniert (Abbildung 10). Die tetragonalen Bipyramiden  $[\text{RhBi}_4\text{Se}_2]$  sind alle unterschiedlich stark verzerrt, da die lineare Koordination von Se – Rh – Se von  $180^\circ$  abweicht. Man findet Winkel von  $172,16^\circ$  für Rh1,  $180^\circ$  für Rh2 und  $158,47^\circ$  für Rh3. Für Rh3 (4i) ist demnach die stärkste Verzerrung und der kürzeste Abstand zu den Se – Atomen zu finden. In Tabelle 7 werden die Atomabstände in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  gezeigt.

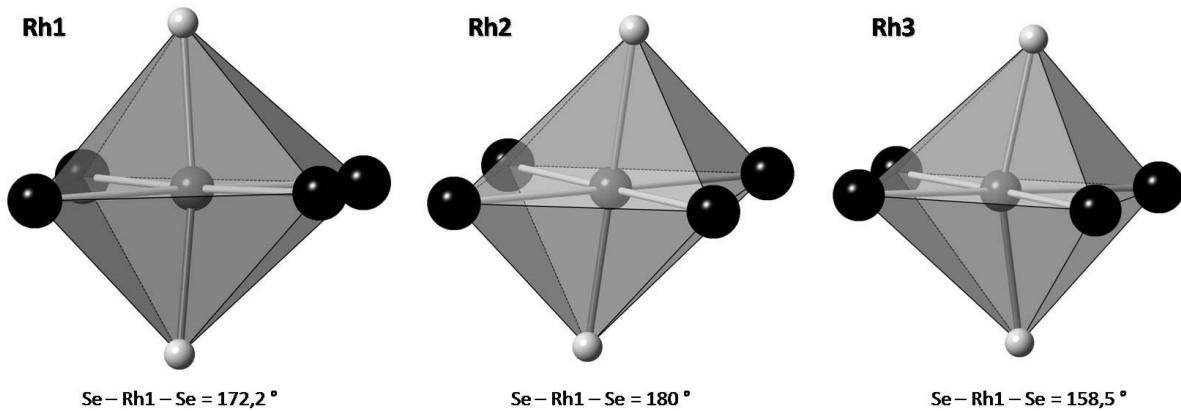


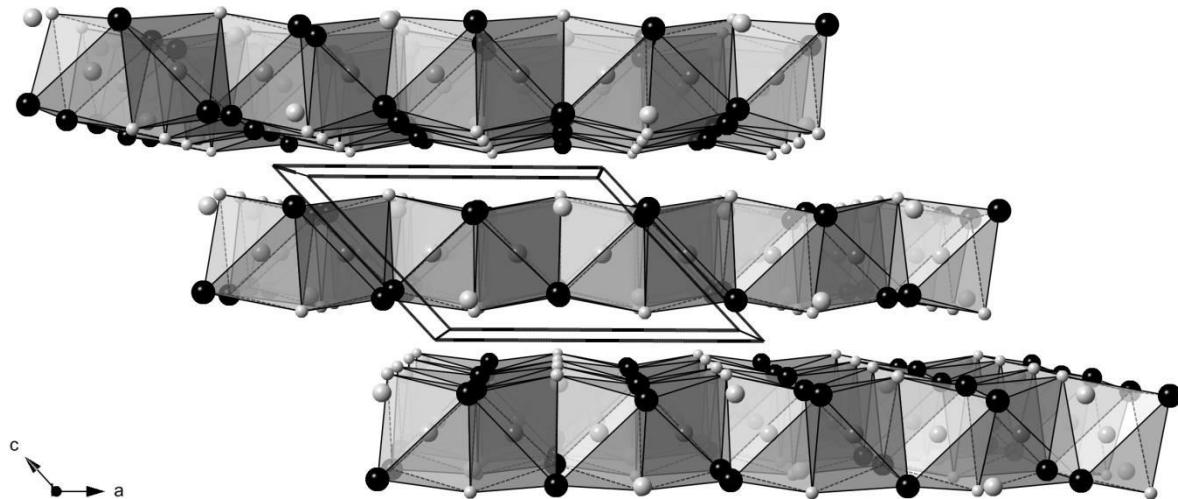
Abbildung 10: Koordinationen von c) Rh1, d) Rh2 und e) Rh3

### 3.3 Bestimmung der Struktur von $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$

**Tabelle 7:** Atomabstände in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  in Å

	Bi1	Bi2	Rh1	Rh2	Rh3	Se
Bi1	4,111 (2)	4,013 (1)	2x 2,853(1)	2x 2,930(4)	2,780(1) 3,024(9)	2x 3,427 (1)
Bi2	4,013 (1)	4,111 (2)	2x 2,902(2)	2x 2,872(4)	2,793(8) 2,881(7)	2x 3,303 (7)
Rh1	2x 2,853(1)	2x 2,902(2)			2x 2,859(1)	2x 3,062(4)
Rh2		2x 2,872(4)	2x 2,859(1)			2x 2,910(1)
Rh3	2,780(1) 3,024(9)	2,793(8) 2,881(7)	2x 3,062(4)	2x 2,910(1)		2x 2,416(2)
Se			2,426(8)	2,425(1)	2,416(2)	

Untereinander werden diese tetragonalen Bipyramiden an 4 Flächen in der  $ab$  – Ebene flächenverknüpft, was zur Folge hat, dass sich eine 2D Schichtstruktur ausbildet (Abbildung 11). Die Abstände der zentralen Rh – Atome betragen dadurch  $d(\text{Rh} - \text{Rh}) = 2,858 - 3,062$  Å und sind damit deutlich kürzer als im metallischen Rhodium (3,80 Å). Die Schichtabfolge ist immer identisch (A-A-A..). Der Schichtabstand beträgt  $d_{\text{Schicht}} = 3,024$  Å.



**Abbildung 11:** Projektion der 2D - Schichten in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  entlang der  $b$  – Achse

### 3.3 Bestimmung der Struktur von $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$

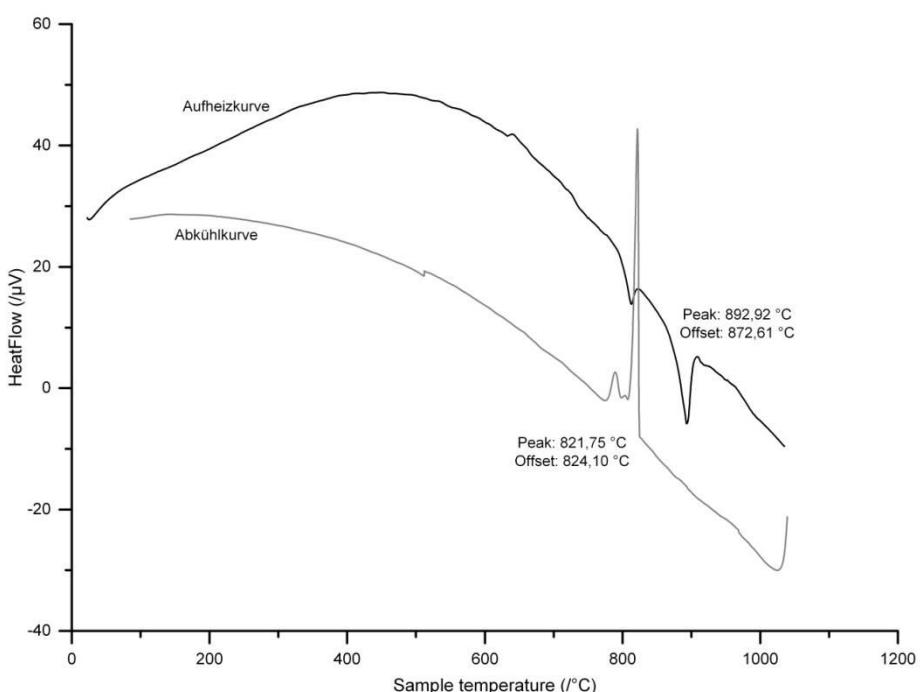
Von besonderem Interesse im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften war daraufhin die quaternäre Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$ . Es stellte sich die Frage nach der Besetzung der Chalkogen – Lage, die Änderung des Schmelzpunkts und ob ebenfalls eine Strukturänderung bei tiefen Temperaturen eintritt. Dies soll im folgendem Besprochen werden.

### 3.3.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

#### 3.3.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Synthese von reinem  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  gelang durch Umsetzung der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis 2:3:1:1 bei 350 °C für 24h gefolgt von siebentägigem Temperiern der Probe bei 850 °C. Die Ampullen wurden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt um thermische Spannungen zu vermeiden. Die Verbindung fällt als grauer, silberglänzender Feststoff an.

Die DTA Messung zeigte ein stark endothermes Signal bei 893 °C, der als Schmelzpunkt interpretiert wird (Abbildung12). Vergleicht man nun den Schmelzpunkt mit den beiden Randphasen, so fällt auf, dass  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  den niedrigsten Schmelzpunkt in der Reihe aufweist ( $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ : 906 °C,  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ : 954 °C).



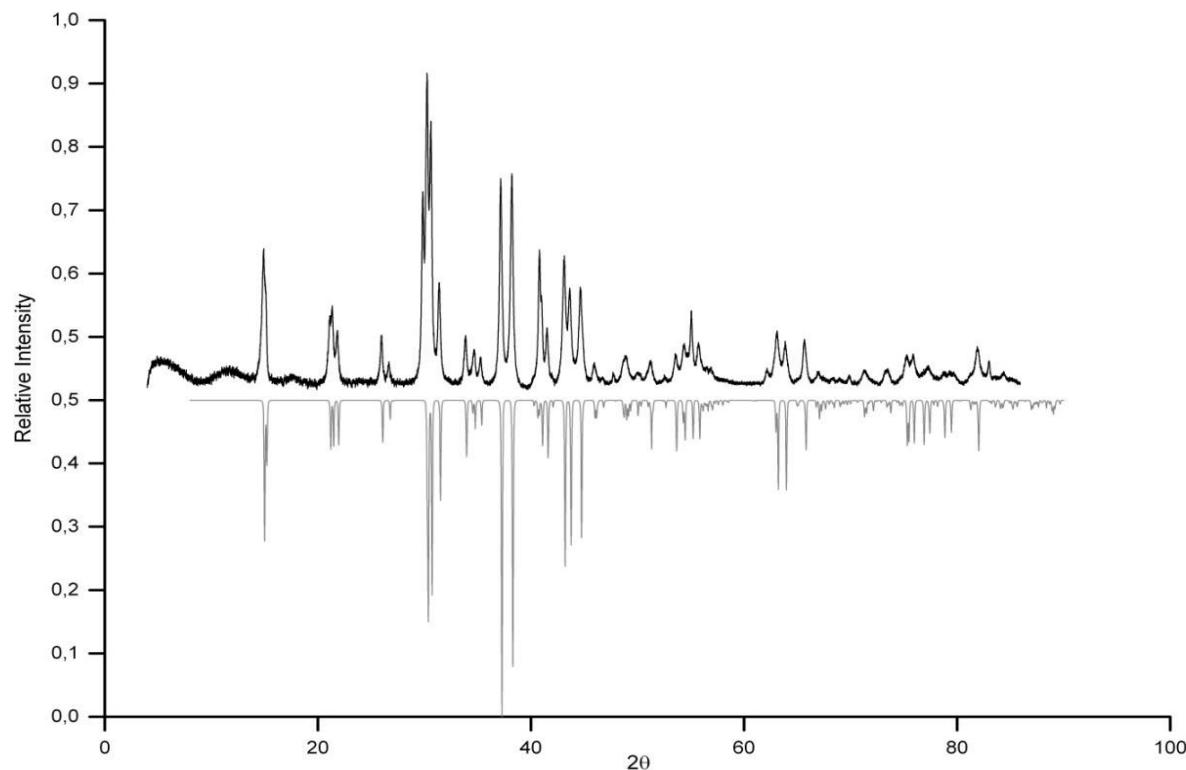
**Abbildung12:** DTA Messung einer Probe von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$ . Die Messung wurde in 2 Zyklen von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 °C/min durchgeführt. abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

#### 3.3.2 Röntgenographische Pulveruntersuchung

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  wurde monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) mit den Gitterparametern  $a = 11,370$  (5) Å,  $b = 8,369$  (3) Å,  $c = 8,103$  (5) Å und einem monoklinen Winkel  $\beta = 133,27$  (3) ° indiziert. Alle 28 Reflexe konnten mit einem FOM-Wert von 12,4 % verfeinert werden. Abbildung 13 zeigt den Vergleich des gemessenen und

### 3.3.3 Darstellung und Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ / $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$ . Die Diffraktogramme stimmen sehr gut überein.



**Abbildung 13:** Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$

### 3.3.3 Darstellung und Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ / $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Die Mischkristallreihe  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  ( $0 < x < 2$ ) wurde durch Festkörperreaktion aus den Elementen in evakuierten Quarzampullen dargestellt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24h auf 350 °C gehalten und anschließend für 5 Tage auf 850 °C im Röhrenofen erhitzt. Die so erhaltenen Produkte wurden langsam auf Raumtemperatur gekühlt, verrieben und röntgenographisch untersucht.

Bei der röntgenographischen Untersuchung des Systems  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  ( $0 < x < 2$ ) konnte eine lückenlose Mischbarkeit zwischen beiden Randphasen festgestellt werden. Die Pulverdiffraktogramme lassen sich alle monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) indizieren. Ausgehend von den Atomradien des Schwefels und Selens, werden die Zellkonstanten, wie erwartet, mit steigendem Selengehalt größer. Sowohl für die  $a$ - und  $c$ -Achse, als auch für die Elementarvolumina ist die Vegard'sche Regel [59] gut erfüllt. Abbildung 14 zeigt die Pulverdiffraktogramme von Mischkristallen  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  ( $0 < x < 2$ ). Die Mittels des Programmes WinX<sup>Pow</sup>[39] bestimmten Gitterkonstanten für unterschiedliche

### 3.3.3 Darstellung und Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ / $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Selengehalte  $x$  sind in Tabelle 8 zusammengestellt. In Abbildung 15 sind die Zellkonstanten der Mischkristallreihe  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  ( $0 < x < 2$ ) in Abhängigkeit des Zusammensetzungspfades  $x$  dargestellt. Der Zellparameter  $a$  variiert für die untersuchten Selengehalte zwischen  $a = 11,277$  (1) Å für  $x = 0$  und  $a = 11,425$  (2) Å für  $x = 2$  und vergrößert sich damit um 0,99%. Die  $b$ -Achse bleibt relativ unverändert, während für den Zellparameter  $c$  wieder eine Vergrößerung um 0,96% zu beobachten ist. Das Zellvolumen nimmt ebenfalls um 0,95% zu.

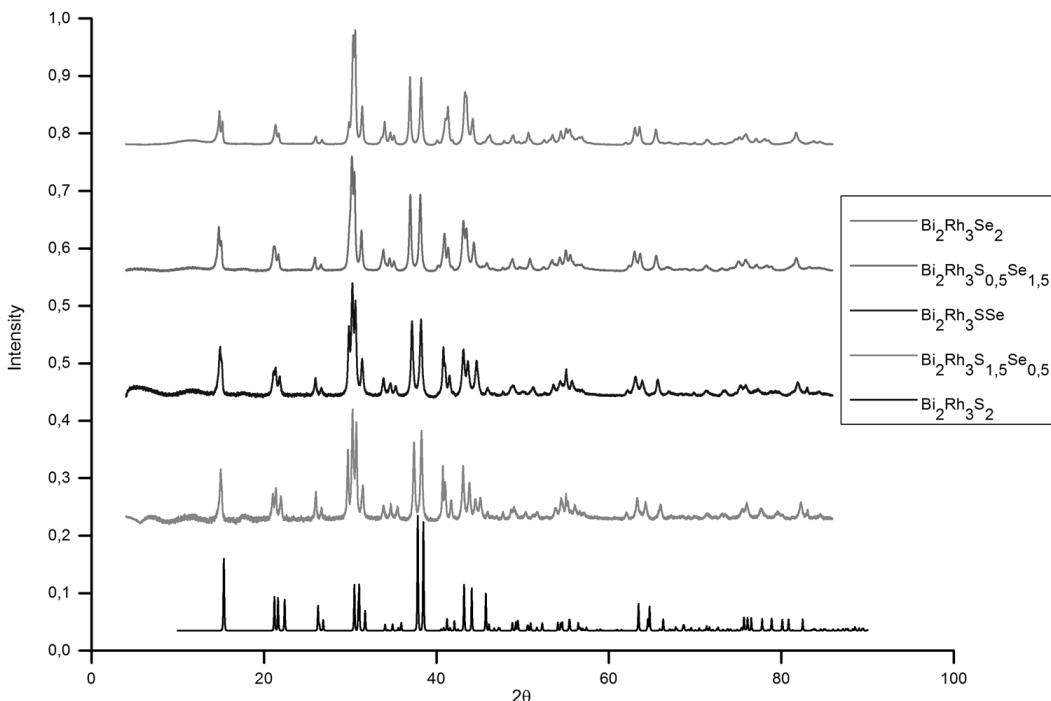
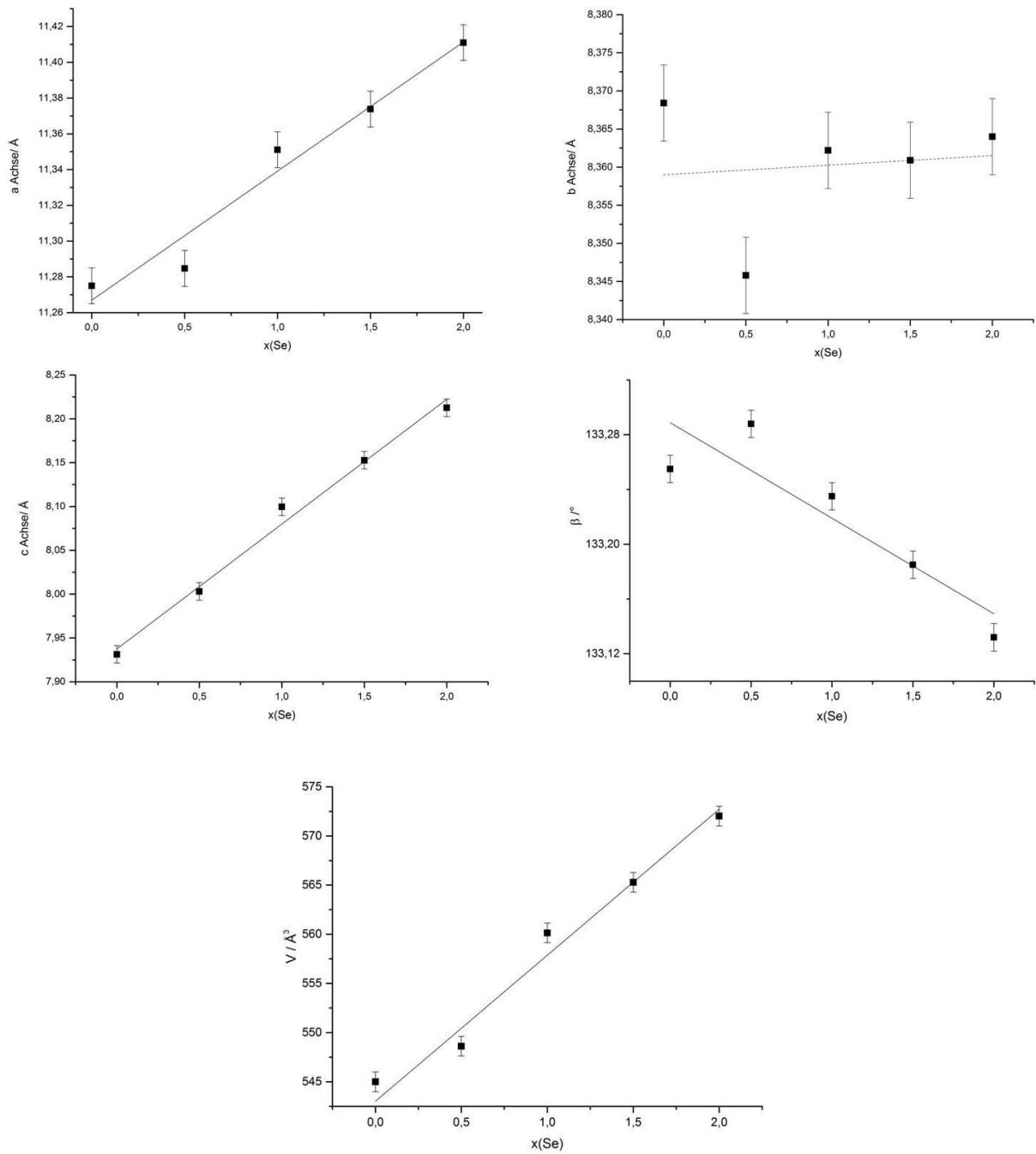


Abbildung 14: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Zusammensetzungen  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$

Tabelle 8: Zellparameter der Mischkristallreihe  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  aus Pulverdaten

$x(\text{Se})$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$
2	11,411(1)	8,364(1)	8,213(1)	133,13(1)	572,0(1)
1,5	11,374(1)	8,361(1)	8,153(1)	133,19(1)	565,3(1)
1	11,351(1)	8,362(1)	8,099(1)	133,24(1)	560,1(1)
0,5	11,285(1)	8,346(1)	8,003(1)	133,29(1)	548,6(1)
0	11,275(1)	8,368(1)	7,931(1)	133,26(1)	545,0(1)

### 3.3.4 Einkristallstrukturanalyse



**Abbildung 15:** Die Zellkonstanten der Mischkristallreihe  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $x$

### 3.3.4 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturlösung und –verfeinerung von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  gestaltete sich ebenso schwierig wie die der reinen Selen – Verbindung. Es konnte jedoch vom Regulus ein geeigneter Kristall isoliert werden und auf einer Agilent Supermovea vermessen werden.

Das Beugungsbild der Laue-Klasse  $2/m$  kann bei Raumtemperatur mit einer  $C$  –zentrierten Zelle mit den Gitterkonstanten  $a = 11,351 (1)$  Å,  $b = 8,362 (1)$  Å,  $c = 8,099 (3)$  Å und  $\beta =$

### 3.3.4 Einkristallstrukturanalyse

133,23 (1)  $^{\circ}$  vollständig indiziert werden. Die Messung bei  $T = 123$  K weiß diesmal jedoch nicht auf eine Strukturänderung von  $C2/m$  (Nr. 12) auf  $P2/m$  (Nr. 10) wie bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  hin. Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur fand mit dem Softwarepaket CrysallisPro [45] statt. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm SIR92 [48] und zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelx-97 [47] benutzt. Die graphische Darstellung der Verbindung erfolgte mit dem Programm Endeavour [50].

Die Lösung mit direkten Methoden lieferte 2 Bismuth-, 3 Rhodium- und eine Chalkogen – Lagen, die nach vollständiger Auswertung rein statistisch von Schwefel und Selen besetzt wird (Tabelle 9). Das Verhältnis von Selen zu Schwefel auf der Chalkogen - Lage beträgt etwa 56:44. Es liegt also etwas mehr auf der schwereren Selen – Seite. Anhand der Koordination und Abstände ließen sich alle Atomlagen wiederrum eindeutig zuordnen. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern führte unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur zu Gütefaktoren für alle Reflexe  $R_1 = 5,32\%$  und  $wR_2 = 14,65\%$ . Der schlechte  $wR_2$  – Wert ist wohl auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen. Schon Clauss hatte seinerzeit erwähnt, dass er 3 Jahre lang nach einem geeignetem Kristall zur Bestimmung der Struktur des Parkerits ( $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) gesucht hat. Er stellte die These auf, dass v.a. die Bi-Atome bei Raumtemperatur wohl leicht „wackeln“ könnten (ähnlich zu „rattler“-Effekten bei Thermoelektrika), was auch die breiten Reflexe im Pulverdiffraktogramm erklären würde. Diese Vorstellung lässt sich auch mit den beobachteten Strukturverzerrungen bei tiefen Temperaturen vereinbaren. Die restlichen Gütefaktoren sind jedoch plausibel und weisen auf eine richtige Lösung hin. Die Kristallographischen Details, anisotrope Auslenkungsparameter und Atomkoordinaten sind in Tabellen 10 und 11 angegeben.

**Tabelle 9:** Atomkoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	Wyckoff	x	y	z	$U(eq)$
Bi1	4i	0	0,5	0,251(1)	0,014(4)
Bi2	4i	0,012(1)	0	0,248(2)	0,017(4)
Rh1	4g	0	0,262(2)	0	0,019(6)
Rh2	4f	0,25	0,25	0,5	0,014(6)
Rh3	4i	0,255(3)	0	0,259(3)	0,021(7)
Se/S	8j	0,285(3)	0,280(3)	0,246(4)	0,017(10)

### 3.3.4 Einkristallstrukturanalyse

**Tabelle 10:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi1	0,019(7)	0,011(6)	0,016(6)	0	0,013(6)	0
Bi2	0,019(7)	0,012(6)	0,019(7)	0	0,013(6)	0
Rh1	0,018(1)	0,024(1)	0,013(1)	0	0,010(1)	0
Rh2	0,020(1)	0,012(1)	0,012(1)	0	0,012(1)	0
Rh3	0,031(1)	0,012(1)	0,030(1)	0	0,025(1)	0
Se/S	0,022(1)	0,014(1)	0,018(1)	0	0,015(1)	0

**Tabelle 11:** Einkristalldaten und Angaben zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$

Einkristalldaten und Angaben zu $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$	
Summenformel	$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	837,71
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C 2/m$ (Nr.12)
Gitterparameter	$a = 11,351$ (1) $\text{\AA}$ $b = 8,362$ (1) $\text{\AA}$ $c = 8,099$ (3) $\text{\AA}$ $\beta = 133,23$ (1) $^\circ$
Volumen, Z	$V = 559,9$ (3) $\text{\AA}^3$ , 4
$\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	10,01
Diffraktometer	Agilent SuperNova, Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ $\text{\AA}$
Messtemperatur	123 K
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro [45]
$2\theta$ -Bereich / $^\circ$	$0 \leq 2\theta \leq 54,43$
$hkl$ Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl Reflexe, unabhängige Reflexe	3474, 611
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ in $\text{mm}^{-1}$	78,82
Anzahl Parameter / Einschränkungen	41 / 0
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	SIR-92 [48], SHELLXL-97 [57]
Gütwerte der Messung $R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0,106, 0,049
$R1$ , $wR2$ ( $>2\sigma(l)$ )	0,049, 0,147

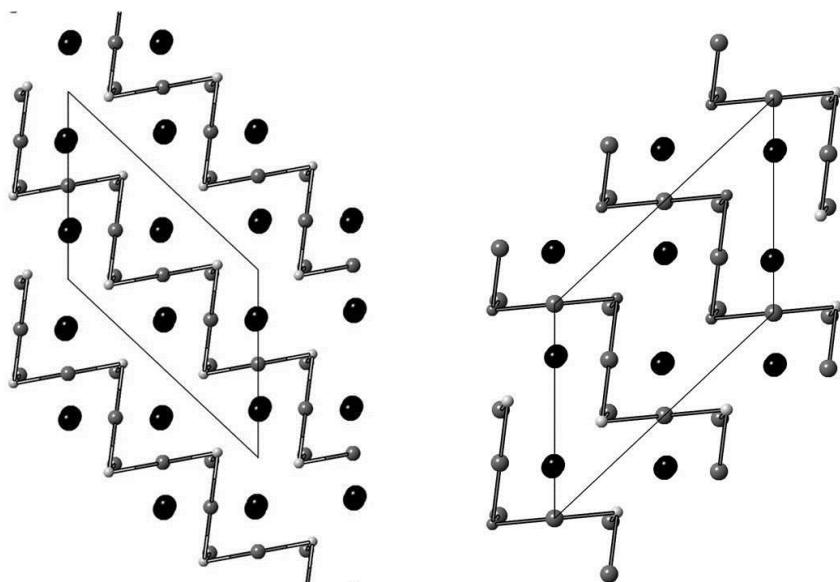
---

R1, wR2 (alle Reflexe)	0,053, 0,147
GooF	1,185
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>	+ 4,27, -3,34

---

### 3.3.5 Strukturbeschreibung

Die Strukturen von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  und der von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  erscheinen auf den ersten Blick identisch. Der Unterschied liegt jedoch wie immer im Detail. Die Aufstellungen für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  unterscheiden sich nämlich in der Besetzung der Übergangsmetalllagen. Dies lässt sich aus der Symmetriebetrachtung erklären, wenn man sie auf eine Perowskit – Superzelle anwendet [26-27]. Dort zeigt der Symmetrieabbau eine Aufspaltung in besetzte und unbesetzte  $\text{Ch}_2\text{Bi}_4$  –Positionen auf. Einmal auf 2-zähligen Achsen ( $4g$ ,  $4h$ ), auf Inversionszentren ( $4e$ ,  $4f$ ) und auf der Spiegelebene ( $4i$ ). Die Parkeritstruktur erhält man, wenn je eine der zwei möglichen Lagen besetzt ist. In  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  sind dies die Lagen  $4f$ ,  $4h$ ,  $4i$ , in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  hingegen die Lagen  $4f$ ,  $4g$ ,  $4i$ . Beide Möglichkeiten wurden schon in Brower[18] und Clauss[14] beschrieben. Konsequenterweise ist der Verlauf der Rh – Se – Rh... Zick – Zack Ketten um  $90^\circ$  in der ab – Ebene gedreht. Diese Besetzung tritt auch bei der Tieftemperaturstruktur auf. Abbildung 16 zeigt den Unterschied der Besetzung in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$ .

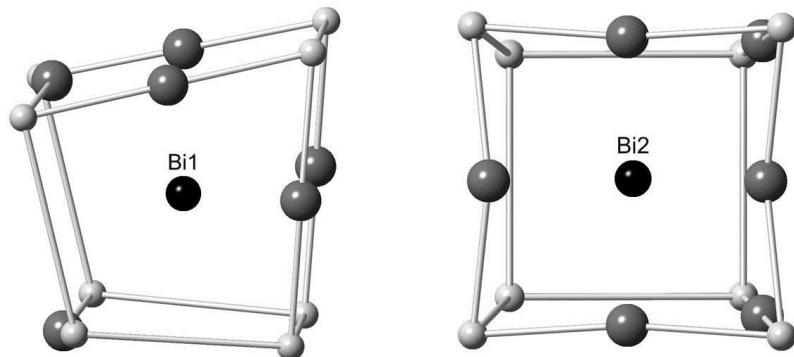


**Abbildung 16:** Vergleich des Verlaufes der Zick-Zack Ketten in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  (links) und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  (rechts)

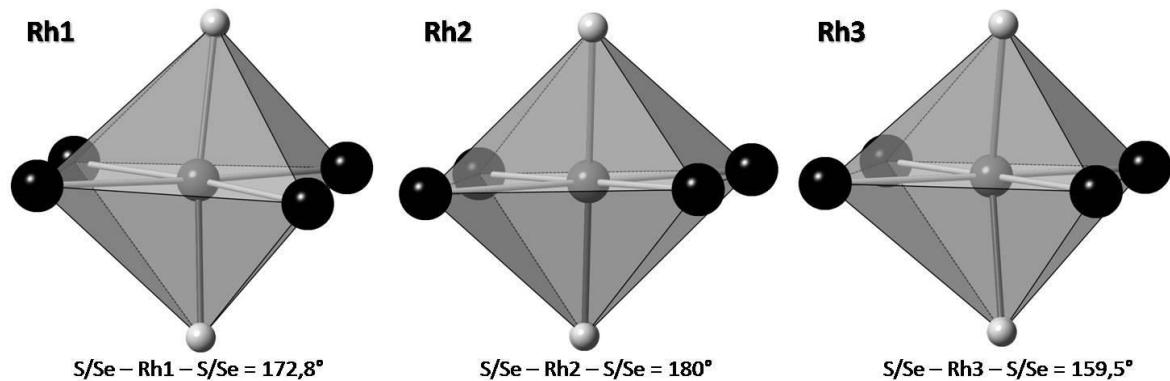
Wie bereits erwähnt sind die Koordinationen der einzelnen Atome in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  ähnlich der reinen Selen – oder Schwefelverbindung. In Abbildung 17 und 18 sind die Koordinationssphären der Atome von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  dargestellt. Tabelle 12 zeigt die Atomabstände.

**Tabelle 12:** Atomabstände in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  in Å

	Bi1	Bi2	Rh1	Rh2	Rh3	SSe
Bi1	4,032(1)	4,019(7)	2x 2,835(1)	2x 2,930(1)	2,845(2)	
	4,065(1)	2x 4,186(1)			2,891(2)	
Bi2	4,019(7)	3,833(3)	2x 2,912(2)	2x 2,874(4)	2,820(2)	
	2x 4,186(1)	4,272(3)			2,884(2)	
Rh1	2x 2,835(1)	2x 2,917(2)		2x 2,951(2)	2x 3,044(2)	2x 2,366(2)
Rh2	2x 2,930(1)	2x 2,881(4)	2x 2,951(2)		2x 2,890(2)	2x 2,359(2)
Rh3	2,845(2)	2,709(2)	2x 3,044(2)	2x 2,890(2)		2x 2,378(2)
S/Se			2x 2,366(2)	2x 2,359(2)	2x 2,378(2)	



**Abbildung 17:** Koordination von Bi1 und Bi2

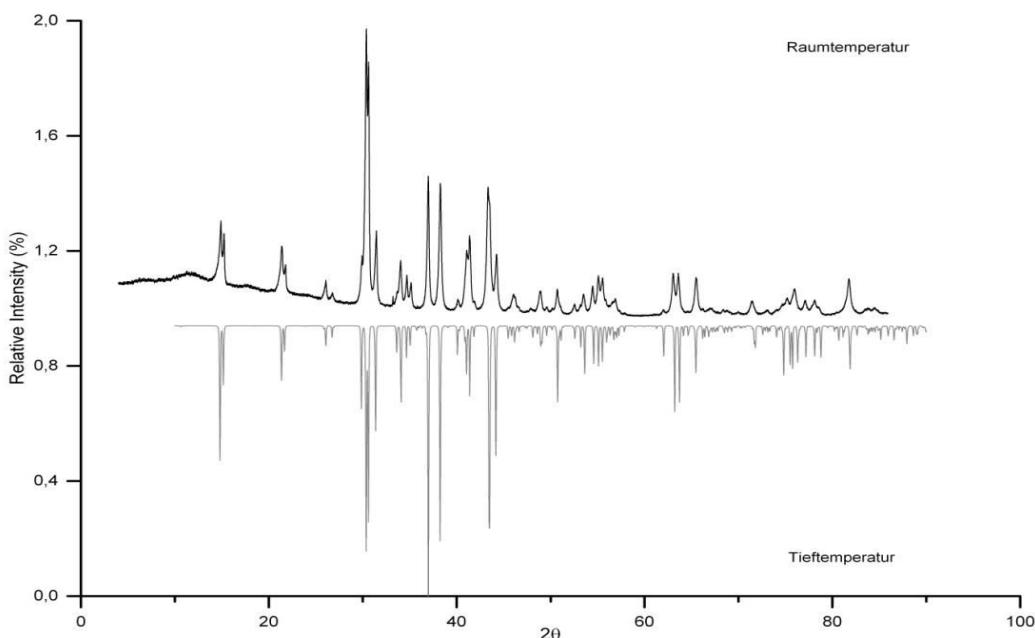


**Abbildung 18:** Koordination von Rh1, Rh2 und Rh3 in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$

### 3.4 Strukturbestimmung der Tieftemperaturmodifikation von $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Bisher konnte die Struktur der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  nicht am Einkristall geklärt werden. Deren Existenz wurde jedoch kürzlich in [60] diskutiert. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und Drücken hatte man angenommen, dass durch die Anomalie der Messung eine Phasenumwandlung und/oder eine CDW auftreten könnten. Dass sich beide Phänomene nicht ausschließen wurde bereits durch [61-64] belegt. In der konventionellen CDW-Erklärung sollte sich die Temperatur  $T_c$  mit steigendem Druck zu niedrigeren Temperaturen verschieben. Es tritt jedoch genau der umgekehrte Fall ein, was für die Strukturänderung spricht. Es konnte nun erstmals ein Kristall von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  unterhalb der Umwandlungstemperatur gemessen und die Struktur genau bestimmt werden. Für die Identifizierung und die Aufklärung der Struktur waren die Feststellungen der monoklinen Symmetrie und die Kenntnis der Hochtemperaturmodifikation im Vorfeld wesentlich.

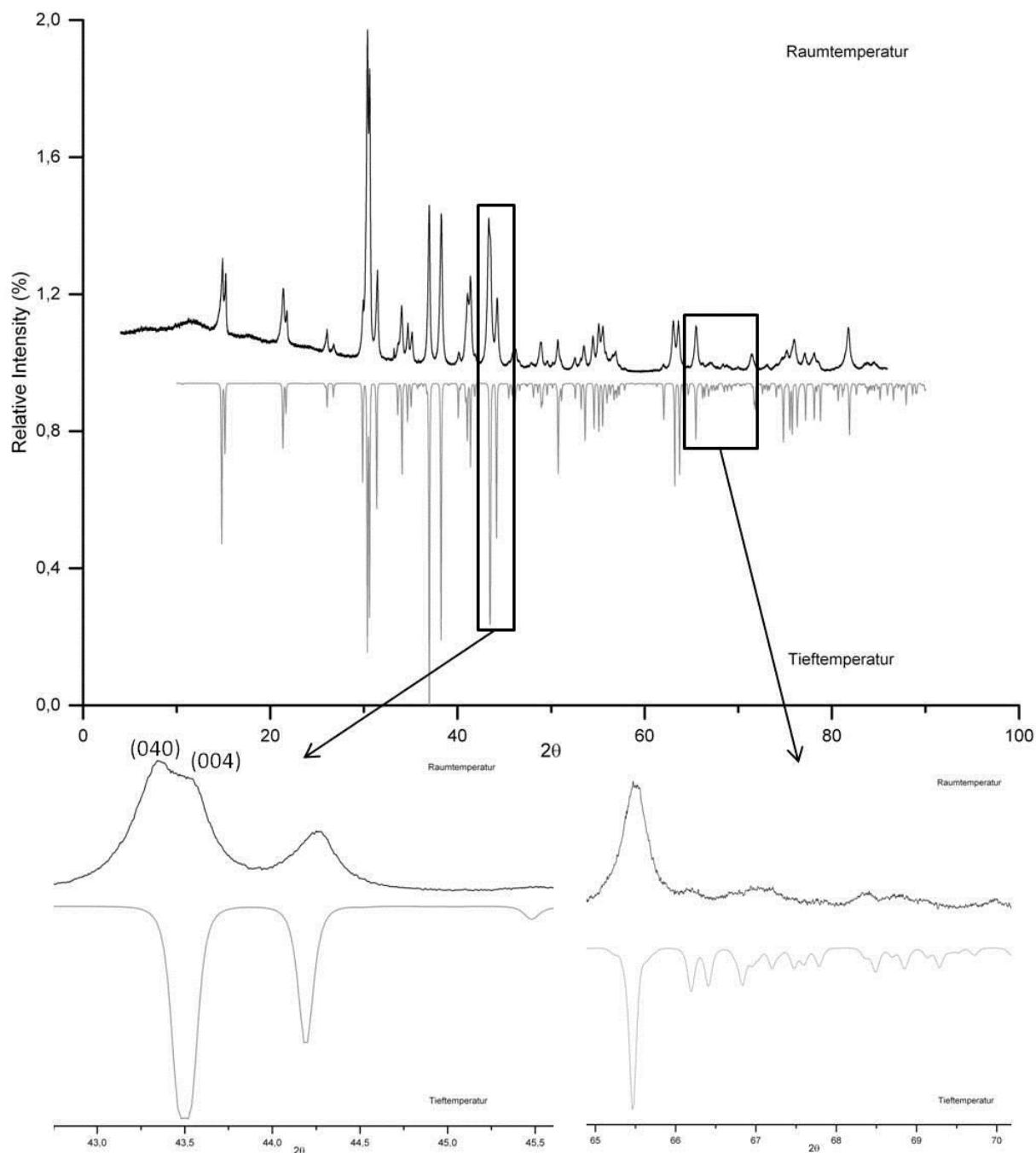
$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  – TT kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2/m$  (Nr. 10) mit Gitterkonstanten von  $a = 8,201(4)$  Å,  $b = 8,322(3)$  Å,  $c = 8,318(4)$  Å,  $\beta = 92,75(3)$  °. Das Pulverdiffraktogramm konnte auch mit diesen Gitterparametern mit einem FOM – Wert von 6,6% mit allen Reflexen indiziert werden. Abbildung 19 zeigt den Vergleich von gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm.



**Abbildung 19:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur (oben) und Tieftemperatur (unten) zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

### 3.4 Strukturbestimmung der Tieftemperaturmodifikation von $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Vergleicht man nun die Pulveraufnahmen der Tieftemperaturmessung mit der Raumtemperaturmessung, so erkennt man, dass sich beide praktisch kaum unterscheiden. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass die (040) – und (004) – Reflexe, die bei Raumtemperatur leicht aufspalten, bei tiefen Temperaturen zusammenfallen. Außerdem treten einige zusätzliche intensitätsschwache Reflexe bei großen  $2\theta$  Winkeln auf (s. Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  RT und TT. Die vergrößerten Ausschnitte zeigen einmal den Zusammenfall der (040) - und (004) - Reflexe (links) und das Auftreten von zusätzlichen intensitätsschwachen Reflexen (rechts)

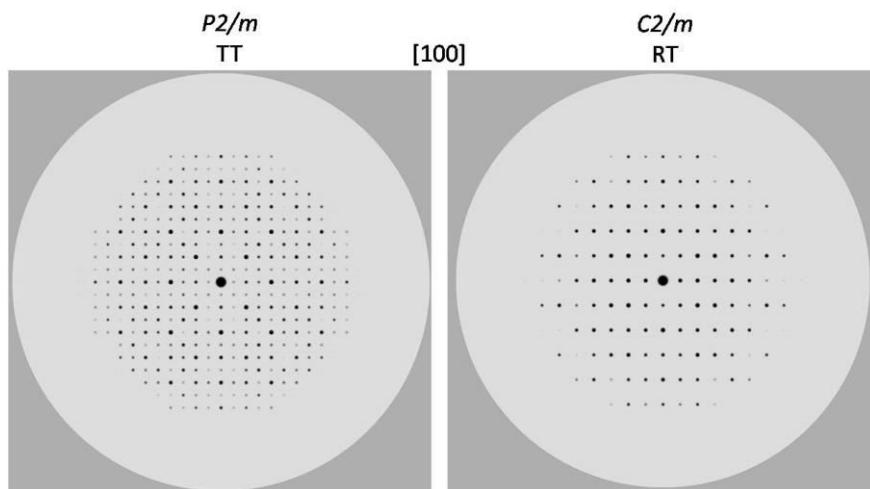
### 3.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Diese Beobachtungen wurden als Indikatoren gesehen, dass möglicherweise eine Änderung der Raumgruppe stattfand, ohne dass sich die signifikanten strukturellen Merkmale der Verbindung verändert. Nach *Sakamoto* sollte diese Umwandlung bei  $T_{CDW} < 240$  K stattfinden. Also sollte die Struktur mit einer Einkristallstrukturanalyse bei  $T = 123$  K geklärt werden.

#### 3.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Der Kristall aus der Raumtemperaturmessung wurde für die Tieftemperaturmessung verwendet und an einer SuperNova der Firma Agilent Technologies vermessen. Zur Analyse und Reduktion der Messdaten wurde das Programm CrysAlisPro [45] verwendet. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit den Programmen SIR92 [48]. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [57] benutzt.

Betrachtet man nun das Beugungsbild der TT – Messung und vergleicht es mit der bei Raumtemperatur, so sieht man, dass zusätzliche Zwischenreflexe auftauchen. Diese sind mit einer  $P$  – zentrierten Zelle erklärbar, in der andere Auslöschungsbedingungen gelten als bei einer  $C$  – zentrierten Zelle. Im vorliegendem Fall treten systematisch die Reflexe mit  $0k0$  ( $k$  ungerade) und  $h0l$  ( $h, l$  ungerade) auf. Diese sind in  $C2/m$  (Nr. 12) verboten, erfüllen aber die Bedingungen für  $P2/m$  (Nr. 10). In Abbildung 21 ist der Vergleich der gemessenen Detektorplatten mit Sicht auf die kristallographische  $a$  – Achse [100] gezeigt. Man erkennt die zusätzlichen Reflexe sehr gut, was belegt, dass die Tieftemperaturstruktur unmöglich in  $C2/m$  (Nr. 12) kristallisieren kann.



**Abbildung 21:** Vergleich der Detektorplatten der Einkristallmessung an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  entlang der kristallographischen  $a$  - Achse

Man erhält ein Beugungsbild der Laue-Klasse  $2/m$ , das sich vollständig mit einer  $P$  – zentrierten Zelle mit den zuvor erwähnten Gitterkonstanten indizieren lässt. Eine  $C2/m$  (oder

### 3.4.1 Einkristallstrukturanalyse

$I2/m$  -Lösung ist nur mit einem Teil der Reflexe möglich [65]. Das  $|E^2-1|$  - Kriterium weist ebenso wieder auf eine zentrosymmetrische Struktur hin. Aufgrund der Beobachtungen der Auslöschungsbedingungen wurde demzufolge die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2/m$  (Nr. 10) für die Strukturlösung gewählt. Die Lösung mit direkten Methoden lieferte folgende Atomlagen: 4 Bismuth-, 5 Rhodium- und zwei Selenlagen (Tabelle 13). Anhand ihrer Koordination und Abstände ließen sich die Atomlagen auch eindeutig zuordnen. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern führte unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur zu Gütefaktoren für alle Reflexe  $R_1 = 4,4\%$  und  $wR_2 = 11,7\%$ . Der etwas erhöhte  $wR_2$  Wert ist auf den doch sehr großen Absorptionskoeffizienten von  $\mu = 82,92 \text{ mm}^{-1}$  zurückzuführen. Die Kristallographischen Details, anisotrope Auslenkungsparameter und Atomkoordinaten sind in Tabellen 14 und 15 angegeben.

**Tabelle 13:** Atomkoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	Symmetrie	Wyckoff	x	y	z	$U(eq)$
Bi1	m	2m	0,785 (1)	0	0,487 (1)	0,008 (2)
Bi2	m	2m	0,743 (1)	0	0,001 (1)	0,008 (2)
Bi3	m	2n	1,259 (1)	0,5	0,506 (1)	0,008 (2)
Bi4	m	2n	1,737 (1)	0,5	1,015 (1)	0,008 (2)
Rh1	2	2k	1	0,283 (2)	0,5	0,009 (3)
Rh2	m	2m	0,991 (2)	0	0,228 (2)	0,010 (3)
Rh3	m	2n	1,498 (2)	0,5	0,755 (2)	0,009 (3)
Rh4	1	4o	1,247 (1)	0,247 (1)	0,749 (1)	0,007 (3)
Rh5	2	2j	1,5	0,247 (1)	1	0,008 (3)
Se1	1	4o	0,958 (2)	0,284 (2)	0,785 (2)	0,008 (3)
Se2	1	4o	1,536 (2)	0,215 (2)	0,713 (2)	0,007 (3)

**Tabelle 14:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  - TT

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi1	0,008 (4)	0,008 (4)	0,009 (4)	0	0,002 (3)	0
Bi2	0,006 (4)	0,008 (3)	0,008 (4)	0	0,001 (3)	0
Bi3	0,007 (4)	0,008 (4)	0,008 (4)	0	0,001 (2)	0
Bi4	0,007 (4)	0,008 (4)	0,008 (4)	0	0,001 (3)	0
Rh1	0,007 (7)	0,013 (6)	0,007 (8)	0	0	0
Rh2	0,006 (8)	0,007 (7)	0,016 (8)	0	0	0
Rh3	0,008 (8)	0,007 (7)	0,011 (7)	0	0,001 (5)	0

### 3.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Rh4	0,005 (7)	0,008 (5)	0,007 (7)	0	0	0
Rh5	0,008 (7)	0,010 (6)	0,007 (8)	0	0	0
Se1	0,007 (6)	0,008 (6)	0,008 (7)	0,001 (5)	0,002 (5)	0,001 (5)
Se2	0,006 (7)	0,008 (6)	0,007 (7)	0	0,002 (4)	0

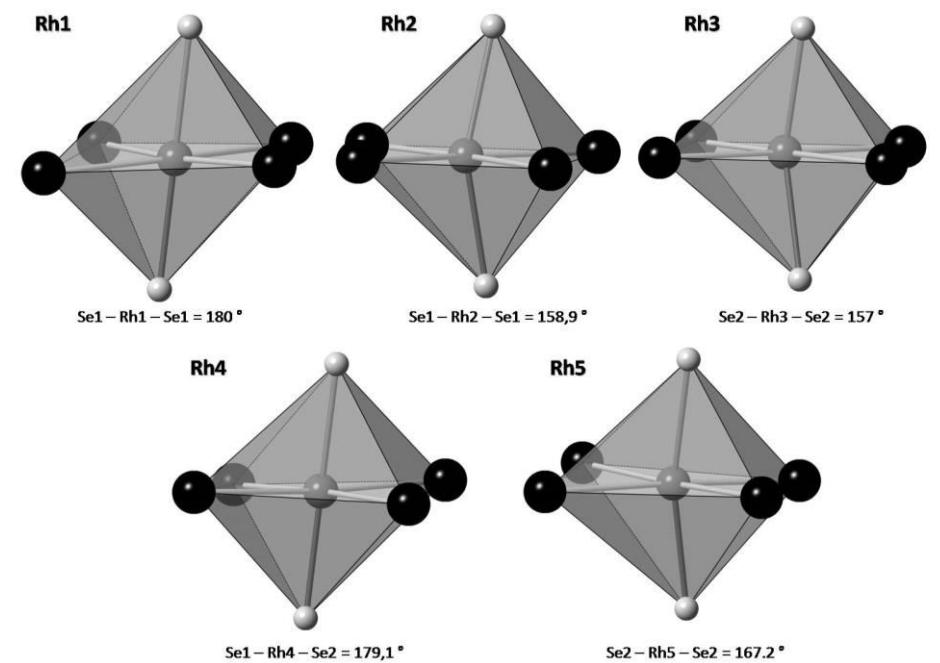
**Tabelle 15:** Kristallographische Daten und Angaben zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  - TT

Einkristalldaten und Angaben zu $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ - TT	
Summenformel	$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	884,61
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P 2/m$ (Nr.10)
Gitterparameter	$a = 8,201 (4)$ Å $b = 8,322 (3)$ Å $c = 8,318 (4)$ Å $\beta = 92,75 (3)$ °
Volumen, Z	$V = 567,04 (6)$ Å <sup>3</sup> , 4
$\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	10,362
Diffraktometer	Agilent SuperNova, Mo-K <sub>α</sub> , $\lambda = 0,71073$ Å
Messtemperatur	123 K
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro [45]
2θ-Bereich /°	$0 \leq 2\theta \leq 52,74$
$hkl$ Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe, unabhängige Reflexe	7393, 1228
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ in $\text{mm}^{-1}$	83,09
Anzahl Parameter / Einschränkungen	75 / 0
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	SIR-92 [48], SHELXL-97 [57]
Gütewerte der Messung $R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0,079, 0,044
$R1$ , $wR2 (>2\sigma(l))$	0,042, 0,117
$R1$ , $wR2$ (alle Reflexe)	0,044, 0,117
$GooF$	1,172
Restelektronendichte in $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	+ 4,62, -4,16

### 3.4.2 Strukturbeschreibung

Kristallographisch wird die  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  – TT Modifikation durch 11 Atomlagen beschrieben. Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, spalten dabei die beiden Bi – Lagen jeweils in eine  $2m$  und eine  $2n$  Lage mit  $m$  als Punktsymmetrie auf. Gleiches gilt für die Rh3 - Position. Rh1 (RT) spaltet ebenfalls in 2 Lagen -  $2k$  und  $2j$  mit der Punktsymmetrie 2 und den Koordinaten  $(0, 1/4, -1/2)$  und  $(1/2, y, 0)$  auf. Die Rh2 – Lage (RT) wird zu einer  $4o$  Lage mit keiner speziellen Punktsymmetrie (1). Daraus resultieren 5 Rh – Lagen für die Tieftemperaturmodifikation. Die Se – Lage aus der RT-Struktur wird von einer  $8j$  Lage in zwei  $4o$  Lagen gesplittet, welche ebenso keine speziellen Punktsymmetrien aufweisen.

Betrachtet man die Koordinationen erkennt man zunächst keine signifikanten Unterschiede zur Raumtemperaturstruktur, was die Ähnlichkeit der beiden Pulverdiffraktogramme erklärt. Bi - Atome werden von einem verzerrten Schwefelkubus umgeben auf dem wiederum 6 Rh – Atome auf der Hälfte der Kantenmitten geordnet sitzen. Die Abstände liegen bei  $d(\text{Bi} - \text{Rh}) = 2,784 - 3,021 \text{ \AA}$  und zu Selen  $d(\text{Bi} - \text{Se}) = 3,443 - 3,910 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 22:** Koordinationssphären der Rh - Atome in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  TT

Auch die Koordinationen der Rh – Atome sind identisch. Alle fünf werden durch eine tetragonale Bipyramide koordiniert, die unterschiedlich stark verzerrt sind (Abbildung 22). Zum Einen weichen die linearen Koordinationen Se-Rh-Se –außer bei Rh1– von  $180^\circ$  ab und zum Anderen sind diese bei Rh1 und Rh4 innerhalb des Polyeders verkippt. Die Abstände zu den Chalkogenlagen betragen  $d(\text{Rh} - \text{Se}) = 2,418 - 2,441 \text{ \AA}$ . Tabelle 16 und 17 fasst alle Atomabstände und die wichtigsten Winkel zusammen.

### 3.4.2 Strukturbeschreibung

**Tabelle 16:** Winkel in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  -TT

Bi2 – Rh1 – Bi2	85,2°	Bi1 – Rh4 – Bi2	86,7°
Bi3 – Rh1 – Bi3	88,0°	Bi1 – Rh4 – Bi3	176,3°
Se1 – Rh1 – Se1	180°	Bi1 – Rh4 – Bi4	92,7°
Bi1 – Rh2 – Bi1	86,1°	Bi2 – Rh4 – Bi3	91,8°
Bi2 – Rh2 – Bi2	87,0°	Bi3 – Rh4 – Bi4	88,8°
Se1 – Rh2 – Se1	158,9°	Bi2 – Rh4 – Bi4	177,3°
Bi3 – Rh3 – Bi3	95,9°	Se1 – Rh4 – Se2	179,1°
Bi4 – Rh3 – Bi4	75,8°	Bi1 – Rh5 – Bi1	98,9°
Se2 – Rh3 – Se2	157°	Bi4 – Rh5 – Bi4	73,6°
		Se2 – Rh5 – Se2	167,2°

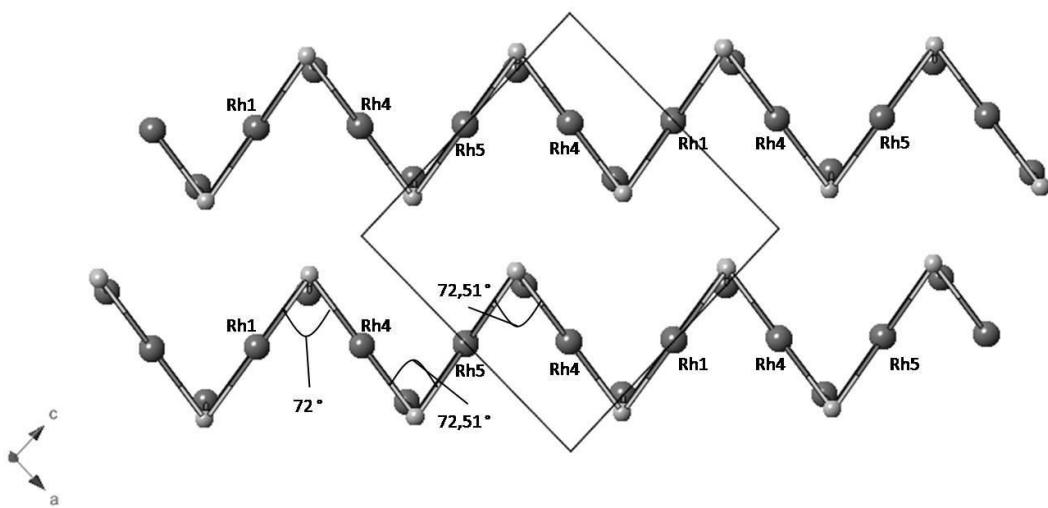
### 3.4.2 Strukturbeschreibung

**Tabelle 17:** Atomabstände in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  – TT in Å

	Bi1	Bi2	Bi3	Bi4	Rh1	Rh2	Rh3	Rh4	Rh5	Se1	Se2
Bi1	3,523 (1)	4,042 (1)	2x 4,181 (1)			2,784(2)		2x 2,925(1)	2x 2,784(1)		
	4,687 (1)	4,314 (1)				3,019(2)					
Bi2	4,043 (1)	3,977 (1)		2x 4,168 (1)	2x 2,863(1)	2,777(2)		2x 2,876(1)			2x 3,239(2)
	4,314 (1)	4,221 (1)				2,853(1)					
Bi3	2x 4,181 (1)		3,965 (1)	3,981 (1)	2x 2,862(1)		2,710(2)	2x 2,924(1)			
							2,967(2)				
Bi4		2x 4,168 (1)	3,983 (1)	3,883 (1)			1,800(2)	2x 2,850(1)	2x 2,942(1)		
							2,934(2)				
Rh1		2x 2,863(1)	2x 2,862(1)			2x 2,993(1)		2x 2,872(1)			2x 2,441(1)
Rh2	2,784(1)	2,777(2)			2x 2,933(1)			2x 2,941(1)			2x 2,425(1)
	3,019(2)	2,853(1)									
Rh3			2,710(1)	2,800(2)			2x 2,849(1)				2x 2,408(1)
			2,967(2)	2,934(2)							
Rh4	2,925(1)	2,876(1)	2,924(1)	2,850(1)	2,872(1)	2,941(1)	2,849(1)		2,845(1)	2,418(1)	2,424(1)
Rh5	2x 2,784(1)			2x 2,942(1)				2x 2,845(1)			2x 2,418(1)
Se1					2,441(1)	2,425(1)		2,418(1)			
Se2		3,239(2)					2,408(1)	2,424(1)	2,418(1)		

### 3.4.2 Strukturbeschreibung

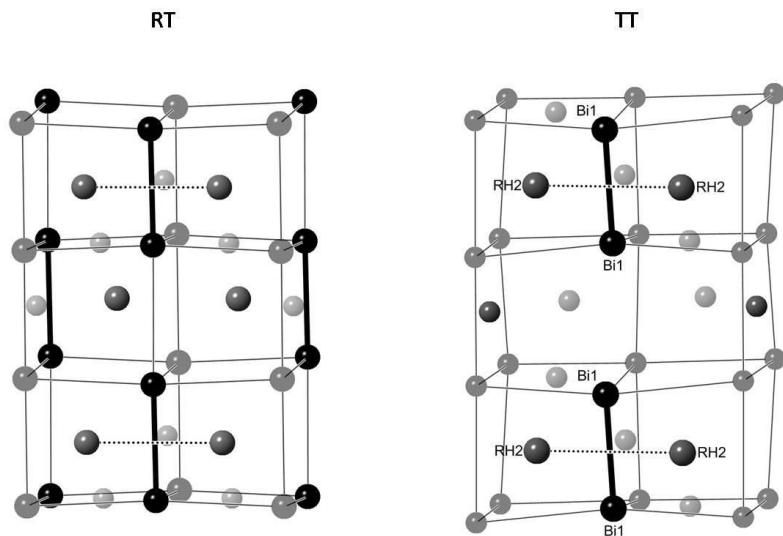
Die typische Zick-Zack Anordnung Rh–Se–Rh–....bleibt in der Tieftemperaturmodifikation erhalten. Während man bei Raumtemperatur stets den gleichen Winkel von  $72,2^\circ$  zwischen diesen Atomen beobachtet, sind diese bei tiefen Temperaturen voneinander verschieden. Es treten zwei unterschiedliche Winkel zwischen Rh4/Rh5, Rh5/Rh4 und Rh4/Rh1 zwischen  $72^\circ$  und  $72,52^\circ$  auf (s. Abbildung 23). Der Schichtabstand beträgt  $d_{\text{Schicht}} = 3,24 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 23:** Zick-Zack Kette und ihre Verzerrung (die Bismut – Atome wurden zur besseren Darstellung entfernt)

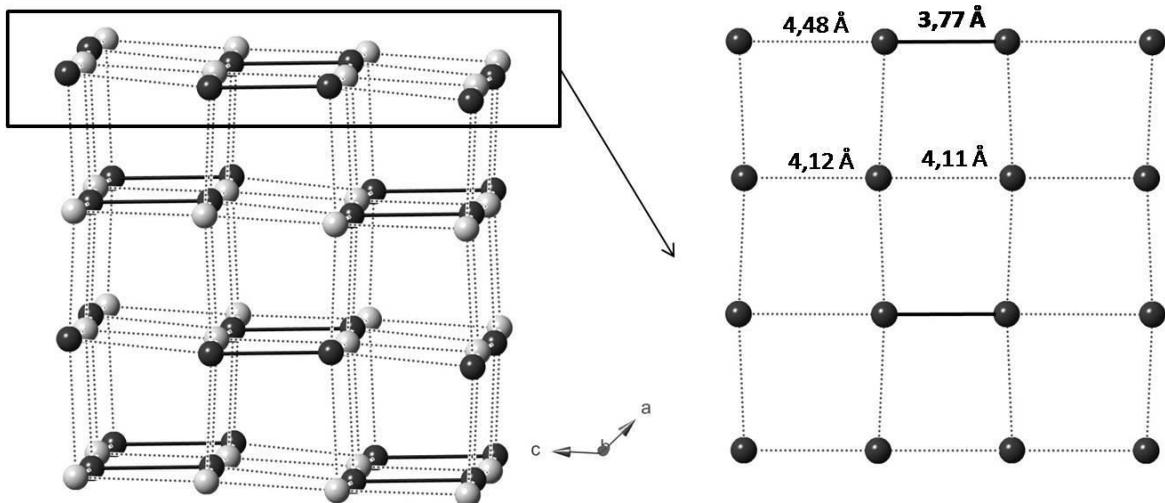
Die Rh2 und Rh3 – Atome verbrücken die Ketten untereinander und sind von allen Rh – Atomen am stärksten in ihrer Koordination verzerrt (gleiches gilt für Rh3 in der RT Struktur). Der Grund hierfür ist, dass sich systematisch Abstände zwischen Bi – Atomen stark verkürzen und dadurch die Abstände zwischen Rh – Atomen beeinflussen. Durch das teilweise Zusammenrücken von Bi wird lokal mehr Raum im Kristall beansprucht und als Folge die in der Nähe liegenden Rh2 – Atome aus ihrer Normallage „gedrückt“ (Abbildung 24). Ihre lineare Koordination zu den Se – Atomen ist mit  $157^\circ$  auch am weitesten vom idealen  $180^\circ$  Winkel entfernt und deutlich geknickt (vgl RT:  $158,5^\circ$  für Rh3).

### 3.4.2 Strukturbeschreibung



**Abbildung 24:** Darstellung der kurzen Bismuth Abstände und durch die Verzerrung resultierenden längeren Abstände für Rhodium

In Abbildung 25 ist die Bismuth Überstruktur dargestellt. Hier sieht man, wie sich in jeder zweiten Schicht ein sehr kurzer Bi – Bi Abstand von 3,52 Å formt. Im Vergleich zur RT Modifikation ist der Abstand damit rund 0,25 Å kürzer. Insgesamt treten 8 verschiedene Bi – Abstände in den Schichten auf, während bei der RT Struktur lediglich 4 verschiedenen Abstände auftreten. Durch diese Aufhebung der 3 äquivalenten Lagen für Rhodium in der RT-Modifikation in 5 Rh- Lagen (s. Abbildung 26) erklärt sich die Aufhebung der C – Zentrierung und das Auftreten zusätzlicher Reflexe im Pulverdiffraktogramm. Dieser Befund kann mit einer Bildung eines CDW Zustandes korreliert werden.



### 3.4.3 Gruppe-Untergruppe Beziehung

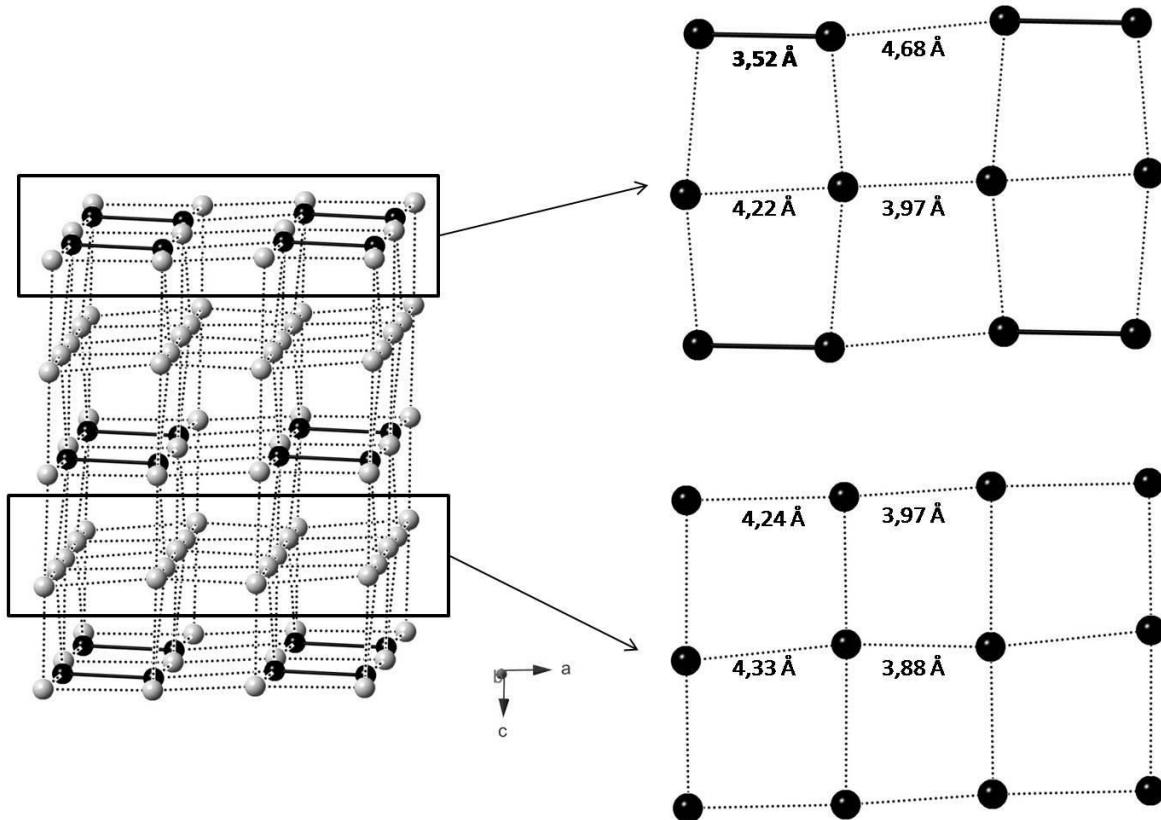
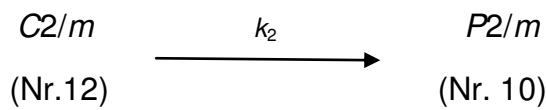


Abbildung 25: Verzerrung der Bismuth Überstruktur in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2\text{RT}$  (oben) und TT (unten)

### 3.4.3 Gruppe-Untergruppe Beziehung

Wie bereits eingangs erwähnt, konnte bis dato keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob sich bei  $T < 240$  K die Struktur ändert oder ob eine *Charge Density Wave* (CDW) auftritt. Diese Frage konnte erstmals mit dieser Arbeit am Einkristall geklärt werden. Es tritt eine Strukturänderung von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  von der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) auf  $P2/m$  (Nr. 10) auf. Der Symmetriebau ist durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 gekennzeichnet unter dem Wegfall der  $C$  – Zentrierung hin zu einer  $P$  – zentrierten Zelle. In Abbildung 26 ist die Aufspaltung der Atomlagen für diese Gruppe - Untergruppe - Beziehung dargestellt.



### 3.6 Bestimmung der Tieftemperaturmodifikation von $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Bi1:4i	Bi2: 4i	Rh1: 4h	Rh2: 4f	Rh3: 4i	Se: 8j
1/2	0	1/2	1/4	1/4	x
0	0	y	1/4	0	y
1/4	z	1/2	1/2	1/4	z

Bi1: 2m	Bi2: 2n	Bi3: 2m	Bi4: 2n	Rh1: 2k	Rh2: 2j	Rh3: 4o	Rh4: 2m	Rh5: 2n	Se1: 4o	Se2: 4o
1/4	1/4	1/4	x	0	1/2	3/4	0	1/2	x	x
0	1/2	0	1/2	1/4	y	1/4	0	1/2	y	y
z	1/2	1/2	z	1/2	0	1/4	3/4	z	z	z

Abbildung 26: Bäringhausen Stammbaum für die Gruppe - Untergruppe- Beziehung von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

## 3.6 Bestimmung der Tieftemperaturmodifikation von $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

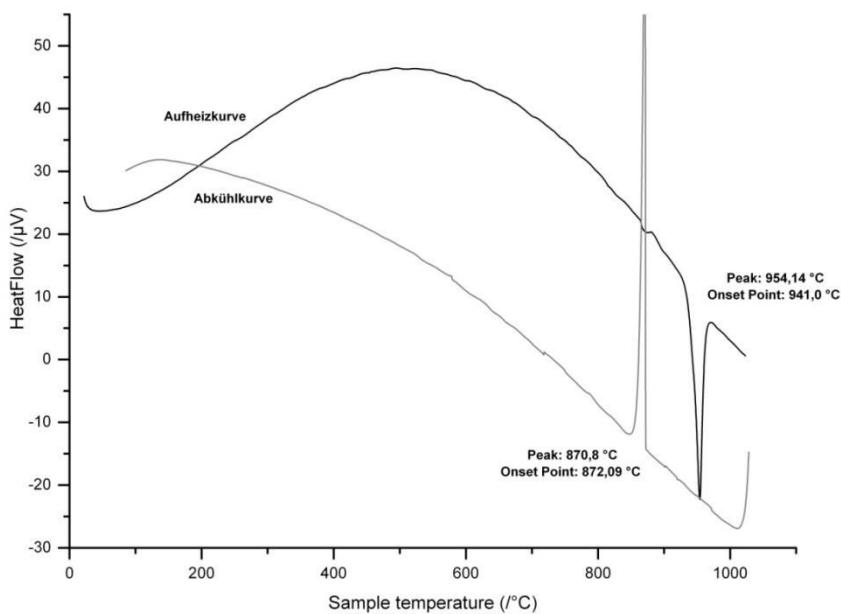
### 3.6.1 Einleitung

Die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  kristallisiert in der Hochtemperaturmodifikation in der Raumgruppe C2/m (Nr. 12) mit den Gitterkonstanten  $a = 11,277$  (1) Å,  $b = 8,370(5)$  Å,  $c = 7,932$  (1) Å und  $\beta = 133,29$  (7) °. Sie wurde im Rahmen der Untersuchungen an Halbantiperowskiten 2009 in [28] veröffentlicht. Bis dato war aber noch nicht bekannt, ob eine TT-Struktur vorliegt, d.h. ebenfalls ein Phasenübergang stattfindet. Für diese Arbeit war es im Hinblick auf die Untersuchung der Supraleitung von großer Wichtigkeit, nachdem die Selen – und gemischte Selen-Schwefel – Verbindung gelöst worden waren, zu wissen ob hier eine Phasenumwandlung stattfindet oder nicht. Hinweise darauf lieferten Tieftemperaturpulveruntersuchungen, die in Kapitel 6.5 dargestellt sind. Im folgendem werden die Ergebnisse dargelegt.

### 3.6.2 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Synthese der Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  erfolgte ausgehend von den Elementen. Diese wurden im molaren Verhältnis 2:3:2 eingewogen, in evakuierten Quarzglasampullen eingeschmolzen und zunächst für drei Tage auf 350 °C erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 980 °C erhöht und für weitere 6 Tage gehalten. Nach der Synthese wurde das Produkt langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Die Probe fällt als grau-metallischer Regulus an und wurde phasenrein erhalten. DTA – Messungen zeigten einen Schmelzpunkt bei 954 °C.

### 3.6.3 Röntgenographische Pulveruntersuchung



**Abbildung 27:** DTA Messung einer Probe von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ . Die Messung wurde in 2 Zyklen von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

### 3.6.3 Röntgenographische Pulveruntersuchung

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT konnte monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) mit den Gitterparametern  $a = 11,559 (2)$  Å,  $b = 8,295 (5)$  Å,  $c = 17,856 (1)$  Å,  $\beta = 107,72 (5)$  ° und  $V = 1630,78$  Å<sup>3</sup> indiziert werden. Die Rietveldverfeinerung lieferte Gütefaktoren von  $R_{wp} = 2,98$  % und  $R_p = 1,90$  % (s. Anhang A7). Für die graphische Darstellung sei auf Kapitel 6.5 verwiesen.

### 3.6.4 Einkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Kristall wurde unter einem Mikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert und auf einer Stoe IPDS I bei 123 K vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm SIR92 [48]. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [47] verwendet.

Das Beugungsbild der Laue-Klasse 2/m ließ sich mit einer  $C$  – und  $P$  – zentrierten Zelle indizieren. Das  $|\mathbf{E}^2 \cdot \mathbf{1}|$  - Kriterium wies auf eine zentrosymmetrische Struktur hin. Aus den möglichen Raumgruppen wurden  $C2/m$  (Nr. 12),  $P2_1/m$  (Nr. 11) und  $P2/m$  (Nr. 10) zur Strukturlösung untersucht. Zunächst wurde die Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) ausgewählt. Die Verfeinerung führte aber zu keinen vernünftigen  $R$  – Werten ( $R_1 = 67,82$  %,  $wR_2 = 88,24$  %). Der Vergleich der beiden anderen Raumgruppen zeigte, dass  $C2/m$  (Nr. 12) die weitaus besseren Gütefaktoren lieferte ( $P2/m$ :  $R_1 = 10,58\%$ ,  $wR_2 = 34,06$  %;  $C2/m$ :  $R_1 = 4,5$  %,  $wR_2 = 6,62$  %). Deswegen erfolgte die Lösung in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Zur

### 3.6.4 Einkristallstrukturanalyse

Strukturlösung wurden die Gitterkonstanten aus der Pulvermessung verwendet. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Angaben zum vermessenen Kristall, zur Datensammlung und Verfeinerung sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabellen 19 und 20 gegeben.

**Tabelle 18:** Kristallographische Daten und Angaben zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT

Einkristalldaten und Angaben zu $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ TT	
Summenformel	$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	790,81
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C 2/m$ (Nr.12)
Gitterparameter	$a = 11,559 (2)$ Å $b = 8,295 (5)$ Å $c = 17,856 (1)$ Å $\beta = 107,72 (5)$ °
Volumen, Z	$V = 1630,78 (3)$ Å <sup>3</sup> , 12
$\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	9,663
Diffaktometer	Stoe IPDS I, Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å
Messtemperatur	123 K
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-Red [43] und X-Shape [44]
2θ-Bereich /°	$0 \leq 2\theta \leq 177,14$
$hkl$ Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-10 \leq k \leq 10$ $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl Reflexe, unabhängige Reflexe	13441, 1908
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ in $\text{mm}^{-1}$	74,05
Anzahl Parameter / Einschränkungen	112 / 0
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	SIR-92 [48], SHELXL-97 [57]
Gütwerte der Messung $R_{\text{int}}$ , $R_{\sigma}$	0,103, 0,051
$R1$ , $wR2 (>2\sigma(l))$	0,030, 0,066
$R1$ , $wR2$ (alle Reflexe)	0,045, 0,066
$GooF$	0,907
Restelektronendichte in $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	+ 3,94, -2,86

### 3.6.4 Einkristallstrukturanalyse

**Tabelle 19:** Atomkoordinaten und äquivalente Koeffizienten Ueq der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Bi1	4i	0,743 (1)	0	0,760 (1)	0,005(1)
Bi2	4i	0,762 (1)	0	0,253 (1)	0,004 (1)
Bi3	4i	0,096 (1)	0,5	0,417 (1)	0,005 (1)
Bi4	4i	0,403 (1)	0,5	0,583 (1)	0,005 (1)
Bi5	4i	0,422 (1)	0,5	0,085 (1)	0,004 (1)
Bi6	4i	0,071 (1)	0,5	0,917 (1)	0,005(1)
Rh1	8j	0,909 (1)	0,252 (1)	0,835 (1)	0,008 (1)
Rh2	4g	0,5	0,733 (1)	0	0,008 (2)
Rh3	4f	0,25	0,25	0,5	0,008 (2)
Rh4	8j	0,180 (1)	0,247 (1)	0,333 (1)	0,009 (1)
Rh5	4i	0,514 (1)	0,5	0,251 (1)	0,009 (2)
Rh6	4i	0,820 (1)	0,5	0,908 (1)	0,009 (2)
Rh7	4i	0,155 (1)	0,5	0,598 (1)	0,010 (2)
S1	8j	0,518 (2)	0,773 (2)	0,747 (1)	0,008 (4)
S2	8j	0,627 (1)	0,270 (2)	0,581 (1)	0,008 (4)
S3	8j	0,200 (1)	0,230 (2)	0,077 (1)	0,008 (4)

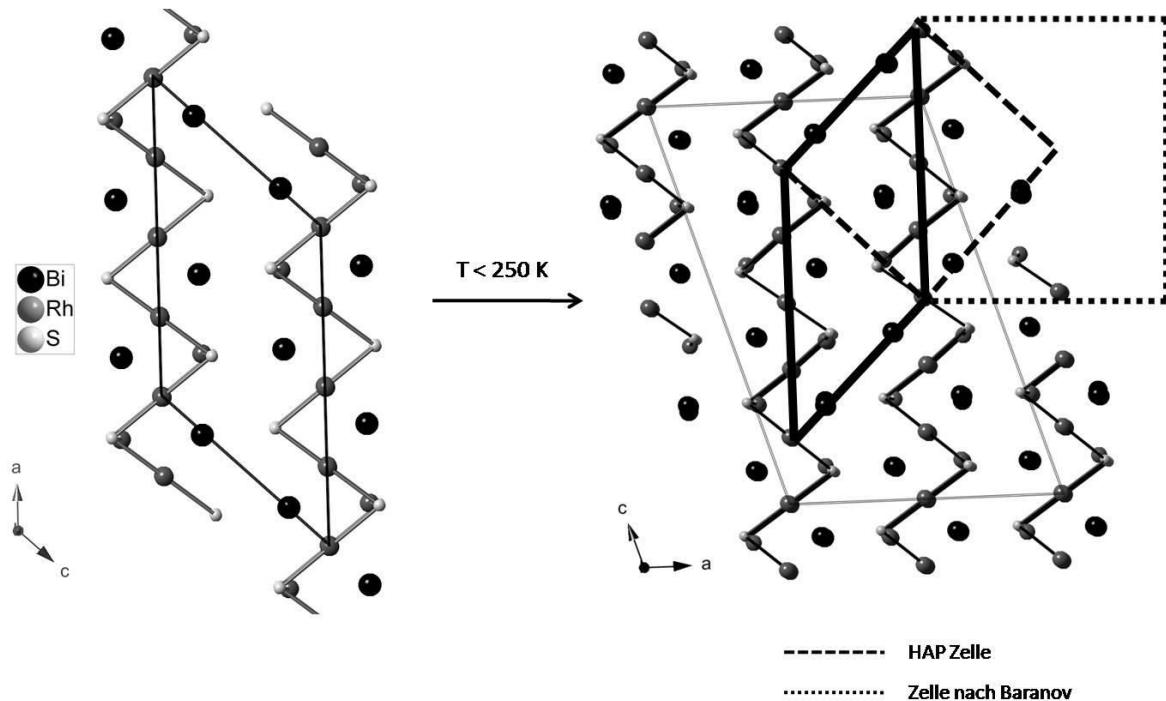
**Tabelle 20:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi1	0,002 (1)	0,004 (2)	0,008 (2)	0	0,001(1)	0
Bi2	0,003 (1)	0,004 (2)	0,007 (2)	0	0,002(1)	0
Bi3	0,003 (1)	0,004 (2)	0,008 (2)	0	0,002 (1)	0
Bi4	0,004 (1)	0,004 (2)	0,007 (2)	0	0,001 (1)	0
Bi5	0,003 (1)	0,004 (2)	0,007 (2)	0	0,002 (1)	0
Bi6	0,003 (1)	0,004 (2)	0,008 (2)	0	0,002 (1)	0
Rh1	0,007 (2)	0,008 (3)	0,009 (4)	0	0,003 (2)	0
Rh2	0,007 (3)	0,009 (4)	0,009 (5)	0	0,002 (3)	0
Rh3	0,007 (3)	0,008 (4)	0,010 (5)	0	0,002 (3)	0
Rh4	0,006 (2)	0,010 (3)	0,010 (3)	0	0,002 (2)	0
Rh5	0,008 (3)	0,007 (4)	0,012 (5)	0	0,003 (3)	0
Rh6	0,008 (3)	0,008 (4)	0,012 (5)	0	0,005 (3)	0
Rh7	0,007 (3)	0,008 (4)	0,016 (5)	0	0,003 (3)	0
S1	0,006 (6)	0,008 (9)	0,010 (1)	0	0,002 (7)	0

### 3.6.5 Strukturbeschreibung

S2	0,008 (7)	0,008 (9)	0,010 (1)	0	0,004 (7)	0
S3	0,007 (7)	0,007 (1)	0,007 (1)	0	0,003 (7)	0

### 3.6.5 Strukturbeschreibung

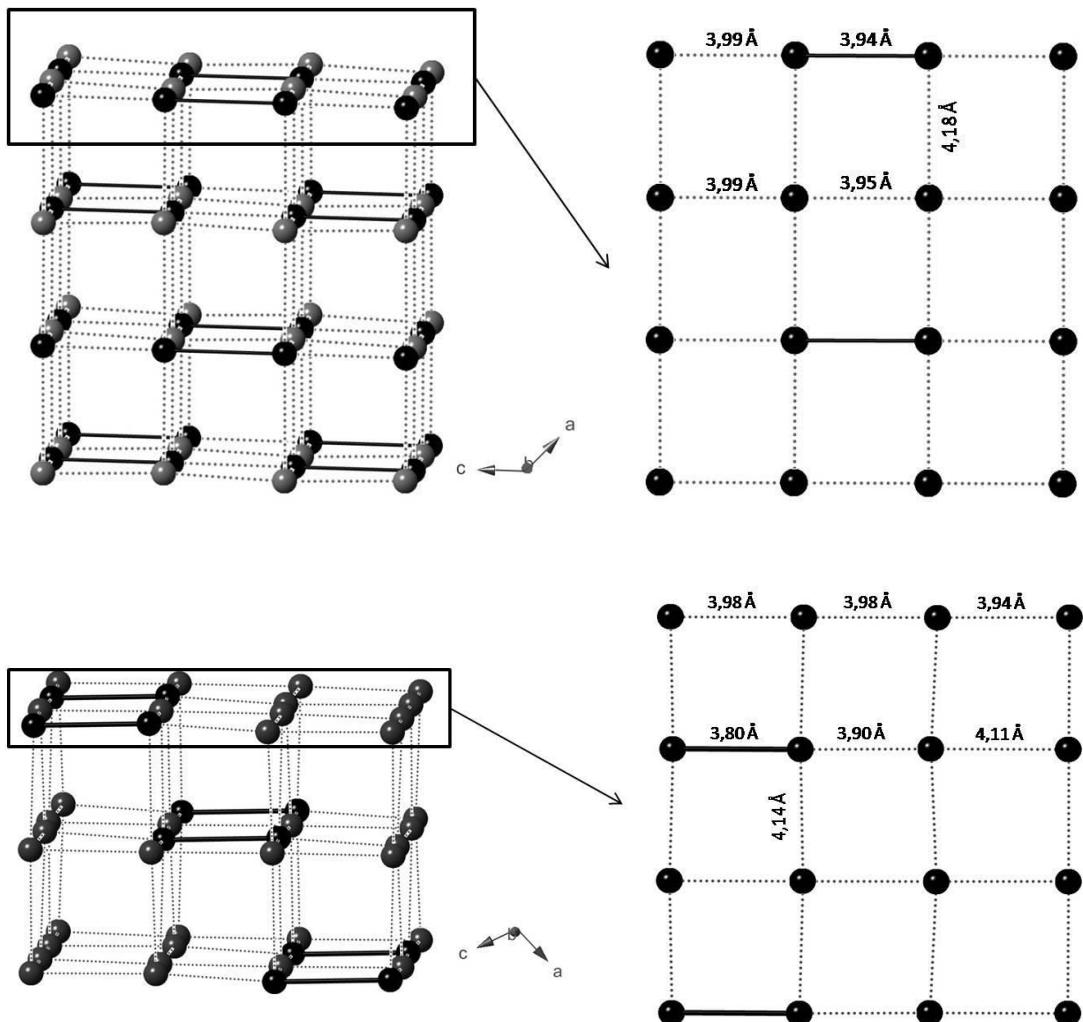


**Abbildung 28:** Veränderung der Elementarzelle bei tiefen Temperaturen von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Kristallographisch wird die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  in ihrer Tieftemperaturmodifikation durch 16 Atomlagen beschrieben. Dabei besetzen sechs Bi – Atome sechs 4i Lagen mit Punktsymmetrie  $m$ . Sieben Rh – Atome verteilen sich auf  $2 \times 8j (1)$ ,  $3 \times 4i (m)$ ,  $4g (2)$  und  $4f (\bar{1})$  Lagen. Die drei S – Atome befinden sich auf  $8j$  Lagen ohne spezielle Punktsymmetrie (1). Die Frage war nun, warum man eine fast doppelt so lange  $c$  – Achse zur Beschreibung der Struktur im Vergleich zur Raumtemperatur benötigt. Eine Antwort darauf erhält man wenn man das Bi-Gerüst und die Lagen des Bi betrachtet. In der RT-Struktur fallen die 4i, 4g und 4f –Lagen je zusammen –wie vorher gezeigt. Dagegen spalten die Lagen in der TT Struktur auf. Den Grund zeigen die Bindungslängen der Bi – Atome zueinander. In der Raumtemperaturstruktur reichen die Abstände von  $d(\text{Bi} - \text{Bi}) = 3,930 \text{ \AA}$  bis  $4,186 \text{ \AA}$ . Dabei treten insgesamt nur vier unterschiedliche Abstände auf. In der Tieftemperaturmodifikation verzerrt diese Überstruktur analog zur Selenverbindung und Bindungen zwischen Bi - Atomen reichen von  $d(\text{Bi} - \text{Bi}) = 3,804 \text{ \AA}$  bis  $4,254 \text{ \AA}$ . Dabei treten mehrere verschiedene Abstände auf (s. Tabelle 21). Allerdings taucht die Verzerrung – im Gegensatz zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  – in jeder Schicht auf und nicht nur in jeder zweiten. Dies führt dann dazu, dass die  $c$  – Achse

### 3.6.5 Strukturbeschreibung

verlängert werden muss um die gesamten kristallographischen Informationen der Elementarzelle zu beinhalten.



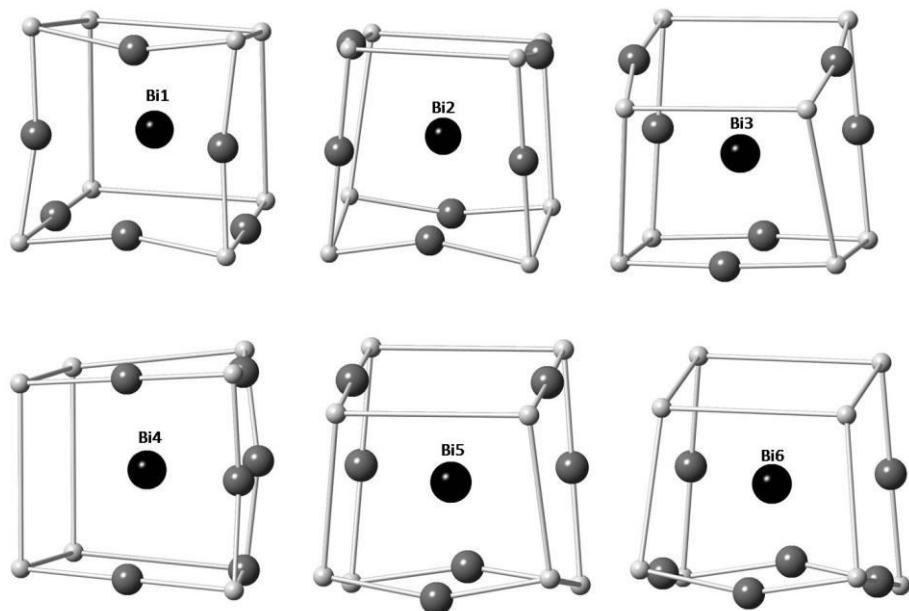
**Abbildung 29:** Verzerrung der Bismuth Überstruktur in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  RT (oben) und TT (unten)

**Tabelle 21:** Bismuth Abstände in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT

	Bi1	Bi2	Bi3	Bi4	Bi5	Bi6
Bi1		2x 4,153(1)	4,216 (8)	4,110 (4)	4,015 (8)	3,904 (4)
Bi2	2x 4,153 (1)		3,945 (4)	4,083(8)	3,983(4)	4,111 (8)
Bi3	4,216 (8)	3,945 (4)	4,214 (4)	2x 4,147 (1)		
				3,871 (8)		
Bi4	4,110 (4)	4,083(8)	2x 4,147 (1)	4,232 (5)		
			3,871 (8)			
Bi5	4,015 (8)	3,983 (4)			3,982 (4)	2x 4,149 (1)
						4,254 (8)
Bi6	3,904 (4)	4,111 (8)			2x 4,149 (1)	3,804 (4)
						4,254 (8)

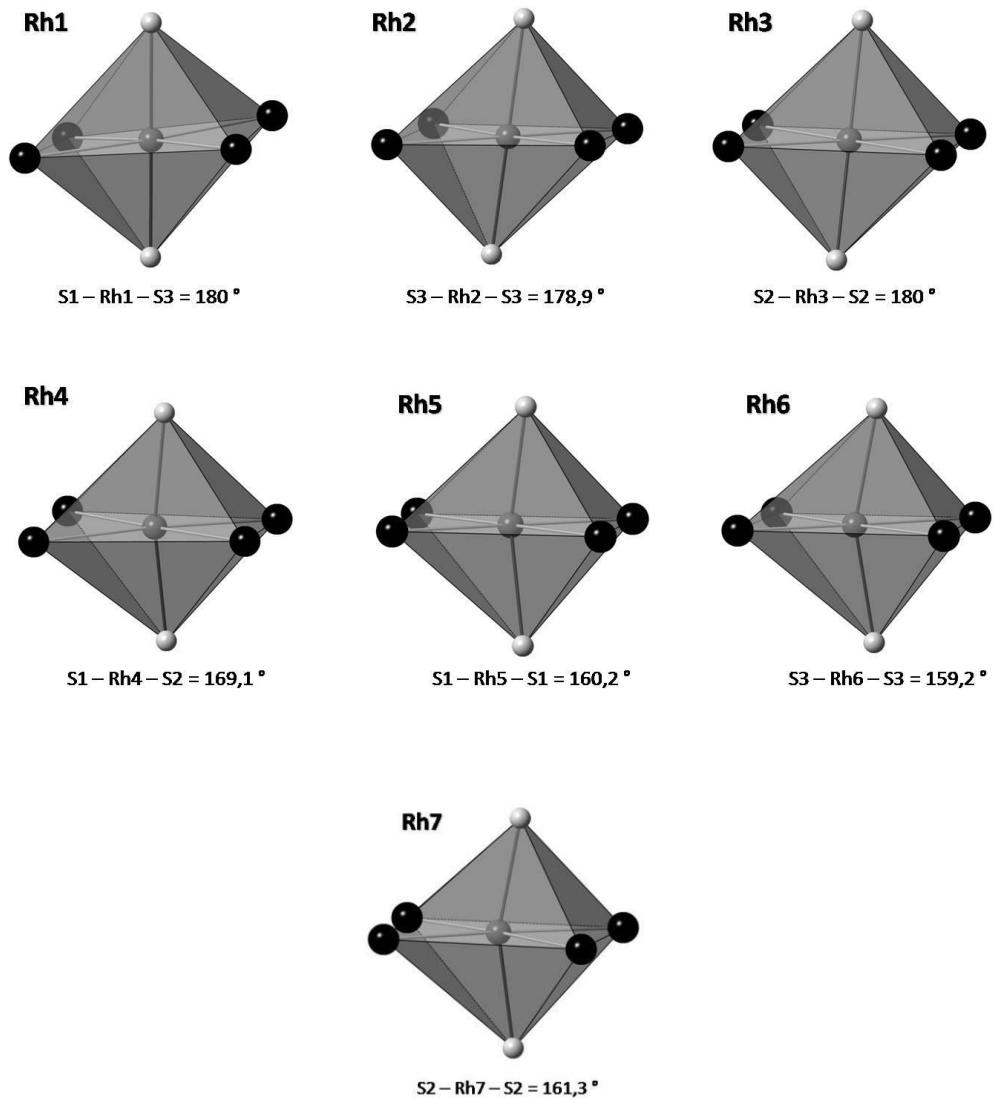
### 3.6.5 Strukturbeschreibung

Die Koordinationen der Bi – Atome sind alle ähnlich und unterscheiden sich nur in Abständen von den vorher beschriebenen Parkeritstrukturen. Sie werden durch einen verzerrten Schwefelkubus mit 6 Rh – Atomen auf den Kantenmitten koordiniert. In Abbildung 30 sind alle Koordinationssphären zusammenfassend dargestellt. Auch die Koordinationen der Rh – Atome sind vergleichbar mit den homologen Verbindungen. Auch hier sind allerdings die tetragonalen Bipyramiden je nach Abstand zu den Bi – Atomen unterschiedlich verzerrt. Durch das teilweise zusammenrücken der Bi – Atome werden in der Nähe liegende Rh – Atome aufgrund der Abstoßung der Atomrümpfe aus ihrer Position gerückt, andere bleiben unverändert. An den Koordinationspolyedern für die Rh – Atome in Abbildung 31 lässt sich dies gut erkennen. Je näher ein Bi – Atom rückt, desto mehr ist die Koordination zu den Schwefelatomen geknickt. In Tabelle 22 sind ausgewählte Winkel dargestellt. Tabelle 23 zeigt die restlichen Abstände.



**Abbildung 30:** Koordinationssphären der Bi - Atome für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT

### 3.6.5 Strukturbeschreibung



**Abbildung 31:** Koordinationssphären der Rh - Atome in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT

**Tabelle 22:** Winkel in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT

$S1 - \text{Rh1} - S3$	$180^\circ$	$S1 - \text{Rh5} - S1$	$160,2^\circ$
$S1 - \text{Rh1} - \text{Bi}6$	$83,5^\circ$	$S1 - \text{Rh5} - \text{Bi}5$	$90,6^\circ$
$S1 - \text{Rh1} - \text{Bi}1$	$99,4^\circ$	$S1 - \text{Rh5} - \text{Bi}4$	$88,9^\circ$
$S1 - \text{Rh1} - \text{Bi}5$	$88,1^\circ$	$S1 - \text{Rh5} - \text{Bi}1$	$99,9^\circ$
$S1 - \text{Rh1} - \text{Bi}2$	$89,9^\circ$	$S1 - \text{Rh5} - \text{Bi}2$	$80,1^\circ$
$S3 - \text{Rh2} - S3$	$178,9^\circ$	$S3 - \text{Rh6} - S3$	$159,2^\circ$
$S3 - \text{Rh2} - \text{Bi}5$	$83,4^\circ$	$S3 - \text{Rh6} - \text{Bi}2$	$96,2^\circ$
$S3 - \text{Rh2} - \text{Bi}5$	$95,8^\circ$	$S3 - \text{Rh6} - \text{Bi}5$	$81,6^\circ$
$S3 - \text{Rh2} - \text{Bi}6$	$85,6^\circ$	$S3 - \text{Rh6} - \text{Bi}6$	$97,8^\circ$
$S3 - \text{Rh2} - \text{Bi}6$	$95,2^\circ$	$S3 - \text{Rh6} - \text{Bi}6$	$84,4^\circ$
$S2 - \text{Rh3} - S2$	$180^\circ$	$S2 - \text{Rh7} - S2$	$161,3^\circ$
$S2 - \text{Rh3} - \text{Bi}4$	$97,3^\circ$	$S2 - \text{Rh7} - \text{Bi}1$	$97,7^\circ$

### 3.6.5 Strukturbeschreibung

---

S2 – Rh3 – Bi4	82,7 °	S2 – Rh7 – Bi3	83,6 °
S2 – Rh3 – Bi3	91,7 °	S2 – Rh7 – Bi4	95,1 °
S2 – Rh3 – Bi3	88,3 °	S2 – Rh7 – Bi3	83,2 °
S2 – Rh4 – S1	169,1 °		
S2 – Rh4 – Bi2	82,8 °		
S2 – Rh4 – Bi4	96,7 °		
S2 – Rh4 – Bi3	90,1 °		
S2 – Rh4 – Bi1	92,2 °		

---

### 3.6.5 Strukturbeschreibung

**Tabelle 23:** Atomabstände in  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  TT in Å

	Bi1	Bi2	Bi3	Bi4	Bi5	Bi6	Rh1	Rh2	Rh3	Rh4	Rh5	Rh6	Rh7	S1	S2	S3	
Bi1							2x	2x		2x	2,867(5)	2x	2,754(3)	2x	2x	2x	
							2,877(3)	4,817(7)		2,929(1)		4,855(1)		3,159(1)	3,793(3)	3,378(2)	
Bi2							2x		2x	2x	2,936(1)	2,748(3)	2x	2x	2x	2x	
							2,956(3)		4,903(3)	2,844(1)			4,859(1)	3,405(1)	3,426(3)	3,756(1)	
Bi3							2x		2x	2x			2,827(7)	2x	2x		
							4,925(1)		2,841(2)	2,918(1)			3,096(2)	3,384(3)	3,384(3)		
Bi4							2x		2x	2x	2,829(3)		2,961(1)	2x	2x		
							4,934(2)		2,833(2)	2,875(1)				3,613(3)	3,230(1)		
Bi5							2x	2x		2x	2,817(3)	2,842(3)		2x		2x	
							2,915(3)	2,772(1)			4,958(7)			3,655(1)		3,373(3)	
Bi6							2x	2x		2x		2,852(4)		2x		2x	
							2,866(3)	2,922(1)		4,983(7)		2,995(4)		3,470(2)		3,233(3)	
Rh1	2x		2,820(3)		2,849(3)	2,877(1)	2,799(1)	4,829(7)	2,305(2)	4,714(8)	2,313						
	2,877(3)	2,956(3)	4,925(1)	4,934(2)	2,915(3)	2,866(3)	4,122(1)										(2)
Rh2	2x				2x	2x	4,904(2)	3,858(1)				2x	2x		2x		2x
	4,817(7)				2,772(1)	2,922(1)					4,830(4)	3,139(3)		4,608(6)		2,307(3)	
Rh3	2x	2x	2x						2x	2x	2x		2x	2x	2x	2x	
	4,903(3)	2,841(2)	2,833(2)						4,147(1)	2,849(2)	4,917(7)		3,122(2)	4,552(9)	2,320(2)		
Rh4	2x	2x	2x	2x	2x	2x			2,849(2)	4,096(1)	2,884(2)	4,779(1)	2,816(2)	2,312(4)	2,230(4)	4,643(6)	
	2,929(1)	2,844(1)	2,918(1)	2,875(1)	4,958(7)	4,983(7)											
Rh5	2,867(5)	2,936(1)		2,829(3)	2,817(3)		2x	2x	2x		4,039(7)	3,959(7)	2x	2x	4,576(7)		
							2,877(5)	4,830(4)	4,917(7)	2,884(2)				2,298(1)	4,285(3)		
Rh6	2x		2,748(3)			2,842(3)	2,852(4)	2x	2x		2x	4,039(7)	4,442(9)		2x		2x
			4,855(1)					2,799(1)	3,139(3)		4,779(1)				4,415(6)		2,279(1)
Rh7	2,754(3)	2x	2,827(7)	2,961(1)			2x		2x	2x	3,959(7)		4,171(8)	2x	2x		
			4,859(1)	3,096(2)				4,829(7)		3,122(2)	2,816(2)			3,950(3)	2,266(1)		
S1	2x	2x	2x	2x	2x	2x	2,305(2)	2x	2x	2,312(4)	2x	2x	2x	3,768(1)	3,565(3)	3,776(8)	

### 3.6.5 Strukturbeschreibung

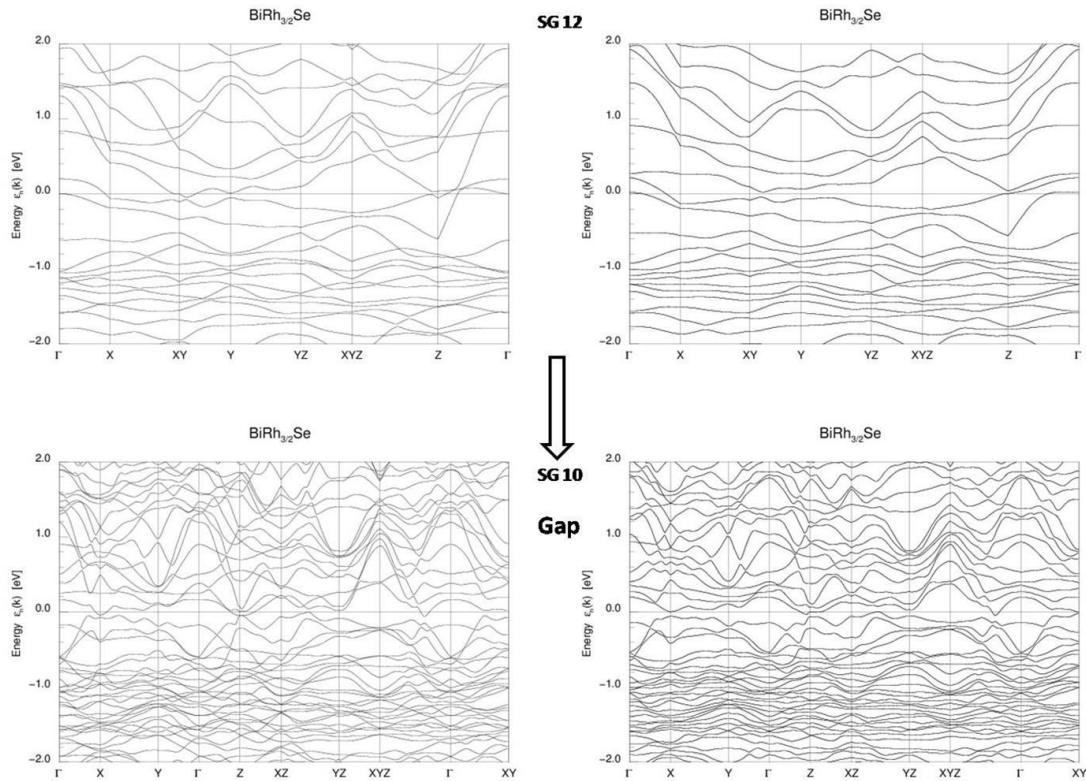
	3,159(1)	3,405(1)	3,384(3)	3,613(3)	3,655(1)	3,470(2)		4,608(6)	4,552(9)		2,298(1)	4,415(6)	3,950(3)
S2	2x	2x	2x	2x			4,714(8)		2x	2,230(4)	2x		2x
	3,793(3)	3,426(3)	3,384(3)	3,230(1)				2,320(2)		4,285(3)		2,266(1)	
S3	2x	2x			2x	2x	2,313 (2)	2x		4,643(6)	4,576(7)	2x	
	3,378(2)	3,756(1)			3,373(3)	3,233(3)		2,307(3)			2,279(1)		3,301(2)

## 3.7 DFT Rechnungen

Zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  wurden Rechnungen zur elektronischen Struktur durchgeführt, um die elektrischen Eigenschaften, die Unterschiede zu den Tieftemperaturmodifikationen und mögliche Gründe für die Verzerrung näher zu beleuchten. Berechnet wurden die Bandstrukturen zum einen skalar relativistisch (srel) und zum anderen voll relativistisch (frel).

In Abbildung 32 werden die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  in der Raumtemperatur- (Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12)) und in der Tieftemperaturstruktur ( $P2/m$  (Nr. 10)) verglichen. Für die C-zentrierte Struktur schneiden 3 Bänder die Fermi-Energie, so dass von einem metallischen Charakter ausgegangen werden kann. In der Tieftemperaturstruktur erkennt man eine Aufspaltung in Valenz- und Leitungsband. Die Ausbildung einer Pseudo-Bandlücke ist zu erkennen, jedoch schneiden die Bänder noch in einigen Bereichen die Fermi-Energie. Die Bandstrukturen deuten somit für den Übergang von  $C$  nach  $P$  für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  eine Bandlücke an, die für weite Bereiche der Brillouinzone ausgeprägt ist. Dieses Ergebnis kann sehr gut mit dem CDW Zustand und der auftretenden Supraleitung in Bezug gesetzt werden und bestätigt die experimentell gefundenen Ergebnisse. Wie in [66] gezeigt, ist die Ausbildung von Bandlücken – auch nur für bestimmte Bereiche der Brillouinzone – charakteristisch für das Auftreten von Ladungsdichtewellen und wird als Konkurrenz zum supraleitenden Zustand angesehen. Entsprechend niedrig ist die beobachtete Sprungtemperatur.

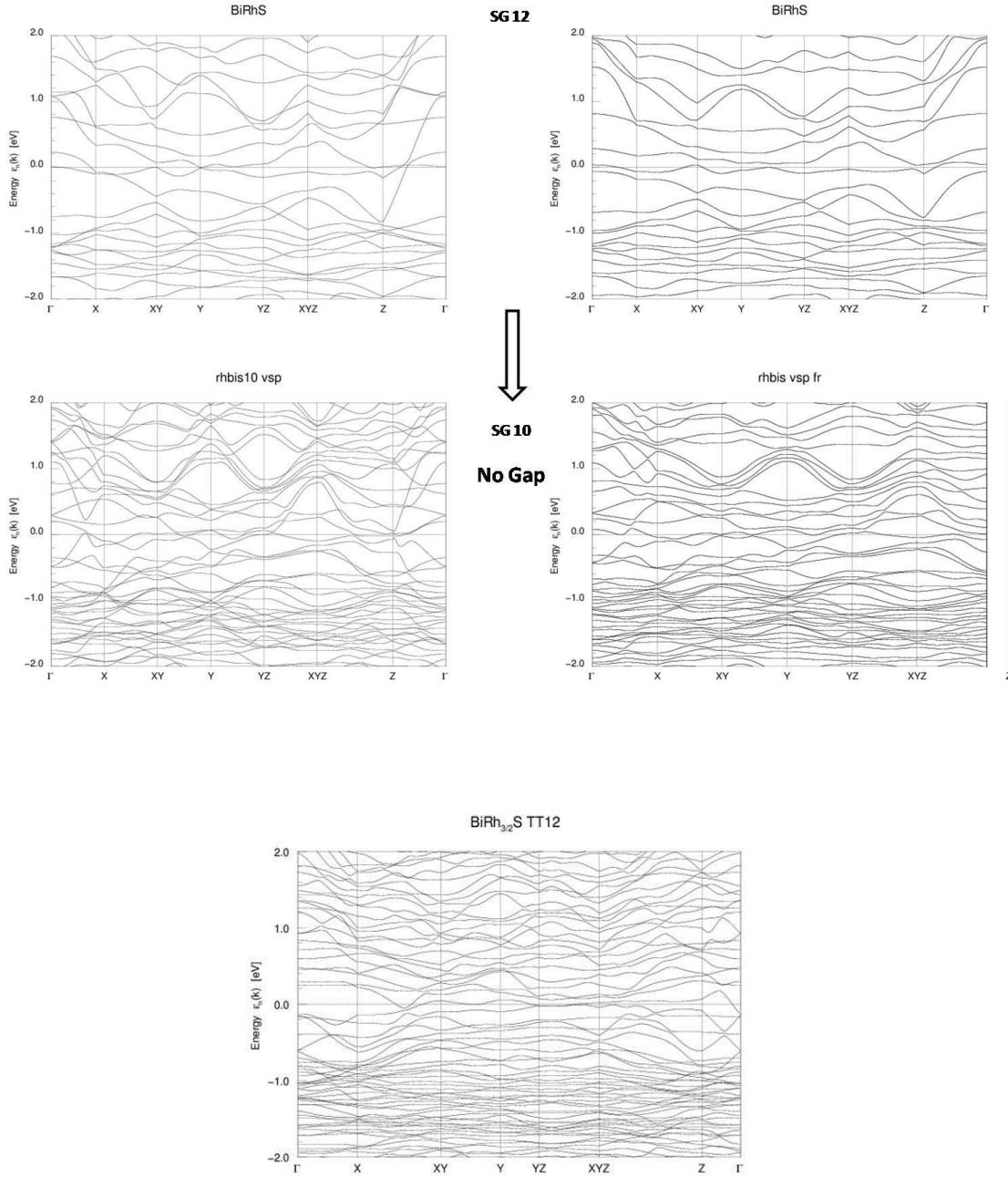
### 3.7 DFT Rechnungen



**Abbildung 32:** Bandstrukturen zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  für die Raumgruppen 12 und 10 skalar relativistisch (links) und voll relativistisch (rechts)

Als nächstes wurde versucht zu verstehen, warum die Selenverbindung einen anderen Verzerrungstyp bei tiefen Temperaturen vollzieht. Dazu wurde zunächst eine hypothetische Verzerrung nach  $P2/m$  mit DFT-Rechnungen modelliert und dann ein analoger Vergleich der Bandstruktur-Rechnungen wie für die homologe Selenverbindung durchgeführt. Die Bandstrukturen für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  (Abbildung 33) zeigen im Gegensatz zur Selen-Verbindung nicht die bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  beobachtete Andeutung einer Bandlücke bei einem möglichen Übergang von  $C2/m$  (Nr. 12) zu einer hypothetischen Struktur in  $P2/m$  (Nr. 10). Dies kann als Grund angesehen werden, warum eine derartige Verzerrung hier nicht beobachtet wurde: sie würde nicht zu einer Stabilisierung durch Ausbildung von Pseudo-Lücken in bestimmten Bereichen der Brillouinzone führen. Schließlich wurde untersucht, ob dies für die beobachtete Verzerrung hin zur großen TT-Zelle auftritt. Die Rechnungen erwiesen sich als sehr aufwendig. Die skalar-relativistische Bandstruktur (Abbildung 33 unten) deutet jedoch auch hier die Ausbildung von Pseudolücken (v.a. für den Pfad  $\Gamma$ -X) an, die jedoch weniger ausgeprägt ist als für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ . Detailliertere Rechnungen zur Energiehyperfläche der gefundenen und weiterer möglicher Verzerrungen und damit einhergehender Bandstruktureffekte sind Gegenstand intensiver Folgearbeiten am Arbeitskreis, für die hier die Grundlagen gelegt wurden.

### 3.7 DFT Rechnungen



**Abbildung 33:** Bandstrukturen zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  für die Raumtemperaturstruktur und eine modellierte Struktur in der TT-Struktur des  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  (RG 10) aus skalar relativistischen (oben bis Mitte links) und voll relativistischen (oben bis Mitte rechts) Rechnungen, sowie die skalar relativistische Rechnung zur gefundenen exp. TT-Struktur für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  (unten)

# 4. Rhodium Shandit $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

---

## 4.1 Einleitung

Im Rahmen des HAP-Projektes wurden zu einer Reihe Verbindungen Strukturen des Shandittyp ( $R\bar{3}m$ ) am Einkristall bestimmt. So wurden unter anderem die Reihen  $A_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  und  $A_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $A = \text{In, Sn, Tl, Pb}$ ) systematisch untersucht. Zu einigen dieser Verbindungen sind auch isotype Selenide bekannt. Ein Beispiel ist  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ , zu dem aber noch keine Einkristalldaten vorliegen.

$\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  kristallisiert isotyp zu Rhodoplumbosit  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  in der Shandit – Struktur. Es besteht die gleiche Typ – Antityp – Beziehung wie bei Perowskit /Antiperowskit zu den Oxostannaten (II)  $M_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{K, Rb}$ )[67]. Sie kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166) mit den Gitterkonstanten  $a = 5,718(2)$  Å,  $c = 14,428(4)$  Å,  $V = 408,6$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 3$ . Im Vergleich zu den bisher bekannten Rhodium – Shanditen weist  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  die bisher längsten kristallographischen Achsen auf. Es gibt keine isotype Tellur Verbindung, was die Vermutung nahe legt, dass wir uns an der Stabilitätsgrenze der Shandit – Struktur befinden. Im folgenden Abschnitt wird nun die Untersuchung und Charakterisierung der Verbindung  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  beschrieben.

## 4.2 Darstellung und physikalische Eigenschaften

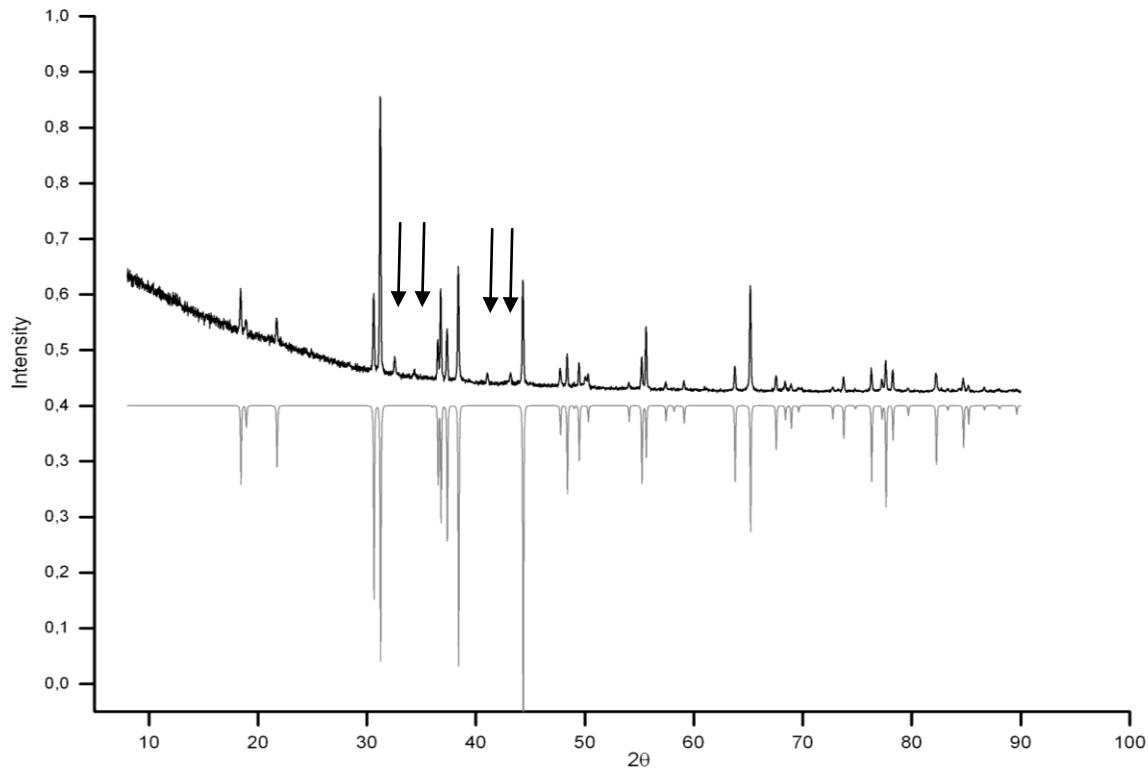
Die Verbindung wurde aus den Elementen im molaren Verhältnis 2:3:2 in evakuierten Quarzampullen dargestellt. Das so erhaltene Gemenge wurde für 3 Tage bei 350 °C aufgeschmolzen und anschließend auf 900 °C erhitzt. Nach weiteren 7 Tagen wurde die Ampulle langsam auf Raumtemperatur gekühlt und an Luft geöffnet. Man erhält einen grauen Regulus. Um ein möglichst homogenes Pulver zu erhalten wurde die Verbindung nochmals homogenisiert und im Ofen auf 900 °C gehalten. So war es möglich die Nebenphase RhSe weitestgehend bis zu einem geringen Anteil zu eliminiert.

## 4.3 Röntgenographische Pulveruntersuchung

Zur Untersuchung wurde die Probe fein gemörsert, auf Polyethylenfolie aufgebracht und an einem Stoe Stadi-P (Winkelbereich  $8^\circ < 2\theta < 89,98^\circ$ , Cu-K<sub>α</sub> Strahlung) ein Diffraktogramm aufgenommen. Die Gitterkonstanten wurden in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ (Nr. 166) zu  $a = 5,718(2)$  Å,  $c = 14,428(4)$  Å und  $V = 408,6$  Å<sup>3</sup> verfeinert. Abbildung 34 zeigt den Vergleich des gemessenen und des aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogrammes von

#### 4.4 Röntgenographische Einkristalluntersuchung

$\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ . Zu erkennen ist, dass noch kleine Fremdreflexe der Nebenphase  $\text{RhSe}$  bei  $2\theta = 32,5^\circ$ ;  $34,4^\circ$ ;  $41,1^\circ$  und  $43,1^\circ$  auftauchen. Jedoch in einem sehr geringen Verhältnis. Sie wurden im Diffraktogramm mit Pfeilen gekennzeichnet. Fremdphasen wurde auch schon in [68] für  $\text{A}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  beobachtet. Die Proben enthielten ebenfalls fast immer leichte Verunreinigungen von binären Chalkogeniden. Die einzigen Ausnahmen bildeten  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ .



**Abbildung 34:** Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten Pulverdiffraktogrammes (unten) von  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ . Mit Pfeilen ist die Nebenphase  $\text{RhSe}$  gekennzeichnet.

#### 4.4 Röntgenographische Einkristalluntersuchung

Ein geeigneter Kristall wurde vom Regulus isoliert und auf einem Stoe IPDS I bei 293K vermessen. Als Messstrahlung diente  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ . Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Sir 97[48] und die Strukturverfeinerung mit dem Programm Shelxl-97 [47]. Die numerische Absorptionskorrektur fand mit dem Softwarepaket X-Red [43] und X-Shape [44] statt. Zur graphischen Darstellung wurde das Programm Endeavour [50] benutzt.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $\bar{R}\bar{3}m$  mit Gitterkonstanten von  $a = 5,718$  (3),  $c = 14,428$  (4) und  $Z = 3$ . Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem  $R_1$ -Wert von 1,78 %

#### 4.4 Röntgenographische Einkristalluntersuchung

und  $wR_2$  von 4,24 % für 159 symmetrieunabhängige Reflexe und 13 Parameter. Die Daten der Einkristallmessung sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Tabelle 24 und 25 enthalten die Atomkoordinaten und die anisotropen Auslenkungsparameter.

**Tabelle 24:** Atomkoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	Wyckoff	x	y	z	$U(eq)$
Pb1	3a	0	0	0	0,012(1)
Pb2	3b	0	0	0,5	0,014(1)
Rh1	9d	0,5	0	0,5	0,0115(1)
S1	6c	0	0	0,289(1)	0,0104(2)

**Tabelle 25:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pb1	0,013(2)	0,013(2)	0,009(2)	0	0	0,007(1)
Pb2	0,009(2)	0,009(2)	0,013(2)	0	0	0,005(1)
Rh1	0,011(2)	0,001(3)	0,014(3)	0	0	0,004(1)
S1	0,011(3)	0,011(3)	0,009(5)	0	0	0,006(1)

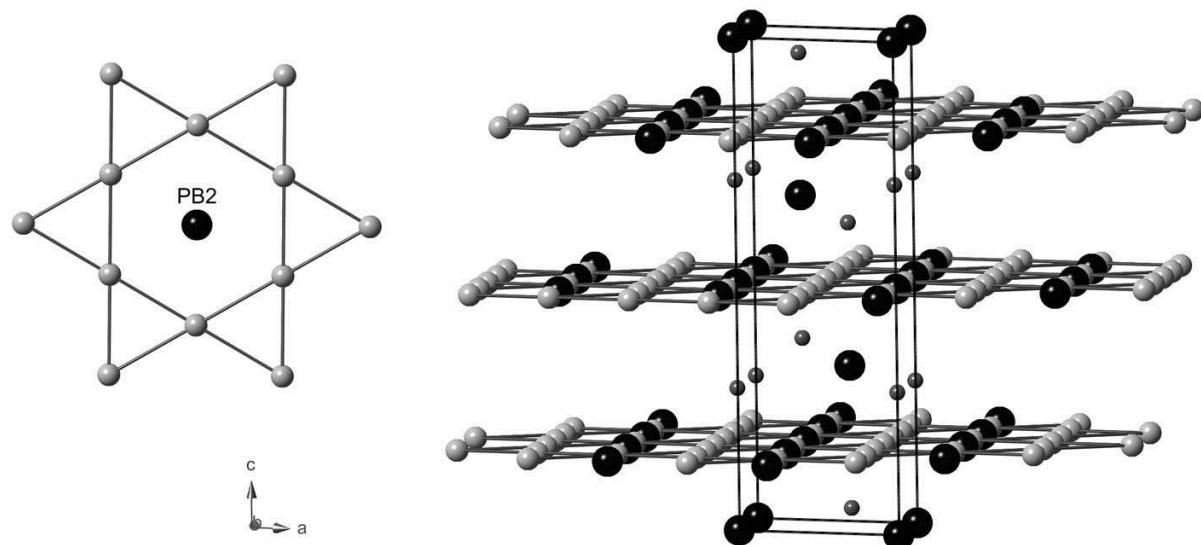
**Tabelle 26:** Kristallographische Daten und Angaben zu  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Einkristalldaten und Angaben zu $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$	
Summenformel	$\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	881,05
Kristallsystem	Trigonal rhomboedrisch
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}m$ (Nr.166)
Gitterparameter	$a = 5,718 (2) \text{ \AA}$ $c = 14,428 (4) \text{ \AA}$
Volumen, Z	$V = 408,63 (1) \text{ \AA}^3$ , 3
$\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	10,741
Diffraktometer	STOE IPDS, Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ Graphit-Monochromator
Messtemperatur	293 K
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE [44] und X-RED [43, 58]
2 $\theta$ -Bereich / $^\circ$	$0 \leq 2\theta \leq 58,20$

<i>hkl</i> Bereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7
	-7 ≤ <i>k</i> ≤ 7
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Anzahl Reflexe, unabhängige Reflexe	1379, 159
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ in $\text{mm}^{-1}$	83,69
Anzahl Parameter / Einschränkungen	13 / 0
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	SIR-92 [48], SHELXL-97 [57]
Gütewerte der Messung $R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0,042 , 0,020
$R_1$ , $wR_2 (>2\sigma(I))$	0,017 , 0,042
$R_1$ , $wR_2$ (alle Reflexe)	0,018 , 0,042
$GooF$	1,308
Restelektronendichte in $\text{e \AA}^{-3}$	+ 1,69 , -1,64

## 4.5 Strukturbeschreibung

Kristallographisch wird die Shandit – Struktur in der hexagonalen Aufstellung durch 4 Atomlagen beschrieben. Dabei besetzt das Hauptgruppenelement *A* (*A* = In, Sn, Pb, Tl) zwei Lagen *3a* (0, 0, 0) und *3b* (0, 0, 1/2). Das Übergangsmetall *M*, hier Rhodium, befindet sich auf einer Lage *9d* (1/2, 0, 1/2) und das Chalkogenid besetzt eine *6c* Lage (0, 0, *x*) mit *x* = 0,289 (s. Tabelle 24). Ebenso wie die Perowskit – Struktur kann die Shandit – Struktur von einer 2 x 2 x 2 Überstruktur des Antiperowskites  $\text{MgNi}_3\text{C}$  abgeleitet werden[25]. Die trigonal verzerrte pseudokubische Struktur wird von den alternierend angeordneten *A* – Atomen Pb1 und Pb2 gebildet. Man kann erkennen, dass die Rh – Atome wiederrum nur die Hälfte der  $\text{Pb}_4\text{S}_2$  Lücken besetzen. Im Gegensatz zum Perowskit sind diese besetzten Lücken diesmal jedoch über gemeinsame Ecken verknüpft. Dieses Besetzungsschema im Shandit führt ebenfalls zur Ausbildung einer Schichtstruktur. Das besondere hierbei sind die auftretenden Kagomé – Netze, die von den Rh – Atomen gebildet werden. Sie sind planar und alle Rh – Rh Abstände sind äquidistant ( $d_{\text{Rh-Rh}} = 2,859 \text{ \AA}$ ). Ebenso sind alle Winkel (Rh – Rh – Rh) gleich 180 °. Sie verlaufen parallel zueinander entlang der ab – Ebene (Abbildung 35).

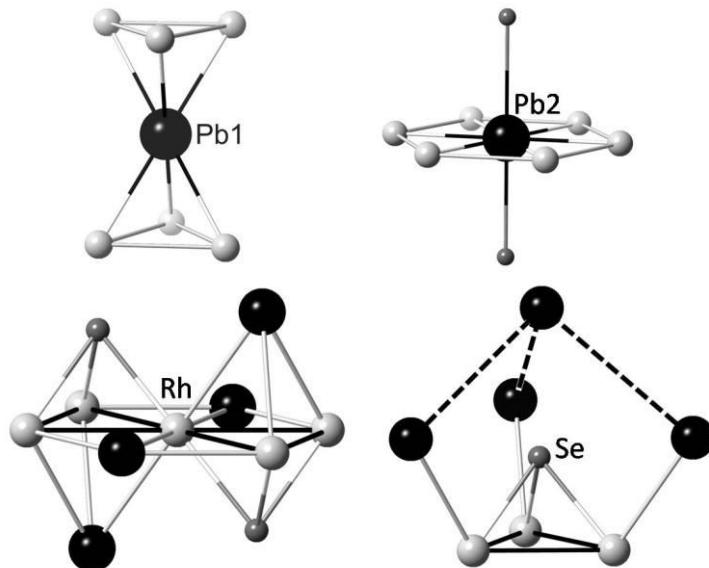


**Abbildung 35:** Schichtstruktur von  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  durch Kagomé Netzwerke

In der Kristallstruktur erkennt man sehr gut die zwei unterschiedlichen Positionen der Pb – Atome. Pb1 (0, 0, 0) spannt die Elementarzelle auf und liegt gleichzeitig zwischen den Kagomé Schichten. Dies ist im Kristall eine hoch interessante Position. Da die Pb1 – Atome unabhängig von den Pb2 – Atomen (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ) sind und diese quasi als „Abstandshalter“ für die Schichten agieren. Daher lag die Idee nahe die Pb Position durch andere zweiwertige Atome zu ersetzen um damit den Schichtabstand zu verändern. Außerdem stellte sich die Frage, ob das neu substituierte Atom lieber in Pb1 oder in Pb2 Position geht – sprich, ob es eine bevorzugte Ordnung gibt. In einer kürzlich erschienenen Publikationen[69-70] wird genau dieser Sachverhalt anhand der quasi quaternären Verbindung  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$  genauer betrachtet. Das Ergebnis der Untersuchungen ergab, dass tatsächlich eine Ordnung auftritt und eine bevorzugte Besetzung von Indium zwischen den Schichten im Verhältnis 70:30 stattfindet. Gleichzeitig konnte damit einhergehend ein Metall Halbleiter Übergang entdeckt werden. Resultierend aus der Lage zwischen den Kagomé Schichten ergeben sich eine trigonal-antiprismatische Koordination durch sechs Rhodium - Atome des Pb1. Alle Abstände Pb1 – Rh sind äquidistant (2,917 Å) und die Rhomboederwinkel weichen mit  $58,7^\circ$  leicht um  $1,3^\circ$  vom Idealwert ab (s. Tabelle 28). Innerhalb der Rh – Kagomé – Netze werden die Pb2 – Atome von 6 Rhodiumatomen im Abstand von 2,859 Å koordiniert. Zwei Selenatome im Abstand von  $d(\text{Se} – \text{Pb}2) = 3,043$  Å vervollständigen durch lineare Koordination (Winkel  $\text{Se} – \text{Pb}2 – \text{Se} = 180^\circ$ ), senkrecht zu dieser Kagomé - Schicht die Koordinationssphäre des Pb2. Rhodium wird insgesamt durch 10 Atome koordiniert, 2 Selen – Atome im Abstand von 2,418 Å, 4 Rhodium – Atome im Abstand von 2,859 Å und 4 Pb – Atome im Abstand von 2,917 Å. Es ergeben sich Rhodiumdreiecke, an denen sich Pb1 bzw. Se – Atome jeweils ober- oder unterhalb (alternierend angeordnet) befinden. Dies führt zu einer  $\text{SeRh}_3\text{Pb}$  -

## 4.5 Strukturbeschreibung

trigonalen bipyramidalen Umgebung. Die Selen – Atome werden ihrerseits von den Rhodiumdreiecken und Pb2 – Atomen abwechselnd ober- und unterhalb der planaren Kagomé Netze koordiniert (Abbildung 36). Die Tabelle 27 fasst die Atomabstände in  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  zusammen.



**Abbildung 36:** Koordinationssphären der Atome in  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

**Tabelle 27:** Atomabstände in  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  in Å

	Pb1	Pb2	Rh	Se
Pb1	5,834 (1)	4,085 (1)	6 x 2,917 (1)	3,363 (1)
Pb2	4,085 (1)	4,085 (1)	6 x 2,859 (1)	2x 3,043 (1)
Rh	2x 2,917(1)	2x 2,859 (1)	4 x 2,859 (1)	2x 2,418 (1)
Se	3,363 (1)	3,043 (1)	3 x 2,418 (1)	3,540 (1)

**Tabelle 28:** Winkel in  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  in °

Winkel	$\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$
Se-Rh-Se, Pb-Rh-Pb	180°
Rh-Pb1-Rh	58,70 °
Rh-Pb1-Rh	180 °
Rh-Pb1-Se	83,03 °
Pb1-Rh-Pb2	90 °
Pb2-Rh-Se	90 °
Rh-Pb2-Rh	120 °
Rh-Pb2-Rh	60 °
Rh-Se-Rh	72,50 °

# 5. Platin-Blei-Chalkogenide

---

## 5.1 Einleitung

Am Arbeitskreis beschrieb *Anusca*2008 zwei neue ternäre Platinverbindungen  $Pb_2Pt_3X_2$  ( $X = S, Se$ ). Zuvor wurde angenommen, dass mit Platin keine Verbindungen des *Shandit*- oder *Parkerityp*s realisierbar wären [24]. Für die Verbindung  $Pb_2Pt_3S_2$  wurden aus Einkristalldaten zwei Strukturmodelle mit zwei möglichen Raumgruppen vorgeschlagen. Letztlich wurde der Datensatz mit einer orthorhombischen Zelle mit *Cmcm* (Nr. 63) als Raumgruppe verfeinert. Im Zuge der vorliegenden Arbeit stellte sich heraus, dass eine Strukturverzerrung vorliegt und die monokline Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/m* (Nr. 11) zu folgern ist, was im folgendem beschrieben wird. Entscheidender Auslöser war die Beobachtung, dass die Reflex-Intensitäten nicht passten.

Für die Verbindung  $Pb_2Pt_3Se_2$  wurde ebenfalls keine eindeutige Strukturlösung angegeben. Es wurde versucht die Verbindung in *Cmcm* (Nr. 63) und *Cmc2<sub>1</sub>* (Nr. 36) zu lösen, was aber zu keinen vernünftigen R – Werten führte. Ferner wurde das Auftreten von Satellitenreflexen erwähnt, was darauf hindeutete, dass die Struktur entweder moduliert ist oder keine der beiden Raumgruppen die richtige ist. Dies wurde zum Anlass genommen um auch diese Verbindungen nochmals genauer unter die Lupe zu nehmen, alle Unsicherheiten auszubessern und eine exakte Strukturbeschreibung für beide Verbindungen abzugeben. Die Verbindungen wurden dazu röntgenographisch an Einkristallen charakterisiert

## 5.2 Platin Chalkogenide

Als Edukte bei der Synthese von  $Pb_2Pt_3X_2$  ( $X = S, Se$ ) wurden  $PtS_2$  und  $PtSe_2$  eingesetzt. Betrachtet man die gesamte Gruppe, bildet Platin im Vergleich zum Nickel und Palladium die geringste Anzahl an Chalkogeniden.  $PtS$  kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *P4<sub>2</sub>/mmc* (Nr. 131) [71],  $PtS_2$  in der tetragonalen Raumgruppe *P3m1* (Nr. 164) [72]. Unter den Seleniden findet man  $PtSe_2$  [72-73], welches isotyp zu  $PtS_2$  ist, und  $Pt_5Se_4$  [74], welches monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* kristallisiert.

## 5.3 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Synthese der Verbindungen  $Pb_2Pt_3X_2$  ( $X = S, Se$ ) erfolgte durch Erhitzen der Edukte im stöchiometrischen Verhältnis. Die Elementgemenge wurden in Quarzampullen unter Argonatmosphäre eingeschmolzen und zunächst für 2 Tage auf 350 °C erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 850 °C erhöht und für weitere 6 Tage gehalten. Die so erhaltenen Proben wurden letztlich langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildete sich ein hell

## 5.4 Röntgenographische Pulveruntersuchung

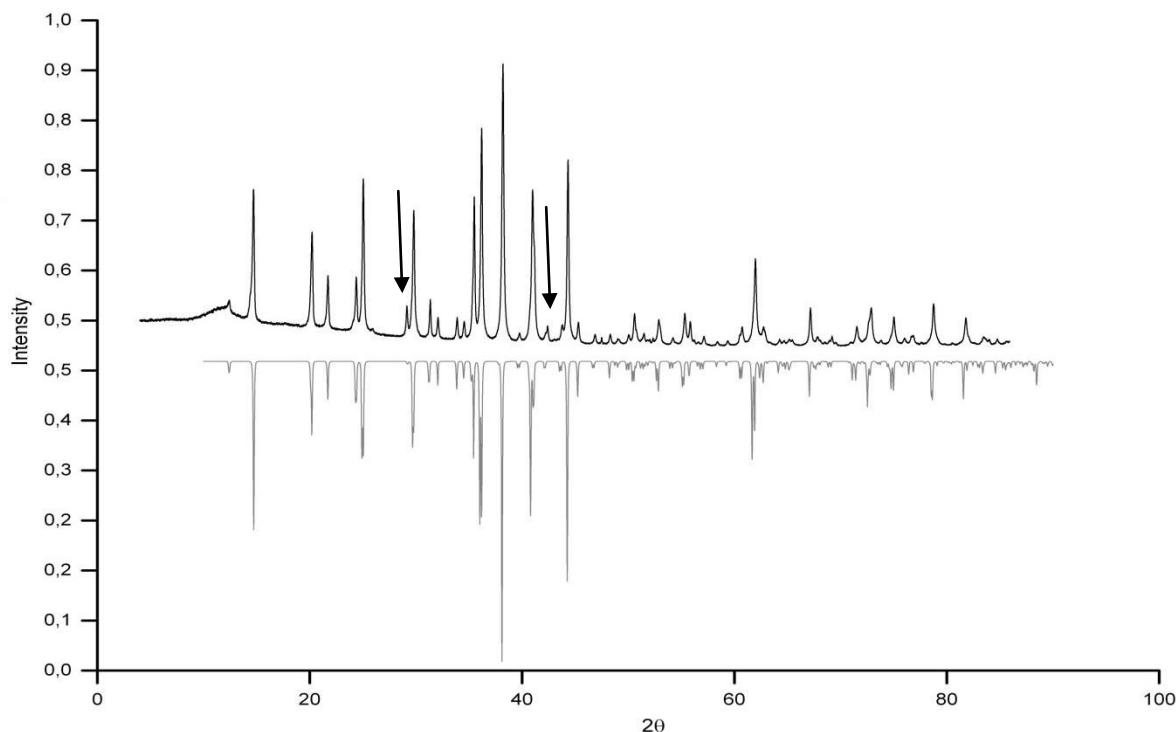
metallisch glänzender Regulus für  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  bzw. ein grau glänzendes Pulver für  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$ . Beide Proben sind gegen Luft und Feuchtigkeit beständig.

Die DTA-Aufheizkurve für  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  zeigt einen starken endothermen Effekt bei 927 °C, der als Schmelzpunkt interpretiert wird. Der Rekristallisationspunkt befindet sich bei 877 °C. Im Falle von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$  befinden sich der Schmelzpunkt bei 865 °C und der Rekristallisationspunkt bei 842 °C.

## 5.4 Röntgenographische Pulveruntersuchung

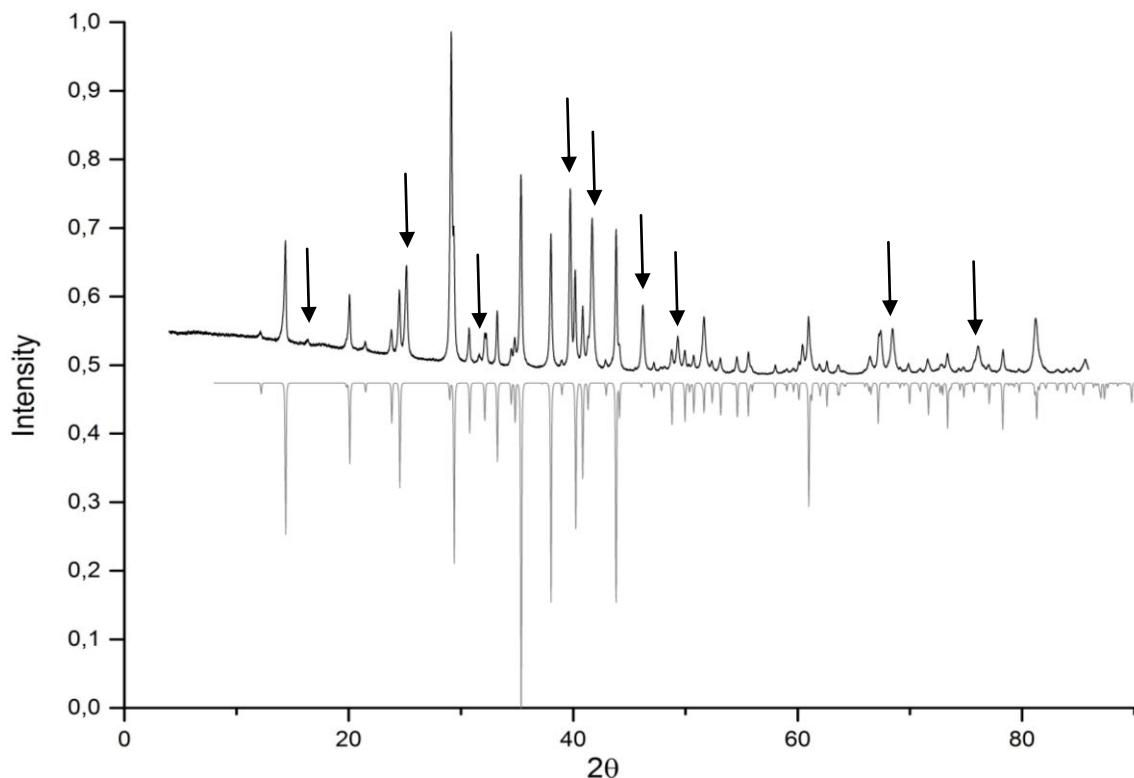
Zur Untersuchung wurden die Proben fein gemörsert und auf Polyethylenfolie aufgebracht. Die Diffraktogramme wurden an einer Huber Guinier Kamera (Winkelbereich  $8^\circ < 2\theta < 89,98^\circ$ ,  $\text{Cu-K}_\alpha$  Strahlung) aufgenommen.

Bei  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  wurden die Gitterkonstanten in der Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr.11) zu  $a = 7,521(6)$  Å,  $b = 5,572 (5)$  Å,  $c = 7,440 (8)$  Å,  $\beta = 107,46 (7)$  ° und  $V = 297,4$  Å<sup>3</sup> verfeinert. Das Diffraktogramm weist noch zwei kleine Reflexe der Nebenphase PtPb auf. Rietveldverfeinerungen führten zu Werten von  $R_p = 5,61$  % und  $R_{wp} = 8,50$ %. Die Abbildung 37 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramms von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ .



**Abbildung 37:** Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten Pulverdiffraktogrammes (unten) von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ . Mit Pfeilen ist die Nebenphase PtPb gekennzeichnet

Das Diffraktogramm von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$  lässt sich mit einer orthorhombischen Elementarzelle in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) mit den Gitterkonstanten  $a = 12,306$  (7) Å,  $b = 8,960$  (6) Å,  $c = 5,569$  (1) Å und  $V = 614,05$  (2) Å<sup>3</sup> verfeinern. Auch diese Probe weist einige Fremdreflexe auf. Diese lassen sich den Verbindungen  $\text{PbSe}$  (Clausthalite) und  $\text{PbPt}_3$  zuordnen und sind in Abbildung 38 mit Pfeilen gekennzeichnet.



**Abbildung 38:** Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten Pulverdiffraktogrammes (unten) von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$ . Mit Pfeilen sind die Nebenphasen  $\text{PbPt}_3$  und  $\text{PbSe}$  gekennzeichnet

## 5.5 $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ – Einkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Kristall von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert und auf einem Stoe IPDS I bei Raumtemperatur vermessen. Die Strukturlösung wurde unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Sir-97 [48] durchgeführt. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [47] benutzt.

Das Beugungsbild lässt sich vollständig mit einer hexagonal *P* – zentrierten Elementarzelle indizieren. Nach der Analyse der Auslösungsbedingungen blieb als einzig sinnvolle Raumgruppe nur *P2<sub>1</sub>/m* (Nr. 11). Zur Strukturlösung wurden die Gitterparameter aus der Pulvermessung verwendet. Die Verfeinerung konvergierte bei Residualwerten von  $R_1 = 4,60\%$  bzw.  $wR_2 = 13,59\%$  für 924 symmetrieunabhängige Reflexe und 41 Parameter. Im Vergleich zum früheren Strukturvorschlag von *Anusca* weisen die Gütefaktoren in *P2<sub>1</sub>/m* (Nr. 11) bessere

## 5.5 $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ – Einkristallstrukturanalyse

Werte auf als in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63). DFT Rechnungen zeigen leider keine Stabilitätsbevorzugung der einen oder anderen Raumgruppe. Eventuell muss man von der Waals Wechselwirkungen mit einbeziehen um auf ein aussagekräftigeres Ergebnis zu kommen. Die Daten der Einkristallmessung sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Tabelle 29 und 30 enthalten die Atomkoordinaten und die anisotropen Auslenkungsparameter.

**Tabelle 29:** Atomkoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	Wyckoff	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pb1	2e	0,124 (1)	0,75	0,875 (1)	0,0225 (2)
Pb2	2e	0,617 (1)	0,75	0,383 (1)	0,0174 (2)
Pt1	4f	0,733 (1)	0	9,733 (1)	0,0177 (2)
Pt2	2e	0,158 (2)	0,25	0,841 (1)	0,0195 (1)
S1	2e	0,109 (1)	0,75	0,419 (9)	0,0195 (1)
S2	2e	0,417 (1)	0,25	0,108 (8)	0,0209 (1)

**Tabelle 30:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pb1	0,016 (5)	0,023 (3)	0,019 (4)	0	0,004 (3)	0
Pb2	0,026 (4)	0,018 (4)	0,028 (4)	0	0,004 (3)	0
Pt1	0,019 (4)	0,019 (4)	0,022 (4)	0	0,004 (3)	0
Pt2	0,021 (1)	0,020 (1)	0,024 (1)	0	0,008 (3)	0
S1	0,020 (4)	0,022 (3)	0,029 (3)	0	0,011 (3)	0
S2	0,022 (4)	0,027 (3)	0,021 (3)	0	0,006 (2)	0

**Tabelle 31:** Kristallographische Daten und Angaben zu  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$

Einkristalldaten und Angaben zu $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$	
Summenformel	$\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1063,77
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/m$ (Nr.11)
Gitterparameter	$a = 7,521 (6) \text{ \AA}$ $b = 5,572 (5) \text{ \AA}$ $c = 7,440 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 107,46 (7)^\circ$

## 5.6 Strukturbeschreibung

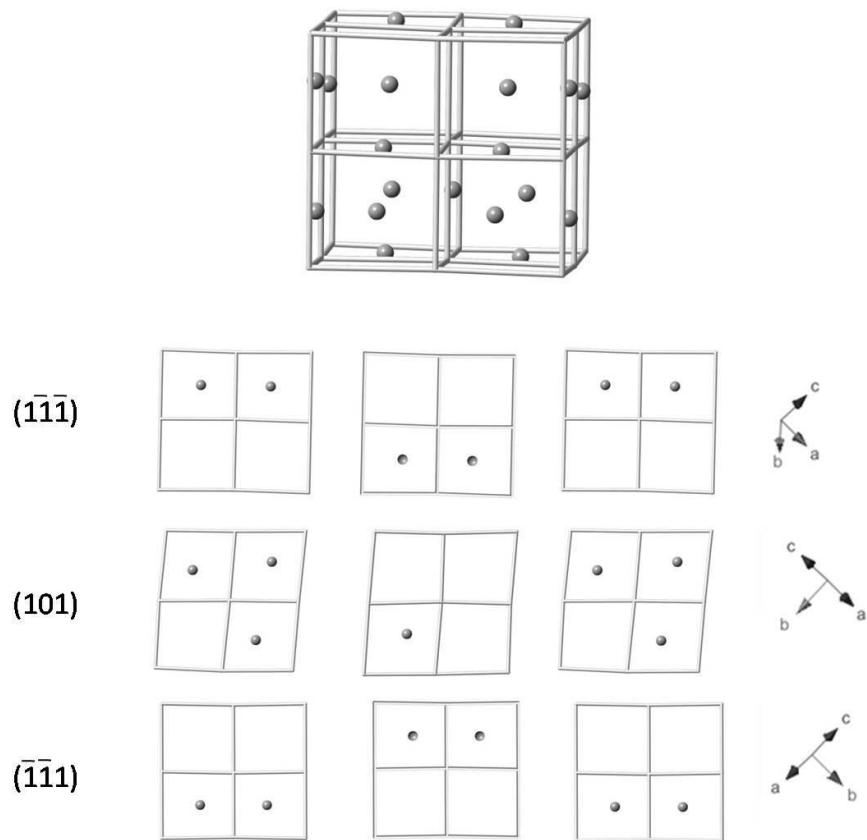
---

Volumen, Z	$V = 297,4 (7) \text{ \AA}^3, 2$
$\rho_{\text{calc}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	11,878
Diffraktometer	STOE IPDS, Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
	Graphit-Monochromator
Messtemperatur	293 K
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE [44] und X-RED [43, 58]
$2\theta$ -Bereich /°	$0 \leq 2\theta \leq 61,28$
$hkl$ Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-7 \leq k \leq 7$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl Reflexe, unabhängige Reflexe	3781, 924
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ in $\text{mm}^{-1}$	127, 27
Anzahl Parameter / Einschränkungen	41 / 0
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	SIR-92 [48], SHELXL-97 [57]
Gütwerte der Messung $R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0,072, 0,051
$R1$ , $wR2 (>2\sigma(I))$	0,046, 0,135
$R1$ , $wR2$ (alle Reflexe)	0,055, 0,136
$GooF$	1,125
Restelektronendichte in $e \text{ \AA}^{-3}$	+ 4,82, -4,42

---

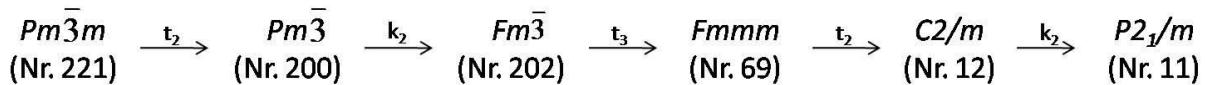
## 5.6 Strukturbeschreibung

Kristallographisch wird die Verbindung durch sechs Atomlagen beschrieben. Pt1 befindet sich als einziges Atom auf der Allgemeinen Lage 4f ohne spezieller Punktsymmetrie (1), während sich die restlichen Atome auf 4e Lagen mit m als Punktsymmetrie befinden. Die Pt – Atome besetzten geordnet die Hälfte aller  $\text{Pb}_4\text{S}_2$  Lücken. Die Verknüpfung der besetzten Lücken erfolgt nach dem HAP Schema. Jedoch folgt die Kantenverknüpfung in der (101) -Ebene dem des kubischen Parkerits  $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$ . Es liegt also eine Mischung aus zwei Besetzungsmustern vor. Dies ist bis dato der einzige bekannte Fall und stellt die vierte Ordnungsvariante der Halbantiperowskite dar. Abbildung 39 zeigt das Ordnungsschema von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ .



**Abbildung 39:** Ordnungsschema für  $Pb_2Pt_3S_2$  verkürzt, keine vollständige Repetiereinheit

Als Verbindung der Halbantiperowskite kann man eine Gruppe – Untergruppe Beziehung herleiten. Der Ausgangspunkt ist, wie bei allen Halbantiperowskiten die Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  (Nr. 221) des  $Ni_3MgC$  - Typs.



**Abbildung 40:** Gruppe-Untergruppe-Beziehung für  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$

Der Symmetrieabbau zeichnet sich durch drei translationsgleiche und zwei klassengleiche Übergänge aus. Im ersten Schritt wird die Spiegelebene und die 2 zählige Achse senkrecht dazu in c- Richtung abgebaut was zur Raumgruppe  $Pm\bar{3}$  (Nr. 200) führt. Als nächstes wird durch einen klassengleichen Übergang die Elementarzelle vergrößert ( $a' = 2a$ ,  $b' = 2b$ ,  $c' = 2c$ ) und erhält dadurch eine  $F$ - Zentrierung. Danach folgen zwei translationsgleiche Übergänge und man landet bei Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Im letzten Schritt wird nochmals ein klassengleicher Übergang benötigt, indem man die Zentrierung verliert und bei  $P2_1/m$  (Nr. 11) ankommt.

In den nachfolgenden Tabellen 32-33 können die Abstände und Winkel der Struktur von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  entnommen werden.

## 5.6 Strukturbeschreibung

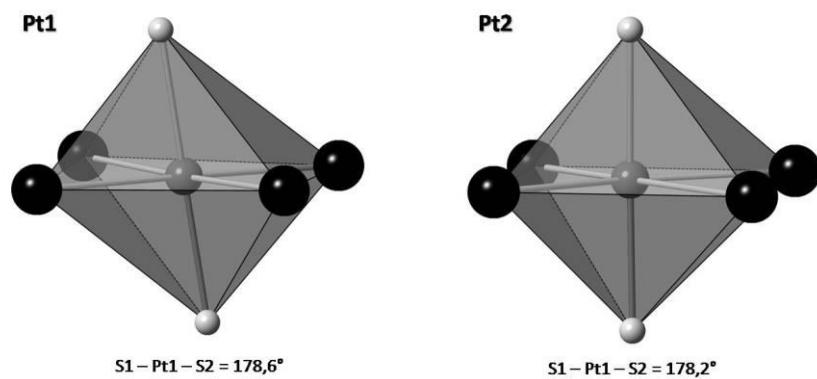
**Tabelle 32:** Atomabstände in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  in Å

	Pb1	Pb2	Pt1	Pt2	S1	S2
Pb1	2x 3,962 (1)	2x 4,182 (1)	2x 2,849 (1)	2,715 (1)	3,357 (1)	2x 3,515 (1)
			2x 2,871 (1)			3,630 (1)
Pb2	2x 4,182 (1)	2x 4,099 (1)	2x 3,115 (1)	2x 2,815 (1)	3,556 (1)	2x 3,655 (1)
			2x 3,140 (1)		2x 3,654 (1)	3,405 (1)
Pt1	2x 2,849 (1)	2x 3,115 (1)	2x 2,786 (1)	3,325 (1)	2,336 (5)	2,327 (5)
	2x 2,871 (1)	2x 3,140 (1)		3,357 (1)		
Pt2	2,818 (1)	2,706 (1)	3,328 (1)	4,716 (1)	2,338 (7)	2,329 (7)
			3,342 (1)			
S1	3,357 (1)	3,556 (1)	2,336 (5)	2,338 (7)	2x 3,613 (1)	4,179 (1)
		2x 3,654 (1)				
S2	2x 3,515 (1)	2x 3,655 (1)	2,327 (5)	2,329 (7)	4,179 (1)	2x 3,617 (1)
	3,630 (1)	3,405 (1)				

**Tabelle 33:** Ausgesuchte Winkel in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  in °

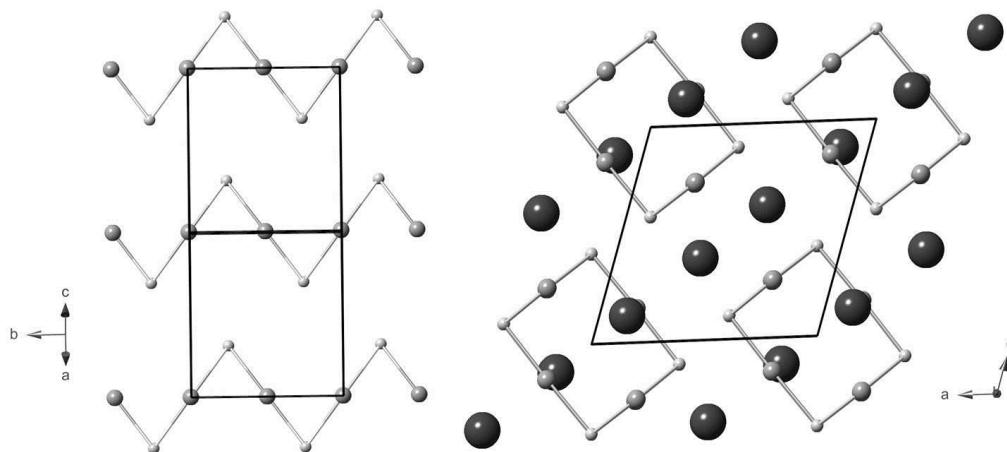
Pt2 – Pb1 – Pt2	163,5°	S1 – Pt1 – Pb2	84,7°
Pt2 – Pb2 – Pt1	119,1°	S1 – Pt1 – Pb2	96,4°
Pt1 – Pb2 – Pt1	58,6°	S2 – Pt2 – S1	178,2°
Pt1 – Pb2 – Pt1	121,1°	S2 – Pt2 – Pb1	89,9°
Pt1 – Pb2 – Pt1	92,3°	S1 – Pt2 – Pb1	89,9°
S2 – Pt1 – S1	178,6°	Pb2 – Pt2 – Pb1	98,2°
S2 – Pt1 – Pb2	96,2°	Pb1 – Pt2 – Pb1	163,5°
S2 – Pt1 – Pb2	84,7°	Pt1 – S1 – Pt2	91,4°

Pt – Atome in den besetzten Lücken zeigen die HAP-typische Koordination verzerrter tetragonaler Bipyramiden (Abbildung 41). Sie sind jeweils durch vier Pb – Atome prismatisch und durch zwei S – Atome linear koordiniert. Die Abstände zu den Pb – Atomen sind mit  $d(\text{Pt1} – \text{Pb1}) = 2,849 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pt1} – \text{Pb2}) = 3,115 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pt2} – \text{Pb1}) = 2,818 \text{ \AA}$  und  $d(\text{Pt2} – \text{Pb2}) = 2,706 \text{ \AA}$  ähnlich denen in der Literatur bisher beschriebenen ( $2,807$  –  $2,963 \text{ \AA}$ ) [72, 75]. Die S – Atome befinden sich im Abstand von  $d(\text{Pt1} – \text{S1}) = 2,331 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pt1} – \text{S2}) = 2,326 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pt2} – \text{S1}) = 2,338 \text{ \AA}$  und  $d(\text{Pt2} – \text{S2}) = 2,324 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 41:** Koordinationssphären der Pt - Atome in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$

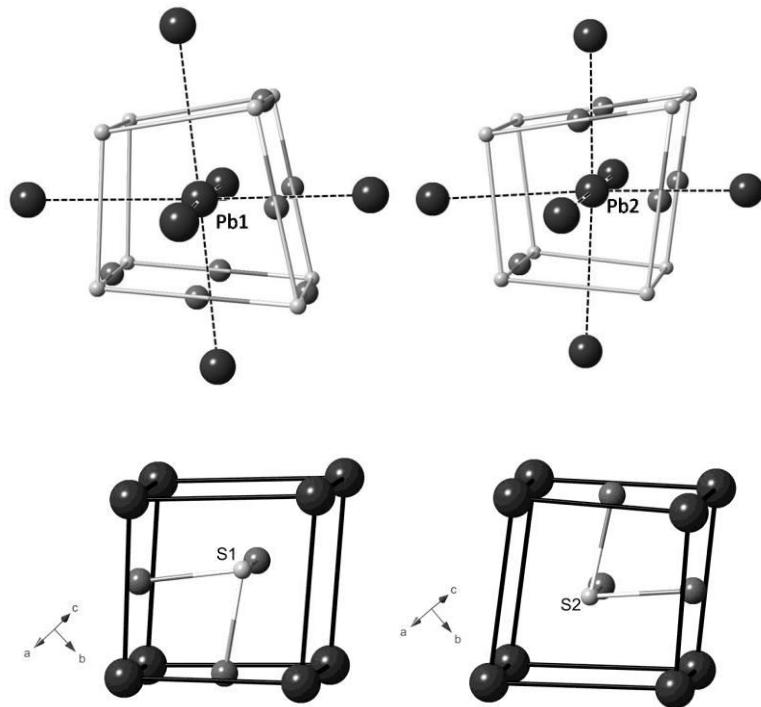
Die Pt – und S – Atome sind so angeordnet, dass in Richtung der monoklinen b – Achse Zick – Zack – Ketten Pt – S – Pt – S... entstehen. Diese sind zu Doppelsträngen in der ac – Ebene verknüpft und werden durch Pb2 – Atome voneinander getrennt (s. Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Zick - Zack - Ketten entlang der monoklinen b - Achse (links) und ihre Verknüpfung zu Doppelsträngen (rechts)

Die Pb – und S – Atome sind je von einem verzerrten Kubus aus S –Atomen für Blei und Pb – Atome für Schwefel koordiniert. Der Schwefelwürfel um die Pb – Atome ist geordnet mit Pt – Atomen auf Kantenmittnen besetzt, was zu einer Verzerrung des Würfels führt. In Abbildung 43 sind die Koordinationssphären der Atome gezeigt.

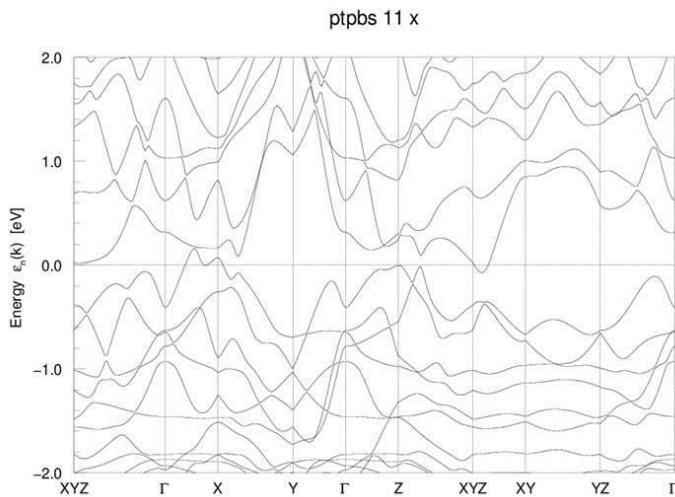
## 5.7 DFT Rechnungen zu $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$



**Abbildung 43:** Koordinationssphären der Pb - und S - Atome in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$

## 5.7 DFT Rechnungen zu $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$

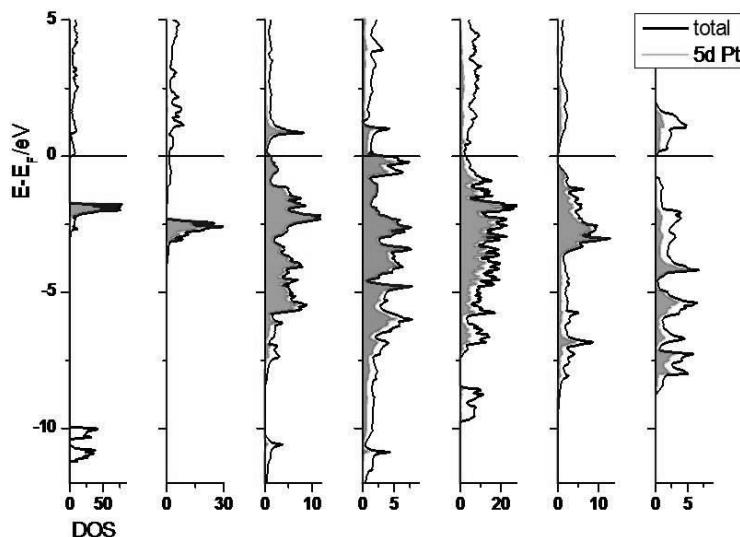
Zu  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  wurden einige Rechnungen zur elektronischen Struktur durchgeführt (FPLO, DFT-GGA), um die elektrischen Eigenschaften und den Bindungszustand des Pt näher zu beleuchten.



**Abbildung 44:** Bandstruktur zu  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  (exp. Struktur) mit FPLO-PBE (SREL)

Die Bandstruktur in Abbildung 44 deutet für Pb<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>S<sub>2</sub> eine Bandlücke an, die für weite Bereiche der Brillouinzone ausgeprägt ist. Pseudo-Valenz- und Leitungsbänder überlappen in einigen Bereichen indirekt. Auch diese Charakteristik ist als Stabilisierung zu interpretieren. Die Verbindung wird als ein stark anisotroper elektrischer Leiter vorhergesagt: als Metall für manche und Halbleiter für andere Richtungen.

Ein Vergleich der elektronischen Zustandsdichten zeigt (Abb. 45), dass man – wie für die lineare Koordination erwartet – von einem Pt(0)-5d<sup>10</sup>-Zustand ausgehen kann. Zum Vergleich sind Cs<sub>2</sub>Pt, BaPt, PbPt<sub>3</sub> (Cu<sub>3</sub>Au-Typ), PbPt<sub>3</sub>C (Antiperowskit), PtS und PtS<sub>2</sub> angegeben. Negativ geladenes Pt in Cs<sub>2</sub>Pt und BaPt zeigt lokale 5d-Orbitale bei -2 bis -3 eV. In PbPt<sub>3</sub> und PbPt<sub>3</sub>C sind die Pt-5d-Zustände aufgrund von metallischen Wechselwirkungen deutlich verbreitert. Die Beteiligung der 5d-Orbitale an der Bindung zeigt sich an den antibindenden, unbesetzten e<sub>g</sub>-Anteilen oberhalb E<sub>F</sub>. Letzteres findet man auch für PtS und PtS<sub>2</sub>, wobei die antibindenden e<sub>g</sub>-Anteile verbreitert sind. Für Pb<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>S<sub>2</sub> erkennt man dagegen verbreiterte Pt-5d-Anteile, jedoch nur sehr geringe antibindende Pt-5d-Orbitalanteile. Dies lässt sich in guter Näherung mit einem d<sup>10</sup>-Zustand vereinbaren.



**Abbildung 45:** Vergleich der elektronischen Zustandsdichten zu Cs<sub>2</sub>Pt, BaPt, PbPt<sub>3</sub>, PbPt<sub>3</sub>C, Pb<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, PtS.

## 5.8Pb<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> – Einkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Kristall von Pb<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert und auf einem Stoe IPDS I bei Raumtemperatur vermessen. Die Strukturlösung wurde unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Sir-97[48] durchgeführt. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [47] benutzt.

Das Beugungsbild lässt sich vollständig mit einer C – zentrierten Elementarzelle indizieren. Strukturlösungen wurden in den Raumgruppen *C2* (Nr. 5), *Cm* (Nr. 8), *C2/c* (Nr. 15), *C2/m* (Nr. 12) und *Cmcm* (Nr. 63) durchgeführt. Nach Analyse aller Ergebnisse führte die Verfeinerung in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) zu den besten R – Werten. Zur Strukturlösung wurden die Gitterparameter aus der Pulvermessung verwendet. Die Verfeinerung konvergierte bei Residualwerten von  $R_1 = 4,3\%$  bzw.  $wR_2 = 11,5\%$  für 325 symmetrieunabhängige Reflexe und 24 Parameter. Die schlechten  $R_{\text{int}}$  und  $wR_2$  Werte sind auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Zum einen gestaltete sich die Absorptionskorrektur mit einen Koeffizienten von  $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 134,47 \text{ mm}^{-1}$  nicht einfach und zum anderen konnte kein besserer Kristall gefunden werden. Die vorliegende Lösung ist aber plausibel und erklärt vollständig das Pulverdiffraktogramm. Die Daten der Einkristallmessung sind in Tabelle 36 zusammengefasst. Tabelle 34 und 35 enthalten die Atomkoordinaten und die anisotropen Auslenkungsparameter.

**Tabelle 34:** Atomkoordinaten und äquivalente Koeffizienten Ueq der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Pb1	4c	0,5	0,618 (2)	0,75	0,022 (5)
Pb2	4c	0,5	0,892 (2)	0,25	0,017 (5)
Pt1	8e	0,228 (2)	0	0,5	0,018 (5)
Pt2	4c	0,5	0,840 (2)	0,75	0,021 (5)
Se	8g	0,230 (1)	0,163 (3)	0,25	0,019 (1)

**Tabelle 35:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von Pb<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pb1	0,015 (1)	0,028 (1)	0,021 (1)	0	0	0
Pb2	0,027 (1)	0,031 (1)	0,018 (1)	0	0	0
Pt1	0,017 (1)	0,031 (1)	0,017 (1)	0	0	0
Pt2	0,020 (1)	0,033 (1)	0,022 (1)	0	0	0
Se	0,016 (2)	0,036 (2)	0,020 (2)	0	0	0,003 (1)

**Tabelle 36:** Kristallographische Daten und Angaben zu Pb<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>

Einkristalldaten und Angaben zu Pb <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	
Summenformel	Pb <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1157,56
Kristallsystem	Orthorhombisch

## 5.9 Strukturbeschreibung

---

Raumgruppe (Nr.)	<i>Cmcm</i> (Nr.63)
Gitterparameter	$a = 12,306 (7)$ Å
	$b = 8,960 (6)$ Å
	$c = 5,569 (1)$ Å
Volumen, Z	$V = 614,05 (2)$ Å <sup>3</sup> , 4
$\rho_{\text{calc}}$ /g·cm <sup>-3</sup>	12,521
Diffaktometer	STOE IPDS, Mo-K <sub>α</sub> , $\lambda = 0,71073$ Å
	Graphit-Monochromator
Messtemperatur	293 K
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-SHAPE [44] und X-RED [43, 58]
2θ-Bereich /°	$0 \leq 2\theta \leq 50,05$
<i>hkl</i> Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-10 \leq k \leq 10$ $-6 \leq l \leq 6$
Anzahl Reflexe, unabhängige Reflexe	4843, 325
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ in mm <sup>-1</sup>	134,47
Anzahl Parameter / Einschränkungen	24 / 0
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	SIR-92 [48], SHELXL-97 [57]
Gütwerte der Messung $R_{\text{int}}$ , $R_\sigma$	0,227, 0,083
$R_1$ , $wR_2 (>2\sigma(l))$	0,043, 0,115
$R_1$ , $wR_2$ (alle Reflexe)	0,046, 0,115
<i>GooF</i>	1,231
Restelektronendichte in e Å <sup>-3</sup>	+ 2,59, -3,13

---

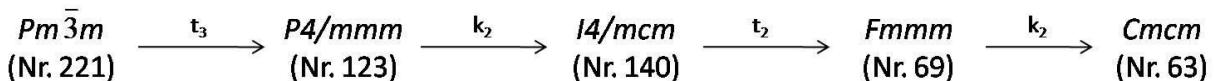
## 5.9 Strukturbeschreibung

Kristallographisch wird die Verbindung durch fünf Atomlagen beschrieben. Die beiden Pb – Atome liegen auf 4c Lagen mit *m2m* als Punktsymmetrie. Pt –Atome liegen auf zwei unterschiedlichen Lagen. Pt1 liegt auf 8e (Punktsymmetrie 2), während Pt2 auch auf einer 4cLage sitzt. Das Se – Atom besetzt eine Lage 8g mit Punktsymmetrie *m*.

Entsprechend dem HAP-Modell kann man die Struktur des  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$  auch vom  $\text{MgNi}_3\text{C}$  – Typ in einer Gruppe – Untergruppe – Beziehung herleiten (Abbildung 46). Dabei ist der Symmetriebau durch insgesamt zwei translationsgleiche Übergänge und zwei klassengleichen Übergang gekennzeichnet. Im ersten Schritt werden die dreizählige Achse und

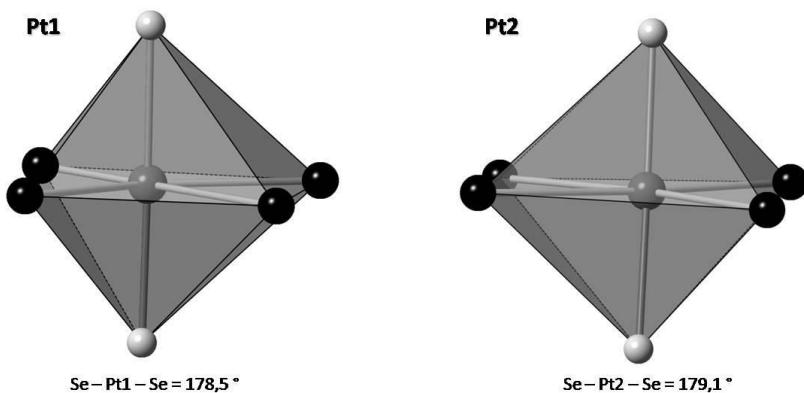
## 5.9 Strukturbeschreibung

das Inversionszentrum abgebaut. Man landet bei der Raumgruppe  $P4/mmm$  (Nr. 123). Als nächstes muss die Elementarzelle vergrößert werden. Dies geschieht mit einem klassengleichen Übergang vom Index 2, wobei  $a' = 2a$ ,  $b' = 2b$ ,  $c' = 2c$  wird. Auf die Raumgruppe  $Fmmm$  (Nr. 69) muss die zweizählige Achse Richtung  $b$  abgebaut werden. Damit einher geht der Übergang von einer  $I$  – zentrierten Zelle hin zu einer  $F$  – zentrierten. Als letztes wird wieder durch den Verlust der Zentrierung ein klassengleicher Übergang vom Index 2 vollzogen, so dass man schließlich bei  $Cmcm$  (Nr. 63) landet.



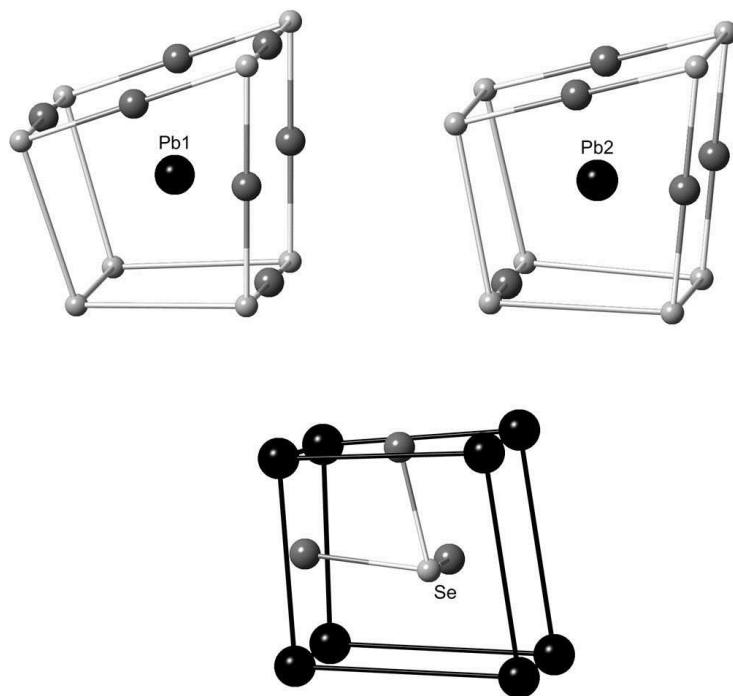
**Abbildung 46:** Gruppe-Untergruppe-Beziehung für  $Pb_2Pt_3Se_2$

Die Pt – Atome sind erwartungsgemäß tetragonal bipyramidal durch vier Bleiatome und zwei Selenatome koordiniert. Alle vier Abstände für Pt1 zu den Bleiatomen sind voneinander verschieden. Sie reichen von 2,73 Å – 3,10 Å. Folglich sitzt das Pt1 – Atom nicht genau im Zentrum des Polyeders, sondern leicht versetzt. Die Koordination zu den Se – Atomen ist auch mit 178,5° leicht geknickt. Für Pt2 verhält es sich ganz ähnlich. Allerdings findet man hier nur zwei unterschiedliche Abstände zu den Bleiatomen. Auch die Koordination zu den Se – Atomen ist mit 179,1° nahezu linear (s. Abbildung 47). Insgesamt ist der Polyeder um Pt2 also symmetrischer als um Pt1.



**Abbildung 47:** Koordination der Pt – Atome in  $Pb_2Pt_3Se_2$

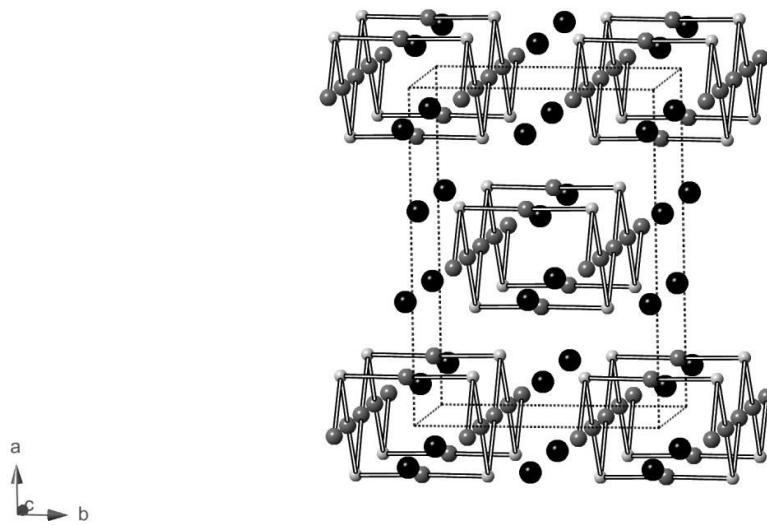
Die Koordinationspolyeder der Blei – und Selenatome sind ähnlich der vorher beschriebenen Verbindung. Die Bleiatome werden durch acht Se – Atome koordiniert und bilden einen Kubus. Für Pb1 sind sieben Pt – Atome geordnet auf den Kantenmitteln angesiedelt, während für Pb2 deren nur fünf sind. Durch diese Besetzung wird der Kubus verzerrt, da die Kantenlänge verlängert wird. Selenatome werden wiederum durch acht Bi – Atome kubisch koordiniert. Zusätzlich tragen drei Pt – Atome auf den Flächenmitteln zur Koordination bei, wodurch sich der charakteristische Halbantiperowskit ergibt (Abbildung 48).



**Abbildung 48:** Koordinationssphären der Pb - und Se - Atome in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$

Das Ordnungsschema folgt dabei dem bereits im vorigen Kapitel beschriebenen Ordnungsschema von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ .  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$  ist damit erst die zweite Verbindung in dieser Ordnungsvariante. Die Abstände und Winkel der Struktur von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$  können den nachfolgenden Tabellen 37 und 38 entnommen werden. Auch die typische Zick-Zack Anordnung ist in der Pt-S Teilstruktur vorhanden. Dabei sind 2 Ketten zu Doppelsträngen über Pt2 Atome verknüpft (Abbildung 49).

Bemerkt sei noch, dass Platinverbindungen Musterbeispiele für die Korrelation von Oxidationsstufen und Koordination darstellen. In Cisplatin ( $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ) resultiert für Pt eine quadratisch planare Koordination aus der  $d^8$ -Konfiguration des  $\text{Pt}^{+2}$ , während für  $\text{PtS}_2$  eine oktaedrische Koordination des  $d^6$ -Zustandes ( $\text{Pt}^{+4}$ ) resultiert. In  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2/\text{Se}_2$  liegt Pt formal in der Oxidationsstufe 0 vor, was mit einem  $5d^{10}$ -Zustand korreliert werden kann und in einer linearen Anordnung zum Ausdruck kommt.



**Abbildung 49:** Anordnung der Doppelstränge in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$

**Tabelle 37:** Atomabstände in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$  in Å

	Pb1	Pb2	Pt1	Pt2	Se
Pb1	2x 4,023 (1)	2x 4,376 (2)	4x 2,865 (1)	2x 2,732 (1)	3,507 (2)
		4,482 (2)			3,627 (2)
Pb2	2x 4,376 (2)	2x 4,023 (1)	4x 3,106 (1)	2x 2,858 (1)	3,498 (1)
	4,482 (2)				3,750 (1)
Pt1	4x 2,865 (1)	2x 2,858 (1)	2x 2,784 (1)	2x 3,430 (1)	2x 2,437 (1)
					2x 4,397 (1)
Pt2	2x 2,732 (1)	2x 2,858 (1)	2x 3,430 (1)	2x 4,823 (1)	2x 2,421 (2)
					3x 4,095 (2)
Se	3,507 (2)	3,498 (1)	2x 2,437 (1)	2x 2,421 (2)	3,538 (1)
	3,627 (2)	3,750 (1)	2x 4,397 (1)	3x 4,095 (2)	4,119 (1)

**Tabelle 38:** Winkel in  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$

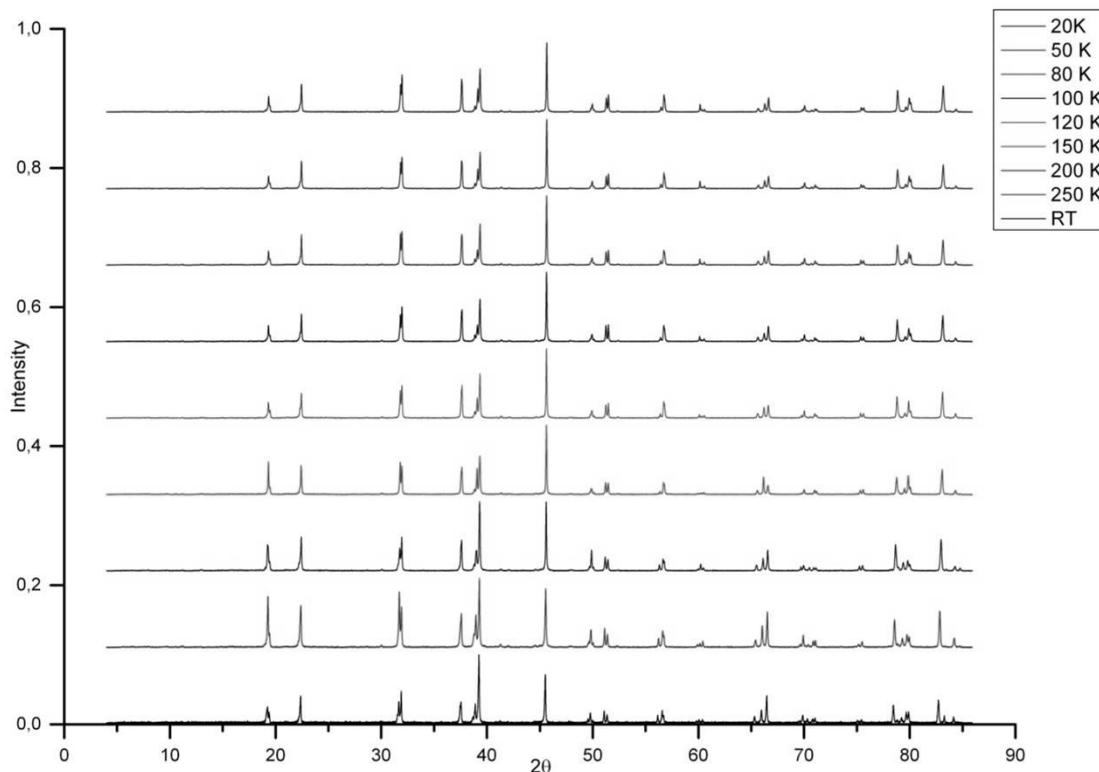
Pb1 – Pb1 – Pt2	89,9°	Se – Pt1 – Pb2	82,5°
Pb1 – Pb1 – Pt2	84,7°	Se – Pt1 – Pb2	98,2°
Pt2 – Pb1 – Pt2	154°	Pb2 – Pt1 – Pb2	98,2°
Pt1 – Pb2 – Pt1	90,8°	Se – Pt2 – Se	179,1°
Pt2 – Pb2 – Pt1	118,1°	Se – Pt2 – Pb1	90,2°
Pt2 – Pb2 – Pt1	122,7°	Se – Pt2 – Pb1	95,5°
Se – Pt1 – Se	178,5°	Pb1 – Pt2 – Pb1	152°

# 6. Tieftemperatur Pulveruntersuchungen

Mit Kenntnis der Phasenumwandlung bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  und Auftreten der Supraleitfähigkeit wurden verschiedenen Proben einer Pulveruntersuchung bei tiefen Temperaturen unterzogen. Ziel war es eventuelle Phasenumwandlungen bereits am Pulver zu erkennen und in wie weit die Gitterkonstanten sich damit einhergehend verändern.

## 6.1 $\text{Ti}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $\bar{R}\bar{3}m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 5,634 (8)$  Å,  $c = 13,935 (2)$  Å und  $V = 383,08 (1)$  Å<sup>3</sup>. Die Messung wurde im Bereich von 298 K bis 20 K durchgeführt. Wie aus der Abbildung 50 zu entnehmen ist, tritt keine Phasenumwandlung im genannten Messbereich auf. Erkennbar ist, dass bis 200 K die größte Änderung im a/c Verhältnis auftritt. Die Änderung verläuft folglich asymptotisch.

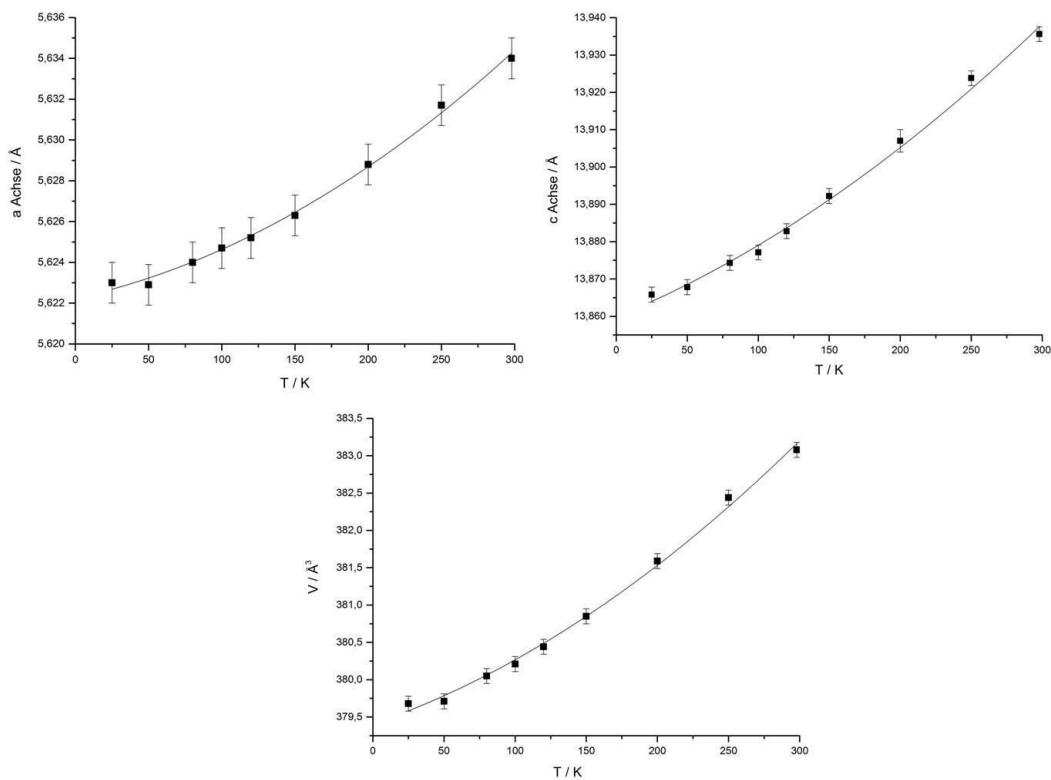


**Abbildung 50:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{Ti}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  im Temperaturbereich von 298 K (unten) bis 20 K (oben).

Bei der röntgenographischen Untersuchung der Verbindung kann man eine annähernd lineare Abnahme der Zellkonstanten beobachten. Tatsächlich wird die Abnahme mit niedrigerer Temperatur schwächer. Der Zellparameter  $a$  sinkt von 5,634 Å auf 5,623 Å, was einer prozentualen Änderung von 1,9 % entspricht. Die Gitterkonstante  $c$  ändert sich am absolut

## 6.1 $Tl_2Rh_3S_2$

stärksten. Sie fällt von 13,935 Å auf 13,866 Å mit einer prozentualen Änderung von 5 %. Dieser Sachverhalt ist anhand der Kristallstruktur zu erklären. Die Shandit – Struktur ist aus einer Schichtstruktur aus Kagomé – Netzen aufgebaut zwischen denen sich etwas Raum befindet. Bei tiefen Temperaturen werden demnach die Bindungen in den Schichten kaum verändert, aber dafür der Abstand zwischen den Schichten. Abbildung 51 zeigt die Diagramme der Auswertung der Zellparameter. Die bestimmten Gitterkonstanten sind in Tabelle 39 zusammengestellt.



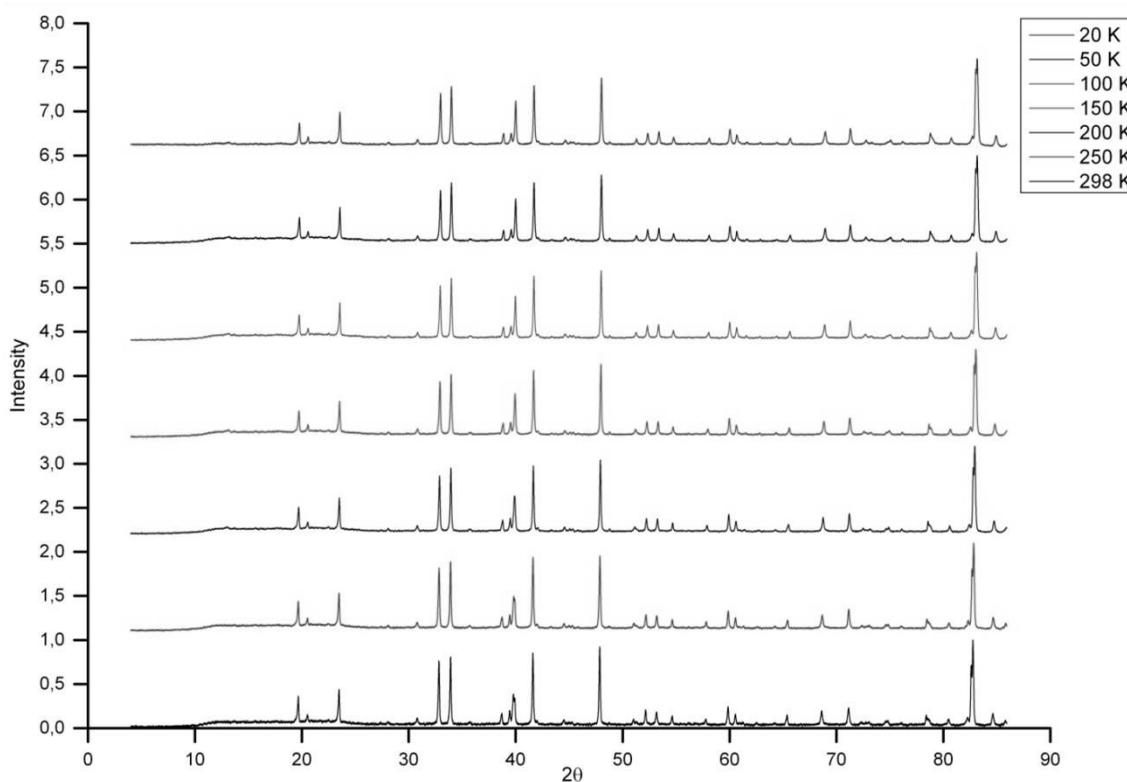
**Abbildung 51:** Zellkonstanten  $a$  und  $c$  sowie Zellvolumen in Abhängigkeit von  $T$  für  $Tl_2Rh_3S_2$

**Tabelle 39:** Zellparameter von  $Tl_2Rh_3S_2$  aus Pulverdaten

$T / K$	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$a/c$
298	5,634 (1)	13,935 (1)	383,08 (1)	0,4042
250	5,631(1)	13,923 (1)	382,44 (1)	0,4044
200	5,628 (1)	13,907 (3)	381,59 (2)	0,4047
150	5,626 (1)	13,892 (1)	380,85 (1)	0,4049
120	5,625 (1)	13,883 (1)	380,44 (2)	0,4052
100	5,624 (1)	13,877 (1)	380,21 (1)	0,4053
80	5,624 (1)	13,874 (1)	380,05 (1)	0,4053
50	5,622 (1)	13,867 (1)	379,71 (1)	0,4054
25	5,623 (1)	13,866 (1)	379,68 (1)	0,4055

## 6.2 $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

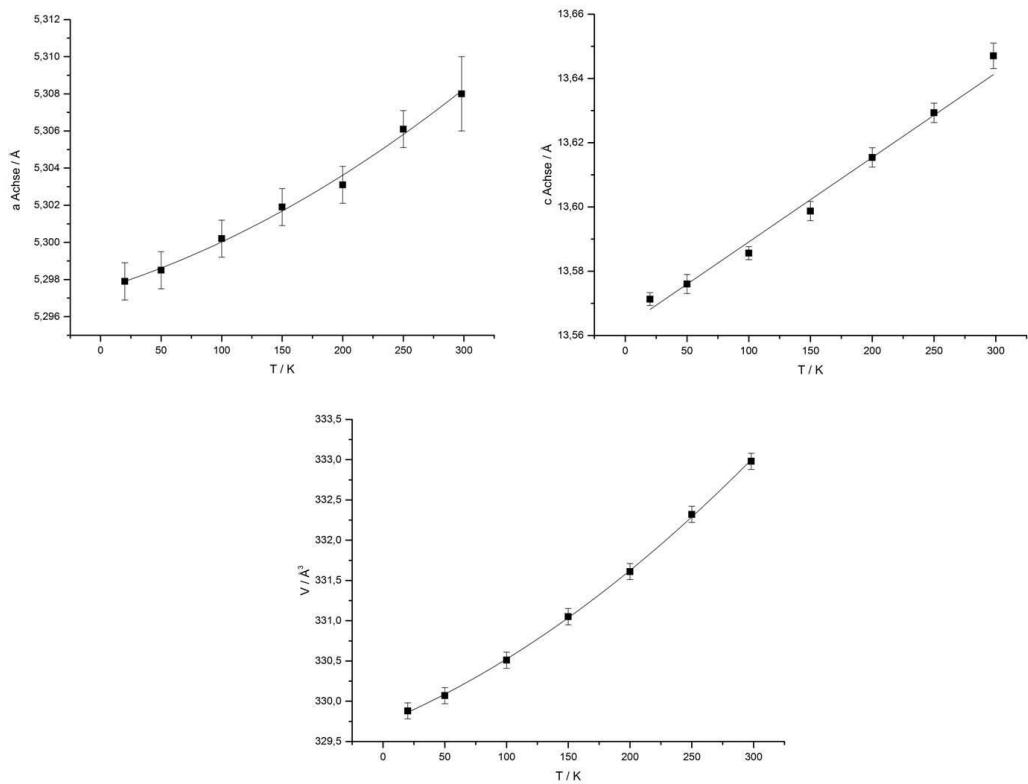
Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 5,308 (2)$  Å,  $c = 13,647 (4)$  Å und  $V = 332,98 (2)$  Å<sup>3</sup>. Die Messung wurde im Bereich von 298 K bis 20 K durchgeführt. Es tritt weder eine Phasenumwandlung auf noch gibt es erkennbare Unterschiede im Diffraktogramm. Die Shandit – Struktur ist somit in dieser Verbindung bis 20 K stabil (Abbildung 52).



**Abbildung 52:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$  im Temperaturbereich von 298 K (unten) bis 20 K (oben).

Der Gitterparameter  $a$  nimmt auf einen Wert von 5,298 Å ab, was einer prozentualen Änderung von 0,2 % entspricht. Die Zellkonstante  $c$  ist ebenfalls kaum mit 13,571 Å verändert (0,6 %), nimmt aber nahezu linear ab. Dass Zellvolumen verkleinert sich auf 329,88 Å<sup>3</sup> mit einer Änderung von 0,9 %. In Abbildung 53 sind die Änderungen der Zellkonstanten gegen die Temperatur aufgetragen. Die dabei bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

### 6.3 InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub>



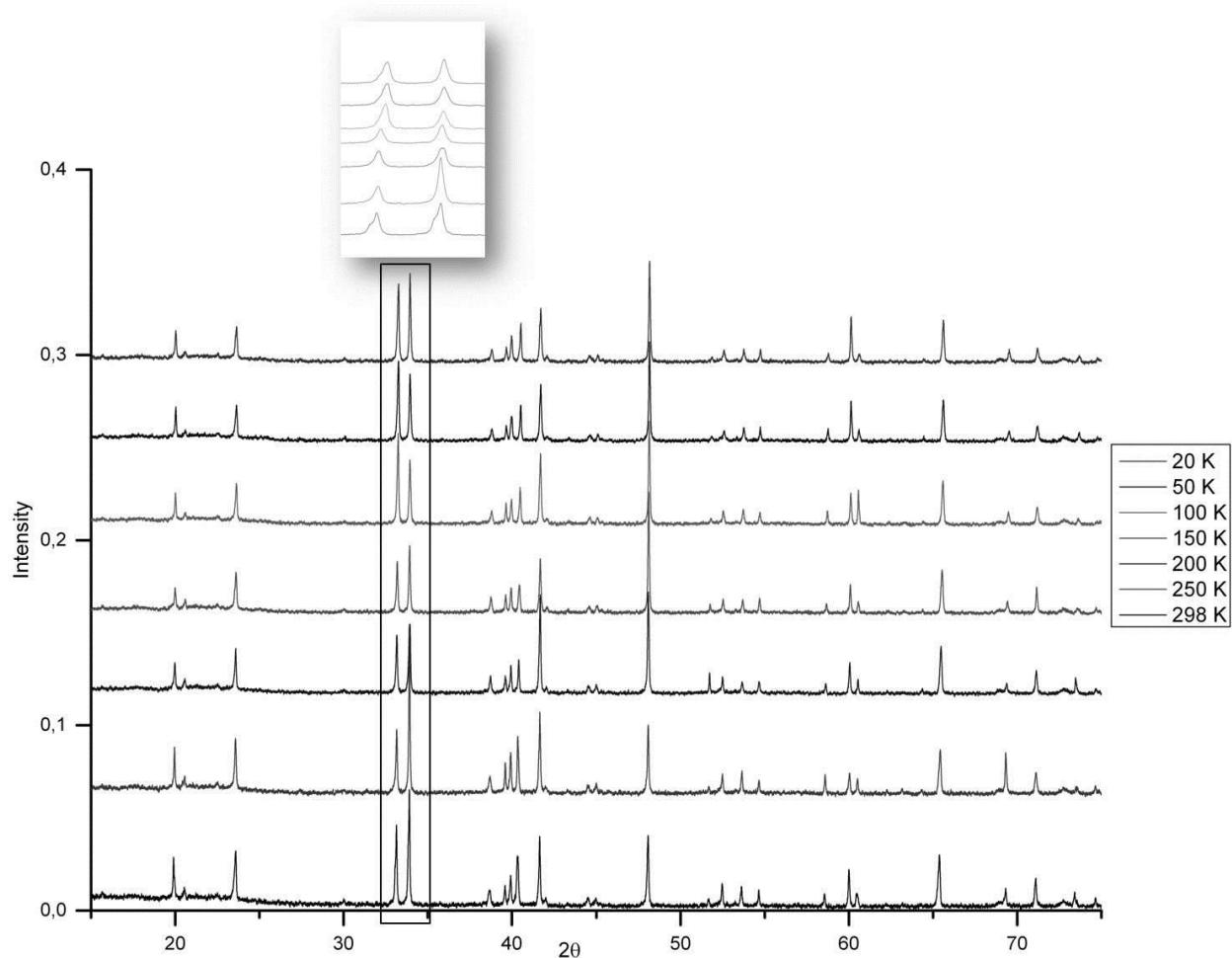
**Abbildung 53:** Zellkonstanten a und c sowie Zellvolumen in Abhängigkeit von T für In<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

**Tabelle 40:** Zellparameter von In<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>2</sub> aus Pulverdaten

T/K	a/ Å	c/ Å	V/ Å <sup>3</sup>	a/c
298	5,308 (2)	13,647 (4)	332,98 (2)	0,3889
250	5,305 (1)	13,628 (3)	332,20 (2)	0,3893
200	5,303 (1)	13,613 (3)	331,58 (2)	0,3894
150	5,300 (1)	13,596 (3)	330,77 (2)	0,3898
100	5,298 (1)	13,581 (2)	330,13 (2)	0,3901
50	5,299 (1)	13,576 (3)	330,07 (2)	0,3902
20	5,298 (1)	13,571 (2)	329,88 (1)	0,3903

### 6.3 InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

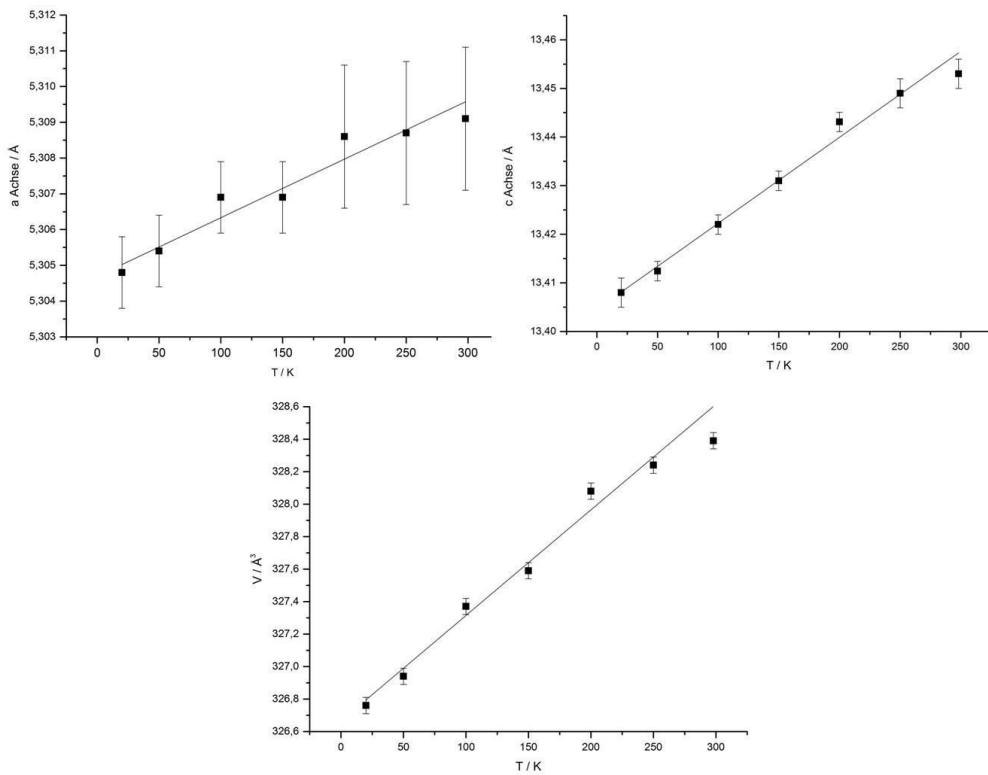
Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 5,309 (2)$  Å,  $c = 13,453 (3)$  Å und  $V = 328,39 (2)$  Å<sup>3</sup>. Die Messung wurde im Bereich von 298 K bis 20 K durchgeführt. Besonders interessant an dieser quaternären Verbindung war, wie bereits erwähnt, der Umstand, dass ein Metall-Halbleiter Übergang auftritt und eine bevorzugte Besetzung der Indiumatome zwischen den Kagomé Netzen stattfindet[69, 76]. Bei tiefen Temperaturen könnte sich nun diese bevorzugte Besetzung ändern und/oder eine Phasenumwandlung auftreten. Abbildung 54 zeigt die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme.



**Abbildung 54:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub> im Temperaturbereich von 298 K (unten) bis 20 K (oben). Der Ausschnitt zeigt die Intensitätsänderung des (104)- und (110)-Reflexes

Die Auswertung ergab eine genähert lineare Abnahme aller Gitterparameter. Im aufgenommenen Messbereich fand keine signifikante Änderung des Reflexmusters statt. Somit ist auch nicht auf eine Phasenumwandlung zu schließen. Erkennbar ist aber, dass eine kleine Änderung der Intensitäten auftritt. An den (104) und (110) Reflexen sieht man, dass sich beim Abkühlen bis etwa 150 K die Intensitäten anpassen, dann umkehren und schließlich wieder ins ursprüngliche Verhältnis zurückkehren. Dies zeigt sehr schön die Flexibilität der Struktur. Man kann die Änderungen eventuell auf die Besetzung In:Sn zwischen den Kagomé Netzen in Verbindung bringen. Für eine konkrete Aussage wären allerdings weitere Messungen bei 150 K nötig. Beispielsweise Neutronenstreuung oder Einkristalluntersuchungen.

Der Gitterparameter  $a$  nimmt auf einen Wert von 3,048 Å ab, was einer prozentualen Änderung von 0,08 % entspricht. Die Zellkonstante  $c$  verkleinert sich auf 13,408 Å (0,3 %). Dass Zellvolumen verkleinert sich auf 326,76 Å<sup>3</sup> mit einer Änderung von 0,5 %. In Abbildung 55 sind die Änderungen der Zellkonstanten gegen die Temperatur aufgetragen. Die dabei bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle 41 zusammengefasst.



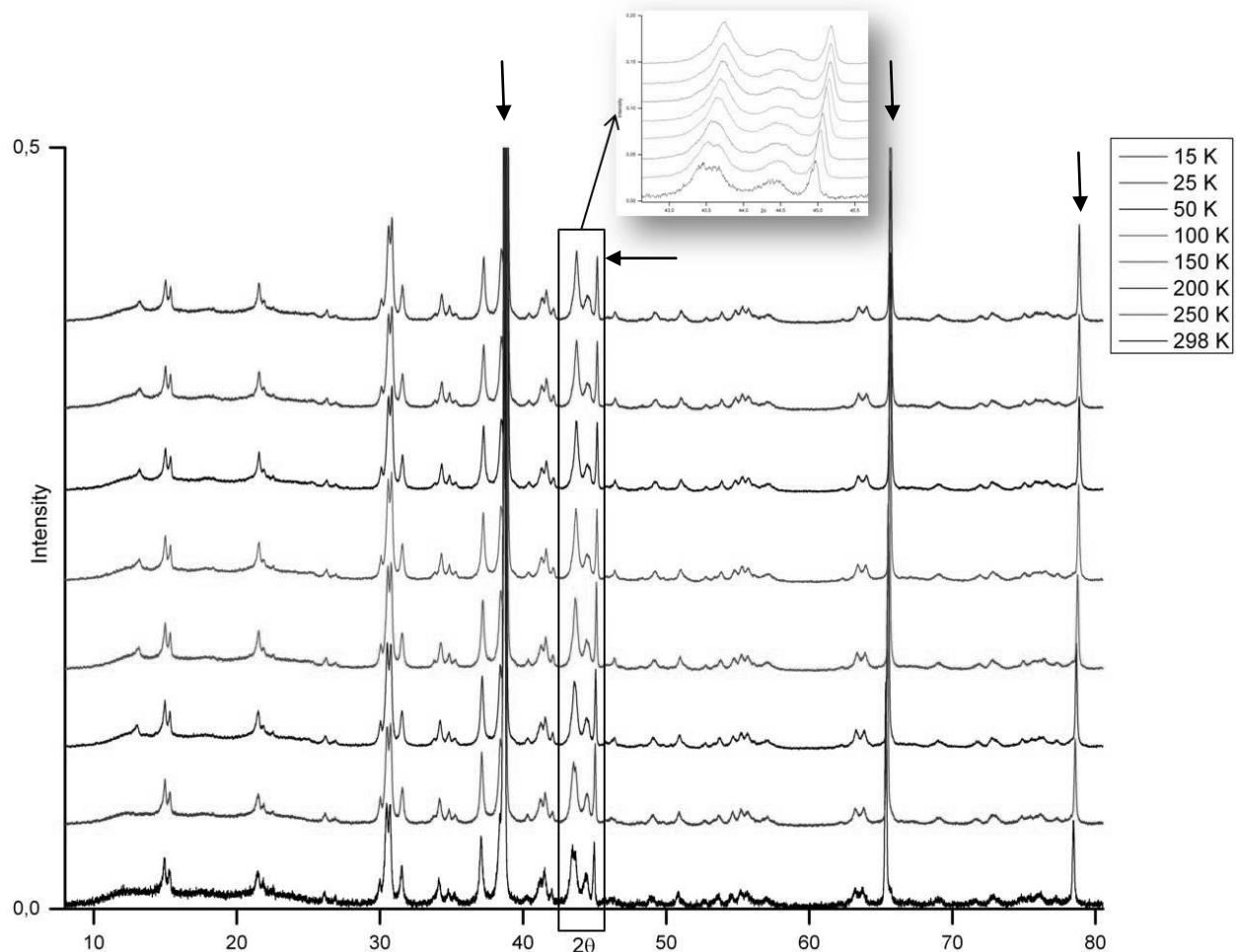
**Abbildung 55:** Zellkonstanten  $a$  und  $c$  sowie Zellvolumen in Abhängigkeit von  $T$  für  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$

**Tabelle 41:** Zellparameter von  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$  aus Pulverdaten

$T/\text{K}$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$a/c$
298	5,309 (2)	13,453 (3)	328,39 (2)	0,3946
250	5,309 (2)	13,449 (3)	328,24 (2)	0,3947
200	5,309 (1)	13,443 (2)	328,08 (1)	0,3948
150	5,307 (1)	13,431 (2)	327,59 (1)	0,3951
100	5,307 (1)	13,422 (2)	327,37 (1)	0,3953
50	5,305 (1)	13,412 (2)	326,94 (1)	0,3955
20	5,305 (1)	13,408 (3)	326,76 (2)	0,3956

## 6.4 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) mit den Gitterkonstanten  $a = 11,425 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,371 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,228 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 133,19^\circ$  und  $V = 572,12 \text{ \AA}^3$ . Die Messung wurde im Bereich von 298 K bis 15 K durchgeführt. Wie bereits in 3.3 gezeigt wurde, findet bei  $T < 250 \text{ K}$  eine Strukturänderung von  $C2/m$  (Nr. 12) auf  $P2/m$  (Nr. 11) statt. Die Abbildung 56 zeigt die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme im genannten Messbereich.



**Abbildung 56:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  im Temperaturbereich von 298 K (unten) bis 15 K (oben). Der Ausschnitt zeigt die Änderung des (040)- und (004) – Reflexes. Reflexe der Aluminiumfolie sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

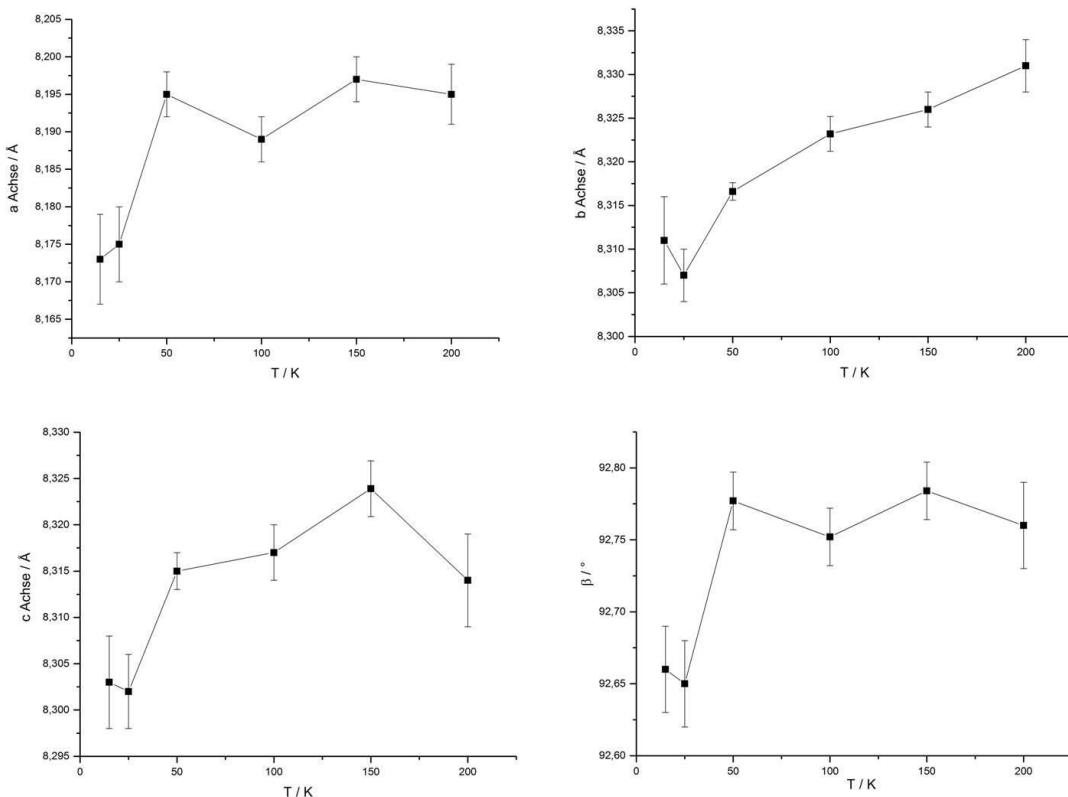
Bei der Betrachtung der Pulverdiffraktogramme fällt weder eine signifikante Änderung des Reflexprofiles auf, noch sind die Intensitäten stark verändert. Bei detaillierter Untersuchung erkennt man jedoch, dass bei 200 K der (040) - und (004) - Reflex zusammenfallen. Die korrespondierenden niedriger indizierten Reflexe weisen diese Aufspaltung nicht auf, aber es erklärt die Verzerrung des Gitters von *C* nach *P*. Des Weiteren fällt auf, dass sich die Reflexe bis 50K, wie erwartet, zu größeren  $2\theta$  verschieben, danach aber wieder in die andere Richtung tendieren. Im Ausschnitt in Abbildung 56 lässt sich dies gut im Vergleich zu dem Aluminium Reflex erkennen. Auch bei der Auswertung der Pulverdiffraktogramme ist die Indizierung unterhalb 50 K schwierig. Auch Rietveldverfeinerungen konvergierten nicht, da die Mischungsparameter *W*, *NA* und *NB* zu groß werden. In den Diagrammen erkennt man auch, dass zwei Punkte nicht in die Reihe passen. Der Erste bei 150 K, und der Zweite bei 50 K. Der Erste ist mit der Strukturänderung zu erklären, wo die Auswerteprogramme wohl Mühe haben die richtigen Achsen zu finden. Der Zweite ist nicht eindeutig aufzuklären. Es scheint jedoch möglich, dass eine weitere Phasenumwandlung  $<50$  K stattfinden könnte. Da dies am Pulver

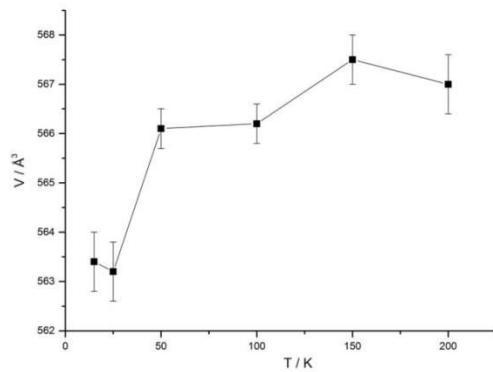
## 6.4 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

aber nicht zu erkennen ist, müsste man eine Einkristallmessung in diesem Bereich durchführen. Abbildung 57 zeigt die Änderung der Zellkonstanten gegen die Temperatur. Die dabei bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

**Tabelle 42:** Zellparameter von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  aus Pulverdaten

T/K	a/ Å	b/ Å	c/ Å	V/ Å <sup>3</sup>	$\beta/^\circ$
298	11,425 (2)	8,371 (1)	8,228 (2)	572,1 (3)	133,19 (3)
250	11,397 (2)	8,354 (2)	8,197 (2)	569,6 (3)	133,11 (2)
200	8,195 (4)	8,331 (3)	8,314 (5)	567,0 (6)	92,76 (3)
150	8,197 (3)	8,326 (3)	8,324 (2)	567,5 (5)	92,78 (2)
100	8,189 (3)	8,323 (2)	8,317 (3)	566,2 (4)	92,75 (2)
50	8,195 (3)	8,317 (1)	8,315 (2)	566,1 (4)	92,77 (1)
25	8,175 (5)	8,307 (3)	8,302 (4)	563,2 (6)	92,65 (3)
15	8,173 (6)	8,311 (5)	8,303 (5)	563,4 (6)	92,66 (3)

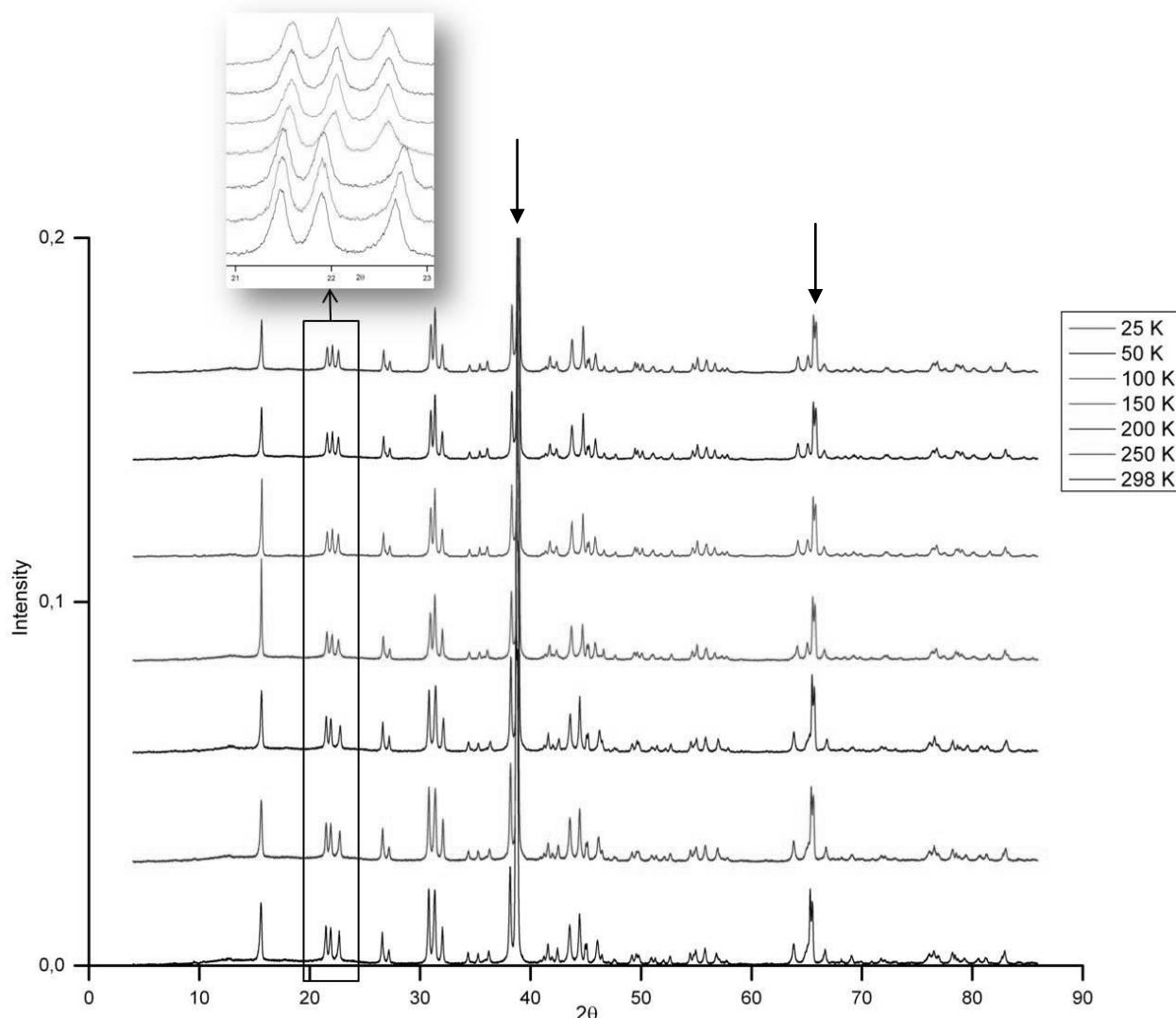




**Abbildung 57:** Zellkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  sowie Zellvolumen in Abhängigkeit von  $T$  für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

## 6.5 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) mit den Gitterkonstanten  $a = 11,250 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,350 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,915 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 133,29^\circ$  und  $V = 541,2 \text{ \AA}^3$ . Die Messung wurde im Bereich von 298 K bis 25 K durchgeführt. Wie bereits in 3.6 gezeigt wurde, findet bei  $T < 250 \text{ K}$  eine Strukturverzerrung statt. Das System weicht dabei dem auferen Einfluss dahingehend aus, dass sich die Abstände der Bi – Atome zueinander ändern. Damit verbunden ist dann eine Verlängerung der  $c$  – Achse, so dass die neuen Gitterkonstanten  $a = 11,559 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,295 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,855 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,72^\circ$  und  $V = 1630,88 \text{ \AA}^3$  sind. Die Abbildung 58 zeigt die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme im genannten Messbereich.

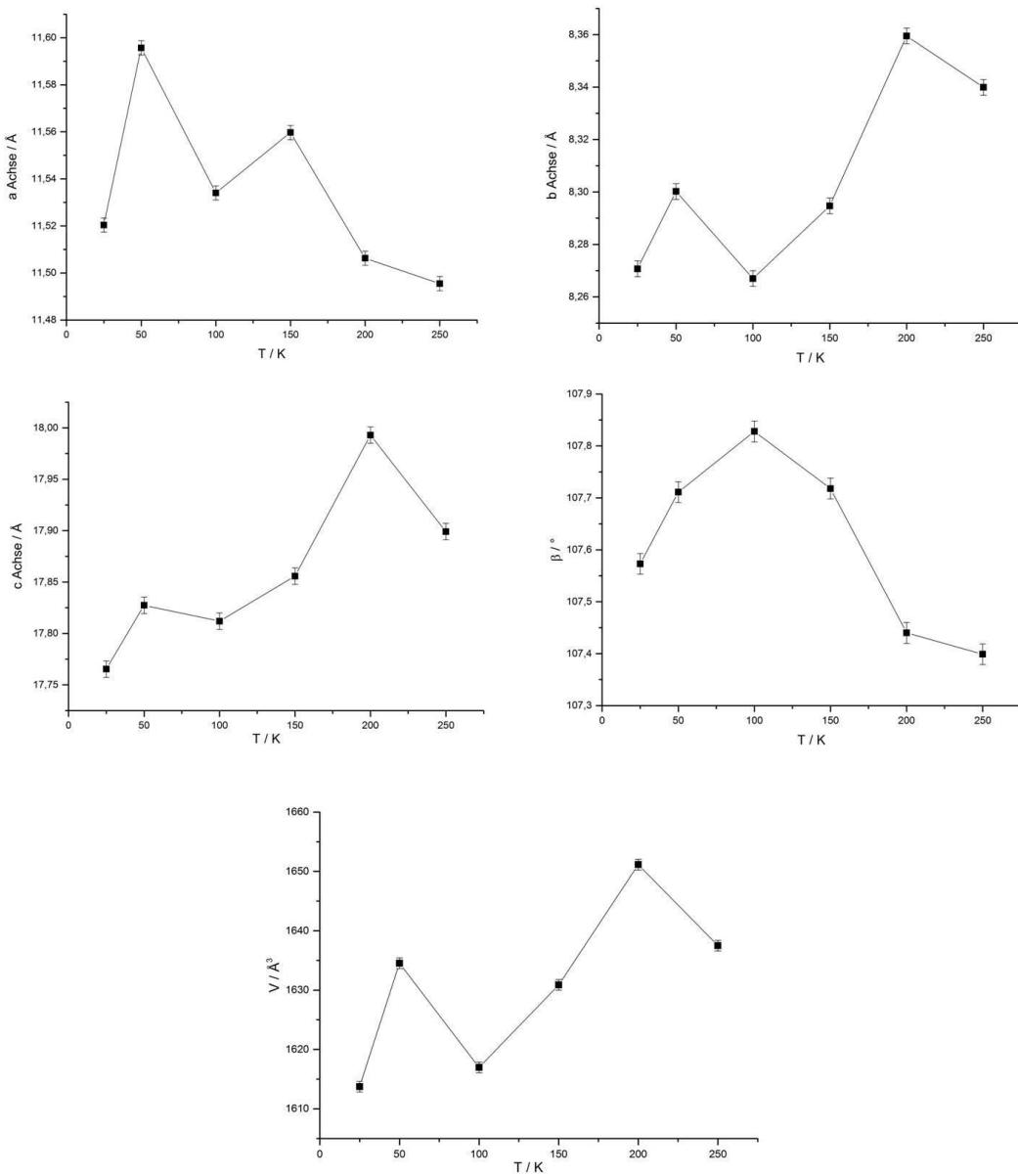


**Abbildung 58:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  im Temperaturbereich von 298 K (unten) bis 25 K (oben). Der Ausschnitt zeigt die Änderung der (020)-, (202) und (20-4) – Reflexe. Reflexe der Aluminiumfolie sind mit Pfeilen gekennzeichnet

Auch hier weisen die Diffraktogramme keine signifikante Änderung der Intensitäten oder des Reflexmusters auf. Aber man erkennt an den (020)-, (202)- und (20 $\bar{4}$ ) – Reflex die Änderung der Zellkonstanten. Während die ersten beiden Reflexe sich schrittweise zu größeren  $2\theta$  verschieben, springt der (20 $\bar{4}$ ) – Reflex zu kleineren  $2\theta$  (Ausschnitt in Abbildung 58). Dementsprechend werden zwei Achsen kürzer und eine länger. Der doch recht deutliche Sprung steht für die annähernde Verdoppelung der c – Achse. Für die Auswertung der Diffraktogramme gilt im Grunde dasselbe wie für die Selenverbindung im vorigen Abschnitt. Es treten, wie in den Diagrammen in Abbildung 59 zu sehen, wiederum zwei Sprünge in den Graphen der Gitterkonstanten auf. Der erste wieder zwischen 200 K und 150 K und der Zweite bei 50K. Ersteren kann man wieder mit der Strukturverzerrung erklären, während der Zweite wohl wieder als Indiz für eine weitere Strukturänderung steht. Um diesen Effekt besser erkennen zu können wurde die große  $C2/m$  (Nr. 12) Zelle zur Auswertung herangezogen. Die

## 6.5 $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Verfeinerung wurde ausschließlich mit der Rietveldmethode durchgeführt. Die dabei bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle 43 zusammengefasst.



**Abbildung 59:** Zellkonstanten a, b, c und  $\beta$  sowie Zellvolumen in Abhängigkeit von T für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

**Tabelle 43:** Zellparameter von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  aus Pulverdaten

T / K	a / Å	b / Å	c / Å	$\beta$ / °	V / Å³	a/c
298	11,250 (2)	8,350 (1)	7,915 (2)	133,28 (1)	541,2 (3)	1,4214
250	11,495 (2)	8,340 (1)	17,899 (1)	107,40 (1)	1637,5 (3)	0,6422
200	11,506 (2)	8,360 (1)	17,993 (1)	107,44 (1)	1651,1 (2)	0,6394
150	11,560 (2)	8,295 (1)	17,856 (1)	107,72 (1)	1630,9 (4)	0,6473
100	11,534 (3)	8,267 (1)	17,812 (1)	107,83 (1)	1616,9 (4)	0,6475
50	11,596 (1)	8,300 (2)	17,827 (2)	107,71 (1)	1634,5 (3)	0,6504
25	11,520 (2)	8,271 (1)	17,765 (2)	107,57 (1)	1613,7 (1)	0,6484

## II. Supraleitung in Parkeriten

---

### 1. Einleitung

---

Seit ihrer Entdeckung gehört die Supraleitung zu den faszinierendsten physikalischen Phänomenen. Für den technischen Einsatz der Supraleitung werden Materialien mit höheren Übergangstemperaturen benötigt. Es ist daher von großer Wichtigkeit die Zusammenhänge zwischen der Übergangstemperatur  $T_c$  mit materialspezifischen Größen wie zum Beispiel Stöchiometrie quantitativ herzustellen. Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist die AC – Suszeptibilitäts – Messung. Diese Methode liefert wichtige Informationen über die supraleitenden Eigenschaften und AC – Verluste von dotierten Supraleitern. Insbesondere wird die Verlustkomponente oder der Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität verwendet, um die Übergangstemperatur der Mischkristalle zu bestimmen und Verhalten der Probe in der Shubnikov – Phase unter Variation des Magnetfeldes zu untersuchen. Die AC – Suszeptibilität kann ein gesamtes Volumen der Probe untersuchen und eine magnetische Reaktion pro Volumendurchschnitt liefern.

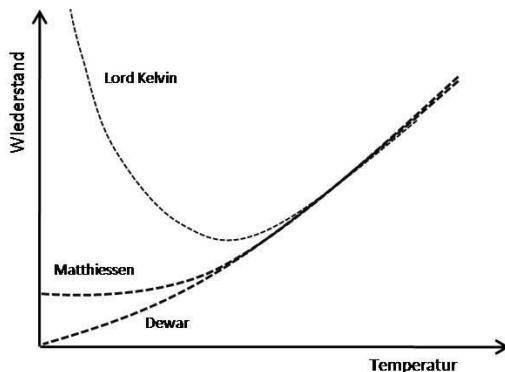
Ein weiteres interessantes Phänomen wurde im späten 20. Jahrhundert von *P. Monceau* und *N.-P. Ong* von der Universität Berkeley entdeckt. Sie bemerkten, dass der elektronische Transport in Bezug auf die Supraleitung einen Einfluss haben könnte und beschrieben es als charge density waves (CDW). Während der Strom in einem normalen Metall von einzelnen Ladungen transportiert wird, fanden sie das der Stromtransport im CDW Zustand durch Anregung eines Kollektivs aller beweglichen Elektronen stattfindet, analog der Cooper-Paar Bildung in Supraleitern. Bis dato konnte jedoch noch keine Aussage getroffen werden, ob der CDW Zustand die Supraleitung begünstigt oder gar zerstört.

Ziel dieser Arbeit war es nun, die Übergangstemperaturen von dotierten Halbantiperowskiten zu bestimmen und den Einfluss von Magnetfeldern auf Supraleitung zu untersuchen. Außerdem sollte der Einfluss einer eventuell auftretenden CDW auf die Supraleitfähigkeit untersucht werden. Die Entwicklung des AC – Suszeptometers und die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Strunk, Olesia Shyshova und Lorenz Fuchs durchgeführt.

## 2. Historisches

---

Heike Kamerlingh-Onnes war es 1908 erstmals gelungen Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen [77]. Dessen Siedepunkt liegt bei Atmosphärendruck bei 4,2 K und kann durch Abpumpen weiter erniedrigt werden. Mit der Verflüssigung war ein neuer Temperaturbereich in der Nähe des absoluten Nullpunktes erschlossen. Zur damaligen Zeit hatte man schon herausgefunden, dass der Widerstand im Bereich der Zimmertemperatur linear mit der Temperatur abnimmt. Im Gebiet tiefer Temperaturen zeigte sich allerdings, dass diese Abnahme immer kleiner wird. So standen im Prinzip drei Möglichkeiten zur Diskussion. *Lord Kelvin* (1824 – 1907) war davon überzeugt, dass der Widerstand durch ein Minimum läuft und dann bei sehr tiefen Temperaturen ins Unendliche geht. Er meinte, dass die Elektronen als Ladungsträger in Richtung des absoluten Nullpunktes „einfrieren“ und sich nicht mehr bewegen würden. *Heinrich Friedrich Ludwig Matthiessen* (1830 – 1906) hingegen vermutete, dass der Widerstand einen festen Wert annehmen würde. *Kamerlingh-Onnes* und *James Dewar* (1842 – 1923) nahmen an, dass der Widerstand mit sinkender Temperatur stetig gegen Null gehen könnte. Die unterschiedlichen Verhalten des Widerstandes sind in Abbildung 60 gezeigt.

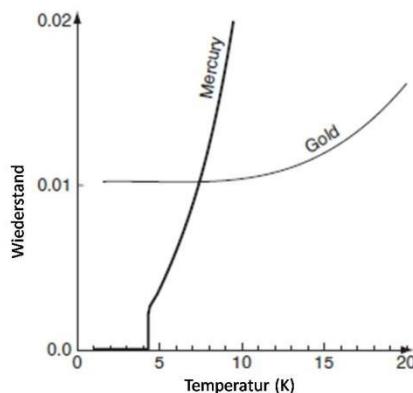


**Abbildung 60:** Unterschiedliche Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen nahe dem absoluten Nullpunktes

Da der Widerstand sehr reiner Proben – wie wir heute wissen – nach der völlig richtigen Ansicht von *Kamerlingh-Onnes* nur durch die Bewegung der Atome hervorgerufen werden sollte, lag seine Hypothese auf der Hand. Für einen Test entschloss er sich zu einer Untersuchung des Quecksilbers. Er schätzte ab, dass er den Widerstand des Quecksilbers am Siedepunkt des Heliums mit seiner Anordnung gerade noch beobachten könnte, dass dieser aber dann bei noch tieferen Temperaturen rasch gegen Null gehen sollte. Die Messung zeigte, dass der Widerstand des Quecksilbers bei Temperaturen unter 4,2 K wirklich unmessbar klein wurde. Abbildung 61 zeigt die von *Kamerlingh-Onnes* publizierte Messkurve[78]. Er selbst sagt

## 2. Historisches

dazu: „Mercury has passed into a new state, which on account of its extraordinary electrical properties may be called the superconductive state.” [79]



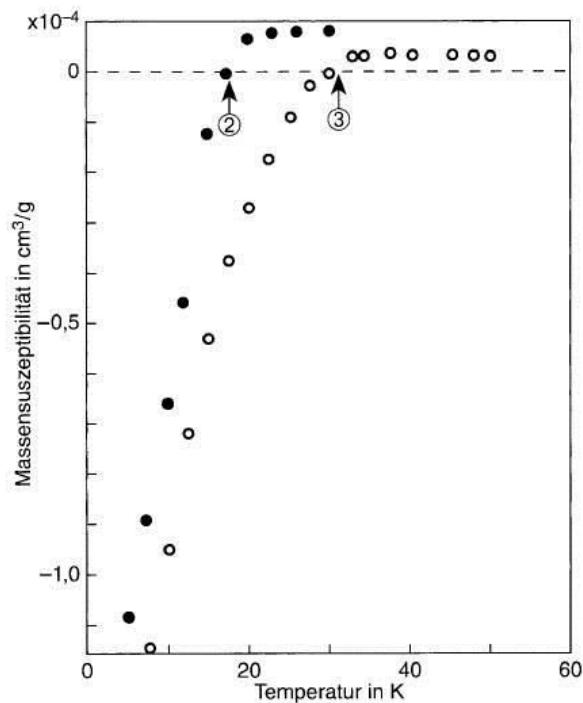
**Abbildung 61:** Omnes' Ergebnisse der Widerstandsmessung an Quecksilber und Gold

Heutzutage weiß man, dass die Supraleitung ein sehr verbreitetes Phänomen ist. So tritt Supraleitung bereits im Periodensystem der Elemente bei einer ganzen Reihe von Metallen auf, wobei – bei Umgebungsdruck – Niob das Element mit der höchsten Übergangstemperatur von ca. 9 K ist. Welches Gewicht die wissenschaftliche Welt der Entdeckung der Supraleitung zumaß, geht aus der Verleihung des Nobelpreises für Physik an *Kamerlingh-Onnes* im Jahr 1913 hervor. Das Verschwinden des elektrischen Widerstandes unterhalb einer „kritischen Temperatur“ oder „Übergangstemperatur“  $T_c$  ist nicht die einzige ungewöhnlich Eigenschaft von Supraleitern. So können Supraleiter von außen angelegte Magnetfelder entweder bis auf eine dünne Außenschicht vollständig aus ihren Inneren verdrängen (idealer Diamagnetismus oder Meißner-Ochsenfeld-Effekt), oder sie bündeln das Magnetfeld in Form von „Flussschläuchen“. Der Durchbruch im theoretischen Verständnis der Supraleitung kam durch die Arbeiten von *John Bardeen*, *Leon Neil Cooper* und *John Robert Schrieffer* (BCS-Theorie), die hierfür ihrerseits 1972 den Nobelpreis erhielten [80]. Sie erkannten, dass beim Übergang in den supraleitenden Zustand die Elektronen paarweise in einen Zustand kondensieren, in dem sie nach den Gesetzen der Quantenmechanik eine kohärente Materiewelle mit wohldefinierter Phase bilden. Die Elektronen wechselwirken hierbei über sie Phononen, die Schwingungen des Kristallgitters.

Über 75 Jahre war auch die Supraleitung ein ausgesprochenes Tieftemperaturphänomen. Dies änderte sich mit Entdeckung der Kupferoxid – Supraleiter 1986. Die beiden Forscher *Bednorz* und *Müller* erhielten hierfür bereits 1987 den Nobelpreis [81]. Sie berichteten von einem Hochtemperatursupraleiter auf Basis des Ba-La-Cu-O Systems mit einer Sprungtemperatur bei ca. 30 K [82]. Es bestand jedoch Zweifel, ob es sich wirklich um Supraleitung handelte. Die Proben waren Mischungen aus mehreren Phase, darunter auch isolierende Substanzen. Es war auch durchaus denkbar, dass irgendeine Phasenumwandlung im Gefüge den

## 2. Historisches

Wiederstandsabfall verursachte. Ein überzeugender Beweis wurde von *Bednorz, Müller* und *Takashige* mit dem Nachweis des Meißner-Ochsenfeld-Effekts geliefert [83]. Die Abbildung 62 gibt die entscheidende Messung dieser Arbeit wieder. Die beiden Proben zeigten oberhalb von 40 K den für Metalle bekannten kleinen Paramagnetismus, der nahezu temperaturunabhängig ist. Um 30 K bildet sich beim Abkühlen im Magnetfeld ein wachsender Diamagnetismus – der Meißner-Ochsenfeld-Effekt – aus. Die magnetische Suszeptibilität wird negativ.



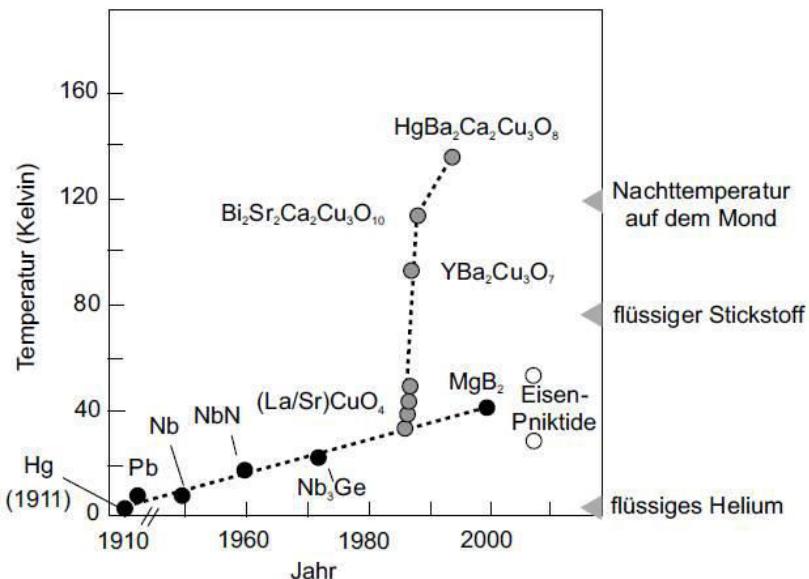
**Abbildung 62:** Magnetische Suszeptibilität von zwei Proben des La-Ba-Cu-O Systems als Funktion der Temperatur nach [84]

Als bekannt wurde, dass die Ergebnisse von *Bednorz* und *Müller* in einer japanischen Gruppe um *Tanaka* voll reproduziert werden konnten begannen die Wissenschaftler in unzähligen Labors in aller Welt diese neuen Oxide zu studieren. Und bald gab es erste Erfolge. Es konnte gezeigt werden, dass im System La-Sr-Cu-O Supraleiter mit Übergangstemperaturen über 40 K hergestellt werden können [85-86]. Schon einige Wochen später wurden Sprungtemperaturen von 80 K im System Y-Ba-Cu-O beobachtet[87]. Mit Supraleitung bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff ( $T = 77$  K) konnte man von großen technischen Anwendungen dieses Phänomens schwärmen.

Man kennt heute eine ganze Reihe von Hochtemperatursupraleitern auf Kupferoxidbasis. Die meistuntersuchtesten Verbindungen sind dabei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  („YBCO“ oder „Y123“) und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  („BSCCO“ oder „Bi2212“), die maximale Sprungtemperaturen von 90 K besitzen. Den Rekord hält  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , das bei Raumdruck eine  $T_c$  von 135 K hat und unter einem Druck von 30 GPa bereits bei 164 K supraleitend wird [88]. Abbildung 63 zeigt die

### 3. Theoretische Grundlagen

Entwicklung der Sprungtemperaturen seit ihrer Entdeckung durch *Kamerlingh-Onnes*. Besonders auffällig ist die sprunghafte Erhöhung durch die Entdeckung der Kupferoxide.



**Abbildung 63:** Entwicklung der Übergangstemperaturen seit Entdeckung der Supraleitung nach [89]

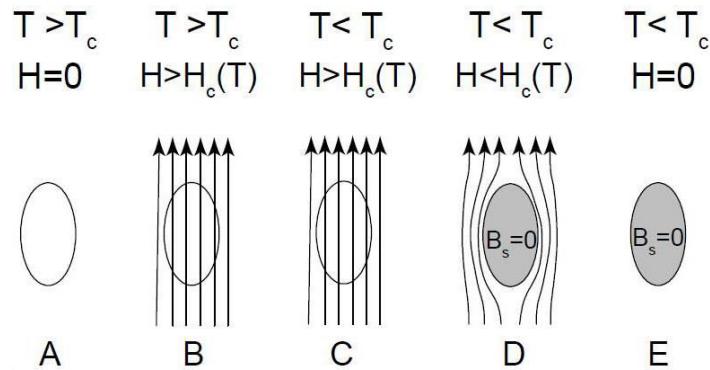
Ebenso groß war das Aufsehen bei der Entdeckung der Eisenpniktide 2008 [90]. Das sind Verbindungen der Form  $\text{LaFeAsO}_{0,89}\text{F}_{0,11}$  oder  $\text{Ba}_{0,6}\text{KFe}_2\text{As}_2$ , die derzeit Übergangstemperaturen bis 55 K aufweisen. Bei diesen Materialien bilden Schichten aus Eisen-Arsen den zentralen Baustein, ganz analog zu den Kupferoxideebenen bei den Kupraten.

## 3. Theoretische Grundlagen

### 3.1 Magnetische Eigenschaften von Supraleitern

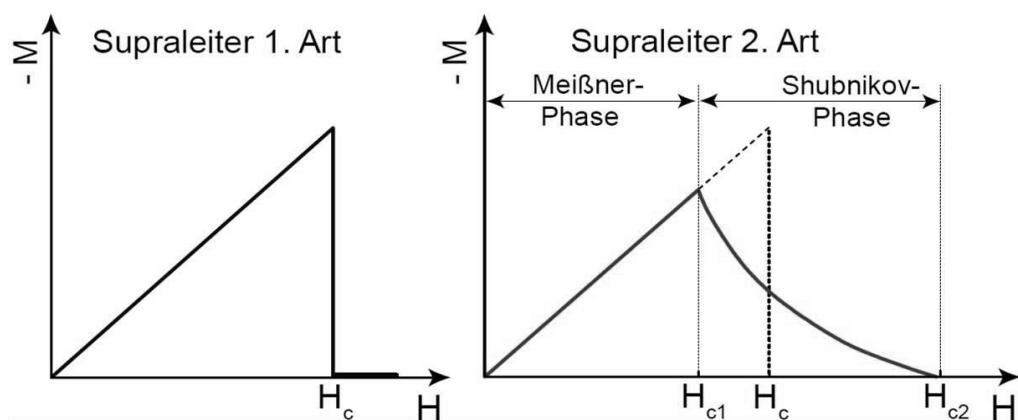
Im Jahr 1933 entdeckten *Meißner* und *Ochsenfeld* in ihren Experimenten, dass ein homogener Supraleiter ein idealer Diamagnet ist. Sie stellte fest, dass im Inneren einer, dem homogenen äußeren Magnetfeld  $\vec{H}$  ausgesetzten, supraleitenden ellipsoid förmigen Probe, die mit einer Achse parallel zu  $\vec{H}$  orientiert sein soll, die homogene magnetische Flussdichte  $\vec{B}_s=0$  herrscht, solange  $\vec{H}$  eine kritische Größe nicht überschreitet. Wenn man die Verteilung und die Größe der Flussdichte  $\vec{B}$  durch magnetische Feldlinien veranschaulicht, so erscheinen alle Feldlinien aus dem Inneren der Probe in den Außenraum verdrängt, da die Magnetisierung die Flussdichte im Probeninneren kompensiert und im Außenraum verstärkt (Abbildung 64, Zustand D: *Meißner-Ochsenfeld Effekt*). Die Magnetfeldstärke, bei der der supraleitende Zustand aufgehoben wird, wird als kritische Magnetfeldstärke  $\vec{H}_c$  bezeichnet.

### 3.1 Magnetische Eigenschaften von Supraleitern



**Abbildung 64:** Übergang einer diamagnetischen ellipsoid förmigen Probe vom homogenen Normalzustand (weiße Ellipsoide) in den homogenen Suprazustand (schattierte Ellipsoide) im Magnetfeld

Es handelt sich beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand um einen reversiblen Phasenübergang, der nicht davon abhängt, in welcher Reihenfolge das Magnetfeld angelegt und die Probe abgekühlt wurde. Hinsichtlich des Übergangsverhaltens in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke wird zwischen Supraleitern 1. oder 2. Art unterschieden (Abbildung 65).



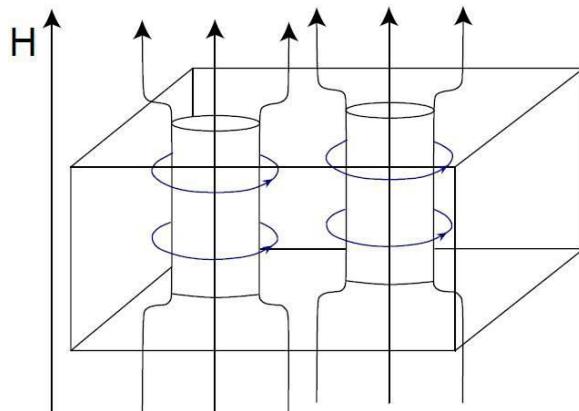
**Abbildung 65:** Auftragung der negativen Magnetisierung  $M$  als Funktion des äußeren Feldes. (a) Steigung der Magnetisierungskurve proportional zum Außenfeld. Erst beim Überschreiten von  $H_c$  bricht die Supraleitung zusammen. (b) Unterhalb von  $H_{c1}$  und  $H_{c2}$  treten die Meißner – Phase bzw. die Shubnikov – Phase auf. Oberhalb von  $H_{c2}$  ist das Material normalleitend.

Bei Supraleitern 1. Art erfolgt beim Übergang der kritischen Magnetfeldstärke  $\vec{H}_c$  ein scharfer Übergang in den normalleitenden Bereich. Beim Unterschreiten von  $\vec{H}_c$  setzt die Supraleitung mit einem vollständigen Meißner-Ochsenfeld Effekt plötzlich wieder ein. Zu den Supraleitern 1. Art gehört zum Beispiel das Element Blei, welches bei der Kalibrierung des AC – Suszeptometers verwendet wurde.

Bei Supraleitern 2. Art dringt der magnetische Fluss in Form von quantisierten Flussschlüchen im Übergangsbereich zwischen  $\vec{H}_{c1}$  und  $\vec{H}_{c2}$  (Shubnikov – Phase) in das supraleitende Material ein. In dieser Shubnikov – Phase koexistieren normalleitende und supraleitende Bereiche. Die Feldlinien durchziehen die normalleitenden Bereiche in Richtung des angelegten Feldes und

### 3.2 Supraleitung und AC – Suszeptibilität

sind von Kreisströmen umgeben, die dafür sorgen, dass der Rest des Supraleiters feldfrei bleibt (Abbildung 66). In der Shubnikov – Phase nimmt die Magnetisierung mit wachsendem Feld ab und verschwindet vollständig erst bei einem oberen kritischen Feld  $\vec{H}_{c2}$ , das beträchtlich höher sein kann als das kritische Feld des entsprechenden Supraleiters 1. Art.



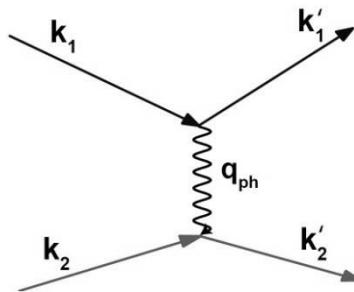
**Abbildung 66:** Schematische Darstellung der Verteilung von normalleitenden und supraleitenden Bereichen in der Shubnikov – Phase

Die Flussschlüsse ordnen sich im Inneren des Supraleiters in einer regelmäßigen Struktur (Abrikosov-Gitter) an. Sie sind nicht statisch, sondern können sich durch den Supraleiter bewegen. Diese Bewegung wird durch den fließenden Strom verursacht und äußert sich in einer Erwärmung des Supraleiters und damit in einem Energieverlust. Die Flussschlüsse bilden sich bevorzugt an Störstellen und Fremdatomen im Gitter und werden bis zu einem gewissen Grad an diesen Punkten festgehalten, was als „Pinning“ bezeichnet wird. Deswegen sind Mischkristalle immer Supraleiter 2. Art.

## 3.2 Supraleitung und AC – Suszeptibilität

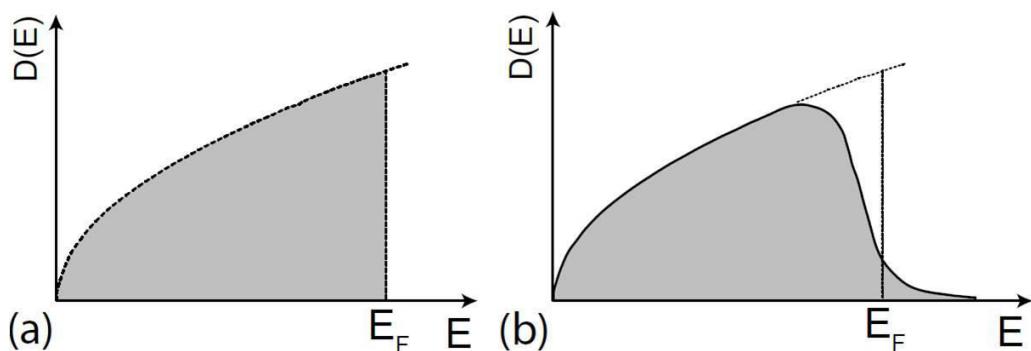
Die kritische Übergangstemperatur  $T_c$  trennt den supraleitenden Zustand bei  $T < T_c$  vom normalleitenden Zustand bei  $T > T_c$ . Seit 1950 war bekannt, dass die Sprungtemperatur  $T_c$  vieler Metalle von Isotopenmasse  $M$  der Atome und somit linear von der Debye-Frequenz  $\omega_D$  abhängt ( $T_c \propto \omega_D \propto 1/\sqrt{M}$ ). Die Beobachtung des Isotopeneffekts legte nahe, dass ein Mechanismus der Supraleitung die Wechselwirkung mit den masseabhängigen, quantisierten Gitterschwingungen sein müsse. Nach *Cooper* werden je zwei Elektronen durch eine Elektron-Gitter-Elektron-Wechselwirkung zu einem Cooper-Paar gebunden. Ein in einen Kristall gebrachtes Elektron verzerrt das Kristallgitter infolge seiner Ladung und reagiert auch umgekehrt auf jede solche von einem anderen Elektron erzeugte Verzerrung. Wenn sich ein Elektron bewegt, ändert sich die Gitterverzerrung zeitlich, und der Gitterzustand ist durch Überlagerung von Eigenschwingungen, die in Phononen gequantelt sind, darzustellen.

Hier nach sind zwei Elektronen über den virtuellen Austausch von Phononen miteinander gekoppelt (Abbildung 67).



**Abbildung 67:** Modell der Cooper-Paar-Bildung durch den Austausch virtueller Phononen mit dem Wellenvektor  $\mathbf{q}_{ph}$ . Der Gesamtimpuls bleibt dabei erhalten.

Diese Wechselwirkung wird dann besonders groß, wenn die beiden Elektronen entgegengesetzt gleiche  $\vec{k}$ -Vektoren und Spins besitzen ( $\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$ ). Zudem setzt die Kopplung der beiden Elektronen einen Teil der kinetischen Energie in Bindungsenergie um, wodurch sich alle Cooper-Paare gemeinsam in einem tiefer gelegenen Energieniveau befinden. Die Absenkung der Energie ist bei der Bildung eines Cooper-Paares nur für Elektronen aus dem obersten Rand der Fermiverteilung möglich, weil für  $E < E_F - k_B T$  alle Zustände bereits besetzt sind (Abbildung 68). Je tiefer die Temperatur ist, desto größer wird ein Bruchteil aller Elektronen zu Cooper-Paaren kondensieren, bis bei  $T = 0$  alle Elektronen zu Cooper-Paaren korreliert sind.



**Abbildung 68:** Zustandsdichte im Leitungsband im normalleitenden Zustand. (a) Bei  $T = 0$  besetzen die Elektronen alle Energieniveaus von  $E = 0$  bis  $E_F$  (schraffierter Bereich). (b) Bei  $T > 0$  nimmt die kinetische Energie des Elektronengases zu, sodass einige Energieniveaus oberhalb der Fermi – Kante besetzt werden und eine gleiche Anzahl unterhalb leer bleibt.

Cooper-Paare verhalten sich mit einem ganzzahligen Spin wie Bosonen und unterliegen der Bose – Einstein – Statistik wechselwirkungsfreier Teilchen. Da sie sich alle gleichzeitig im selben Grundzustand befinden, der gegenüber dem normalleitenden Zustand um eine Bindungsenergie erniedrigt ist, wird bei der Supraleitung von einem makroskopischen Quantenzustand gesprochen. Bei diesem wird der Ladungstransport durch eine kollektive Bewegung aller Cooper-Paare getragen. Elastische Streuung an Phononen wird somit

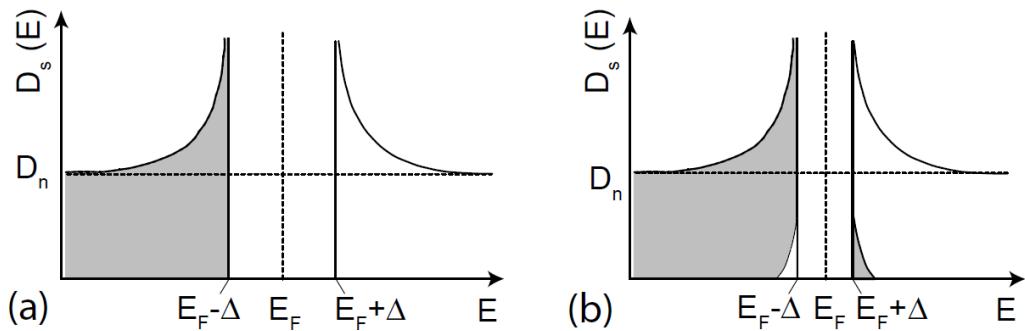
### 3.2 Supraleitung und AC – Suszeptibilität

ausgeschlossen, da ein Cooper-Paar bei einer möglichen Richtungsänderung den kollektiven Zustand verlassen müsste. Die Bose – Einstein – Wellenfunktion kann sich somit reibungsfrei durch den Supraleiter bewegen und garantiert einen widerstandslosen Ladungstransport.

Beim Übergang in den supraleitenden Zustand ändert sich die Zustandsdichte in der Umgebung der Fermi-Energie  $E_F$ .

$$D_s(E) = D_n(E) \cdot \frac{|E - E_F|}{\sqrt{(E - E_F)^2 - \Delta^2}} \quad (1)$$

Dabei sind  $D_n(E)$  und  $D_s(E)$  die Zustandsdichten im normalleitenden bzw. supraleitenden Zustand.  $D_s(E)$  hat Singularität exakt unter und über der Energiefülle, wie es in Abbildung 69 gezeigt ist. Sie geht in Energien  $E = E_F \mp \Delta$  gegen unendlich und nähert sich für große Werte von  $E$  rasch der Zustandsdichte  $D_n(E)$  an.



**Abbildung 69:** Zustandsdichte im Leitungsband im supraleitenden Zustand. (a) Bei  $T = 0$  sind alle Zustände unterhalb  $E_F - \Delta$  besetzt (schraffierter Bereich) und über  $E_F + \Delta$  unbesetzt. (b) Bei  $0 < T < T_c$  sind einige Elektronen in Zuständen über der Lücke angeregt, wodurch dieselbe Anzahl von Elektronen mit negativer Energie unter der Lücke entsteht.

Die magnetischen Eigenschaften von einer Probe werden durch die magnetische Suszeptibilität bestimmt. Sie ist ein Maß für die Magnetisierung einer Probe und definiert über:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (2)$$

Das gesamte Magnetfeld einer Spule setzt sich aus dem Magnetfeld, der Spulenwicklung und dem Magnetfeld desmagnetisierten Materials zusammen. Zwischen der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  und der Magnetisierung  $\vec{M}$  besteht folgender Zusammenhang

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (3)$$

### 3.2 Supraleitung und AC – Suszeptibilität

Wobei  $\mu_0$  die relative magnetische Permeabilität ist und mit der magnetischen Suszeptibilität über folgende Beziehung zusammenhängt

$$\mu = 1 + \chi \quad (4)$$

In normalleitenden Materialien basiert der Magnetismus auf Anwesenheit von lokalen magnetischen Momenten. Bei diamagnetischen Substanzen ist die Magnetisierung dem äußeren Feld entgegen gerichtet. Die Suszeptibilität ist dabei temperaturunabhängig und negativ  $\chi < 0$ . Paramagnetische Stoffe haben sehr kleine positive Suszeptibilitäten  $\chi > 0$ , die nicht von der magnetischen Feldstärke, wohl aber von der Temperatur abhängen. In supraleitenden Materialien hingegen resultiert der Magnetismus entweder aus der vollständigen Feldverdrängung im Meißner-Zustand, was einen idealen Diamagnetismus mit  $\chi = -1$  entspricht, oder in Form der Flussschläuche im Shubnikov-Zustand. Die Magnetisierung der Probe wird dabei kleiner ( $M < H$ ). Setzt man die Probe einem magnetischen Wechselfeld aus, hängen  $M$ ,  $\mu$  und  $\chi$  auch von der Frequenz  $\omega$  des Wechselfeldes ab und  $\mu$  und  $\chi$  werden komplex. Dabei wird eine lokale Flussdichte  $B$  in der Probe induziert, welche eine verzögerte Phasenverschiebung gegenüber  $H$  aufweist. Für kleine angelegte AC-Felder ist das  $B$ -Feld nicht linear, weshalb weder  $B$  noch  $M$  als Winkelfunktion der einzelnen Frequenzen ausgedrückt werden können. Der Mittelwert der Flussdichte  $\langle B \rangle$  muss mit Hilfe der Fouriertransformation dargestellt werden.

$$\langle B \rangle = \mu_0 H_0 \sum_{n=1}^{\infty} (\mu'_n \cos(n\omega t) + \mu''_n \sin(n\omega t)) \quad (5)$$

Dabei sind  $\mu'_n$  und  $\mu''_n$  der Real- bzw. Imaginärteil der komplexen relativen Permeabilität.

Betrachtet man die erste Magnetisierungskomponente, so ergibt sich für den Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität

$$\chi'_1 = \mu'_1 - 1 \quad (6)$$

$$\chi''_1 = \mu''_1 \quad (7)$$

Man kann sagen, dass  $\chi'_1$  ein Ausdruck für das Eindringen des magnetischen Flusses in die Probe ist. Für einen Supraleiter, welcher durch den Meißner-Ochsenfeld Effekt kein Eindringen in das Magnetfeldes erlaubt, wird das Integral gleich Null und  $\chi'_1 = -1$ . Bei vollem Durchdringen des magnetischen Flusses wird  $\chi'_1 = 0$ . Ähnliches gilt für  $\chi''_1$ . Im komplett supraleitende Zustand

### 3.3. Charge Density Waves (CDW)

wird  $\chi''_1 = 0$ , während er im Shubnikov-Zustand einen kleinen positiven Wert kleiner als 1 annimmt. Der Imaginärteil der Suszeptibilität stellt dabei die Wechselstromverluste dar.

Für die induzierte Spannung gilt

$$U_{ind}(t) = -\mu_0 N^{(2)} A^{(2)} \frac{\delta M(t)}{\delta t} \quad (8)$$

wobei  $N^{(2)}$  die Windungszahlen der Sekundärspule sind. Die Induktionsspannung der Sekundärspule ist direkt proportional zur ersten Ableitung der Magnetisierung der Probe.

Der Wert  $U_{AC}$  wird am Lock-In-Verstärker gemessen, wobei

$$U_{AC} = U_0 (\chi' \sin(\omega t) - \chi'' \cos(\omega t)) \quad (9)$$

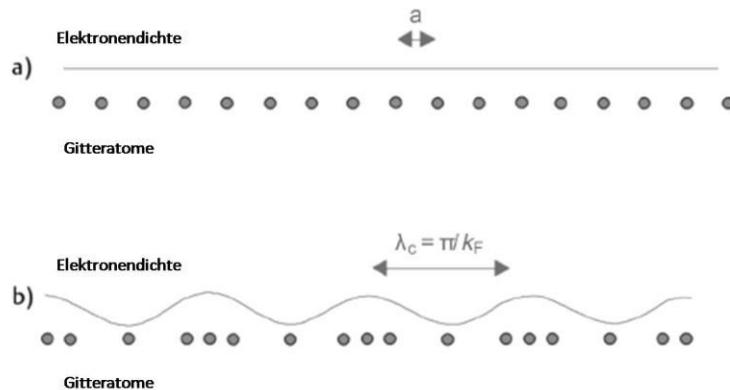
Der zu  $\chi'$  proportionale Teil der Induktionsspannung  $U_{AC}$  (induktive Komponente) ist mit dem Wechselfeld in Phase, der zu  $\chi''$  proportionale Anteil (resistive Komponente) gegen das Feld um  $\pi/2$  phasenverschoben. Abhängig von der Frequenz der angelegten Wechselspannung  $\omega$  nimmt die Probe magnetische Energie auf und wandelt sie in Wärme um. Diese Energieaufnahme ist proportional zu  $\chi''$ . Der Imaginärteil  $\chi''$  kommt durch die Energieverluste durch die Erzeugung der Flussschläuche in der Shubnikov-Phase zu Stande. Im Meißner-Zustand ist der magnetische Fluss völlig aus dem Inneren des Supraleiters verdrängt, und es finden keinerlei dissipativen Prozesse mehr statt, so dass hier  $\chi'' = 0$  und  $\chi' = -1$  gilt[91].

### 3.3. Charge Density Waves (CDW)

Neben der Supraleitfähigkeit existieren noch weitere kollektive Phänomene, die bei tiefen Temperaturen auftreten können und von Elektronen verursacht werden. Ein Beispiel wäre der Ferromagnetismus, bei dem die Spins der Elektronen alle in eine Richtung orientiert sind. Es können aber auch andere Instabilitäten auftreten, z.B. Ladungsdichte-Wellen oder Spindichte-Wellen. Erste Hinweise für solche Effekte wurden bereits 1972 in  $K_{0.3}MoO_3$  gefunden, aber erst 1975 von *Monceau* und *Ong* untersucht [92]. Sie fanden eine Anomalie der Leitfähigkeit in  $NbSe_3$  und nannten dieses Phänomen charge density wave. *Peierls* und *Fröhlich* ihrerseits zeigten, dass ein eindimensionales Elektronengas gekoppelt an Phononen bei tiefen Temperaturen instabil ist und in einen isolierenden Zustand übergeht [93-94]. Bei bestimmten Temperaturen durchlaufen Elektronen einen sog. Phasenübergang 2. Ordnung. Das bedeutet, dass gewisse Observablen wie z.B. der Widerstand gleich bleiben, während ihre erste Ableitung Diskontinuitäten aufweisen. In niedrigdimensionalen Strukturen wird die Verzerrung eines periodischen Gitters durch den Fermi Wellenvektor bestimmt. Daraus resultiert eine

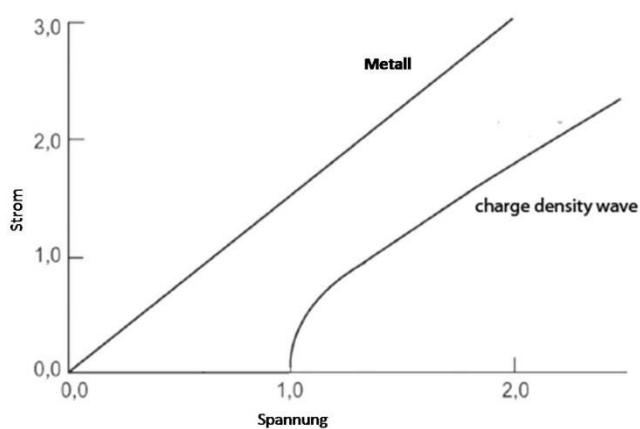
### 3.3. Charge Density Waves (CDW)

periodische Modulation der Ladungsdichte, wie in Abbildung 70[66] angedeutet. Für gewöhnlich ist die Periode der CDW inkommensurabel mit der Periode der Gitterverzerrung.



**Abbildung 70:** (a) Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist das Gitter perfekt geordnet mit einem Gitterparameter  $a$ . (b) Unterhalb einer bestimmten Umwandlungstemperatur wird das Gitter periodisch moduliert. Die charakteristische Periode ist  $\lambda_c = \pi/k_F$ , wobei  $k_F$  die Fermi-Wellenzahl darstellt. Die Elektronen folgen dieser Modulation wodurch die Ladungsdichte ebenfalls moduliert wird. Die beteiligten Elektronen formen dann den CDW-Zustand.

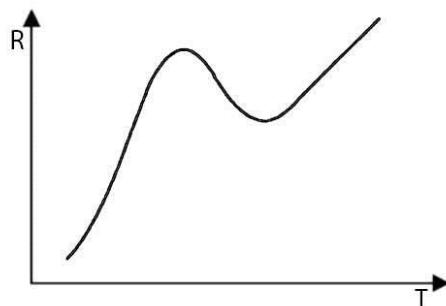
Elektronen-Loch Paare formen den Grundzustand der CDW und bilden – ähnlich zum Supraleiter – eine Lücke im Energiespektrum zwischen Grund- und Einzelelektronenzustand. Diese resultiert, weil die Energie der Elektronen-Loch Paare durch attraktive Potentiale erniedrigt wird. Daraus wiederum ergibt sich eine nicht lineare IV- Charakteristik, da eine gewisse Menge an Energie notwendig ist, um die CDW aus dem vom Gitter verursachten Potential herauszuziehen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 71 gezeigt.



**Abbildung 71:** Nicht lineares Verhalten des CDW Zustandes, in dem alle Elektronen im Grundzustand kondensiert sind. Strom kann erst fließen, wenn ein kritisches elektrisches Feld erreicht wird. Sobald dieses Feld erreicht wurde ändert das Material sein Verhalten von einem Nichtleiter zu einem Leiter.

In sog. „cooldown“ Messungen wurde die Bildung einer CDW durch eine Anomalie des Widerstandes angedeutet. Nicht alle Elektronen nehmen am Übergang zur CDW teil und so

bleiben einige Stellen des Materials „metallisch“, während andere nichtleitend unterhalb eines kritischen Stroms werden. Der Widerstand wird zunächst größer trotz sinkender Temperatur, wie in Abbildung 72 angezeigt, bevor er wieder in einen „weniger metallischen“ Zustand zurückkehrt [66]. Es ist außerdem denkbar, dass mehr als ein Phasenübergang stattfindet, bedingt durch die verschiedenen 1D Ketten in der Probe [95]. Dieses Phänomen wurde auch an unseren Proben beobachtet.



**Abbildung 72:** Charakteristische Anomalie in der  $R(T)$  Kurve für den Übergang in einen CDW-Zustand

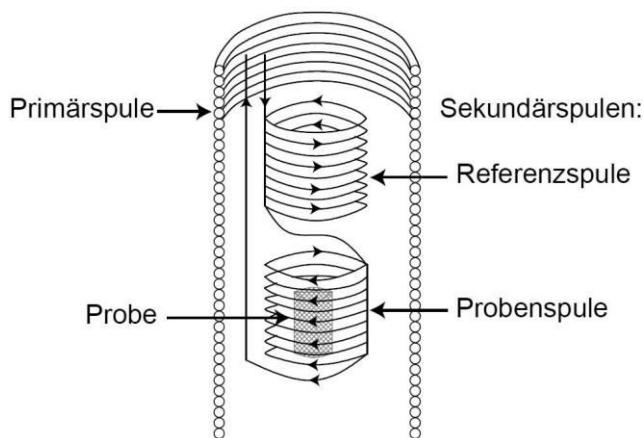
Als man also erkannte, dass der CDW-Zustand genau wie die Supraleitung aus einer Elektronen-Phonen Wechselwirkung resultierten, suchten Forscher jahrelang nach einer Verbindung zwischen beiden Phänomenen. Die mathematische Beschreibung beider Zustände ist identisch. In beiden Fällen findet der Ladungstransport entweder durch Bildung von Cooper-Paaren oder durch Bildung von Elektronen-Loch-Paaren, während die Gitteratome um ihre Gleichgewichtslage oszillieren, statt. Bis heute konnte noch nicht genau geklärt werden, ob die Bildung eines CDW-Zustandes die Supraleitung begünstigt oder zerstört. In 2007 analysierten Kiss *et al.* die CDW- und supraleitenden Eigenschaften von  $\text{NbSe}_2$  [96]. Sie charakterisierten die Fermi-Oberflächen beider Zustände und zeigten, dass die Lage der Fermi-Oberfläche, wo die CDW gebildet wird, perfekt mit den Punkten zusammenfällt, an dem der supraleitende Zustand seine größte Bandlücke aufzeigt. Dieser Zusammenhang war ein klares Indiz für sie, dass eine CDW für den Übergang zum supraleitenden Zustand von Vorteil war.

# 4.AC-Suszeptometer

---

## 4.1. Funktionsprinzip und technische Umsetzung des AC-Suszeptometers

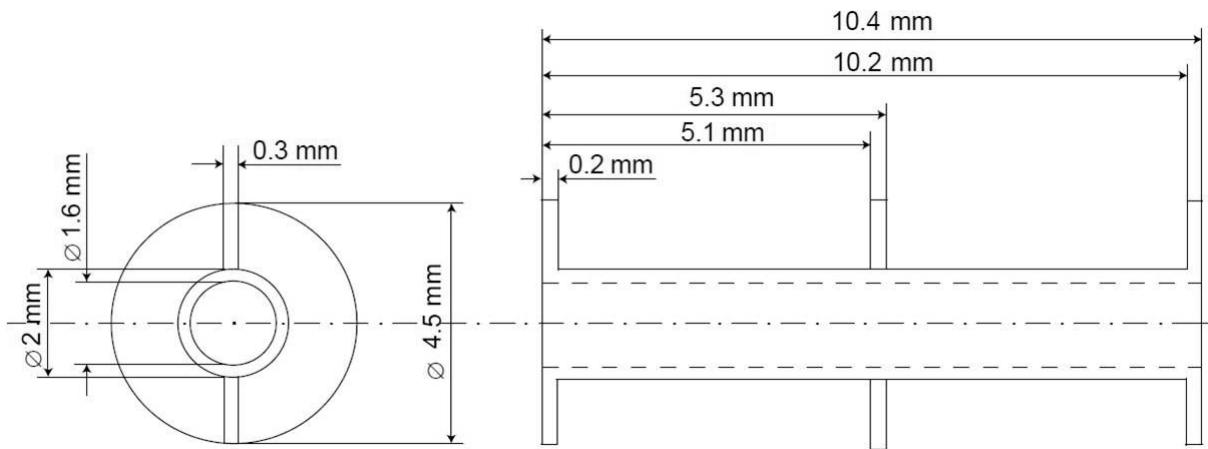
Für die AC-Suszeptibilitätsmessungen an dotierten Halbantiperowskit-Supraleitern wurde ein Doppelspulen AC-Suszeptometer entwickelt. Eine Einleitung mit allgemeinen Überlegungen zur Konstruktion wurde in Anlehnung an [91] herangezogen. Es besteht aus zwei identischen, parallel zueinander ausgerichteten Messspulen, die sich im Inneren einer großen Primärspule befinden und als Sekundärspulen im Messstromkreis fungieren (Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Aufbau eines AC-Suszeptometers

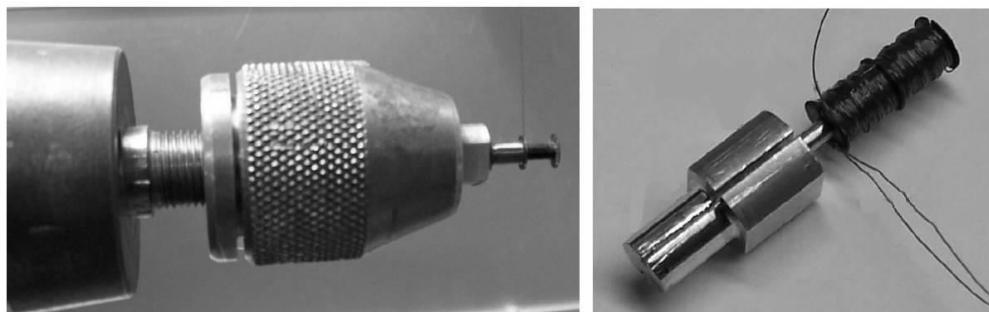
An der Primärspule wird ein Wechselstrom angelegt, wodurch im Bereich der Sekundärspulen ein nahezu homogenes Wechselstromfeld (AC-Feld) entsteht. Die Sekundärspulen sind miteinander verbunden und in sich in entgegengesetzte Richtungen gewickelt, so dass sich die Induktionsspannung der beiden leeren Sekundärspulen gegenseitig kompensieren. Die Probe wird im Zentrum einer der beiden Sekundärspulen platziert. Da der Probenraum der Kryostaten relativ klein ist, war es notwendig, die Spulenordnung in einem sehr kleinen Maßstab anzufertigen und die Spulen mit sehr dünnem Draht zu wickeln. Der Spulengrundkörper (Abbildung 74) wurde aus dem Thermoplasten Polyoxymethylen hergestellt.

#### 4.1. Funktionsprinzip und technische Umsetzung des AC-Suszeptometers



**Abbildung 74:** Geometrie der Primär- und Sekundärspulen

Obwohl es die durchgehende Mittelwand möglich war die Windungen auf jeder Hälfte des Spulenkörpers explizit zu zählen, wiesen beide Hälften nicht exakt die gleiche Windungszahl auf. Folglich unterschieden sich die Windungszahlen  $N_1^{(2)} = 186$ ,  $N_2^{(2)} = 190$  der beiden Sekundärspulen voneinander. Wenn an der Primärspule bei einer Frequenz von 1,139 kHz eine Stromstärke von 25  $\mu$ A angelegt wird, wird eine Offset-Induktionsspannung von 33 nV an den Sekundärspulen abgegriffen. Die Primärspule war direkt auf die Sekundärspulen mit dem gleichen 100  $\mu$ m Kupferdraht gewickelt worden ( $N^{(1)} = 418$ ). Dazu wurden für die Sekundärspulen fünf und für die Primärspule sechs Lagen Kupferdraht übereinander angeordnet. Abbildung 75 zeigt die Sekundärspule beim Wickeln auf einer speziellen Spulenwickelmaschine (links) und die gewickelte Spule (rechts).

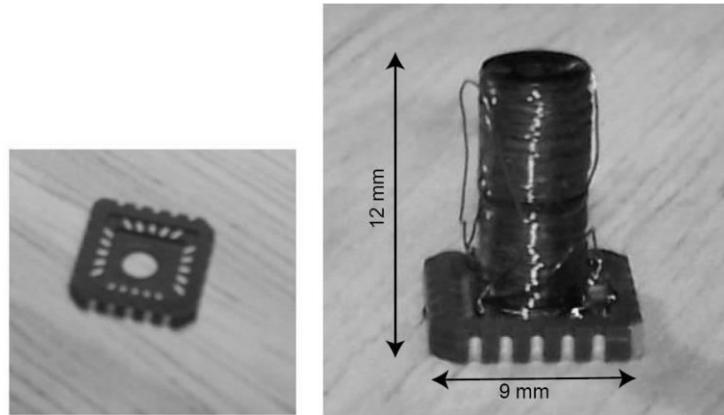


**Abbildung 75:** Wicklung einer Sekundärspule auf der Spulenwickelmaschine (links). Die gewickelte Spule (rechts)

Für ein leichteres Wechseln der Proben wurde in den keramischen Chip Carrier in der Mitte ein Loch mit Durchmesser 2,3 mm mit dem Diamantbohrer gebohrt (Abbildung 76, links). Die Spule wurde auf einen Chip Carrier mit dem Zweikomponentenklebstoff EPO-TEK H 77 geklebt. Die Kontakte der Primärspule bzw. des Sekundärspulenpaars wurden an den Anschlüssen 13 und 19 bzw. 3 und 14 des Chip Carriers gebondet (Abbildung 76, rechts). Nach mehreren Messungen musste die Spule erneut befestigt werden. Für zukünftige Messungen wird der

## 4.2.Theoretische Vorbereitung und Kalibrierung mit Blei

Klebstoff Stycat empfohlen, der speziell für kryogene Anwendungen geeignet ist. Der Widerstand der Primärspule bei Raumtemperatur betrug  $12,4 \Omega$ , der des Sekundärspulenpaars  $8,0 \Omega$ .



**Abbildung 76:** Durchbohrter Chip Carrier (links). Auf den Chip Carrier geklebte Spule und über Weichlöten kontaktiert (rechts).

## 4.2.Theoretische Vorbereitung und Kalibrierung mit Blei

Die Primärspule wird von einem Wechselstrom  $I$  durchflossen. Das Magnetfeld im Inneren der Primärspule kann mit Hilfe der Windungszahl der Primärspule  $N^{(1)}$ , der Länge  $l_1$  sowie einem angelegten AC-Feld  $H$  wie folgt beschrieben werden:

$$\mathbf{B}(t) = \mu\mu_0\mathbf{H}(t) = \mu\mu_0 \frac{N^{(1)}}{l_1} I(t) \quad (10)$$

Bei isotropen Materialien weisen Magnetisierung und magnetische Feldstärke einen einfachen linearen Zusammenhang auf. Die Richtungen des Magnetfeldes  $\vec{B}$  und der magnetischen Erregung  $\vec{H}$  sind identisch, daher heben sich die Vektoren auf. In der Sekundärspule wird eine Spannung induziert und es gilt für die gesamte Induktionsspannung:

$$U_{ind}(t) = U_{ind,1}(t) + U_{ind,2}(t) = \left( N_1^{(2)} - \mu_{eff} N_2^{(2)} \right) \mu_0 \frac{N^{(1)}}{l_1} A^{(2)} \omega I_0 \sin(\omega t) \quad (11)$$

Hierbei sind  $N^{(2)}$  bzw.  $A^{(2)}$  die Windungszahl bzw. die Querschnittsfläche der Sekundärspule. Außerdem wird die effektive Permeabilität  $\mu_{eff}$  eingeführt, die unter Berücksichtigung der Proben- und Spulengeometrie mit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  folgendermaßen zusammenhängt:

$$\mu_{eff} = \chi \frac{V_{Probe}}{V_{Spule}} + 1 \quad (12)$$

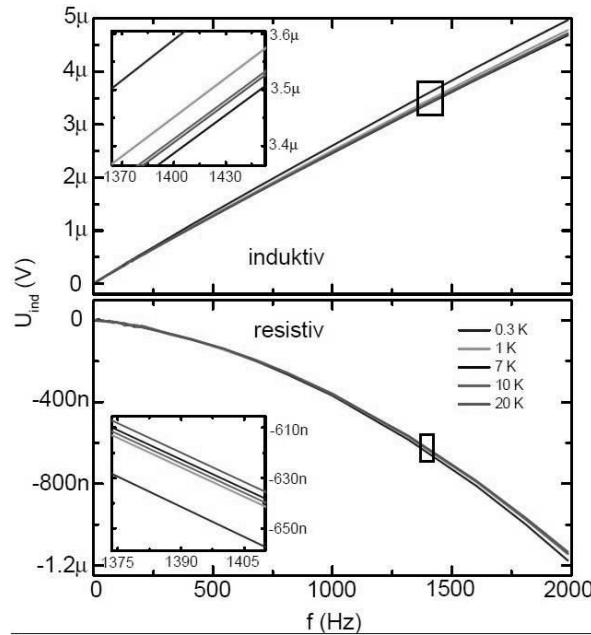
## 4.2.Theoretische Vorbereitung und Kalibrierung mit Blei

Ohne Probe ist die Magnetisierung der Proben Spule gleich Null ( $\chi = 0$ ), deshalb gilt die Gleichheit  $\mu_{\text{eff}} = \mu = 1$ . Zusätzlich müssen beim Ablesen der Werte der Induktionsspannung am Lock-In-Verstärker Induktivitäten und Widerstände der anderen Komponenten des Messstabs vom Kryostaten berücksichtigt werden. Demzufolge gilt für die induktive Komponente der Induktionsspannung:

$$U_{\text{ind}} = U_{\text{ind}}^{\text{leere Spule}} - \chi V_{\text{Probe}} C \quad (13)$$

Wobei  $U_{\text{ind}}^{\text{leere Spule}}$  aus den Messungen an der leeren Spule bestimmt und die Konstante  $C$  durch Eichung des Systems an einem konventionellen Supraleiter festgelegt wird. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Die Charakterisierung des AC-Suszeptometers besteht aus einer Reihe von Messungen der Induktionsspannung der leeren Spule sowie der Spule mit einer zylinderförmigen Probe aus Blei im Helium-3-Kryostaten. Abbildung 77 zeigt das Frequenzverhalten der leeren Spule bei Temperaturen unter 20 K. Die induktive Komponente der Induktionsspannung wächst linear mit steigender Frequenz. Die resistive Komponente zeigt einen quadratischen Zusammenhang. Eine Aufspaltung der Kurvenschar bei höheren Frequenzen (>500 Hz) ist deutlich erkennbar.

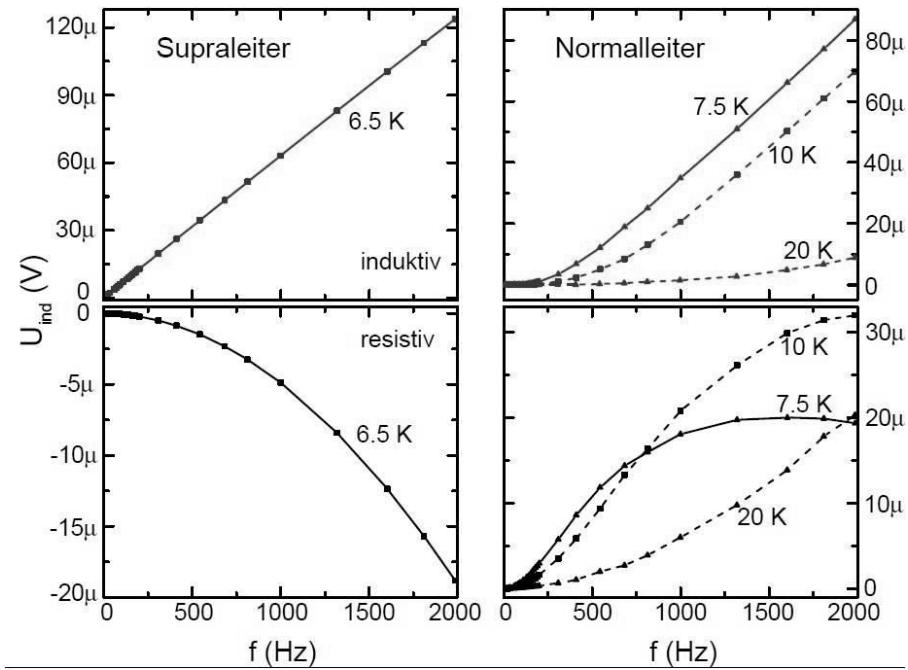


**Abbildung 77:** Frequenzabhängigkeit der induktiven (oben) und der resistiven (unten) Komponente der Induktionsspannung der leeren Spule für verschiedene Temperaturen. Die Inlays zeigen eine Vergrößerung der Kurvenschar um 1400 Hz

Abbildung 78 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Spule mit Blei als Funktion der Temperatur. Die erwartete Sprungtemperatur von reinem Blei liegt bei 7,2 K [97]. Im supraleitenden Zustand wird der lineare Zusammenhang zwischen der induktiven Komponente der Induktionsspannung

## 4.2.Theoretische Vorbereitung und Kalibrierung mit Blei

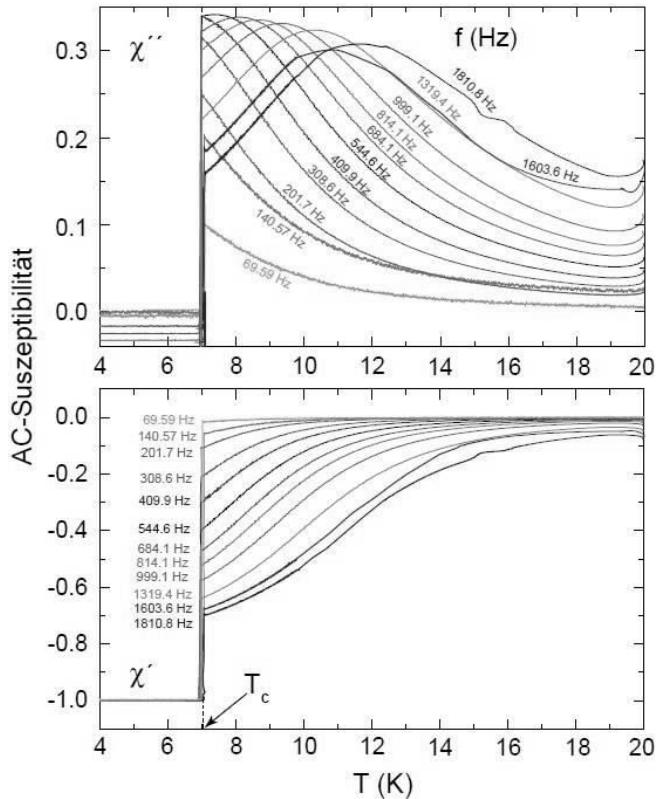
und der Frequenz des Wechselstromes bestätigt. Eine Parabelform der resistiven Komponente lässt sich mit der Jouleschen Dissipationswärme erklären. Im normalleitenden Zustand ist die oben genannte Linearität der induktiven Komponente nicht mehr zu sehen. Die Induktionsspannung lässt bei der Erhöhung der Temperatur nach und strebt bei Raumtemperatur gegen Null bzw. gegen die Offset-Spannung der leeren Spule, da sich die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von -1 auf 0 ändert. Die resistive Komponente nimmt positive statt negative Werte an.



**Abbildung 78:** Frequenzabhängigkeit der induktiven und resistiven Komponente der Induktionsspannung der Spule mit Blei im supraleitenden Zustand (links) und im normalleitenden Zustand (rechts).

Um das System genauer zu untersuchen, wurde zusätzlich die Temperaturabhängigkeit von  $\chi$  für Blei als Funktion der Frequenz gemessen (Abbildung 79). Bei Temperaturen wenig unterhalb der Übergangstemperatur  $T_c = 7,2$  K bricht die supraleitende Abschirmung zusammen und es gilt  $\chi'(t) = -1$ . Der Realteil  $\chi'(t)$  der komplexen AC-Suszeptibilität fällt für die tiefen Frequenzen oberhalb von  $T_c$  auf fast Null. Bei höheren Frequenzen wird die Eindringtiefe des Wechselfeldes größer, da die Probe mit einer endlichen Relaxationszeit auf Störungen von außen reagiert und so die Abschirmung geringer wird. Als Folge nimmt die steile Änderung von  $\chi'(t)$  bei  $T_c$  ab. Das lokale Maximum des Imaginärteils  $\chi''(t)$  der komplexen AC-Suszeptibilität verschiebt sich jeweils zu steigenden Frequenzen in Richtung höherer Temperaturen, was die steigende Dissipation im Inneren der Probe bei höheren Frequenzen im normalleitenden Zustand beweist.

### 4.3 Prinzip der AC-Suszeptibilitätsmessungen



**Abbildung 79:** Temperaturabhängigkeit des Realteils  $\chi'$  (unten) und Imaginärteils  $\chi''$  (oben) der komplexen AC-Suszeptibilität von Blei als Funktion der Frequenz.

Es bleibt festzuhalten: Für die Frequenzen unter 50 Hz ist das Signal so klein, dass sich das Rauschsignal vom Messsignal nicht unterscheiden lässt. Für Frequenzen über 200 Hz gilt der lineare Zusammenhang zwischen der induktiven Komponente der Induktionsspannung und der Frequenz nicht mehr. Als sinnvolle Frequenz für die Kalibrierung und die Bestimmung der benötigten Konstanten wurde 69,59 Hz ausgewählt. Denn hier lässt sich das Messsignal vom Rauschen unterscheiden, gilt die lineare Gesetzmäßigkeit und beträgt der Abschirmungseffekt 100%. Aus den gewonnenen Daten wurde die Gleichung für die zu untersuchenden Proben bestimmt:

$$U_{ind} = -\chi_{Probe} \cdot 4,45 \cdot 10^{-6} V \quad (14)$$

### 4.3 Prinzip der AC-Suszeptibilitätsmessungen

Das Messprinzip beruht auf einer Gegeninduktionsmethode: In einer konzentrischen Anordnung befindet sich das in Reihe geschaltete Paar identischer gegenläufig gewickelter Sekundärspulen umgeben von einer Primärspule. Die Schwankungen des Magnetfeldes der Primärspule werden durch die Sekundärspulen aufgenommen und die induzierte Sekundärspannung gemessen. Da diese von den magnetischen Eigenschaften der Probe abhängt, erhält man beim Übergang von der Normalleitung zum supraleitenden Zustand eine

#### 4.3 Prinzip der AC-Suszeptibilitätsmessungen

Änderung der Sekundärspannung bei einer Änderung der Permeabilität bzw. Suszeptibilität des Materials. Das gewünschte Wechselfeld wird durch Anlegen eines Wechselstroms an der Primärspule erzeugt. Sie wird von einer AC-Stromquelle mit variabler Amplitude und Frequenz gesteuert. Die Änderung der Sekundärspannung im Probensystem wird zuerst mit einem rauscharmen Hochleistungsverstärker „SR560-Low-noise voltage preamplifier“ und dann mit einem Lock-In-Verstärker „SR830-DSP lock-in amplifier“ frequenz- und phasenempfindlich gemessen. Der Lock-In-Verstärker misst den Realteil und den Imaginärteil ( $90^\circ$  Phasenverschiebung) der Induktionsspannung und die relative Phase des AC-Signals beim Abkühlen und Erwärmen der Probe. Der Realteil wird als Funktion der Temperatur zur Bestimmung der kritischen Temperatur  $T_c$  im Nullfeld registriert. Der schematische Aufbau zur AC-Suszeptibilitätsmessung ist in Abbildung 80 gezeigt.

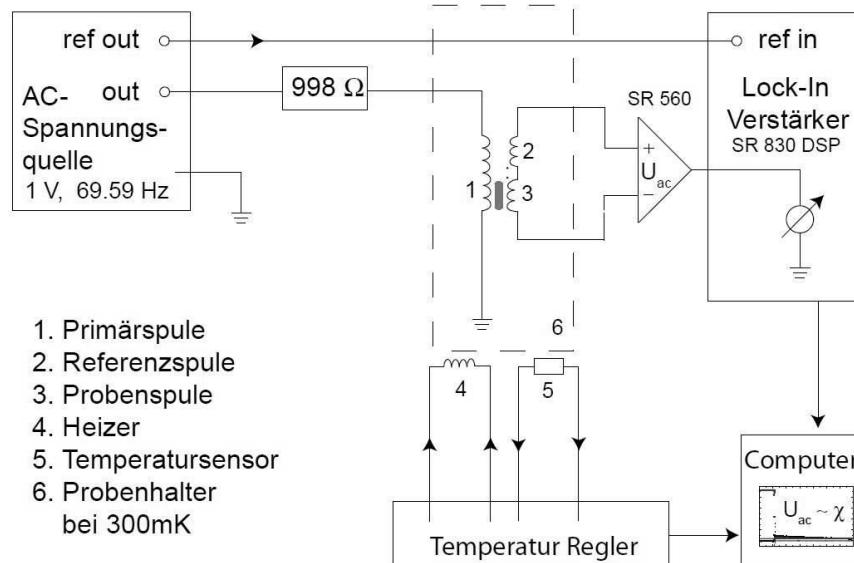
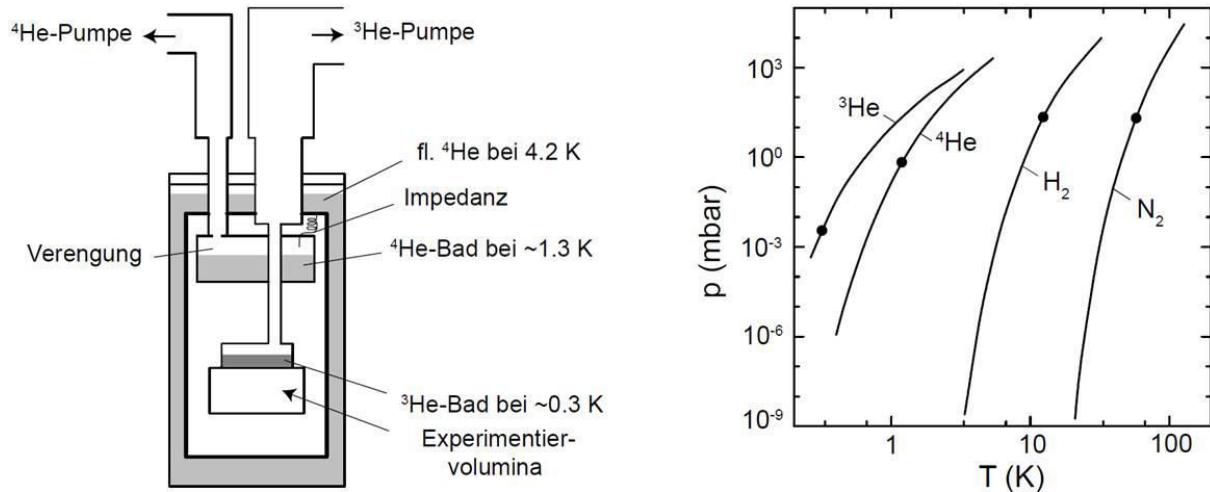


Abbildung 80: Skizze des Aufbaus zur Messung der AC-Suszeptibilität

Für die Tieftemperaturmessungen befinden sich die Proben mit dem AC-Suszeptometer in einem nichtkontinuierlichen  $^3\text{He}$  Verdampfungskryostaten. Mit deren Hilfe kann die Temperatur durch Variation des Druckes bis auf einem Wert von 300 mK abgekühlt werden (s. Abbildung 81). Das im Kryostaten einstellbare Magnetfeld kann bis zu 12 Tesla betragen.



**Abbildung 81:** Links: Schematische Darstellung von  ${}^3\text{He}$  Verdampfungskryostat; Rechts: Dampfdruck ausgewählter Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Punkte kennzeichnen die bisher tiefsten in der Praxis erreichbaren Werte [98]

Die Proben wurden beim Einbau auf 4 K abgekühlt und die jeweiligen Abkühlkurven aufgezeichnet. Anschließend wurden die Proben für genauere Messungen von 4 K auf 300 mK kontinuierlich abgekühlt, um deren Supraleitfähigkeitsverhalten zu bestimmen. Zur Ermittlung der Übergangstemperaturen  $T_c$  wurde der Übergang zwischen beiden Zuständen schrittweise mit einer Samplingrate von 0,5 s gemessen. Die Übergangstemperatur wird aus dem gemessenen Imaginärteil der Induktionsspannung bestimmt.

## 4.4 Probenpräparation

Die dotierten Halbantiperowskite wurden analog der vorher beschriebenen Methode in 2.1 hergestellt. Die Herstellung der Rh-Parkerite ist dem jeweiligen Kapitel zu entnehmen. Folgende Zusammensetzungen wurden untersucht:

- $\text{Bi}_{1,9}X_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  mit  $X = \text{Mg, Ca, Sm, Gd}$  und
- $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2,8}Z_{0,2}\text{S}_2$  mit  $Z = \text{Mn, Fe, Co, Cu}$ .

Die erhaltenen Produkte wurden über Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Reinheit geprüft, bevor sie zur Messung zugelassen wurden. Um die Proben für die Messung vorzubereiten wurden sie zuerst auf eine Länge von ca. 4 mm zugeschnitten und dann mit der Drahterosionsmaschine AGIE Classic 2S mit einem dünnen Draht mittels Drahterosion ausgeschnitten. Die gefertigten Proben verfügten über die Form eines Zylinders mit einem Durchmesser von 1,17 – 1,35 mm und einer Länge von 3,5 – 5,0 mm. Ihre genauen Maße sind in Tabelle 44 aufgelistet.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 44:** Zusammenstellung verschiedener Größen der hergestellten Proben

Verbindung	Länge [mm]	Durchmesser [mm]	Volumen [mm <sup>3</sup> ]
Bi <sub>1,9</sub> Mg <sub>0,1</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	4,10	1,30	5,442
Bi <sub>1,9</sub> Ca <sub>0,1</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	3,50	1,25	4,295
Bi <sub>1,9</sub> Sm <sub>0,1</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	4,05	1,35	5,797
Bi <sub>1,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	4,15	1,30	5,508
Bi <sub>2</sub> Ni <sub>2,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> S <sub>2</sub>	4,00	1,25	4,909
Bi <sub>2</sub> Ni <sub>2,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> S <sub>2</sub>	3,73	1,35	5,332
Bi <sub>2</sub> Ni <sub>2,8</sub> Co <sub>0,2</sub> S <sub>2</sub>	4,00	1,30	5,309
Bi <sub>2</sub> Ni <sub>2,8</sub> Cu <sub>0,2</sub> S <sub>2</sub>	4,00	1,30	5,309
Bi <sub>2</sub> Rh <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	5,00	1,17	5,387
Bi <sub>2</sub> Rh <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	4,40	1,23	5,265

# 5. Ergebnisse und Diskussion

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Mischkristallreihen sowie der Parkerite Bi<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und Bi<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> wurden zwei Arten von Messungen durchgeführt. Zum einen wurde die Übergangstemperatur und zum anderen die Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom äußeren Magnetfeld bestimmt.

## 5.1 Interpretation der Messdaten

Gemessen wurden der Verlauf des Real- und Imaginärteils der Induktionsspannung in Abhängigkeit der Temperatur im Nullfeld. Die Messkurven, eine Ausnahme bildet hierbei nur die Probe Ni<sub>2,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, zeigen den gleichen Verlauf der induktiven und der resistiven Komponente der Induktionsspannung  $U_{ind}$ : Beim ersten kritischen Temperaturwert tritt ein kontinuierlicher Anstieg der induktiven Komponente ein, der den Phasenübergang (Shubnikov-Phase) zu einem supraleitenden Zustand aufweist. Unterhalb des zweiten kritischen Temperaturwertes nimmt sie wieder einen konstanten Verlauf an. Gleichzeitig tritt in der Shubnikov-Phase ein lokales Maximum der resistiven Komponente auf, das die Dissipation im Inneren der Probe zeigt. Die Temperatur, die diesem lokalen Maximum entspricht, wird als die Übergangstemperatur  $T_c$  bestimmt.

Außerdem wurde der Verlauf des Realteils  $\chi'$  und des Imaginärteils  $\chi''$  der AC-Suszeptibilitäten, die auf Basis einer normierten Bleiprobe berechnet wurden, aufgezeichnet. Der relative Fehler des gemessenen Wertes des Realteils vom theoretischen Wert  $\chi' = -1$  beträgt bei den unterschiedlichen Zusammensetzungen maximal 35 %. Diese Abweichung liegt daran, dass die

## 5.2 Partielle Substitution von Nickel durch Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Cu

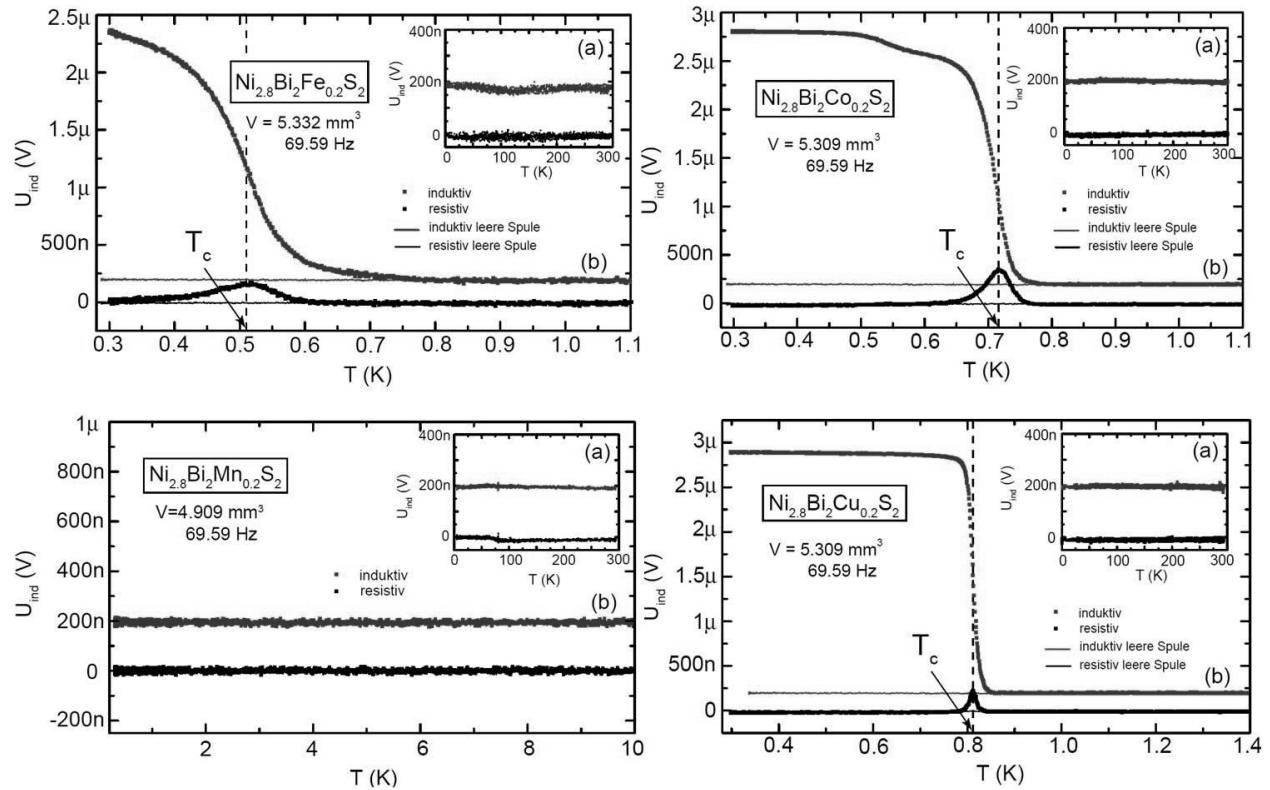
Proben nur teilweise in das wirksame Volumen der Probenspule eintauchen. Diesbezüglich stellt das Magnetfeld der Probe den Mittelwert aus dem Feld innerhalb und außerhalb des Supraleiters dar. Die zugehörigen Graphen sind im Anhang (A17) beigefügt.

Der Vergleich der AC-Suszeptibilitätskurven zeigt eine Gesetzmäßigkeit. Beim Übergang in den supraleitenden Zustand ist ein relativ steiler Abfall von  $\chi'$  zu negativen Werten erkennbar. Begleitet wird dieser Abfall von einem kleinen, aber sehr ausgeprägten Peak der Imaginärkomponente  $\chi''$ . Die Halbantiperowskite, die unter Normalbedingungen Pauli-Paramagneten darstellen[99], zeigen unter den erwähnten Versuchsbedingungen das klassische Verhalten von Diamagneten. Beim Abkühlen der Proben wird die Shubnikov-Phase unter ansteigendem Magnetfeld ein größeres Temperaturintervall durchlaufen. Dies führt zu einer Verbreiterung der  $\chi'(t)$  Messkurve beim Übergang in die Meißner-Phase mit  $\chi' = -1$ . Im Imaginärteil ist die Verbreiterung ebenfalls beobachtbar, wobei aufgrund der Energiedissipation in der Shubnikov-Phase eine charakteristische Peak-Struktur entsteht. Unmittelbar unterhalb von  $T_c$  tritt ein  $\chi''$  Peak mit ausgeprägtem Maximum auf. Er definiert das Magnetfeld, bei dem maximale Energiedissipation infolge vom Eindringen von Flussschläuchen in den Supraleiter und möglicherweise auch der Wechselwirkung zwischen den Flussschläuchen im Probeninneren auftritt. Beim Anstieg des Betrags des Magnetfeldes nimmt die Energiedissipation und somit  $\chi''$  kontinuierlich ab. Die Verbindungen mit Parkerit-Struktur weisen die typische Schichtstruktur auf, wie im ersten Teil dieser Arbeit gezeigt. „Für Schichtsupraleiter ist ein ausgeprägtes Typ-II-Verhalten charakteristisch und wird auf die starke Haftung der magnetischen Flussschläuche zwischen den Schichten zurückgeführt“ [100].

## 5.2 Partielle Substitution von Nickel durch Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Cu

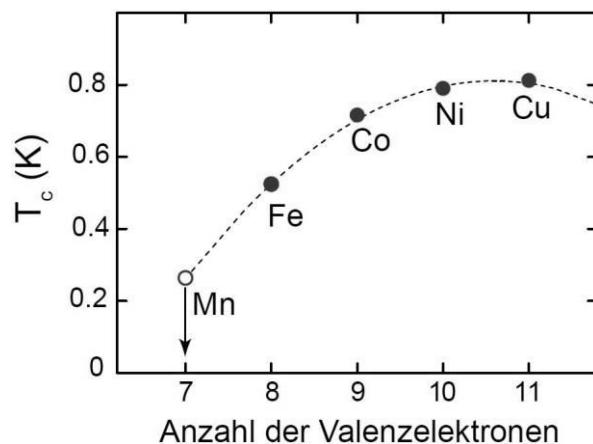
Die AC-Suszeptibilitätsmessungen an Halbantiperowskiten zeigen, dass sie Supraleiter 2. Art mit Übergangstemperaturen unterhalb von 1 K sind. Eine Ausnahme bildet die Probe  $\text{Ni}_{2,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Bi}_2\text{S}_2$ . An ihr war kein Sprung der induktiven Komponente und keine Peak-Struktur der resistiven Komponente der Induktionsspannung und somit keine Supraleitfähigkeit über 300 mK feststellbar. Es ist möglich, dass eine Supraleitfähigkeit unterhalb von 300 mK auftritt, diese jedoch mit dem  $^3\text{He}$  Kryostaten nicht messbar war. Die zugehörigen Messkurven sind in Abbildung 82 gezeigt.

## 5.2 Partielle Substitution von Nickel durch Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Cu



**Abbildung 82:** Temperaturabhängigkeit der induktiven bzw. resistiven Komponente der Induktionsspannung von  $\text{Ni}_{2.8}\text{Z}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$ . (a) bei Abkühlung von 300 K auf 4 K sowie (b) eine genauere Messung unter 10 K

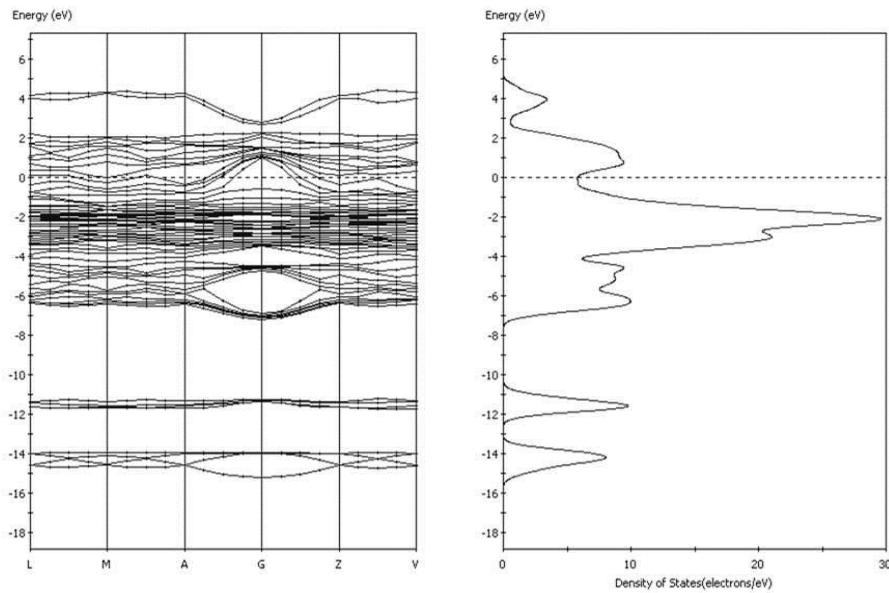
Die Valenzelektronenzahl der substituierten Elemente steigt in der Reihe von Mangan bis Kupfer um jeweils ein Elektron. Uns stehen also 7 bis 11 Valenzelektronen zur Verfügung. In Abbildung 83 ist die Übergangstemperatur der dotierten Mischkristallreihe  $\text{Ni}_{2.8}\text{Z}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  mit  $\text{Z} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$  über die Valenzelektronenzahl aufgetragen. Eine Voraussage für die Übergangstemperatur von  $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2.8}\text{Mn}_{0.2}\text{S}_2$  liegt mit Hilfe einer nicht-linearen Extrapolation bei 264 mK. Die Fehler der Messungen liegen etwa in der Größe der dargestellten Punkte.



**Abbildung 83:** Übergangstemperatur von  $\text{Ni}_{2.8}\text{Z}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  mit  $\text{Z} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$  als Funktion der Valenzelektronenzahl der entsprechenden Übergangsmetalle. Bestimmung der Übergangstemperatur von  $\text{Ni}_{2.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  durch Extrapolation

## 5.2 Partielle Substitution von Nickel durch Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Cu

Es ist eine parabolische Abhängigkeit der Übergangstemperatur von wachsender Valenzelektronenzahl erkennbar. Da in der Reihe von Element zu Element ein Valenzelektron pro Atom hinzukommt, erhöht sich die Anzahl der besetzten Zustände von 3d-Orbitalen und folglich verschieben sich dadurch die Energieniveaus an der Fermi-Kante  $E_F$  zu größeren Werten hin. Die Bandstruktur und Zustandsdichte der reinen Nickel-Verbindung in Abbildung 84 sollen als grundlegendes Modell dienen, da die Graphen der substituierten Proben sich faktisch nicht unterscheiden.



**Abbildung 84:** Bandstruktur (links) und DOS (rechts) von  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  aus DFT Rechnungen

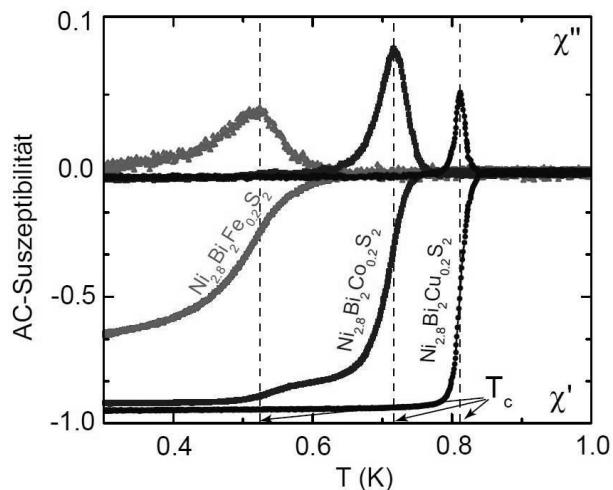
In den 3d-Bändern unterhalb der Fermi-Energie ist die Zustandsdichte sehr hoch. Das breite 4s-Band liefert hingegen nur einen kleinen Beitrag zur Zustandsdichte. Die Breite eines Bandes ist auch immer ein Indiz für die Lokalisierung der entsprechenden Elektronen. Je breiter, desto delokalisierte. Die  $\sqrt{E}$  –Abhängigkeit, die von den s-Elektronen stammt, wird von den dicht besetzten Zuständen der 3d-Elektronen überlagert. Wie aus Abbildung 79 hervorgeht, tritt in der Nähe von  $E_F$  ein lokales Maximum in der Zustandsdichte auf, das unmittelbar auf ein dort flach verlaufendes Band hinweist, und ist mit  $D(E_F) = 5,84$  Zuständen/eV recht hoch. Die zugehörigen Bänder weisen 3d- und 4s-Charakter auf, d.h. d-Elektronen tragen zu metallischen und supraleitenden Eigenschaften von  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  bei. Bei in die Struktur dotierten Übergangsmetallen liegt das Fermi-Niveau innerhalb des nicht abgeschlossenen 3d-Bandes und verschiebt sich in Richtung auf das Leitungsband und zwar umso mehr, je höher die Anzahl der Valenzelektronen ist. Bei Kupfer liegt das Fermi-Niveau im breiten 4s-Band. „Die d-Elektronen in den Legierungen bilden ein gemeinsames Band, dessen durch die Zustandsdichte  $D(E)$  zu beschreibende Form, wenigstens für Phasen gleichen Gittertyps, unabhängig von der Besetzung des Bandes mit Elektronen ist. Mit Änderung der Elektronenzahl

### 5.3 Partielle Substitution von Bismut in $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ durch Erdalkalimetalle Mg, Ca und Metalle der Seltenen Erden Sm und Gd

wird dann nur die Fermi-Grenze an der  $D(E)$  Kurve entlang verschoben.“ Die Zustandsdichte der Legierungen, deren Kristallstruktur trotz der Existenz von Substitutionsatomen gleich bleibt, ändert sich kaum. Diese Vorstellung bezeichnet man als „rigid-band-Modell“ [101].

Wahrscheinlich ist nicht nur die Zustandsdichte für die Verschiebung der  $T_c$ -Werte verantwortlich. Bleibt man im Rahmen der BCS-Theorie, so treten im Exponenten des Ausdruckes für  $T_c$  die Zustandsdichte  $D(E_F)$  und die Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante  $V_0$  als entscheidende Größen auf. Trotzdem ist eine empirische Erhöhung der Übergangstemperatur nachgewiesen.

In Abbildung 85 sind der Real- und der Imaginärteil der komplexen AC-Suszeptibilitäten der Halbantiperowskite zusammengestellt. In allen drei Messungen ist der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand gut zu erkennen. Der Übergang in die Meißner-Phase erfolgt für  $\text{Ni}_{2,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  in einem Temperaturbereich von etwa 80 mK, für  $\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{0,2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  von 200 mK und für  $\text{Ni}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  von 500 mK. Mit Erhöhung der Übergangstemperatur wird der Übergang vom Normal- zum Supraleiter schmäler.

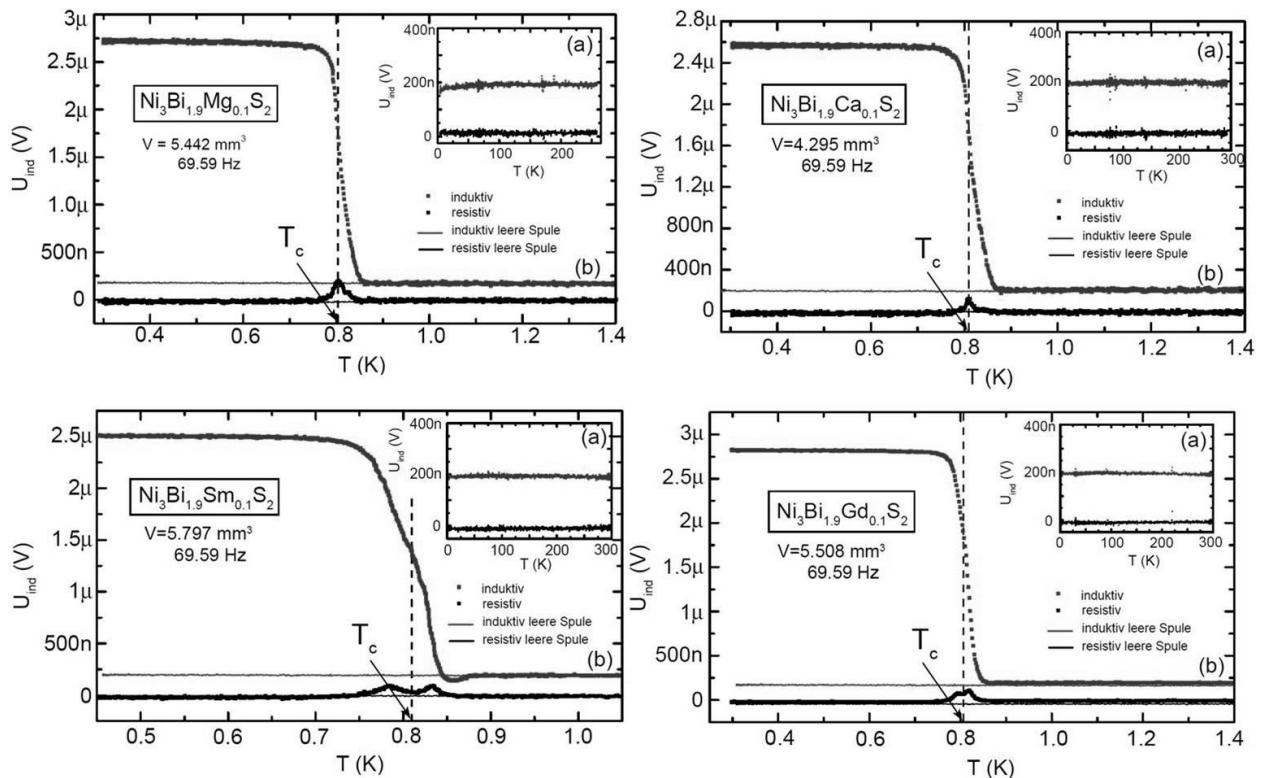


**Abbildung 85:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilitäten von  $\text{Ni}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Bi}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{0,2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  und  $\text{Ni}_{2,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld

### 5.3 Partielle Substitution von Bismut in $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ durch Erdalkalimetalle Mg, Ca und Metalle der Seltenen Erden Sm und Gd

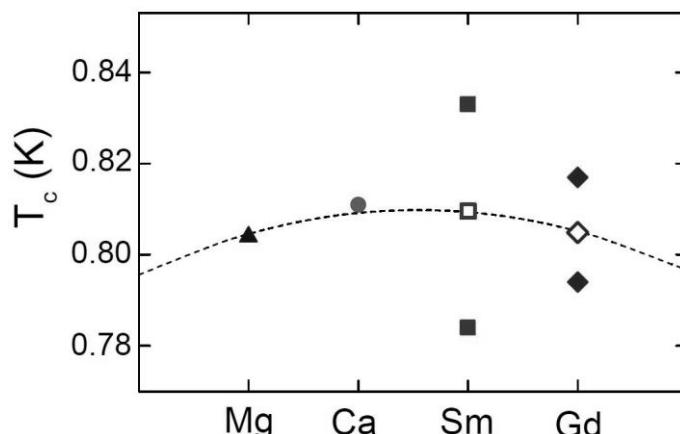
Die AC- Suszeptibilitätsmessungen zeigen, dass die untersuchten Verbindungen Supraleiter 2. Art mit Übergangstemperaturen unterhalb von 1 K sind (Abbildung 86).

### 5.3 Partielle Substitution von Bismut in $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ durch Erdalkalimetalle Mg, Ca und Metalle der Seltenen Erden Sm und Gd



**Abbildung 86:** Temperaturabhängigkeit der induktiven bzw. resistiven Komponente der Induktionsspannung von  $\text{Bi}_{1.9}X_{0.1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $X = \text{Mg, Ca, Sm, Gd}$ ). (a) bei Abkühlung von 300 K auf 4 K sowie (b) eine genauere Messung unter 10 K

Abbildung 87 gibt eine Verteilung der Übergangstemperatur der Bismut-substituierten Halbantiperowskite  $\text{Bi}_{1.9}X_{0.1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  mit  $X = \text{Mg, Ca, Sm und Gd}$  wieder. Für Samarium und Gadolinium sind zwei Werte für die Übergangstemperaturen aufgezeichnet. Der Grund dazu ist die Existenz von zwei lokalen Maxima der resistiven Komponente der Induktionsspannung der beiden Proben, die eine Dissipation im Inneren aufweisen. Die Übergangstemperatoren für diese Verbindungen werden mit Hilfe von Interpolation der Messdaten der gesamten Mischungssreihe bestimmt.



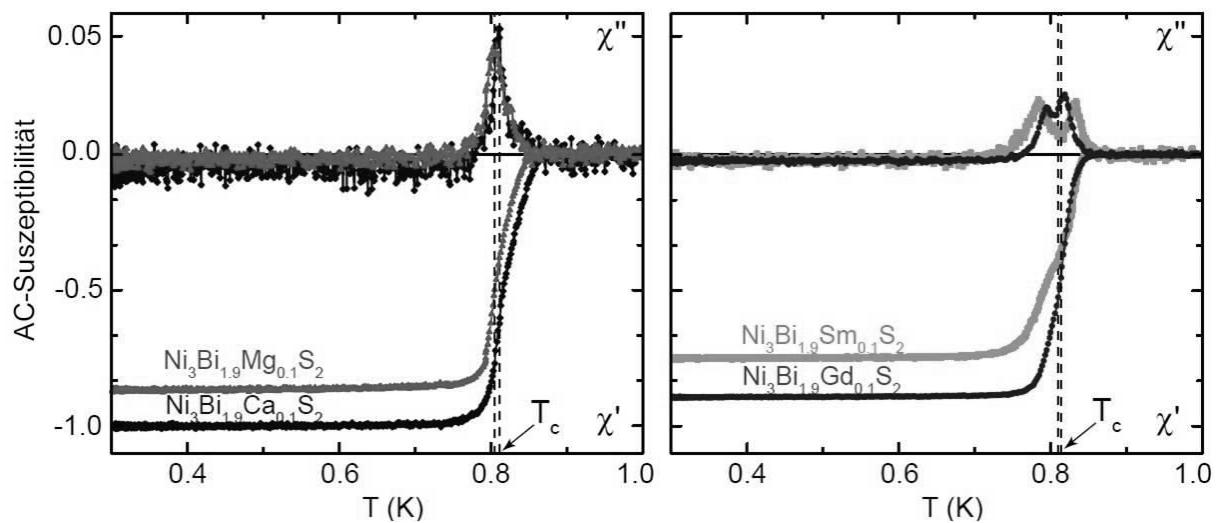
**Abbildung 87:** Diskrete Verteilung der experimentell bestimmten Übergangstemperaturen (volle Punkte) der Mischkristallreihe  $\text{Bi}_{1.9}X_{0.1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  in Abhängigkeit von Metallen  $X = \text{Mg, Ca, Sm, Gd}$ . Leere

## 5.4 Parkerite $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ und $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Punkte bezeichnen die mit Hilfe der Interpolation bestimmten Mittelwerte der Übergangstemperaturen für  $\text{Bi}_{1,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  und  $\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$

Es ist ein Anstieg der Übergangstemperatur bei der Substitution von  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  mit Kalzium im Vergleich zur Substitution mit Magnesium beobachtbar. Kalzium besitzt ein energetisch höheres abgeschlossenes 4s-Orbital, Magnesium ein energetisch tieferes abgeschlossenes 3s-Orbital. Außerdem ist eine Absenkung der Übergangstemperatur der Substitution mit Gadolinium im Vergleich zur Substitution mit Samarium erkennbar. Das unabgeschlossene 4f-Orbital von den Lanthanoiden Sm und Gd wird durch die größeren besetzten 5s, 5p und 6s-Orbitale nach außen hin abgeschirmt.

In Abbildung 88 sind Real- und Imaginärteil der komplexen AC-Suszeptibilitäten der Proben zusammengestellt. In allen vier Messungen ist der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand gut erkennbar. Die Breite der Shubnikov-Phase beträgt für  $\text{Bi}_{1,9}X_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Gd}$ ) etwa 100 mK, für  $\text{Bi}_{1,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  etwa 150 mK.

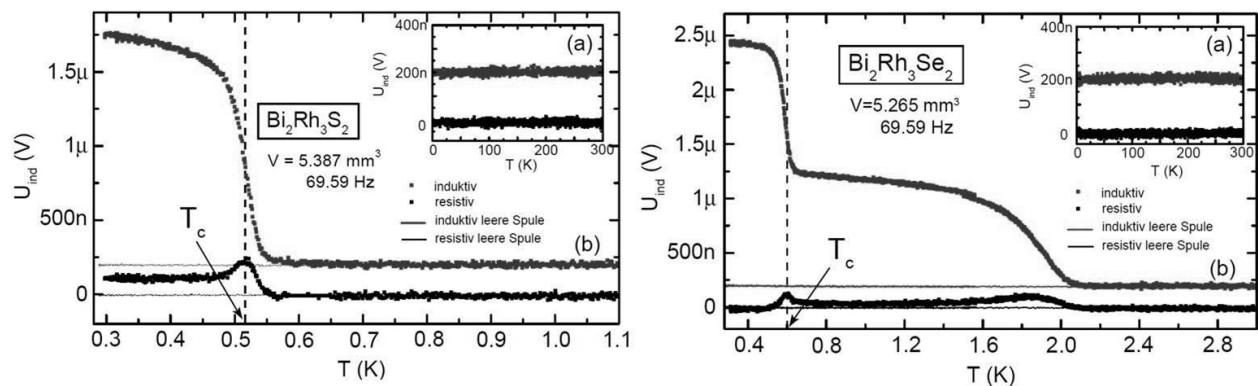


**Abbildung 88:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilitäten von  $\text{Bi}_{1,9}X_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $X = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) (links) und ( $X = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) (rechts) als Funktion der Temperatur im Nullfeld

## 5.4 Parkerite $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ und $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

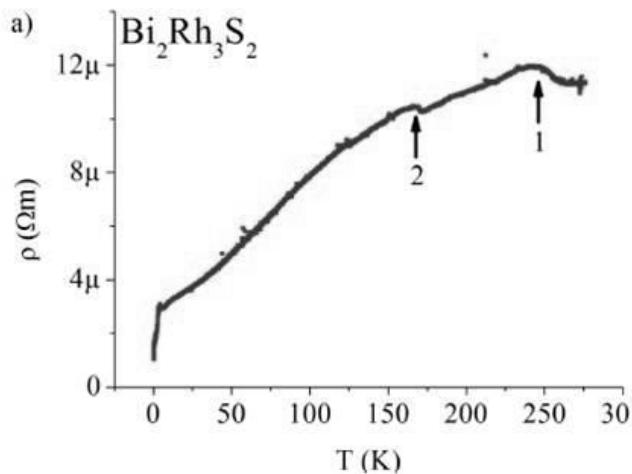
T. Sakamoto hat  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  als einen sehr stark ausgeprägten Supraleiter 2. Art charakterisiert [23]. Außerdem postulierte er eine CDW bei  $T \sim 250$  K, die im Kapitel 3 strukturell am Einkristall nachgewiesen werden konnte. Der Parkerit  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  wurde diesbezüglich zum ersten Mal in dieser Arbeit untersucht. Nach dem Verhalten der AC-Suszeptibilität ist auch  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  ein Supraleiter 2. Art, mit einer Übergangstemperatur von  $T_c = 517$  mK. Die Messung an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  zeigte eine Übergangstemperatur von  $T_c = 601$  mK, wobei T. Sakamoto über den Wert von 660 mK berichtet hat (Abbildung 89). Jedenfalls liegt der Wert der Sprungtemperatur der reinen Schwefelverbindung unterhalb der reinen Selenverbindung.

## 5.4 Parkerite $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ und $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$



**Abbildung 89:** Temperaturabhängigkeit der induktiven bzw. resistiven Komponente der Induktionsspannung von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  (links) und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  (rechts) (a) bei Abkühlung von 300 K auf 4 K sowie (b) eine genauere Messung unter 3 K

Bezüglich einer CDW wurde an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  eine Messung des Widerstandes während des Abkühlungsprozesses aufgenommen (Abbildung 90). Es treten zwei Sprünge bei  $T = 250$  K und  $T = 170$  K, markiert als 1 und 2, auf.



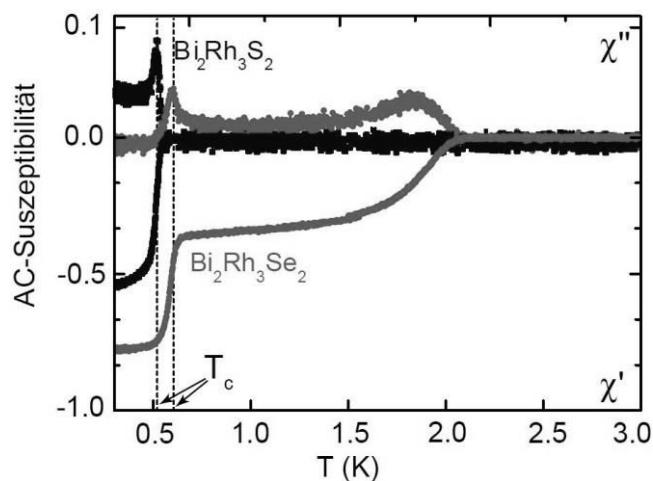
**Abbildung 90:** Abkühlkurve für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ . Zwei Sprünge bei  $T = 250$  K und 170 K sind zu beobachten.

Der anfängliche Anstieg des Widerstandes zu Beginn der Messung wurde auch von *Sakamoto* an  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  beobachtet und als Indiz für eine CDW gedeutet. Der Grund hierfür kann eigentlich nur die gemeinsame Struktur sein in der beide Proben kristallisieren. Vermutlich verzerrt das Gitter an dieser Stelle schon leicht aber noch nicht entscheidend. Pulveraufnahmen in diesem Temperaturbereich zeigten keine besonderen Auffälligkeiten. Der zweite Anstieg bei  $T = 170$  K deutet auf eine weitere Strukturänderung/CDW hin. In Kapitel 3.6 wurde die Struktur bei  $T = 123$  K aufgeklärt und beweist den Verdacht. Die kubische Überstruktur der Bismuthatome verzerrt so stark, dass mehrere kurze und längere Abstände zwischen Bismuthatomen auftreten und dadurch - wie gezeigt - die Elementarzelle vergrößert werden musste, entsprechend der Vorstellung der CDW-Bildung. Ähnliches gilt für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$ . Nur zeigt die von *Sakamoto* aufgenommene Kurve lediglich einen Sprung bei  $T = 250$  K. Aus den

## 5.4 Parkerite $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ und $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

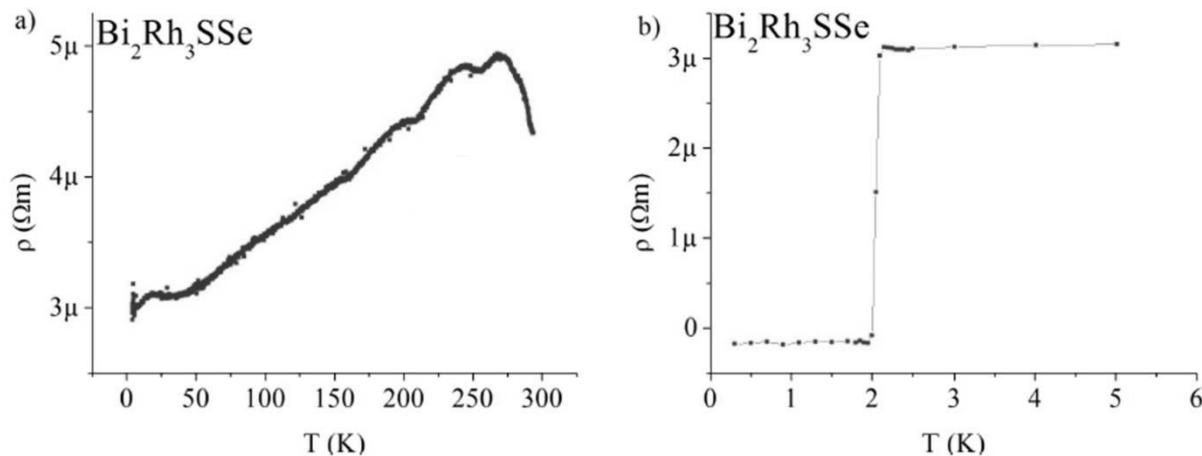
Einkristallmessungen und den Widerstandsmessungen lassen sich die Werte der Übergangstemperatur korrelieren. Während bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  eine geringere Verzerrung des Gitters, einhergehend mit einem Wechsel der Raumgruppe, stattfindet, sind die Effekte bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  ausgeprägter. Somit lässt sich festhalten, dass eine starke Verzerrung und somit die Bildung der CDW eine geringere Sprungtemperatur zur Folge hat. Die CDW zerstört aber keineswegs die Supraleitung.

In Abbildung 91 sind der Real- und Imaginärteil der komplexen AC-Suszeptibilitäten von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  zusammengestellt. Bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  ist der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand gut erkennbar. Bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  ist ein kontinuierlicher Abfall der  $\chi'$  Messkurve von 2 K bis auf ca. 640 mK beobachtbar. Begleitet wird dieser Abfall von einem ausgedehnten Maximum der Imaginärkomponente  $\chi''$  bei  $T = 1,83$  K. Die Ursache des Abfalls kann nicht an der Supraleitung, sondern vermutlich an der Änderung im magnetischen Phasenübergang und/oder einer weiteren Strukturänderung liegen.



**Abbildung 91:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilitäten von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld

Von großen Interessen war schließlich wie sich die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  bezüglich der supraleitenden Eigenschaften verhält. Aus den Einkristalldaten ging eindeutig hervor, dass weder eine signifikante Verzerrung des Gitters auftritt, noch eine Änderung der Raumgruppe. Kurz gesagt es passiert strukturell gesehen am wenigsten. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich die AC-Suszeptibilität zu messen. Es konnte jedoch zumindest das Verhalten des Widerstandes gemessen werden (Abbildung 92).



**Abbildung 92:** (a) Abkühlkurve für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  (b) Vergrößerung unter 6 K zeigt einen scharfen Sprung bei 2 K, der als Sprungtemperatur  $T_c$  interpretiert wird

Man kann gut einen scharfen Abfall des Widerstandes bei  $T_c = 2$  K erkennen. Diese Beobachtung passt auch hinsichtlich der strukturellen Beobachtung der Rhodium- Parkerite ins Bild. Je stärker die Struktur bei tiefen Temperaturen verzerrt, desto niedriger sollte die Sprungtemperatur werden. Tatsächlich finden wir bei  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  die höchste Sprungtemperatur mit am wenigsten Strukturänderungen.

Um die Beobachtungen zu erhärten, wurden auch andere Mischverhältnisse von Schwefel zu Selen hinsichtlich ihres Widerstandes gemessen. Bei allen Proben fand man heraus, dass die CDW unterdrückt wird und dadurch Sprungtemperaturen um 2 K gefunden werden. Der Effekt tritt demnach schon bei kleiner Substitution der Chalkogenide untereinander auf. Die Tatsache, dass alle Proben Sprungtemperaturen um 2 K aufweisen, lässt jedoch einige Zweifel an der Messgenauigkeit auftreten. Um dies zu klären, müsste man diese Proben noch einer AC-Suszeptibilitätsmessung unterziehen, da dies als die geeignete Methode erscheint. Jüngste Messungen an der TU München bestätigen aber schon mal für  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  die gefundene Sprungtemperatur. In Tabelle 45 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst.

**Tabelle 45:** Zusammenfassung der Übergangstemperaturen

Verbindungen	Elektronenkonfiguration	$T_c$ (mK)
$\text{Bi}_{1,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$	Mg: [Ne] 3s <sup>2</sup>	804
$\text{Bi}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$	Ca: [Ar] 4s <sup>2</sup>	811
$\text{Bi}_{1,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$	Sm: [Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	809
$\text{Bi}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$	Gd: [Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	805
$\text{Bi}_2\text{Ni}_{2,8}\text{Mn}_{0,2}\text{S}_2$	Mn: [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	-
$\text{Bi}_2\text{Ni}_{2,8}\text{Fe}_{0,2}\text{S}_2$	Fe: [Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	524
$\text{Bi}_2\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{0,2}\text{S}_2$	Co: [Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	716

#### 5.4 Parkerite $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ und $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

$\text{Bi}_2\text{Ni}_{2,8}\text{Cu}_{0,2}\text{S}_2$	Cu: [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	812
$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$	S: [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	517
$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$	Se: [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	601, 660 [23]
$\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$		2000
$\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$	Ni: [Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	790 [22]

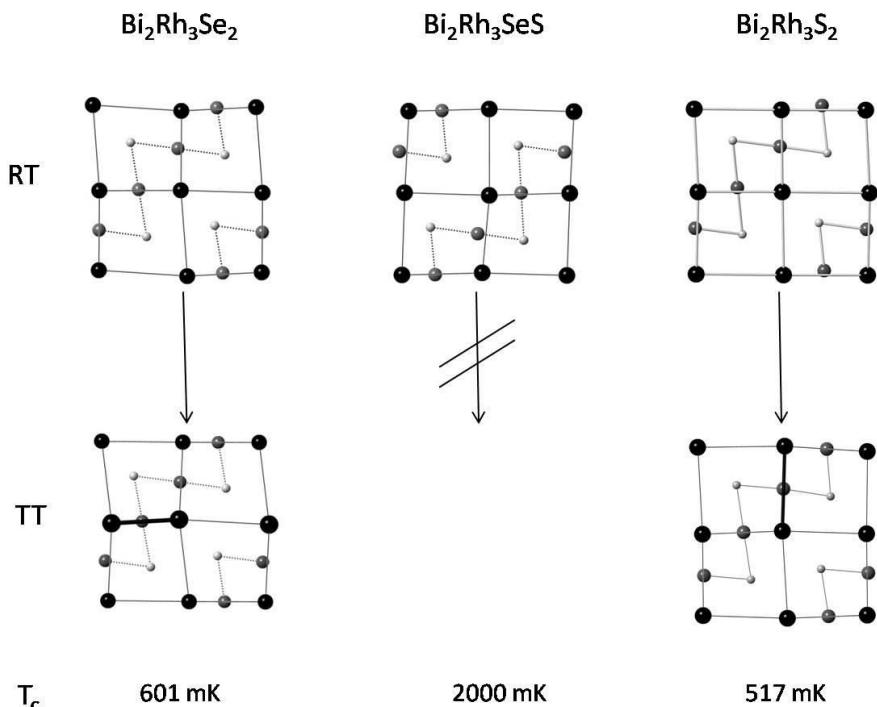
## III. Zusammenfassung und Ausblick

---

Diese Arbeit ist in zwei größere Abschnitte unterteilt. Zum einen werden strukturelle Untersuchungen an Halbantiperowskiten beschrieben und zum anderen werden Messungen zur Supraleitung an ausgewählten Proben vorgestellt.

Die Untersuchungen an den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $A_2M_3X_2$  ( $A = \text{Bi, Pb, In, Sn, Tl, Sb}$ ;  $M = \text{Co, Ni, Pd, Rh, Pt, Ir}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ ) konzentrierten sich die Strukturanalyse und die physikalischen Eigenschaften, die mittels verschiedener Untersuchungsmethoden bestimmt wurden. Auch der Einsatz von Tieftemperaturtechniken brachte neue Erkenntnisse, insbesondere ist hierbei die Phasentransformation der Rhodium-Parkerite und Bildung bzw. Unterdrückung einer CDW zu erwähnen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Einkristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  an einen bei 850 K präparierten Kristall bei 298 K und 123 K bestimmt werden. Bei Raumtemperatur kristallisiert die Verbindung in  $C2/m$  (Nr. 12) mit den Zellkonstanten  $a = 11,425(3)$  Å,  $b = 8,3714(2)$  Å,  $c = 8,2281(2)$  Å und einem monoklinen Winkel von  $\beta = 133,189(2)$  °. In der Tieftemperaturmodifikation kristallisiert sie in  $P2/m$  (Nr. 10) mit Gitterparametern von  $a = 8,201(4)$  Å,  $b = 8,322(3)$  Å,  $c = 8,318(4)$  Å und  $\beta = 92,75(3)$  °. Strukturell auffällig hierbei war, dass die Verzerrung der Bismuth-Überstruktur für den Raumgruppenwechsel verantwortlich war. Diese Verzerrung wurde auch in Messungen des elektrischen Widerstandes gefunden und als Andeutung einer CDW gedeutet. Dass dieser Fall nun tatsächlich eintritt wurde mit dieser Arbeit zum Ersten mal am Einkristall bestätigt. Ebenso wurde die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  bei 123 K gemessen und seine Struktur gelöst. Sie kristallisiert in  $C2/m$  (Nr. 12) mit Gitterparameter  $a = 11,559$  (2) Å,  $b = 8,295$  (5) Å,  $c = 17,856$  (1) Å und  $\beta = 107,72$  (5) °. Im Gegensatz zur reinen Selenverbindung weicht das System dem äußeren Druck durch eine noch stärkere Verzerrung des Gitters aus, so dass eine sehr lange  $c$ -Achse auffällt. Wiederum ist die Bismuth-Überstruktur der entscheidende Faktor. Im Falle der Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{SSe}$  konnte keine signifikante Strukturverzerrung am Einkristall festgestellt werden. Sie kristallisiert bei 298 K und 123 K jeweils in  $C2/m$  (Nr. 12) mit Gitterparametern um  $a = 11,351$  (1) Å,  $b = 8,362$  (1) Å,  $c = 8,099$  (3) Å und  $\beta = 133,23$  (1) °. Interessant war jedoch, dass durch die Substitution der Chalkogenidlage die Strukturverzerrung und damit die Bildung einer CDW unterdrückt wurde.

## Fazit CDW



**Abbildung 93:** Zusammenfassung der Strukturverzerrungen bei den Rhodium-Parkeriten

Unter den Rhodiumverbindungen konnte die bisher unbekannte Verbindung  $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  mit Shanditstruktur erstmals charakterisiert werden. Ganz wie die bisher bekannten Rhodium-Shandite kristallisiert sie in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166) mit den Gitterkonstanten  $a = 5,718 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,429 \text{ \AA}$  und  $V = 408,6 \text{ \AA}^3$ . Zuletzt wurden noch zwei Platin-Blei-Chalkogenide vorgestellt. Mit dieser Arbeit wurde der Strukturvorschlag korrigiert und eine neue Ordnungsvariante des HAP-Modells gefunden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) mit den Gitterparametern  $a = 7,521 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,572 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,440 \text{ \AA}$  und  $\beta = 107,46^\circ$ .  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$  hingegen kristallisiert in einer für bekannte Halbantiperowskite bisher ungeahnten Raumgruppe  $Cmcm$  (Nr. 63). Auch sie folgt dem neu gefundenem Ordnungsschema von  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$  und weiß die Gitterparametern  $a = 12,306 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,960 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,569 \text{ \AA}$  und  $V = 614,0 \text{ \AA}^3$  auf.

Den Abschluss des strukturgeometrischen Teils bilden Tieftemperaturpulveruntersuchungen an ausgewählten Halbantiperowskiten. Ziel war es eventuelle Phasenumwandlungen bereits an Pulvern zu erkennen und für spätere Forschungen Hinweise zu geben. Bis auf die am Einkristall geklärten Rhodiumparkerite treten bei den restlichen Proben keine Phasenumwandlungen auf. Sowohl  $\text{Ti}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  als auch  $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$  und  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$  zeigen eine asymptotische bis annähernd lineare Abnahme ihrer Zellparameter aber keine Änderung des Reflexmusters. So scheint das Phänomen der Phasenumwandlung ein für Parkerite mit ihrer

### III. Zusammenfassung und Ausblick

Bismuth-Überstruktur spezifisches zu sein. Auch der Parkerit  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  selbst zeigt am Einkristall bei 123 K zusätzliche Reflexe und lässt sich nicht mehr in  $C2/m$  (Nr.12) verfeinern. Alle Versuche die Struktur in anderen Raumgruppen zu lösen scheiterten aber.

Im Zweiten Teil er Arbeit wurde mit Hilfe von AC-Suszeptibilitätsmesungen die Supraleitfähigkeit von dotierten Verbindungen des Parkerits  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  und von den Rhodiumparkeriten  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ) bestimmt. Die Übergangsmetallatome und die Chalkogenatome sind so im Kristall angeordnet, dass Zick-Zack-Ketten entstehen, die parallel zueinander und senkrecht zur [001]-Ebene verlaufen, wodurch ihre Supraleitfähigkeit begründet ist. Der Parkerit  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  ist ein Supraleiter 2. Art mit einer Übergangstemperatur von 0,79 K. Die Parkerite  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ) sind isostrukturell und zeigen ähnliche Eigenschaften. In dieser Arbeit wurden anhand ausgewählter Halbantiperowskite  $\text{Bi}_{1,9}X_{0,1}\text{Ni}_3\text{S}_2$  mit  $X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sm}, \text{Gd}$  und  $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2,8}Z_{0,2}\text{S}_2$  mit  $Z = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$  erstmals die Supraleitfähigkeitseigenschaften bestimmt. Durch die Substitution der Elemente wurde die Struktur der HAP nicht verändert.

Es wurde ein sensibles AC-Suszeptometer entwickelt, welches in der Lage ist bei tiefen Temperaturen AC-Suszeptibilitätsmessungen durchführen zu können. Das Messprinzip beruht auf einer Gegeninduktionsmethode, wobei die Änderung der Sekundärspannung bei Änderung der Suszeptibilität des Materials gemessen wird. Die exakten Messungen erfolgten zwischen 4 K und 300 mK. Anhand der durch die AC-Suszeptibilitätsmessungen bestimmten Übergangstemperaturen  $T_c$  und der bekannten Elektronenkonfiguration der Substitutionsatome wurde der Zusammenhang zwischen  $T_c$  und der Valenzelektronenzahl untersucht. Es zeigt sich eine Zunahme der Übergangstemperatur  $T_c$  mit wachsender Anzahl der Valenzelektronen. Für die partielle Substitution von Nickel in  $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$  durch Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Cu ist dieser Zusammenhang quadratisch. Für die partielle Substitution von Bismuth durch Erdalkalimetalle Mg, Ca und durch Seltenerdmetalle Sm, Gd ist der Zusammenhang nicht linear. Bei  $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2,8}\text{Mn}_{0,2}\text{S}_2$  war keine Supraleitfähigkeit oberhalb von 300 mK feststellbar. Vermutlich ist die Verbindung bei 264 mK supraleitend, was aber mit dem Stand der Technik nicht bestätigt werden konnte. Es wurde gezeigt, dass sich bei den untersuchten Proben durch Substitution mit Mg, Ca, Sm, Gd und Cu die Übergangstemperaturen erhöht hatte ( $\Delta T = 35$  mK).

## Literaturverzeichnis

1. Scholz, D.L., *Magnetic nickeliferous ores of East Griqualand and Pondoland*. Trans. Geol. Soc. S. Africa, 1937. **39**: p. 81-210.
2. Sakamoto T., W.M., Hinatsu Y., Matsuhira Y., *Charge-density-wave superconductor  $Bi_2Rh_3Se_2$*  Phys. Rev. B 2007. **75**: p. 0605031-4.
3. Weihrich R., A.I., *Halb Antiperovskite II. Zur Kristallstruktur des  $Pd_3Bi_2S_2$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2006. **632**: p. 335-342.
4. Weihrich R., A.I., *Half Antiperovskites III. crystallographic and electronic structure effects in Co-shandites*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2006. **632**: p. 1531.
5. Weihrich R., M.S.F., Eyert V., Rau F., Zabel M., Andratschke M., Anusca I., Bernert T., *Structure, ordering and bonding of half antiperovskites:  $PbNi_{3/2}S$  and  $BiPd_{3/2}S$* . Prog. Solid State Chem. , 2007. **35**: p. 309-327.
6. Schenk R., v.d.F.P., *Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden* Z. Anorg. Allg. Chem., 1939. **241**: p. 145-157.
7. Peacock M. A., M.J., *On parkerite and shandite and the crystal structure of  $Ni_3Pb_2S_2$* . Am. Mineral., 1950. **35**: p. 425-439.
8. DuPreez, J.W., *A thermal investigation of the parkerite series*. Ann. Univ. Stellenbosch, 1944. **22A**: p. 94.104.
9. Cormack, A.M., *X-ray powder data of the parkerite series  $Ni_3Bi_2S_2$ - $Ni_3Pb_2S_2$* . Trans. & Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1948. **50**: p. 17-22.
10. Ramdohr, P., *Über das Vorkommen von Hazelwoodit  $Ni_3S_2$  und über ein neues ihm begleitendes Mineral: Shandit  $Ni_3Pb_2S_2$* . Sitzungsber. Dt. Akad. Wissensh., 1949. **6**: p. 1-29.
11. Fleet, M.E., *Crystal structure of parkerite ( $Ni_3Bi_2S_2$ )*. Am. Mineral., 1973. **58**: p. 435-9.
12. Brower W. S., P.H.S., Roth R. S. , *Reexamination of synthetic parkerite and shandite*. Am. Mineral., 1974. **59**: p. 296-301.
13. Clauss A., W.K., *X-ray crystallographic data of synthetic parkerite and the mixture series  $Ni_3Bi_2S_2$ - $Ni_3Bi_2Se_2$* . Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. , 1975: p. 385-95.
14. Clauss, A., *Die Kristallstruktur von  $Bi_2Ni_3Se_2$* . Naturwissenschaften, 1977. **64**: p. 145.
15. Zabel M., W.S., Range K.-J., *Ternary chalcogenides  $M_3M_2'X_2$  with shandite-type structure*. Z. Naturforsch. B, 1979. **34**: p. 238-41.
16. Range K.-J., Z.M., Wandinger S., Bortner H.P., *New ternary chalcogenides  $M_3M_2'X_2$  with parkerite structure*. Rev. Chem. Miner., 1983. **20**: p. 698-711.
17. Baranov, A.I., A.V. Olenov, and B.A. Popovkin, *Crystal and electronic structure of  $Ni_3Bi_2S_2$  (parkerite)*. Russ. Chem. Bull., 2001. **50**: p. 353-358.

18. Brower, W.S., H.S. Parker, and R.S. Roth, *Reexamination of synthetic parkerite and shandite*. Am. Mineral., 1974. **59**: p. 296-301.
19. Clauss, A. and K. Weber, *X-ray crystallographic data of synthetic parkerite and the mixture series  $Ni_3Bi_2S_2$ - $Ni_3Bi_2Se_2$* . Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. , 1975: p. 385-95.
20. Weihrich, R., et al., *Structure, ordering and bonding of half antiperovskites:  $PbNi_{3/2}S$  and  $BiPd_{3/2}S$* . Prog. Solid State Chem. , 2007. **35**: p. 309-327.
21. Sakamoto, T., et al., *Transport properties in normal metal  $Bi_2Pd_3S_2$  and superconducting  $Bi_2Pd_3Se_2$* . Phys. Rev. B, 2008. **78**: p. 0245091-6.
22. Sakamoto, T., et al., *Superconductivity in ternary chalcogenides  $Bi_2Ni_3X_2$  (X= S, Se)*. J. Phys.: Condens. Matter, 2006. **18**: p. 4417-4426.
23. Sakamoto, T., et al., *Charge-density-wave superconductor  $Bi_2Rh_3Se_2$*  Phys. Rev. B 2007. **75**: p. 0605031-4.
24. Zabel, M., S. Wandinger, and K.-J. Range, *Ternary chalcogenides  $M_3M_2'X_2$  with shandite-type structure*.Z. Naturforsch. B, 1979. **34**: p. 238-41.
25. Weihrich, R., I. Anusca, and M. Zabel, *Halbantiperowskite: zur Struktur der Shandite und ihre Typ-Antitypbeziehungen*.Z. Anorg. Allg. Chem., 2005. **631**: p. 1463.
26. Seidlmayer, S., et al., *Half Antiperowskites: V. Systematics in ordering and group-subgroup-relations for  $Pb_2Pd_3Se_2$  and  $Bi_2Pd_3S_2$* .Zeitschrift für Kristallographie, 2010. **225**: p. 371-381.
27. Peter, P., *Parkerit - Symmetrierelationen, Ordnung und*.Masterarbeit, 2010.
28. Anusca, I., et al., *Half antiperovskites IV: Crystallographic and elecrtonic structure investigations on  $A_2Rh_3S_2$  (A = In, Sn, Tl, Pb, Bi)*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2009.
29. Range, K.-J., et al., *New ternary chalcogenides  $M_3M_2'X_2$  with parkerite structure*.Rev. Chem. Miner., 1983. **20**: p. 698-711.
30. Weihrich, R. and I. Anusca, *Halb Antiperovskite II. Zur Kristallstruktur des  $Pd_3Bi_2S_2$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2006. **632**: p. 335-342.
31. Natarajan, S., et al., *Synthesis and erlectrical properties of shandite-parkerite phases,  $A_2 M_3 Ch_2$* .Journal of the Less-Common Metals, 1988. **138**: p. 215-224.
32. Clauss, A., K. Weber, and M. Warasteh, *Kristallchemische Untersuchung der Mischreihe  $Ni_3Pb_2S_2$  -  $Ni_3Pb_2Se_2$  sowie eine Bemerkung zur Shandit-Struktur*.Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1978. **1978**: p. 256-268.
33. Bachhuber, F., et al., *Is  $Tl_2 Ni_3 S_2$  a mixed valent compound? Crystal and electronic structure investigation*. Solid State Sciences, 2011. **13(2)**: p. 337-343.
34. Michelet, A. and G. Collin, *The crystal structure of  $Ni_3 Sn_2 S_2$  and related compounds*. Journal of the Less-Common Metals, 1976. **45**: p. 185-191.
35. Range, K.J., et al., *Crystal structure of nickel tin sulfide (3/2/2),  $Ni_3 Sn_2 S_2$* . Zeitschrift für Kristallographie, 1997. **212**: p. 50-50.

36. Peacock, M.A. and J. McAndrew, *On parkerite and shandite and the crystal structure of  $Ni_3Pb_2S_2$* . Am. Mineral., 1950. **35**: p. 425-439.
37. Range, K.J., et al., *Crystal structure of nickel lead selenide (3/2/2),  $Ni_3 Pb_2 Se_2$* . Zeitschrift für Kristallographie, 1997. **212**: p. 136.
38. Bortner, H.P., *Untersuchungen an metallreichen ternären Chalkogeniden  $M_3M'_2X_2$  mit Shandit- und Parkeritstruktur sowie an Chalkogeniden  $M_xM'_yX_{2-y}$  mit NiAs-Struktur (M = Co, Ni, Rh, Pd; M' = In, Tl, Sn, Pb, Bi; X = S, Se, Te)*. Dissertation, Universität Regensburg, 1985.
39. Stoe & CIE and GmbH, *Stoe WinX<sup>Pow</sup>* Version 1.08, Darmstadt, 2000.
40. Petricek, V., M. Dusek, and L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system*. 2006 (Institute of Physics, Praha, Czech Republic).
41. Rodriguez-Carvajal, J., *Physica B*, 1993(192): p. 55.
42. Stoe & CIE and GmbH, IPDS Softwarepaket, Version 2.93, Darmstadt.
43. Stoe & CIE and GmbH, *STOE Data Reduction Programm, X-RED*, Version 1.31, Darmstadt. 1997.
44. Stoe & CIE and GmbH, *Crystal Optimisation for numerical Absorption Correction, X-SHAPE*, Version 2.07, Darmstadt. 1997.
45. CrysAlisPro, Agilent Technologies **Version 1.171.36.24**.
46. Bruker and AXS, XPREP - Reciprocal space exploration, Version 2005/2, 2005.
47. Sheldrick, G.M., *SHELX 97 Programs for Solution and Refinement of Crystal Structures*. 1997: Universitiy of Göttingen, Germany.
48. Altomare, A., et al., *Completion and refinement of crystal structures with SIR92*. J. Appl. Crystallogr. , 1993. **26**: p. 343.
49. Spek, A., *Single-crystal structure validation with the program PLATON*. Journal of Applied Crystallography, 2003. **36**: p. 7-13.
50. Endeavour, Version 1.7, Crystal Impact GbR.
51. SETARAM Engineering Setsoft 2000, Version 1.5, 2000.
52. Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis: techniques and applications*. Chapman and Hall: London, 1988.
53. Dovesi, R., et al., *Crystal 06 user's guide manual*. University of Torino, 2006.
54. POpahle, I., K. Koepernik, and H. Eschrig, *Full-potential band structure calculation of iron pyrite*. Phys. Rev. B, 1999. **60**: p. 14035-14041.
55. Koepernik, K. and H. Eschrig, *Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*. Phys. Rev. B, 1999. **59**: p. 1743-1757.
56. Pedrew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 1996. **77**: p. 3865-3868.

57. Sheldrick, G.M., *A short history of SHELX*. Acta Crystallogr. , Sect. A: Found. Crystallogr., 2008. **64**: p. 112.
58. Coppens, P., et al., *Method used in X-Red32*. Crystallographic Computing, 1970: p. 255.
59. Vegard, L., *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*. Z. Physik, 1921. **5**: p. 17-26.
60. Chen, C.Y., et al., *Pressure effect and electron diffraction on the anomalous transition in ternary superconductor  $Bi_2Rh_3Se_2$* . Solid State Communications, 2014. **177**: p. 42-45.
61. Chang, J., et al., *Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave in  $YBa_2Cu_3O_{6.67}$* . Nature Physics, 2012. **8**: p. 871-876.
62. Stürzer, T., F. Kessler, and D. Johrendt, *Superconductivity by transition metal doping in  $Ca_{10}(Fe_{1-x}M_xAs)_{10}(Pt_3As_8)$  (M=Co, Ni, Cu)*. Philosophical Magazine, 2014.
63. Wu, T., et al., *Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor  $YBa_2Cu_3O_y$* . Nature, 2011. **477**: p. 191-194.
64. Ghiringhelli, G., et al., *Long-Range incommensurate Charge Fluctuations in  $(Y,Nd)Ba_2Cu_3O_{6+x}$* . Science, 2012. **337**: p. 821-825.
65. Hahn, T., *International Table for Crystallography Volume A: Space Group Symmetry*. Springer, Berlin, 2005. **5**.
66. Tremel, W. and E.W. Finckh, *Ladungsdichtewellen*. Chem. unserer Zeit, 2004. **38**: p. 326-339.
67. Braun, R.M. and R. Hope, *Über Oxostannate(II). I. Zur Kenntnis von  $K_2 Sn_2 O_3$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 1981. **478**: p. 7-12.
68. Anusca, I., *Neue Shandite und Parkerite - Darstellung und röntgenographische Charakterisierung*. Dissertation, 2008: p. 65-80.
69. Rothballer, J., et al., *Metal to semiconductor transition and In-Sn Ordering of  $InSnCo_3S_2$  - X-ray,  $^{119}Sn$ -Mößbauer-spectroscopic, and DFT studies*. J. Europ. Inorg. Chem., 2013. **2**: p. 248-255.
70. Pielhofer, F., et al., *Half Antiperovskites VI: On the Substitution Effects in Shandites  $In_xSn_{2-x}Co_3S_2$* . Z. Anorg. Allg. Chem., 2014. **640**: p. 286-294.
71. Bannister, F.A. and M.H. Hey, *Determination of minerals in platinumconcentrates from the transvall by X-Ray methods*. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society 1932. **23**: p. 188-206.
72. Groenvold, F., H. Haraldsen, and A. Kjekshus, *On sulfides, selenides and tellurides of platinum*. Acta Chemica Scandinavica, 1960. **14**: p. 1879-1893.
73. Furuseth, S., K. Selt, and A. Kjejshus, *Redetermined crystal structure of  $NiTe_2$ ,  $PdTe_2$ ,  $PtS_2$ ,  $PtSe_2$  and  $PtTe_2$* . Acta Chemica Scandinavica, 1965. **19**: p. 257-258.

74. Matkovic, P. and K. Schubert, *Kristallstruktur von Pt<sub>5</sub>Se<sub>4</sub>*. Journal of Less-Common Metals, 1977. **55**: p. 185-190.
75. Bannister, F.A. and M.H. Hey, *Determination of minerals in platinum concentrates from the transvall by X-Ray methods*. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 1932. **23**: p. 188-206.
76. Rothballer, J., et al., *Synchroton and Neutron Powder diffraction on In-Sn ordering in InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub>*. submitted, 2014.
77. Kamerlingh-Onnes, H., *The liquefaction of helium*. Proc. Royal Academy, 1908. **11**: p. 168.
78. Kamerlingh-Onnes, H., *Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures*. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1911. **120b**.
79. Kamerlingh-Onnes, H., Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1913(Supplement Nr. 34).
80. Bardeen, J., L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*. Phys. Rev. B, 1957. **108**: p. 1175.
81. Bednorz, J. and K.A. Müller, *Relaxation effects in high T<sub>c</sub> superconductors*. Physica Scripta 1988. **37**(5): p. 823.
82. Bednorz, J. and K.A. Müller, *Possible High T<sub>c</sub> Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*. Z. Phys. B - Condensed Matter 1986. **64**: p. 189-193.
83. Bednorz, J., M. Takashige, and K.A. Müller, *Susceptibility measurements support high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Europhys. Lett. , 1987. **3**: p. 379.
84. Bednorz, J.G., M. Takashige, and K.A. Müller, *Susceptibility Measurements Support High T<sub>c</sub> Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*. Europhys. Lett., 1987. **3**: p. 379.
85. Cava, R.J., et al., *Composition-dependent superconductivity in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>*. Phys. Rev. Lett. , 1987. **58**: p. 408.
86. Chu, C.W., et al., *Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system*. Phys. Rev. Lett., 1987. **58**: p. 405.
87. Wu, M.K., et al., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Phys. Rev. Lett., 1987. **58**: p. 908.
88. Putilin, S.N., E.V. Antipov, and M. Marezio, *Superconductivity above 120K in HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6+7</sub>*. Physica C, Superconductivity, 1993. **212**: p. 266-270.
89. Kirtley, J.R. and C.C. Tsuei, *Ein Quantenmodell der Hochtemperatur-Supraleitung*. Spektrum der Wissenschaft, 1996: p. 58.
90. Takahashi, H., et al., *Superconductivity at 43 K in an iron-based layeres compound LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs*. Nature, 2008. **453**: p. 376.

91. Nikolo, M., *Superconductivity: A guide to alternating current susceptibility measurements and alternating current susceptometer design*. American Journal of Physics, 1995: p. 57-65.
92. Monceau, P., et al., *Electric field breakdown of charge-density-wave-induced anomalies in  $NbSe_3$* . Phys. Rev. Lett., 1976. **37**: p. 602.
93. Peierls, R.E., *Quntum theory of solids*. Oxford Press, 1955.
94. Fröhlich, H., *On the theory of superconductivity: the one dimensional case*. Proceedings of the royal society, 1954. **A223**: p. 296.
95. Gor'kov, L.P. and G. Grüener, *Charge density waves in solids*. Elsevier science Publishers, 1998.
96. Kiss, T., et al., *Charge-order-maximized momentum-dependent superconductivity*. Nature Physics, 2007. **3**: p. 720-725.
97. Buckel, W. and R. Kleiner, *Supraleitung, 6. Auflage*. WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, 2004: p. 80.
98. Enss, C. and S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.
99. Michelet, A., G. Collin, and O. Gorochov, *Some physical properties of  $Ni_3B_2S_2$  ( $B=Pb, Tl, Bi, Sn$ ) and nickel lead selenide ( $Ni_3Pb_2Se_2$ ) phases*. Journal of the Less-Common Metals, 1984. **97**: p. 73-78.
100. Simon, A., *Supraleitung und Chemie*. Angewandte Chemie, 1997. **109**: p. 1872-1891.
101. Vogt, T. and E. Oehler, *Bemerkungen zum "rigid-band-Modell" auf Grund magnetischer Messungen an Cr- und Pd-Mischkristallen*. Zeitschrift für Physik, 1963. **176**: p. 351-357.

**Anhang****A1. Pulverdaten zu Bi<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>**

Wavelength : 1.540598  
 Number of accepted peaks : 50  
 2Theta window : 0.150  
 2Theta zeropoint : 0.1126 ( fixed )  
 Symmetry : Monoclinic\_B C  
 Spacegroup : C 2/m ( No. 12 )  
 Initial cell parameters :  
 Cell\_A : 11.4250  
 Cell\_B : 8.3714  
 Cell\_C : 8.2281  
 Cell\_Beta : 133.189  
 Refined cell parameters :  
 Cell\_A : 11.425(3)  
 Cell\_B : 8.3714(20)  
 Cell\_C : 8.2281(20)  
 Cell\_Beta : 133.189(16)  
 Cell\_Volume: 573.79(17)  
 Number of single indexed lines : 30  
 Number of unindexed lines : 0  
 Final 2Theta window : 0.1000

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	14,726	0	0	1	14,754	-0,0282	34,8	6,0106	5,9992
2	15,073	1	1	0	14,991	0,0814	26,6	5,8731	5,9048
		-1	1	1	15,095	-0,0221	5,8646		
3	21,228	0	2	0	21,209	0,0189	23,2	4,182	4,1857
		2	0	0	21,316	-0,0874	4,1651		
4	21,595	-2	0	2	21,609	-0,0138	16,5	4,1117	4,1091
5	25,904	0	2	1	25,935	-0,0311	13,3	3,4368	3,4327
		-1	1	2	25,963	-0,0589	3,4291		
6	26,63	-3	1	1	26,659	-0,0293	10,6	3,3447	3,3411
7	29,763	0	0	2	29,761	0,0025	25	2,9993	2,9996
8	30,233	2	2	0	30,247	-0,0149	96,2	2,9538	2,9524
9	30,461	-2	2	2	30,46	0,0012	100	2,9322	2,9323
10	31,284	-4	0	2	31,294	-0,0104	37,9	2,857	2,856
11	33,882	1	3	0	33,85	0,0319	25,2	2,6435	2,646
		-1	3	1	33,899	-0,0163	2,6423		
		-2	0	3	33,916	-0,0335	2,641		
12	34,551	-4	0	1	34,572	-0,0209	16,5	2,5939	2,5924
13	34,966	-4	0	3	34,949	0,0174	13,8	2,564	2,5653
14	36,829	0	2	2	36,834	-0,0056	61,5	2,4385	2,4382
15	38,119	-4	2	2	38,115	0,0048	61,2	2,3589	2,3592
16	39,994	-1	1	3	39,94	0,0537	10,3	2,2525	2,2554
		2	2	1	40,015	-0,0214	2,2514		
		1	3	1	40,092	-0,0977	2,2473		

17	40,936	-4	2	1	40,915	0,0206	28,1	2,2029	2,2039
18	41,215	-4	2	3	41,242	-0,0269	37,9	2,1886	2,1872
19	43,201	0	4	0	43,192	0,0089	49,6	2,0924	2,0929
20	44,095	-4	0	4	44,039	0,056	27,6	2,0521	2,0546
21	45,318	0	0	3	45,313	0,0052	8,1	1,9995	1,9997
22	46,083	3	3	0	46,078	0,005	13,8	1,9681	1,9683
		-2	4	1	46,157	-0,0737	1,9651		
23	47,729	-6	0	3	47,728	0,0014	8,6	1,904	1,904
24	48,773	-2	4	2	48,793	-0,02	13,2	1,8656	1,8649
		4	2	0	48,804	-0,031	1,8645		
25	49,406	-4	2	4	49,373	0,0333	7,8	1,8432	1,8444
26	50,556	0	2	3	50,543	0,0128	15,2	1,804	1,8044
27	52,385	-5	3	3	52,348	0,0369	9	1,7452	1,7463
28	53,349	0	4	2	53,333	0,0159	13	1,7159	1,7164
		-2	2	4	53,393	-0,0448	1,7146		
29	54,308	-4	4	2	54,298	0,0099	15,8	1,6878	1,6881
30	54,926	-6	2	2	54,917	0,0091	17,8	1,6703	1,6705
31	55,347	-6	2	4	55,31	0,0364	17,1	1,6586	1,6596
		-1	1	4	55,361	-0,0143	1,6582		
32	56,464	-4	4	1	56,463	0,0013	10,6	1,6284	1,6284
		-4	0	5	56,487	-0,0228	1,6278		
33	56,754	-5	3	1	56,661	0,0936	10,9	1,6208	1,6232
		-4	4	3	56,72	0,0337	1,6216		
34	61,823	0	0	4	61,808	0,0149	7,6	1,4995	1,4998
35	62,894	4	4	0	62,907	-0,0135	19,9	1,4765	1,4762
36	63,439	-4	4	4	63,389	0,0501	20,5	1,4651	1,4661
37	64,374	-1	3	4	64,346	0,028	7	1,4461	1,4466
		-2	0	5	64,386	-0,0124	1,4458		
		0	4	3	64,386	-0,0125	1,4458		
38	65,333	-3	5	3	65,259	0,0744	18,3	1,4271	1,4286
		-8	0	4	65,288	0,0447	1,428		
39	66,908	-2	4	4	66,852	0,0559	8	1,3973	1,3984
		-7	3	4	66,911	-0,0036	1,3973		
40	69,812	-5	1	6	69,903	-0,0913	7,2	1,3461	1,3446
41	71,256	-7	3	5	71,16	0,0966	9,8	1,3223	1,3239
		2	6	0	71,217	0,0391	1,323		
		-8	2	3	71,271	-0,0145	1,3221		
		-2	6	2	71,331	-0,0743	1,3212		
42	72,935	-8	0	2	72,923	0,0119	7,3	1,296	1,2962
		4	4	1	72,996	-0,0613	1,2951		
		3	5	1	73,007	-0,0723	1,2949		
43	75,017	0	6	2	75,019	-0,0025	11,8	1,2651	1,2651
44	75,78	-4	6	2	75,824	-0,0439	14,2	1,2543	1,2536
45	76,961	-3	1	6	76,869	0,0924	10,3	1,2379	1,2392
		-8	2	2	76,943	0,0182	1,2382		
		5	3	1	77,024	-0,0626	1,2371		
		2	6	1	77,056	-0,0951	1,2366		

## Anhang

46	77,946	-4	6	3	77,875	0,0718	10,1	1,2247	1,2257
		-5	3	6	77,987	-0,0401	1,2242		
47	78,393	0	4	4	78,376	0,017	8,9	1,2189	1,2191
48	81,596	-8	4	4	81,54	0,0555	15,1	1,1789	1,1796
		7	1	0	81,659	-0,0629	1,1782		
49	83,632	-8	4	5	83,662	-0,0298	8,6	1,1553	1,155
		-8	0	7	83,683	-0,05	1,1548		
		-4	6	4	83,728	-0,0951	1,1542		
50	84,342	5	1	2	84,343	-0,0008	8,2	1,1474	1,1474

Average delta(2Theta) = 0.021

Maximum delta(2Theta) = 0.091 ( peak 40 ) = 4.4 \* average

Figure of Merit F(30) = 23.7 ( 0.017, 73 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.170 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00022616

## A2 Pulverdaten zu $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2 - \text{TT}$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 27

2Theta window : 0.200

2Theta zeropoint : 0.2004 ( refineable )

Symmetry : Monoclinic\_B P

Spacegroup : P 2/m ( No. 10 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 8.2010

Cell\_B : 8.3220

Cell\_C : 8.3180

Cell\_Beta : 92.750

Refined cell parameters :

Cell\_A : 8.201(4)

Cell\_B : 8.322(3)

Cell\_C : 8.318(4)

Cell\_Beta : 92.75(3)

Cell\_Volume: 567.1(6)

Number of single indexed lines : 18

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.200(15)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	14,805	-1	0	1	14,806	-0,0014	34,1	5,9789	5,9783
2	15,155	1	1	0	15,164	-0,0081	24,7	5,8413	5,8382
3	21,334	0	2	0	21,335	-0,0019	28	4,1616	4,1612
		0	0	2	21,372	-0,0386	4,1542		
4	26,071	-2	1	1	26,067	0,0047	7,4	3,4151	3,4157
		-1	2	1	26,069	0,002	3,4153		
5	29,87	-2	0	2	29,867	0,0035	21,5	2,9888	2,9892
6	30,369	0	2	2	30,379	-0,01	91,8	2,9409	2,9399

Anhang

7	30,6	2	2	0	30,601	-0,0016	100	2,9192	2,9191
8	34,071	-3	0	1	34,038	0,0329	23,4	2,6294	2,6318
9	34,648	1	0	3	34,656	-0,0084	12,4	2,5868	2,5862
10	37,009	-2	2	2	36,998	0,0106	61,3	2,4271	2,4277
11	38,255	2	2	2	38,254	0,0017	70,3	2,3508	2,3509
12	41,065	2	3	1	41,016	0,0495	19,9	2,1962	2,1987
13	41,378	3	2	1	41,4	-0,0227	31,1	2,1803	2,1792
14	41,893	3	1	2	41,848	0,0446	10,6	2,1547	2,1569
15	43,466	0	4	0	43,459	0,0071	63,2	2,0803	2,0806
16	44,266	-2	2	3	44,272	-0,0059	24,7	2,0446	2,0443
17	46,177	-1	4	1	46,159	0,0178	8,1	1,9643	1,965
18	48,974	0	2	4	48,974	0	8,9	1,8584	1,8584
19	50,789	-3	2	3	50,755	0,0338	11,6	1,7962	1,7973
		1	2	4	50,8	-0,0109	1,7958		
20	52,541	3	3	2	52,566	-0,0251	4,7	1,7404	1,7396
21	53,641	-4	2	2	53,62	0,0207	10,7	1,7072	1,7078
		-2	4	2	53,626	0,0148	1,7077		
22	54,564	2	4	2	54,572	-0,0081	11,3	1,6805	1,6803
23	55,073	2	2	4	55,09	-0,0164	14,5	1,6662	1,6657
24	55,494	3	4	0	55,479	0,0156	13,3	1,6545	1,655
		4	2	2	55,501	-0,007	1,6543		
25	63,158	-4	1	4	63,153	0,0052	14,6	1,4709	1,4711
		0	4	4	63,205	-0,0467	1,47		
26	63,708	4	4	0	63,709	-0,0008	14,2	1,4596	1,4595
27	81,877	0	5	5	81,844	0,0337	10,1	1,1756	1,176
		4	4	4	81,888	-0,0103	1,1755		
		0	1	7	81,925	-0,0474	1,175		
25	63,158	-4	1	4	63,153	0,0052	14,6	1,4709	1,4711
		0	4	4	63,205	-0,0467	1,47		
26	63,708	4	4	0	63,709	-0,0008	14,2	1,4596	1,4595
27	81,877	0	5	5	81,844	0,0337	10,1	1,1756	1,176
		4	4	4	81,888	-0,0103	1,1755		
		0	1	7	81,925	-0,0474	1,175		

Average delta(2Theta) = 0.010

Maximum delta(2Theta) = 0.045 ( peak 14 ) = 4.4 \* average

Figure of Merit F(27) = 6.6 ( 0.010, 401 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.271 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00013464

A3: Pulverdaten zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 32

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0217 ( refineable )

Symmetry : Monoclinic\_B C

Spacegroup : C 2/m ( No. 12 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 11.2746

Cell\_B : 8.3684

Cell\_C : 7.9313

Cell\_Beta : 133.255

Refined cell parameters :

Cell\_A : 11.2746(20)

Cell\_B : 8.3684(19)

Cell\_C : 7.9313(14)

Cell\_Beta : 133.255(12)

Cell\_Volume: 545.0(3)

Number of single indexed lines : 28

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.022(9)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	15,334	0	0	1	15,327	0,0077	11,8	5,7736	5,7765
2	21,204	0	2	0	21,217	-0,0125	25,6	4,1867	4,1842
3	21,656	2	0	0	21,628	0,028	6,8	4,1004	4,1057
4	26,28	0	2	1	26,279	0,001	7,3	3,3885	3,3886
5	26,868	-3	1	1	26,88	-0,0124	7,4	3,3156	3,3141
		-1	1	2	26,903	-0,0355			3,3113
6	30,487	2	2	0	30,479	0,008	21,9	2,9298	2,9305
7	31,021	-2	2	2	31,051	-0,03	17,9	2,8806	2,8778
8	31,721	-4	0	2	31,74	-0,019	30,4	2,8186	2,8169
9	34,061	-1	3	1	34,044	0,0174	4,4	2,6301	2,6314
10	34,916	-4	0	1	34,917	-0,0002	5	2,5676	2,5676
11	35,92	-4	0	3	35,926	-0,0058	3,6	2,4981	2,4977
12	37,817	0	2	2	37,818	-0,0014	17,8	2,377	2,377
13	38,483	-4	2	2	38,495	-0,0121	100	2,3374	2,3367
14	41,213	-3	3	2	41,188	0,0257	5,7	2,1887	2,19
		-4	2	1	41,218	-0,0051			2,1884
15	42,121	-4	2	3	42,099	0,0221	3,4	2,1436	2,1446
16	43,196	0	4	0	43,208	-0,0125	32,5	2,0927	2,0921
17	44,089	4	0	0	44,078	0,0117	7	2,0523	2,0528
18	45,72	-4	0	4	45,736	-0,0152	3,6	1,9828	1,9822
19	48,827	2	4	0	48,817	0,0105	2,1	1,8637	1,8641
20	49,243	-2	4	2	49,205	0,0382	3,5	1,8489	1,8503
21	54,587	-4	4	2	54,598	-0,0111	7,2	1,6799	1,6796
22	55,421	-6	2	2	55,402	0,0185	5,3	1,6566	1,6571
		-2	2	4	55,453	-0,0323			1,6557
23	56,461	-6	2	4	56,462	-0,0008	4,1	1,6285	1,6284
24	63,434	4	4	0	63,432	0,0023	6,6	1,4652	1,4653
		-4	2	5	63,432	0,0017			1,4653
25	64,706	-4	4	4	64,733	-0,0265	4,3	1,4394	1,4389
26	66,282	-8	0	4	66,311	-0,0284	8,4	1,409	1,4085
27	76,087	-4	6	2	76,09	-0,0027	5,6	1,25	1,2499

Anhang

28	77,752	-8	2	2	77,751	0,0009	2,4	1,2273	1,2273
29	78,871	-4	2	6	78,861	0,01	2	1,2127	1,2128
30	80,168	-8	2	6	80,136	0,0318	1,7	1,1963	1,1967
31	80,784	0	4	4	80,803	-0,019	0,4	1,1887	1,1885
32	82,503	-8	4	4	82,493	0,0098	5,8	1,1682	1,1684

Average delta(2Theta) = 0.013

Maximum delta(2Theta) = 0.038 ( peak 20 ) = 2.8 \* average

Figure of Merit F(30) = 12.3 ( 0.013, 182 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.154 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00014542

A4: Pulverdaten zu  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 19

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.2325 ( fixed )

Symmetry : Monoclinic\_B C

Spacegroup : C 2/m ( No. 12 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 11.2847

Cell\_B : 8.3458

Cell\_C : 8.0030

Cell\_Beta : 133.288

Refined cell parameters :

Cell\_A : 11.2847(14)

Cell\_B : 8.3458(14)

Cell\_C : 8.0027(25)

Cell\_Beta : 133.288(10)

Cell\_Volume: 548.62(13)

Number of single indexed lines : 19

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	15,218	0	0	1	15,198	0,0207	44,3	5,8174	5,8252
2	21,265	0	2	0	21,275	-0,0099	22,3	4,1748	4,1729
3	21,622	2	0	0	21,62	0,0023	27,9	4,1067	4,1071
4	26,25	0	2	1	26,25	0,0006	23,9	3,3922	3,3923
5	26,885	-3	1	1	26,908	-0,0237	10,5	3,3136	3,3107
6	30,511	2	2	0	30,515	-0,004	100	2,9275	2,9272
7	30,942	-2	2	2	30,946	-0,0045	88,2	2,8877	2,8873
8	31,708	-4	0	2	31,702	0,006	31,4	2,8197	2,8202
9	34,091	-1	3	1	34,095	-0,0036	12,3	2,6278	2,6275
10	34,943	-4	0	1	34,949	-0,0059	13,7	2,5657	2,5653
11	37,639	0	2	2	37,631	0,0077	69	2,3879	2,3884
12	38,5	-4	2	2	38,497	0,0031	80,6	2,3364	2,3366
13	43,322	0	4	0	43,332	-0,0099	47,4	2,0869	2,0864
14	54,711	-4	4	2	54,677	0,0341	18,1	1,6763	1,6773

## Anhang

15	63,518	4	4	0	63,513	0,0044	17,9	1,4635	1,4636
16	64,481	-4	4	4	64,494	-0,0134	14,6	1,4439	1,4437
17	66,227	-8	0	4	66,224	0,0026	12,6	1,41	1,4101
18	76,2	4	2	2	76,204	-0,0034	13,8	1,2484	1,2483
19	82,495	-8	4	4	82,498	-0,0033	14,7	1,1683	1,1683

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.034 ( peak 14 ) = 4.0 \* average

Figure of Merit F(19) = 11.5 ( 0.009, 193 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.258 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00010341

## A5: Pulverdaten zu Bi<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>SSe

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 20

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.1134 ( fixed )

Symmetry : Monoclinic\_B C

Spacegroup : C 2/m ( No. 12 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 11.3516

Cell\_B : 8.3622

Cell\_C : 8.0996

Cell\_Beta : 133.235

Refined cell parameters :

Cell\_A : 11.3516(14)

Cell\_B : 8.3622(14)

Cell\_C : 8.0996(15)

Cell\_Beta : 133.235(16)

Cell\_Volume: 560.14(16)

Number of single indexed lines : 19

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	15,044	1	1	0	15,055	-0,011	42,8	5,8844	5,8801
2	21,461	2	0	0	21,472	-0,0113	24,2	4,1372	4,1351
3	21,945	-2	0	2	21,947	-0,0015	17,1	4,047	4,0467
4	26,089	1	1	1	26,067	0,0223	15,4	3,4128	3,4157
		0	2	1	26,099	-0,01			3,4115
5	26,786	-3	1	1	26,781	0,0052	6,5	3,3255	3,3262
6	30,372	2	2	0	30,378	-0,0061	100	2,9406	2,9401
7	30,719	-2	2	2	30,723	-0,0044	84	2,9082	2,9078
8	31,504	-4	0	2	31,507	-0,0028	32,5	2,8375	2,8372
9	33,982	-1	3	1	33,989	-0,0073	15,1	2,636	2,6355
10	34,784	-4	0	1	34,758	0,0258	10,9	2,577	2,5789
11	35,37	-4	0	3	35,37	0,0006	8,1	2,5357	2,5357
12	37,28	0	2	2	37,27	0,0101	65,5	2,41	2,4107

## Anhang

13	38,325	-4	2	2	38,308	0,0179	67,3	2,3467	2,3477
14	43,246	0	4	0	43,242	0,0034	40,6	2,0904	2,0905
15	44,757	-4	0	4	44,755	0,0022	31,1	2,0232	2,0233
16	54,487	-4	4	2	54,476	0,0107	12,6	1,6827	1,683
17	55,158	-6	2	2	55,185	-0,027	23,2	1,6638	1,6631
18	63,204	4	4	0	63,202	0,0026	16,7	1,47	1,47
19	63,977	-4	4	4	63,986	-0,0089	13,1	1,4541	1,4539
20	65,776	-8	0	4	65,775	0,001	13,6	1,4186	1,4186

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.027 ( peak 17 ) = 3.2 \* average

Figure of Merit F(20) = 20.5 ( 0.008, 115 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.346 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 9.6794e-005

## A6: Pulverdaten zu $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_{0,5}\text{Se}_{1,5}$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 20

2Theta window : 0.100

2Theta zeropoint : -0.1306 ( fixed )

Symmetry : Monoclinic\_B C

Spacegroup : C 2/m ( No. 12 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 11.3738

Cell\_B : 8.3609

Cell\_C : 8.1527

Cell\_Beta : 133.185

Refined cell parameters :

Cell\_A : 11.3738(22)

Cell\_B : 8.3609(21)

Cell\_C : 8.1527(23)

Cell\_Beta : 133.185(24)

Cell\_Volume: 565.29(23)

Number of single indexed lines : 19

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window : 0.0600

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	14,899	0	0	1	14,891	0,0084	38	5,9411	5,9445
2	21,357	2	0	0	21,412	-0,0552	20,6	4,1571	4,1465
3	21,803	-2	0	2	21,807	-0,0034	13,9	4,073	4,0723
4	26,042	0	2	1	26,037	0,0053	10,9	3,4188	3,4195
5	26,779	-3	1	1	26,749	0,0305	5,2	3,3264	3,3301
6	30,333	2	2	0	30,337	-0,0032	100	2,9443	2,944
7	30,618	-2	2	2	30,623	-0,0054	86,2	2,9175	2,917
8	31,439	-4	0	2	31,441	-0,002	34,8	2,8432	2,843
9	33,972	-1	3	1	33,971	0,0015	17,7	2,6367	2,6369

## Anhang

10	34,701	-4	0	1	34,701	-0,0007	10,4	2,583	2,583
		-3	1	3	34,713	-0,0121			2,5822
11	35,209	-4	0	3	35,209	-0,0005	7,6	2,5469	2,5469
12	37,098	0	2	2	37,083	0,0147	66,6	2,4215	2,4224
13	38,26	-4	2	2	38,255	0,0058	66,4	2,3505	2,3509
14	43,253	0	4	0	43,25	0,0038	43,4	2,09	2,0902
15	44,468	-4	0	4	44,458	0,0105	24,4	2,0357	2,0362
16	54,434	-4	4	2	54,44	-0,0067	11,4	1,6842	1,684
17	55,136	-6	2	2	55,113	0,0234	17,3	1,6644	1,6651
18	63,108	4	4	0	63,109	-0,0009	16,5	1,472	1,472
19	63,745	-4	4	4	63,759	-0,0146	14,5	1,4588	1,4585
20	65,614	-8	0	4	65,626	-0,0118	12,8	1,4217	1,4215

Average delta(2Theta) = 0.010

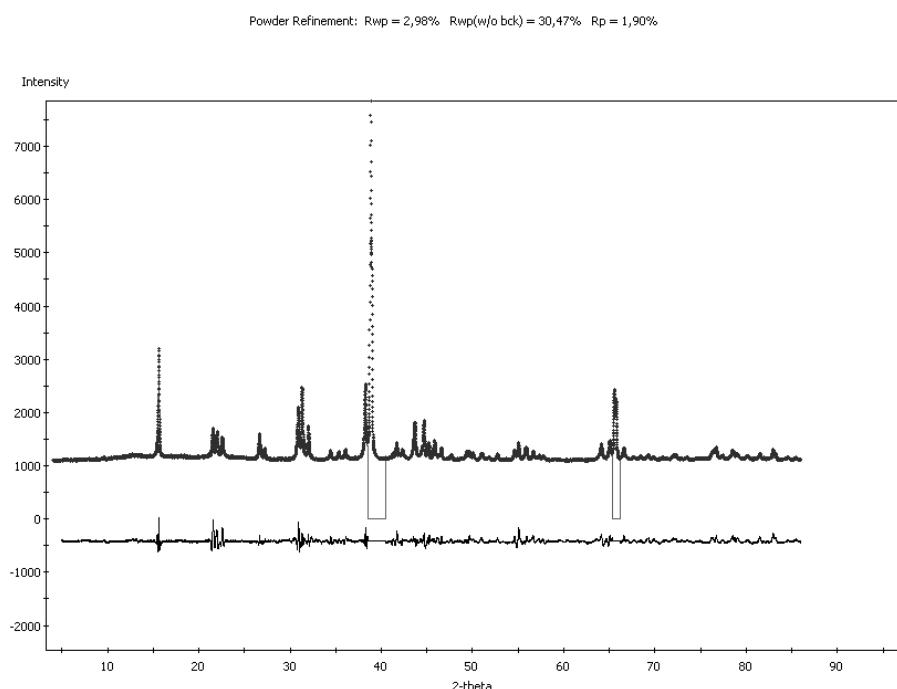
Maximum delta(2Theta) = 0.055 ( peak 2 ) = 5.3 \* average

Figure of Merit F(20) = 16.5 ( 0.010, 116 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.859 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00014533

## A7: Rietveldverfeinerung an $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ TT



## A8: Pulverdaten zu $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 29

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0303 ( fixed )

Symmetry : Trigonal\_H R

Spacegroup : R -3 m ( No. 166 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.7186

Cell\_C : 14.4291

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.7186(3)

Cell\_C : 14.4291(9)

Cell\_Volume: 408.65(3)

Number of single indexed lines : 27

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	18,434	0	0	3	18,432	0,0018	14,9	4,8092	4,8097
2	18,927	1	0	1	18,93	-0,0026	4,3	4,6849	4,6842
3	21,75	0	1	2	21,749	0,0008	8,7	4,0829	4,083
4	30,639	1	0	4	30,637	0,0028	27,4	2,9155	2,9158
5	31,258	1	1	0	31,257	0,0006	100	2,8593	2,8593
6	36,517	1	1	3	36,53	-0,0129	13,4	2,4586	2,4578
7	36,795	0	2	1	36,797	-0,0018	32,7	2,4407	2,4406
8	37,367	0	0	6	37,363	0,0034	17,4	2,4046	2,4049
9	38,401	2	0	2	38,403	-0,0021	41	2,3422	2,3421
10	44,339	0	2	4	44,335	0,0034	37,4	2,0414	2,0415
11	47,753	1	0	7	47,754	-0,0006	6,4	1,9031	1,903
12	48,4	2	0	5	48,397	0,0029	11,2	1,8791	1,8792
13	49,494	1	1	6	49,485	0,009	8,8	1,8401	1,8404
14	55,25	2	1	4	55,242	0,008	11,3	1,6613	1,6615
15	55,636	3	0	0	55,63	0,0062	22,7	1,6507	1,6508
16	57,425	0	0	9	57,432	-0,0062	1,8	1,6034	1,6032
17	59,094	3	0	3	59,12	-0,0262	2,8	1,562	1,5614
18	63,794	2	0	8	63,79	0,0042	8,9	1,4578	1,4579
19	65,204	2	2	0	65,204	0,0002	38	1,4297	1,4297
20	67,571	2	1	7	67,542	0,029	5,3	1,3852	1,3857
		1	0	10	67,566	0,0048	1,3853		
21	68,42	2	2	3	68,402	0,0177	3,4	1,3701	1,3704
22	68,94	3	0	6	68,94	-0,0006	2,4	1,361	1,361
23	73,752	1	3	4	73,751	0,0006	5,5	1,2836	1,2837
24	76,317	0	2	10	76,322	-0,0046	8,1	1,2468	1,2467
25	77,281	4	0	1	77,282	-0,0009	4,7	1,2336	1,2336
26	77,635	2	2	6	77,632	0,0033	11,4	1,2289	1,2289
27	78,283	0	4	2	78,285	-0,0013	7,4	1,2203	1,2203
28	82,256	4	0	4	82,262	-0,0051	6,6	1,1711	1,1711
29	84,752	1	3	7	84,738	0,0136	4,5	1,1429	1,143
		2	1	10	84,761	-0,0089	1,1428		

Average delta(2Theta) = 0.005

Maximum delta(2Theta) = 0.026 ( peak 17 ) = 5.3 \* average

Figure of Merit F(29) = 127.4 ( 0.005, 46 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.579 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 5.8694e-005

A9: Pulverdaten zu  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ 

Wavelength : 1.540598  
 Number of accepted peaks : 51  
 2Theta window : 0.200  
 2Theta zeropoint : 0.0410 ( refineable )  
 Symmetry : Monoclinic\_B P  
 Spacegroup : P 21/m ( No. 11 )  
 Initial cell parameters :  
 Cell\_A : 7.5210  
 Cell\_B : 5.5720  
 Cell\_C : 7.4400  
 Cell\_Beta : 107.460  
 Refined cell parameters :  
 Cell\_A : 7.521(6)  
 Cell\_B : 5.572(5)  
 Cell\_C : 7.440(8)  
 Cell\_Beta : 107.46(7)  
 Cell\_Volume: 297.4(7)  
 Number of single indexed lines : 19  
 Number of unindexed lines : 0  
 2Theta zeropoint : 0.04(4)  
 Final 2Theta window : 0.1800

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	14,665	-1	0	1	14,677	-0,0116	49,1	6,0354	6,0307
2	20,18	1	0	1	20,049	0,1308	34,7	4,3968	4,4252
		1	1	0	20,163	0,0172			4,4005
		0	1	1	20,247	-0,0669			4,3824
3	21,682	-1	1	1	21,699	-0,017	19,3	4,0956	4,0924
4	24,349	-2	0	1	24,19	0,1594	20,1	3,6526	3,6763
		-1	0	2	24,402	-0,0524			3,6449
5	25,009	0	0	2	25,075	-0,0656	56,3	3,5577	3,5485
6	29,118	-2	1	1	29,077	0,0408	11,4	3,0643	3,0685
		-1	1	2	29,256	-0,138			3,0502
7	29,765	2	1	0	29,593	0,1717	46,8	2,9992	3,0162
		-2	0	2	29,602	0,1632			3,0154
		0	1	2	29,828	-0,0627			2,993
8	31,32	1	0	2	31,27	0,0501	13,9	2,8537	2,8582
9	32,045	0	2	0	32,104	-0,0588	7,8	2,7908	2,7858
10	33,853	-2	1	2	33,772	0,0807	7,6	2,6458	2,6519
11	34,517	1	2	0	34,51	0,007	6,3	2,5964	2,5969
		0	2	1	34,561	-0,0442			2,5932
12	35,46	-1	2	1	35,466	-0,0059	51	2,5294	2,529
13	36,158	-1	0	3	36,21	-0,0529	76,5	2,4822	2,4787
14	38,164	0	0	3	38,006	0,1584	100	2,3562	2,3657
		1	2	1	38,142	0,0224			2,3575

Anhang

15	39,721	-1	1	3	39,77	-0,0485	2,1	2,2674	2,2647
16	40,963	2	2	0	40,986	-0,0234	54,9	2,2015	2,2003
		3	1	0	41,037	-0,0746			2,1976
17	42,217	-2	1	3	42,148	0,0698	2,8	2,1389	2,1423
18	43,751	1	0	3	43,702	0,0488	6,1	2,0674	2,0696
19	44,291	-2	2	2	44,228	0,0627	66,2	2,0435	2,0462
20	45,249	2	2	1	45,305	-0,0555	7,4	2,0024	2,0001
		1	2	2	45,427	-0,1779			1,9949
21	46,82	1	1	3	46,787	0,0332	3,2	1,9388	1,9401
22	48,254	-3	1	3	48,079	0,1754	3,5	1,8845	1,8909
		-4	0	1	48,432	-0,1772			1,878
23	48,958	-3	2	1	48,853	0,1052	1,9	1,859	1,8628
		-1	0	4	49,011	-0,0532			1,8571
24	49,971	-2	0	4	50,007	-0,0362	3,4	1,8237	1,8224
25	50,539	0	2	3	50,577	-0,038	11	1,8045	1,8032
26	51,435	-4	1	1	51,297	0,1383	3,8	1,7751	1,7796
		-1	3	1	51,441	-0,0061			1,7749
		0	0	4	51,463	-0,0277			1,7743
27	52,276	2	0	3	52,279	-0,003	2,3	1,7486	1,7485
		-4	1	2	52,371	-0,0952			1,7456
28	52,829	2	2	2	52,794	0,0344	8,9	1,7316	1,7326
		-2	1	4	52,81	0,0187			1,7321
29	54,167	-4	0	3	54,062	0,1055	2,4	1,6919	1,6949
		0	1	4	54,212	-0,0442			1,6906
		-3	0	4	54,313	-0,1452			1,6877
30	55,279	1	2	3	55,248	0,0309	11,3	1,6605	1,6613
		-2	3	1	55,38	-0,1005			1,6577
31	55,795	2	3	0	55,686	0,1087	8,5	1,6463	1,6493
		0	3	2	55,827	-0,0318			1,6455
32	57,08	-3	1	4	56,966	0,1134	3,1	1,6123	1,6152
		1	0	4	57,042	0,0376			1,6133
33	58,349	-2	3	2	58,303	0,0463	1,4	1,5802	1,5813
34	59,319	2	3	1	59,19	0,1295	1,7	1,5566	1,5597
		1	3	2	59,291	0,0281			1,5573
		-4	2	1	59,296	0,0231			1,5572
35	60,672	-2	2	4	60,674	-0,0025	6,8	1,5251	1,5251
36	61,446	4	2	0	61,431	0,0148	3,2	1,5078	1,5081
		-4	0	4	61,45	-0,0043			1,5077
37	61,922	0	2	4	61,959	-0,037	31,5	1,4973	1,4965
		-5	0	1	61,965	-0,0433			1,4964
		-5	0	2	62,014	-0,0923			1,4953
38	62,699	3	2	2	62,52	0,1789	6,7	1,4806	1,4844
		2	2	3	62,684	0,0153			1,4809
		-2	0	5	62,702	-0,0035			1,4805
		-1	0	5	62,752	-0,0529			1,4795
39	64,206	-2	3	3	64,177	0,029	2,1	1,4494	1,45
		-4	2	3	64,279	-0,0725			1,448

Anhang

40	64,62	-5	1	2	64,467	0,1524	1,7	1,4412	1,4442
		-3	2	4	64,504	0,1157			1,4435
41	67,111	1	2	4	66,976	0,1346	13,5	1,3936	1,3961
		0	4	0	67,148	-0,0373			1,3929
		4	1	2	67,246	-0,1352			1,3911
42	67,777	2	1	4	67,624	0,1538	3,1	1,3815	1,3843
		1	3	3	67,736	0,0419			1,3823
43	69,144	-1	4	1	69,163	-0,0191	3,2	1,3575	1,3572
44	71,485	-4	3	1	71,37	0,1152	6,6	1,3187	1,3205
		1	0	5	71,459	0,0263			1,3191
		-5	2	1	71,513	-0,0275			1,3182
		-5	2	2	71,558	-0,0731			1,3175
45	72,835	2	4	0	72,775	0,0601	13,4	1,2975	1,2985
		0	4	2	72,896	-0,0615			1,2966
46	73,749	1	1	5	73,754	-0,0057	1,4	1,2837	1,2836
		0	3	4	73,802	-0,053			1,2829
47	74,973	-3	2	5	74,909	0,0646	10	1,2657	1,2667
		0	2	5	75,045	-0,0718			1,2647
		-2	4	2	75,059	-0,0854			1,2645
48	75,974	2	4	1	75,842	0,1317	2,2	1,2515	1,2534
		-6	0	2	75,899	0,0746			1,2526
		1	4	2	75,932	0,0419			1,2521
		-4	3	3	75,945	0,0288			1,2519
49	76,645	-6	0	1	76,68	-0,035	3	1,2422	1,2418
50	78,712	-3	0	6	78,694	0,0183	14,9	1,2147	1,215
		-1	4	3	78,744	-0,0317			1,2143
51	81,749	-5	1	5	81,603	0,1458	9,7	1,1771	1,1788
		2	4	2	81,608	0,1407			1,1788
		2	1	5	81,914	-0,1647			1,1751

Average delta(2Theta) = 0.041

Maximum delta(2Theta) = 0.175 ( peak 22 ) = 4.3 \* average

Figure of Merit F(30) = 8.1 ( 0.043, 86 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.885 ( not significant )

Sqr[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00041377

A10: Pulverdaten zu  $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 24

2Theta window : 0.200

2Theta zeropoint : -0.0323 ( fixed )

Symmetry : Orthorhombic C

Spacegroup : C m c m ( No. 63 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 12.3060

Cell\_B : 8.9600

Cell\_C : 5.5690

Refined cell parameters :

Anhang

Cell\_A : 12.306(7)  
 Cell\_B : 8.960(6)  
 Cell\_C : 5.569(4)  
 Cell\_Volume: 614.0(5)  
 Number of single indexed lines : 16  
 Number of unindexed lines : 0  
 Final 2Theta window : 0.1300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	12,149	1	1	0	12,209	-0,0608	7	7,2795	7,2434
2	14,36	2	0	0	14,383	-0,0237	53,7	6,1632	6,1531
3	20,084	1	1	1	20,097	-0,0128	20,1	4,4176	4,4148
4	23,839	3	1	0	23,838	0,0013	7,7	3,7295	3,7297
5	24,557	2	2	0	24,56	-0,0028	21,6	3,6221	3,6217
6	29,129	4	0	0	29	0,1295	100	3,0631	3,0765
7	30,78	1	3	0	30,782	-0,0015	9,2	2,9025	2,9024
8	32,117	0	0	2	32,121	-0,0034	11	2,7847	2,7844
9	35,335	2	0	2	35,355	-0,02	66,6	2,5381	2,5367
		4	2	0	35,364	-0,0293			2,5361
10	38,039	0	2	2	38,02	0,0197	53,7	2,3637	2,3648
11	40,237	0	4	0	40,228	0,009	27,6	2,2395	2,24
12	40,819	3	3	1	40,697	0,1218	19,1	2,2089	2,2152
		2	2	2	40,847	-0,0282			2,2074
13	43,79	4	0	2	43,817	-0,027	47,3	2,0656	2,0644
14	48,773	6	2	0	48,794	-0,0208	6	1,8656	1,8649
15	49,982	3	3	2	49,957	0,0248	6,5	1,8233	1,8242
16	50,667	1	1	3	50,73	-0,063	4,7	1,8002	1,7982
		5	3	1	50,744	-0,0769			1,7977
17	51,601	1	5	0	51,493	0,1082	15,6	1,7698	1,7733
		6	2	1	51,647	-0,0458			1,7684
18	53,018	7	1	0	53,041	-0,0227	4,4	1,7258	1,7251
		4	4	1	53,142	-0,1235			1,7221
19	54,626	2	4	2	54,615	0,0114	4,8	1,6787	1,6791
20	55,602	2	2	3	55,589	0,0129	4,3	1,6516	1,6519
		6	0	2	55,61	-0,0074			1,6514
21	60,972	4	4	2	60,985	-0,0138	10,6	1,5184	1,518
22	66,325	8	2	1	66,354	-0,0288	2,6	1,4082	1,4076
23	67,222	2	4	3	67,187	0,0356	8,2	1,3916	1,3922
		0	0	4	67,187	0,035			1,3922
24	78,033	7	5	1	77,983	0,0502	22	1,2236	1,2242
		3	7	0	78,162	-0,129			1,2219

Average delta(2Theta) = 0.028

Maximum delta(2Theta) = 0.130 ( peak 6 ) = 4.7 \* average

Figure of Merit F(24) = 7.8 ( 0.028, 112 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.462 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00033277

A11: Pulverdaten zu  $\text{Ti}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  298 K

Wavelength : 1.540598  
 Number of accepted peaks : 25  
 2Theta window : 0.200  
 2Theta zeropoint : 0.1497 ( refineable )  
 Symmetry : Trigonal\_H R  
 Spacegroup : R -3 m ( No. 166 )  
 Initial cell parameters :  
 Cell\_A : 5.6340  
 Cell\_C : 13.9356  
 Refined cell parameters :  
 Cell\_A : 5.6340(8)  
 Cell\_C : 13.9356(17)  
 Cell\_Volume: 383.08(10)  
 Number of single indexed lines : 25  
 Number of unindexed lines : 0  
 2Theta zeropoint : 0.150(6)  
 Final 2Theta window : 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.078	0	0	3	19.091	-0.0125	23. Jul	46.482	46.452
2	22.213	0	1	2	22.225	-0.0116	38.9	39.988	39.967
3	31.520	1	0	4	31.529	-0.0087	31. Aug	28.361	28.353
4	31.740	1	1	0	31.739	0.0007	46.3	28.169	28.170
5	37.395	0	2	1	37.393	0.0021	31.2	24.029	24.030
6	38.752	0	0	6	38.738	0.0137	27. Apr	23.218	23.226
7	39.099	2	0	2	39.090	0.0096	100.0	23.020	23.025
8	45.353	0	2	4	45.345	0.0071	71.9	19.981	19.984
9	49.635	2	0	5	49.621	0.0139	15. Mai	18.352	18.357
10	50.926	1	1	6	50.916	0.0108	16. Feb	17.917	17.920
11	51.198	1	2	2	51.199	-0.0017	12. Aug	17.828	17.828
12	56.003	0	1	8	56.009	-0.0065	10. Mai	16.407	16.405
13	56.421	2	1	4	56.407	0.0132	17. Jun	16.295	16.299
14	59.673	0	0	9	59.667	0.0058	03. Apr	15.483	15.484
15	59.902	0	2	7	59.922	-0.0199	04. Mrz	15.429	15.424
16	60.230	3	0	3	60.240	-0.0100	04. Jun	15.353	15.350
17	66.316	2	2	0	66.309	0.0072	39.3	14.084	14.085
18	69.717	2	2	3	69.707	0.0094	11. Sep	13.477	13.479
19	70.649	3	0	6	70.648	0.0010	05. Mrz	13.322	13.322
20	70.872	3	1	2	70.882	-0.0093	06. Jan	13.286	13.284
21	74.922	1	2	8	74.932	-0.0102	2.0	12.665	12.663
22	75.271	1	3	4	75.274	-0.0033	05. Feb	12.615	12.614
23	79.081	0	2	10	79.075	0.0065	07. Jan	12.100	12.101
24	79.516	2	2	6	79.524	-0.0085	17. Jan	12.045	12.043
25	79.750	0	4	2	79.748	0.0014	16. Jul	12.015	12.015

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.020 ( peak 15 ) = 2.4 \* average  
 Figure of Merit F(25) = 74.5 ( 0.008, 41 )  
 Durbin-Watson serial correlation = 1.448 ( not significant )  
 Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 7.5627e-005

A12: Pulverdaten zu  $\text{Ti}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  25K

Wavelength : 1.540598  
 Number of accepted peaks : 25  
 2Theta window : 0.200  
 2Theta zeropoint : 0.1659 ( refineable )  
 Symmetry : Trigonal\_H R  
 Spacegroup : R -3 m ( No. 166 )  
 Initial cell parameters :  
 Cell\_A : 5.6230  
 Cell\_C : 13.8658  
 Refined cell parameters :  
 Cell\_A : 5.6230(9)  
 Cell\_C : 13.8658(19)  
 Cell\_Volume: 379.68(12)  
 Number of single indexed lines : 24  
 Number of unindexed lines : 1  
 2Theta zeropoint : 0.166(7)  
 Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.181	0	0	3	19.188	-0.0066	41.781	46.235	46.219
2	22.284	0	1	2	22.291	-0.0077	41.2	39.862	39.849
3	31.665	1	0	4	31.658	0.0075	40.7	28.234	28.240
4	31.799	1	1	0	31.802	-0.0030	54.3	28.118	28.115
5	37.450	0	2	1	37.472	-0.0212	47.5	23.995	23.981
6	38.972	---	not indexed	---				34.4	23.092
7	39.183	2	0	2	39.183	0.0002	63.2	22.973	22.973
8	45.479	0	2	4	45.487	-0.0088	100.0	19.928	19.924
9	49.789	2	0	5	49.796	-0.0069	41.770	18.299	18.297
10	51.123	1	1	6	51.122	0.0007	41.690	17.853	17.853
11	51.322	1	2	2	51.317	0.0045	41.875	17.788	17.789
12	56.305	0	1	8	56.295	0.0105	41.705	16.326	16.329
13	56.582	2	1	4	56.569	0.0134	41.723	16.253	16.256
14	59.994	0	0	9	59.998	-0.0042	41.709	15.407	15.406
15	60.157	0	2	7	60.174	-0.0163	41.732	15.369	15.366
16	60.399	3	0	3	60.392	0.0062	41.854	15.314	15.315
17	66.472	2	2	0	66.454	0.0172	41.840	14.054	14.058
18	69.885	2	2	3	69.884	0.0014	9.0	13.449	13.449
19	70.889	3	0	6	70.889	-0.0004	41.824	13.283	13.283
20	71.049	3	1	2	71.050	-0.0011	41.642	13.257	13.257
21	75.250	1	2	8	75.247	0.0034	41.735	12.618	12.618
22	75.486	1	3	4	75.482	0.0034	41.856	12.584	12.585
23	79.467	0	2	10	79.480	-0.0134	41.705	12.051	12.049

## Anhang

24	79.789	2	2	6	79.789	0.0001	41.810	12.010	12.010
25	79.934	0	4	2	79.944	-0.0092	13. Sep	11.992	11.991

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.021 ( peak 5 ) = 3.0 \* average

Figure of Merit F(24) = 84.0 ( 0.007, 41 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.661 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 7.2872e-005

## A13: Pulverdaten zu $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ 298K

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 26

2Theta window : 0.070

2Theta zeropoint : 0.1391 ( refineable )

Symmetry : Trigonal\_H R

Spacegroup : R -3 m ( No. 166 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.3086

Cell\_C : 13.6450

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.3086(11)

Cell\_C : 13.645(3)

Cell\_Volume: 333.03(13)

Number of single indexed lines : 22

Number of unindexed lines : 4

2Theta zeropoint : 0.139(8)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	19,486	0	0	3	19,501	-0,0151	30,1	4,5519	4,5484
2	20,36	1	0	1	20,367	-0,007	12,4	4,3583	4,3568
3	23,295	0	1	2	23,313	-0,018	44,1	3,8155	3,8126
4	32,646	1	0	4	32,661	-0,0153	81,8	2,7408	2,7395
5	33,739	1	1	0	33,74	-0,0013	96,4	2,6544	2,6543
6	39,268	1	1	3	39,268	0,0004	17,1	2,2925	2,2925
7	39,605	0	0	6	39,597	0,0083	42	2,2737	2,2742
8	39,76	0	2	1	39,732	0,0282	30,6	2,2652	2,2668
9	41,429	2	0	2	41,416	0,0128	95	2,1777	2,1784
10	47,669	0	2	4	47,667	0,0015	100	1,9062	1,9063
11	50,843	1	0	7	50,836	0,0077	5,7	1,7944	1,7947
12	51,972	2	0	5	51,97	0,0018	16,5	1,7581	1,7581
13	52,988	1	1	6	52,979	0,0095	15,8	1,7267	1,727
14	54,45	1	2	2	54,445	0,0053	11,2	1,6838	1,6839
15	57,586	0	1	8	57,592	-0,006	10,5	1,5993	1,5991
16	59,668	2	1	4	59,669	-0,001	24,1	1,5484	1,5484
17	60,364	3	0	0	60,351	0,0127	17,3	1,5322	1,5325
18	62,434	0	2	7	62,412	0,0221	5	1,4863	1,4867
19	65,203	---	Not indexed	---			25	1,4297	
20	68,425	2	0	8	68,438	-0,0138	18,6	1,37	1,3698

Anhang

21	70,943	2	2	0	70,959	-0,0163	31,3	1,3274	1,3272
22	72,665	---	Not	indexed	---		3,5	1,3002	
23	74,494	---	Not	indexed	---		4,3	1,2727	
24	78,324	---	Not	indexed	---		7,8	1,2198	
25	80,31	1	3	4	80,321	-0,0117	6,1	1,1945	1,1944
26	84,441	2	2	6	84,445	-0,0047	9,3	1,1463	1,1463

Average delta(2Theta) = 0.010

Maximum delta(2Theta) = 0.028 ( peak 8 ) = 2.8 \* average

Figure of Merit F(22) = 56.3 ( 0.010, 39 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.096 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00010029

A14: Pulverdaten zu  $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$  20 K

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 27

2Theta window : 0.200

2Theta zeropoint : 0.1851 ( refineable )

Symmetry : Trigonal\_H R

Spacegroup : R -3 m ( No. 166 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.2979

Cell\_C : 13.5713

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.2979(11)

Cell\_C : 13.5713(21)

Cell\_Volume: 329.88(13)

Number of single indexed lines : 21

Number of unindexed lines : 1

2Theta zeropoint : 0.185(8)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	19,594	0	0	3	19,608	-0,014	32	4,527	4,5238
2	20,422	1	0	1	20,416	0,0059	11,1	4,3452	4,3465
3	23,375	0	1	2	23,386	-0,0111	48,6	3,8026	3,8008
4	32,794	1	0	4	32,803	-0,0093	75,7	2,7287	2,728
5	33,809	1	1	0	33,811	-0,0015	86,9	2,6491	2,649
6	39,396	1	1	3	39,386	0,0098	16,7	2,2853	2,2859
7	39,825	0	2	1	39,82	0,0047	64,9	2,2617	2,262
		0	0	6	39,822	0,003	2,2619		
8	41,523	2	0	2	41,519	0,004	88	2,173	2,1732
9	47,828	0	2	4	47,824	0,0047	100	1,9002	1,9004
10	51,108	1	0	7	51,104	0,004	8,6	1,7857	1,7859
11	52,164	2	0	5	52,163	0,0012	16,7	1,7521	1,7521
12	53,205	2	1	1	53,206	-0,0007	19,1	1,7202	1,7202
		1	1	6	53,207	-0,0021	1,7201		
13	54,585	1	2	2	54,577	0,0085	10,6	1,6799	1,6802
14	57,926	0	1	8	57,91	0,0163	9,7	1,5907	1,5911

Anhang

15	59,849	2	1	4	59,848	0,0006	23	1,5441	1,5441
16	60,487	3	0	0	60,486	0,0008	14,7	1,5294	1,5294
17	61,443	0	0	9	61,439	0,0044	3,8	1,5078	1,5079
18	62,676	0	2	7	62,691	-0,0154	3,4	1,4811	1,4808
19	64,268	3	0	3	64,237	0,0307	2,6	1,4482	1,4488
20	68,766	2	0	8	68,769	-0,0024	19,7	1,364	1,364
21	71,111	2	2	0	71,124	-0,013	23,8	1,3247	1,3245
22	72,578	1	0	10	72,584	-0,0069	6,2	1,3015	1,3014
23	74,879	1	3	1	74,889	-0,0097	6,4	1,2671	1,267
		3	0	6	74,89	-0,0108	1,2669		
24	76,016	3	1	2	76,033	-0,0171	3,8	1,251	1,2507
25	78,612	---	Not	indexed	---		17	1,216	
26	80,548	1	3	4	80,558	-0,01	9,8	1,1916	1,1915
		0	1	11	80,561	-0,0134	1,1914		
27	84,743	4	0	1	84,746	-0,0031	13,4	1,143	1,143
		2	2	6	84,747	-0,0042	1,1429		

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.031 ( peak 19 ) = 3.8 \* average

Figure of Merit F(26) = 81.2 ( 0.008, 40 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.814 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 9.1795e-005

A15: Pulverdaten zu InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 298 K

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 21

2Theta window : 0.200

2Theta zeropoint : 0.1578 ( refineable )

Symmetry : Trigonal\_H R

Spacegroup : R -3 m ( No. 166 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.3091

Cell\_C : 13.4530

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.3091(16)

Cell\_C : 13.453(3)

Cell\_Volume: 328.39(18)

Number of single indexed lines : 21

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.158(10)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	19,743	0	0	3	19,783	-0,0393	36,7	4,493	4,4842
2	20,38	1	0	1	20,396	-0,0158	11,3	4,3541	4,3508
3	23,424	0	1	2	23,417	0,0069	45	3,7947	3,7958
4	32,979	1	0	4	32,971	0,0077	70,9	2,7139	2,7145
5	33,747	1	1	0	33,737	0,0102	100	2,6538	2,6546

6	39,431	1	1	3	39,414	0,0172	17,4	2,2834	2,2843
7	39,767	0	2	1	39,745	0,0218	25,7	2,2649	2,2661
8	40,177	0	0	6	40,188	-0,0105	43,6	2,2427	2,2421
9	41,487	2	0	2	41,476	0,011	60,6	2,1748	2,1754
10	47,912	0	2	4	47,891	0,0204	61,2	1,8971	1,8979
11	51,491	1	0	7	51,498	-0,0063	5,2	1,7733	1,7731
12	52,313	2	0	5	52,3	0,013	20,5	1,7474	1,7478
13	53,462	1	1	6	53,45	0,0122	18,6	1,7125	1,7129
14	54,49	1	2	2	54,492	-0,0013	14,9	1,6826	1,6826
15	58,39	0	1	8	58,387	0,0034	12,2	1,5792	1,5793
16	59,847	2	1	4	59,859	-0,0117	33,2	1,5442	1,5439
17	60,319	3	0	0	60,345	-0,0256	10,5	1,5332	1,5326
18	69,159	2	0	8	69,159	0,0001	15,5	1,3572	1,3572
19	70,939	2	2	0	70,951	-0,0118	24,5	1,3275	1,3273
20	73,255	1	0	10	73,255	0,0002	13,2	1,2911	1,2911
21	74,491	2	2	3	74,493	-0,0018	8	1,2727	1,2727

Average delta(2Theta) = 0.012

Maximum delta(2Theta) = 0.039 ( peak 1 ) = 3.3 \* average

Figure of Merit F(21) = 59.2 ( 0.012, 30 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.448 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00012277

A16: Pulverdaten zu InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 20 K

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 18

2Theta window : 0.200

2Theta zeropoint : 0.1890 ( refineable )

Symmetry : Trigonal\_H R

Spacegroup : R -3 m ( No. 166 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.3048

Cell\_C : 13.4080

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.3048(15)

Cell\_C : 13.408(3)

Cell\_Volume: 326.76(18)

Number of single indexed lines : 18

Number of unindexed lines : 0

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int,	d[obs]	d[calc]
1	19,845	0	0	3	19,849	-0,0044	27,7	4,4703	4,4693
2	20,395	1	0	1	20,418	-0,0233	7,1	4,3509	4,346
3	23,452	0	1	2	23,456	-0,0043	33,7	3,7903	3,7896
4	33,071	1	0	4	33,054	0,0169	79,1	2,7065	2,7078
5	33,759	1	1	0	33,766	-0,007	88,1	2,6529	2,6524
6	39,483	1	1	3	39,475	0,0081	15,1	2,2805	2,281
7	39,792	0	2	1	39,782	0,0101	26,7	2,2635	2,264

8	40,337	0	0	6	40,327	0,0096	37,9	2,2342	2,2347
9	41,524	2	0	2	41,524	0	54,1	2,173	2,173
10	47,975	0	2	4	47,974	0,001	100	1,8948	1,8948
11	52,399	2	0	5	52,406	-0,0071	11,8	1,7447	1,7445
12	53,569	1	1	6	53,582	-0,0126	13,2	1,7094	1,709
13	54,568	1	2	2	54,55	0,0185	13	1,6804	1,6809
14	58,595	0	1	8	58,581	0,0141	9,5	1,5742	1,5745
15	59,945	2	1	4	59,948	-0,0028	46,3	1,5419	1,5418
16	60,415	3	0	0	60,4	0,0149	9,2	1,531	1,5314
17	69,334	2	0	8	69,353	-0,0184	13,2	1,3542	1,3539
18	71,005	2	2	0	71,019	-0,0132	14,4	1,3264	1,3262

Average delta(2Theta) = 0.010

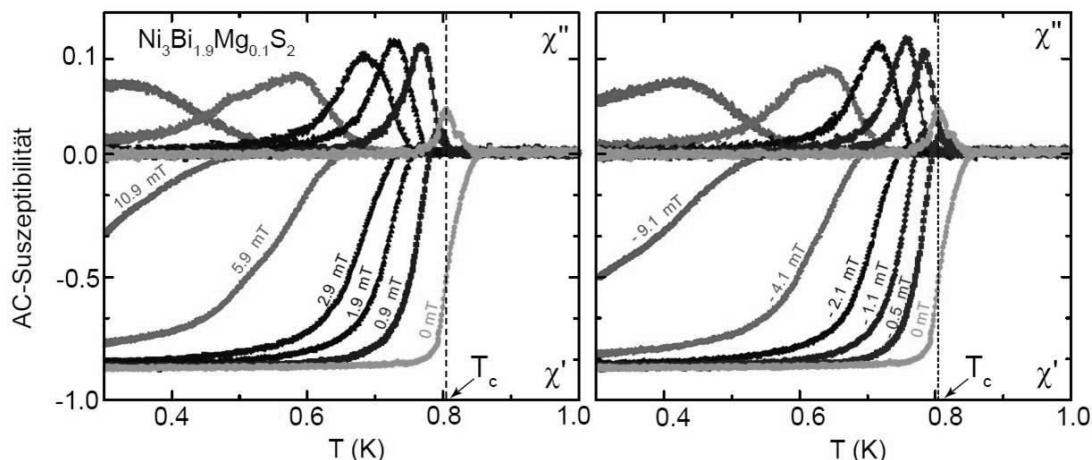
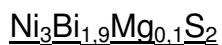
Maximum delta(2Theta) = 0.023 ( peak 2 ) = 2.2 \* average

Figure of Merit F(18) = 66.9 ( 0.010, 26 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.831 ( not significant )

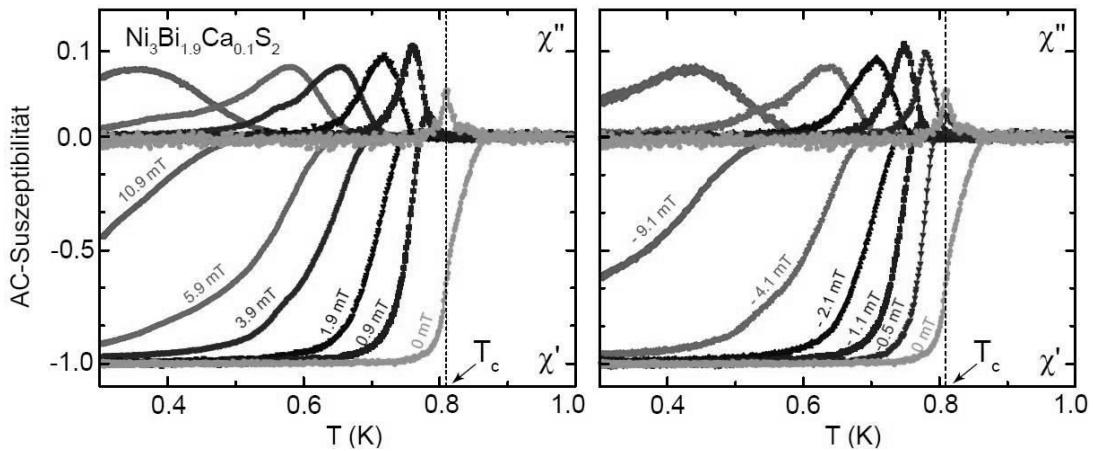
Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00010152

#### A17: AC-Suszeptibilität von Halbantiperowskiten



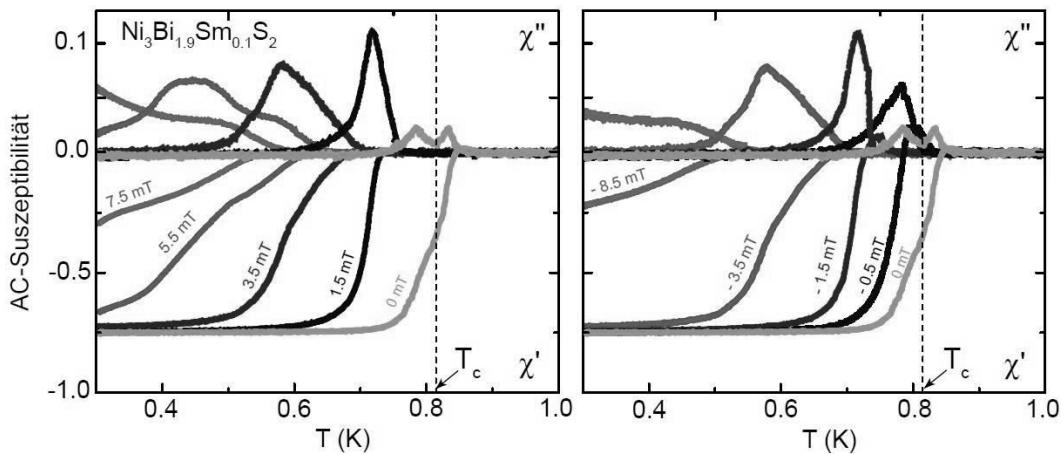
**Abbildung 94:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

$\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}_2$



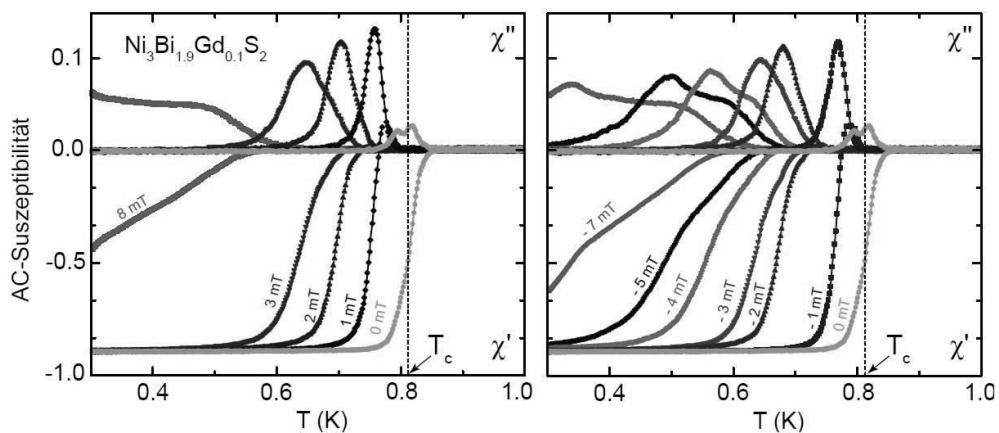
**Abbildung 95:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

$\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{S}_2$



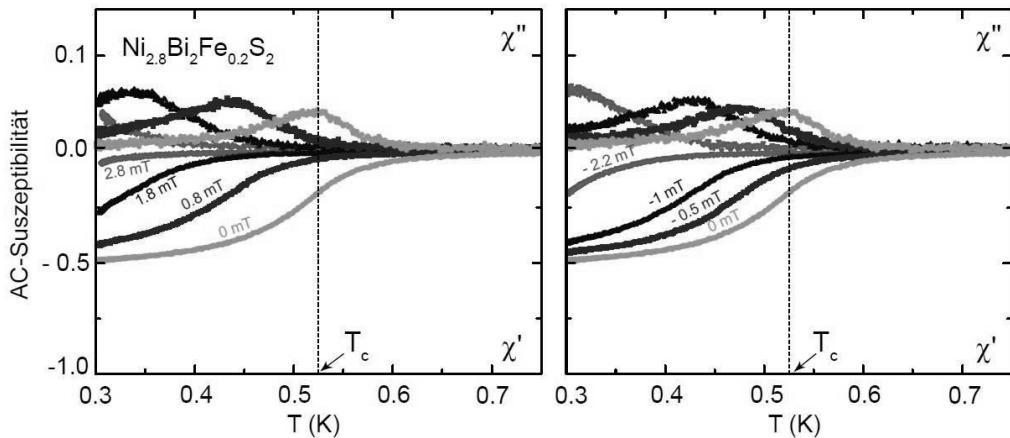
**Abbildung 96:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

$\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{S}_2$



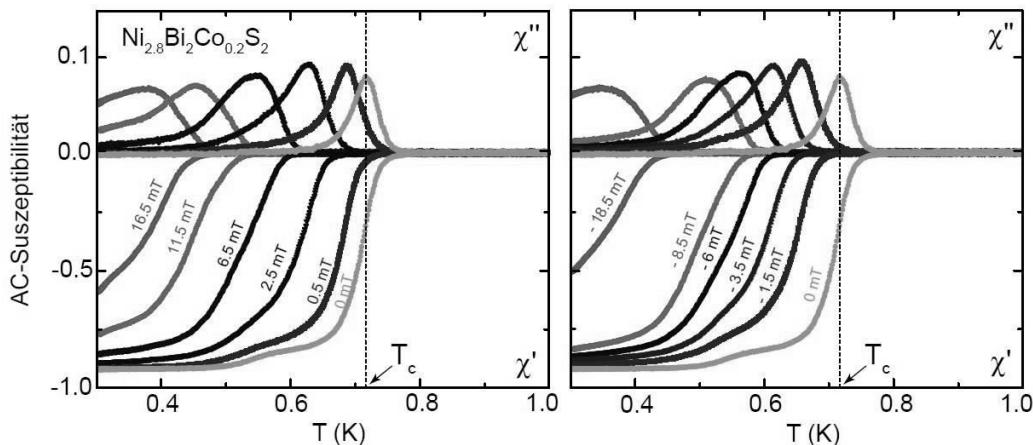
**Abbildung 97:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

$\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$



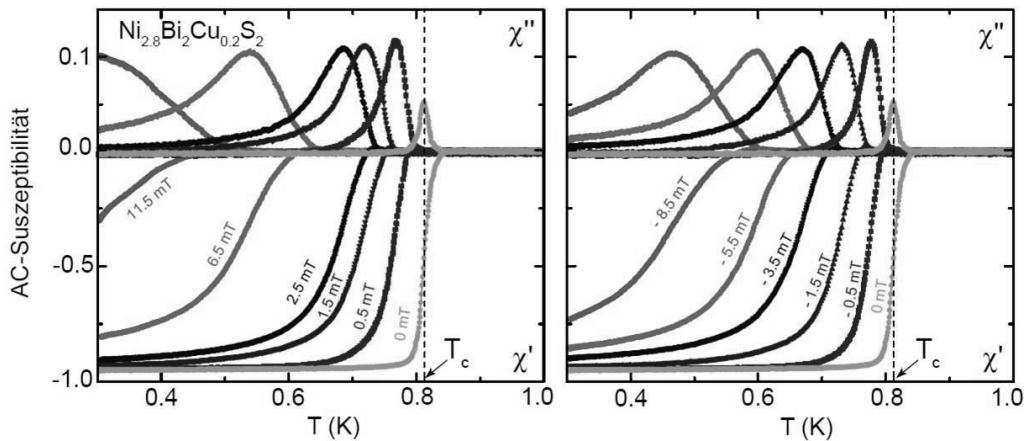
**Abbildung 98:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Ni}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

$\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$



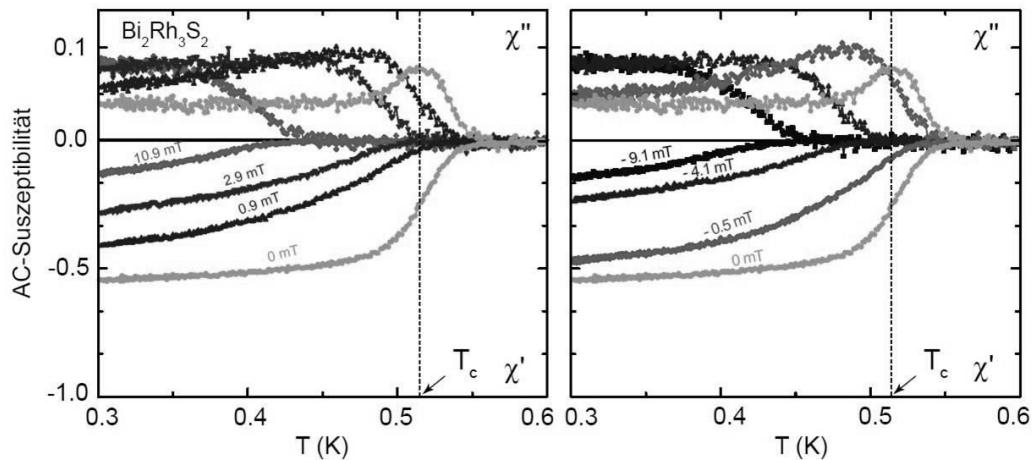
**Abbildung 99:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

$\text{Ni}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$



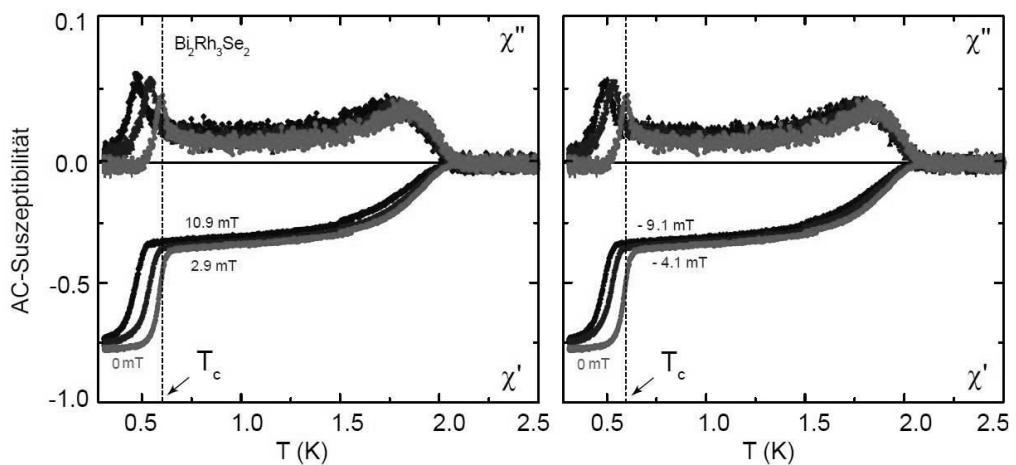
**Abbildung 100:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Ni}_{2.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Bi}_2\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

Rh<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>2</sub>



**Abbildung 101:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern

Rh<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>



**Abbildung 102:** Real- und Imaginärteil der AC-Suszeptibilität von  $\text{Bi}_2\text{Rh}_3\text{Se}_2$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern