

Synthese, Strukturchemie, Eigenschaften und Hochtemperaturverhalten neuer Chalkogenogallate der schweren Alkalimetalle



Dissertation

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

vorgelegt von

M. Sc. Daniel Friedrich

Aus Vohenstrauß

Regensburg, Dezember 2016

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Oktober 2013 bis Juli 2016 am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Regensburg unter der Leitung von Herrn. Prof. Dr. Arno Pfitzner angefertigt.

Diese Arbeit wurde von Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet

Einreichung des Promotionsgesuchs: 08.12.2016

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2017

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Alkwin Slenczka

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Wolfgang Bensch

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

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die auf anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Dezember 2016

Daniel Friedrich

Danksagungen

Das Zustandekommen dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe vieler Menschen nicht möglich gewesen. An dieser Stelle gebührt mein Dank folgenden Personen:

- Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner danke ich für Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit, den unbegrenzten Freiraum bei der Durchführung der Experimente und Analysen, sowie zahlreiche fachliche Diskussionen.
- Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch danke ich für hilfreiche Diskussionen und Ratschläge bezüglich der Kristallisationskinetik und der JMAK-Theorie. Weiterhin möchte ich mich bei ihm für die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten bedanken.
- Bei Prof. Dr. Richard Weihrich und seinem Mitarbeiter Dr. Florian Pielhofer möchte ich mich für die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen an $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ bedanken. Desweiteren wird Prof. Weihrich für eine ausführlichere Einführung in den Umgang mit den Programmen CRYSTAL14 und FPLO14 gedankt.
- Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenzcka danke ich für die Möglichkeit der Durchführung der *in situ* Hochtemperatur-Raman Untersuchungen und die Flexibilität beim Umbau seines Raman-Spektrometers, sowie die Möglichkeit eigenständig Messungen durchzuführen.
- Prof. Dr. Jürgen Senker und Mitarbeitern M. Sc. Dominik Greim möchte ich mich für die Durchführung und Auswertung der Festkörper-NMR Spektren der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ bedanken.
- Bei Herrn Dr. Marc Schlosser möchte ich mich für die Unterstützung bei den Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimenten und zahlreiche fachliche Diskussionen bedanken.
- Bei Herrn Dr. Wenjie Yan möchte ich mich für eine Einführung in die Rietveld-Verfeinerung mit Jana2006 und zahlreiche fachliche Diskussionen bedanken.
- Herrn Dr. Constantin Pompe danke ich für die Erläuterung der Rietveld-Verfeinerung mit dem Fundamentalparameteransatz und hilfreiche Diskussionen im Umgang mit dem Programm IVTON.
- Bei Frau Dr. Verena Winkler, Herrn Dr. Dominik Frank und Frau M. Sc. Andrea Furtner möchte ich mich für die gute Laborkameradschaft bedanken.
- Bei meiner Bachelorantin B. Sc. Tamara Woppmann möchte ich mich für die präparative Durchführung der Ansätze zur Darstellung der Mischkristallreihen $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{GaQ}_2$ bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Studenten, die im Laufe von Forschungspraktika für mich gearbeitet haben.
- Herrn Florian Truksa möchte ich mich für die Unterstützung bei der Planung des Raman-Probenhalters, sowie die Besorgung von Chemikalien, Glasgeräten und anderen zahlreichen Kleinigkeiten herzlichst bedanken.
- Bei Frau Katharina Trögl und Frau Bianca Frömel möchte ich mich herzlich für die Unterstützung bei organisatorischen Dingen bedanken.
- Herrn Manuela Avola und Frau Ulrike Schießl möchte ich für die Durchführung der thermischen Analysen und die Einweisung in den Umgang mit der Hochdruckpresse danken.
- Bei den Mitarbeitern der Werkstätten der Fakultät Chemie bedanke ich mich für die Planung und Konstruktion von mehreren Probenhaltern für die Raman-Messungen.

- Ein Großer Dank geht an die Rockwood Lithium GmbH für die Großzügige Spende von 500 g Cäsiumcarbonat, ohne das die vielen Azidsynthesen nicht möglich gewesen wären.
- Bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhl Pfitzner und des AK Weihrich u. a. Dr. Sharareh Arab-Bagheri, Dr. Frederick Bachhuber, M. Sc. Severin Bauer, M. Sc. Thomas Buchecker, Dr. Stephan Dankesreiter, M. Sc. Claudia De Giorgi, Victoria Enzmann, M. Sc. Daniel Fiedler, M. Sc. Dominik Gigl, Dr. Sebastian Greil, M. Sc. Sebastian Haumann, Dr. Sebastian Huber, M. Sc. Christian Klimas, Dr. Sebastian Maderlehner, Dr. Philipp Peter, Dr. Florian Pielnhöfer, Dr. Constantin Pompe, Dr. Stefan Rommel, Dr. Jan Rothballer, M. Sc. Thomas Rothenaigner, M. Sc. Alexander Spengler, M. Sc. Amadeus-Samuel Tragl, M. Sc. Max Vilsmeier und M. Sc. Christoph Vitzthumecker möchte ich mich ebenfalls für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl und in den Praktika, sowie zahlreiche Unternehmungen bedanken.

Teile der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden bereits im Vorfeld auf Tagungen präsentiert bzw. in Fachzeitschriften publiziert.

Publikationen:

D. Friedrich, A. Pfitzner, M. Schlosser,
The Crystal structure of $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2012**, 638, 1572.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Synthesis and Structural Characterization of $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2014**, 640, 826-829.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Synthesis and Structural characterization of $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ and $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$,
Zeitschrift für Kristallographie, **2014**, Supplement 34, 146-147.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Polymorphism of CsGaSe_2 ,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2014**, 640, 2356.

D. Friedrich, F. Pielnhofer, M. Schlosser, R. Weihrich, A. Pfitzner,
Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and Redetermination of the Crystal Structure of Cs_2S_6 ,
Chemistry – A European Journal **2015**, 21, 1811-1817.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Investigation of the phase transition of CsGaSe_2 by high-temperature *in situ* X-ray powder diffraction,
Zeitschrift für Kristallographie, **2015**, Supplement 35, 107.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
High-temperature PXRD studies of the phase transition kinetics of CsGaSe_2
Zeitschrift für Kristallographie, **2016**, Supplement 36, 48.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Thermal degradation of chalcogenogallate chains ${}^\infty[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($x = 0, 1, 2$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) investigated by high-temperature *in situ* PXRD,
Zeitschrift für Kristallographie, **2016**, Supplement 36, 124.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of two Polymorphs of CsGaSe₂, and
high temperature X-ray diffraction study of the phase transition kinetics,
Crystal Growth & Design, **2016**, 16, 3983-3992.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
CsGaS₂-mC64 – a low-temperature polymorph of CsGaS₂,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2016**, 642, 1034.

D. Friedrich, M. Schlosser, R. Weihrich, A. Pfitzner,
Polymorphism of CsGaS₂ – Structural Characterization of a new two-dimensional Polymorph
and Study of the Phase-Transition Kinetics,
Inorganic Chemistry Frontiers, **2017**, 4, 393-400.

Posterbeiträge

D. Friedrich, A. Pfitzner, M. Schlosser,
The Crystal structure of Cs₂Ga₂S₅,
16. Vortragstagung GDCh - FG Festkörperchemie und Materialforschung **2012**, Darmstadt.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Synthesis and Structural characterization of Cs₂Ga₂S₅ and Cs₂Ga₂Se₅,
22. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie **2014**, Berlin.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Polymorphism of CsGaSe₂,
17. Vortragstagung GDCh - FG Festkörperchemie und Materialforschung **2014**, Dresden.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Investigation of the phase transition of CsGaSe₂ by high-temperature *in situ* X-ray powder
diffraction,
23. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie **2015**, Göttingen.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,
Kinetics of the phase transition of CsGaSe₂,
15th European Conference on Solid State Chemistry **2015**, Wien.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,

Thermal degradation of chalcogenogallate chains $\infty[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($x = 0, 1, 2$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) investigated by high-temperature *in situ* PXRD,

24. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie **2016**, Stuttgart.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,

CsGaS_2 -*mC64* – a low-temperature polymorph of CsGaS_2 ,

18. Vortragstagung GDCh - FG Festkörperchemie und Materialforschung **2016**, Innsbruck.

Vorträge

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,

New ternary thioaluminates – RbAlS_2 , a compound with TlGaSe_2 structure?

4th Russian-German Travelling Seminar – Physics and Chemistry of Nanomaterials and Synchrotron Radiation, **2012**, Berlin, Hamburg, Reims, Grenoble, München.

D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner,

High-temperature PXRD studies of the phase transition kinetics of CsGaSe_2

24. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie **2016**, Stuttgart.

1 Einleitung	1
2 Experimenteller Teil	3
2.1 Verwendete Chemikalien.....	3
2.1.1 Darstellung binärer Trielchalkogenidvorstufen	4
2.1.2 Synthese von Alkalimetallpolysulfiden	5
2.1.3 Darstellung der Alkalimetallazide LiN_3 , KN_3 , RbN_3 und CsN_3	7
2.2 Synthesemethoden	8
2.2.1 Hochtemperatursynthesen.....	8
2.2.2 Festkörperreaktionen – Die Azidmethode	8
2.2.3 Solvothermalsynthesen	9
2.2.4 Hochdrucksynthesen	10
2.3 Charakterisierungsmethoden.....	11
2.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	11
2.3.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalysen.....	12
2.3.3 Schwingungsspektroskopie.....	13
2.3.4 UV-VIS Spektroskopie	13
2.3.5 Rasterelektronenmikroskopie	14
2.3.6 Thermoanalysen	14
2.3.7 Quantenchemische Rechnungen	15
2.3.8 Festkörper-NMR Spektroskopie	15
3 Chalkogenometallate der Gruppe 13 – Eine Übersicht.....	17
3.1 Chalkogenotriellate mit (pseudo-)0-dimensionalen Anionen	19
3.2 Chalkogenotriellate mit 1-dimensionalen Anionen	22
3.3 Chalkogenotriellate mit 2-dimensionalen Anionen	27
3.4 Chalkogenotriellate mit 3-dimensionalen Anionen	30
3.5 Einfluss strukturdirektierender organischer Kationen	33
4 Verbindungen mit kettenförmigen Anionen ${}_{\infty}[\text{Ga}_2\text{Q}_3(\text{Q}_2)^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) ...	35
4.1 Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$.....	35
4.1.1 Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$	35
4.1.2 Röntgenographische Untersuchungen	36
4.1.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse.....	36
4.1.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	38
4.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$	39
4.1.4 Schwingungsspektroskopie.....	41
4.1.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften	43
4.2 Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$.....	46
4.2.1 Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$	46
4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen	46
4.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse.....	46
4.2.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	48
4.2.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$	49
4.2.4 Schwingungsspektroskopie.....	52
4.2.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften	53
4.3 Verwandtschaftsbeziehung anionischer Ketten $[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($x = 0, 1, 2$).....	56

4.3.1 Einfluss der Dichalkogenidhanteln auf elektronische Eigenschaften	57
4.3.2 Untersuchung der Phasenbreiten $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_{4+x}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 0-2$)	60
4.3.3 Thermischer Abbau der Chalkogenogallatketten	65
4.3.3.1 Hochtemperatur XRD-Untersuchungen im System $\text{CsGaS}_3\text{-Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5\text{-CsGaS}_2$	66
4.3.3.2 Hochtemperatur XRD-Untersuchungen im System $\text{CsGaSe}_3\text{-Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5\text{-CsGaSe}_2$	69
4.3.3.3 Übersicht der thermischen Zerfallsprozesse	72
4.4 Zusammenfassung von Kapitel 4	73
5 Reaktionen in Alkalimetallpolysulfidschmelzen	75
5.1 Eigenschaften von Schmelzflüssen	75
5.2 Binäre Phasendiagramme Alkalimetall – Schwefel	76
5.3 Einfluss der Zusammensetzung der Schmelze auf die Produktbildung	79
5.3.1 System $\text{Cs}_2\text{S}_6\text{-Ga}_2\text{S}_3$	79
5.3.2 System $\text{Rb}_2\text{S}_5\text{-Ga}_2\text{S}_3$	85
5.4 In situ Hochtemperatur-Raman Untersuchungen im System $\text{Cs}_2\text{S}_6\text{-Ga}_2\text{S}_3$	86
5.5 Zusammenfassung von Kapitel 5	91
6 Polymorphie der Verbindungen CsGaS_2 und CsGaSe_2	93
6.1 Strukturelle Vielfalt der MTQ_2-Verbindungen	93
6.2 Die Verbindung CsGaSe_2	95
6.2.1 Synthese von $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$ und $\text{CsGaSe}_2\text{-mC16}$	95
6.2.2 Röntgenographische Untersuchungen	96
6.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$	96
6.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von $\text{CsGaSe}_2\text{-mC16}$	99
6.2.2.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	101
6.2.3 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$ und -mC16	103
6.2.4 Schwingungsspektroskopie	106
6.2.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften	107
6.2.6 Thermoanalyse	111
6.3 Die Verbindung CsGaS_2	113
6.3.1 Synthese von $\text{CsGaS}_2\text{-mC64}$ und $\text{CsGaS}_2\text{-mC16}$	113
6.3.2 Röntgenographische Untersuchungen	114
6.3.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von $\text{CsGaS}_2\text{-mC64}$ und -mC16	114
6.3.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	117
6.3.3 Kristallstrukturbeschreibung von $\text{CsGaS}_2\text{-mC64}$ und -mC16	119
6.3.4 Schwingungsspektroskopie	121
6.3.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften	122
6.3.6 Thermoanalyse	126
6.4 Analyse der Kristallisationskinetik während der Phasenumwandlungen	128
6.4.1 Theorie der Kristallisation von Festkörpern	128
6.4.1.1 Nukleation und Keimwachstum	128
6.4.1.2 Mechanismen des Keimwachstums	129
6.4.1.3 Verhalten von Nukleation und Wachstum unterhalb des Schmelzpunktes	130
6.4.1.4 Kinetik des Kristallwachstums	131
6.4.1.5 JMAK-Theorie der isothermen Kristallisation	133
6.4.1.6 Vorgehensweise zur Analyse isothermer Kristallisationskurven	136
6.4.1.7 Experimentelle Vorgehensweise der Analyse der Kristallisationskinetik	137
6.4.2 Untersuchung der Phasenumwandlung von CsGaSe_2	138

6.4.2.1 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie.....	138
6.4.2.2 Isotherme Kristallisationskinetik.....	139
6.4.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung.....	144
6.4.3 Untersuchung der Phasenumwandlung von CsGaS ₂	145
6.4.3.1 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie.....	145
6.4.3.2 Isotherme Kristallisationskinetik.....	146
6.4.3.3 Bestimmung der Aktivierungsenergien der Phasenumwandlung.....	149
6.4.4 Druckinduzierte Phasenumwandlung in CsGaQ ₂ (Q = S, Se)	150
6.5 Untersuchungen an Mischkristallreihen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (Q = S, Se)	152
6.5.1 Synthese der Verbindungen RbGaS ₂ und RbGaSe ₂	152
6.5.2 Strukturaufklärung und Charakterisierung von RbGaSe ₂	153
6.5.2.1 Röntgenographische Untersuchungen an RbGaSe ₂	153
6.5.2.2 Strukturbeschreibung von RbGaSe ₂	156
6.5.2.3 Schwingungsspektroskopie	157
6.5.2.4 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften	158
6.5.3 Hochtemperaturuntersuchungen an RbGaQ ₂ (Q = S, Se).....	161
6.5.4 Mischkristallbildung im System Rb _{1-x} Cs _x GaQ ₂ (Q = S, Se; x = 0 - 1)	162
6.5.4.1 Pulverröntgenographische Untersuchungen.....	162
6.5.4.2 Ramanspektroskopische Untersuchungen	166
6.5.5 Einfluss der Alkalimetallsubstitution auf die polymorphe Phasenumwandlung	167
6.6 Zusammenfassung von Kapitel 6	170
7 Anionenstränge ${}^{\infty}[\text{Ga}_4\text{Q}_{11}]^{4-}$ der Verbindungen Cs₄Ga₆Q₁₁ (Q = S, Se)... 171	171
7.1 Die Verbindung Cs₄Ga₆Se₁₁.....	171
7.1.1 Darstellung	171
7.1.2 Röntgenographische Untersuchungen	171
7.1.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse.....	171
7.1.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	173
7.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur von Cs ₄ Ga ₆ Se ₁₁	175
7.1.4 Schwingungsspektroskopie.....	177
7.1.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften	179
7.2 Die Verbindung Cs₄Ga₆S₁₁	182
7.2.1 Darstellung	182
7.2.2 Röntgenographische Untersuchungen	182
7.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse.....	182
7.2.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	184
7.2.3 Beschreibung der Kristallstruktur von Cs ₄ Ga ₆ S ₁₁	186
7.2.4 Schwingungsspektroskopie.....	188
7.2.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften	190
7.3 Betrachtung der Tetraederdeformation innerhalb der Chalkogenogallatstränge .. 193	193
7.4 Festkörper-NMR Untersuchungen an Cs₄Ga₆S₁₁ und Cs₄Ga₆Se₁₁	196
7.5 Zusammenfassung von Kapitel 7	198
8 Sonstiges	199
8.1 Neubestimmung der Kristallstruktur von Cs₂S₆.....	199
8.2 Ergebnisse der Solvothermalsynthesen	204
8.2.1 Solvothermalsynthese bekannter Alkalimetall-Chalkogenotriellate.....	204
8.2.2 Solvothermale Synthese von NH ₄ InSe ₂ -mC64	207

8.2.3 Solvothermale Synthese einer unbekannten Verbindung „CHNOInSe“	213
9 Vergleichende Betrachtungen	219
9.1 Aktualisierte Phasendiagramme der Systeme $\text{Cs}_2Q\text{-Ga}_2Q_3$ ($Q = \text{S, Se}$)	219
9.2 Raman-Spektroskopie.....	221
10 Zusammenfassung	223
11 Literaturverzeichnis.....	227
12 Anhang	241
12.1 Anhang zu Kapitel 2.....	241
12.2 Anhang zu Kapitel 3.....	247
12.3 Anhang zu Kapitel 4.....	247
12.4 Anhang zu Kapitel 6.....	253
12.5 Anhang zu Kapitel 7.....	262
12.6 Anhang zu Kapitel 8.....	265
12.7 Anhang zu Kapitel 9.....	266
13. Lebenslauf	267

1 Einleitung

Im heutigen Informationszeitalter wäre eine moderne Welt ohne die zahlreichen elektronischen Geräte und Kommunikationsmittel kaum vorstellbar, da die Entwicklung von Computern, Smartphones und Leuchtdioden unsere Welt nachhaltig verändert hat. Die bedeutendste technische Errungenschaft die zu diesem Wandel führte waren Halbleiter, die zugleich eine essenzielle Rolle in allen modernen elektronischen Geräten spielen. Die Erforschung und Entwicklung neuer halbleitender Materialien fällt in den Bereich der Festkörperchemie und –physik. Zur Synthese neuer Materialien ist es nötig Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Eigenschaften von kristallinen Festkörpern aufzuklären um auf diese Weise gezielt gewünschte Eigenschaften eines Materials hervorzubringen.

In der Festkörperchemie sind vor allem Chalkogenometallate durch ihre halbleitenden Eigenschaften von großem Interesse. Diese Verbindungsklasse ist deshalb so interessant, da die physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen stark von den beteiligten Elementen bzw. der chemischen Zusammensetzung abhängig sind. Verbindungen aus Elementen der Gruppe 1 oder 2 in Kombination mit weiteren Haupt- oder Nebengruppenmetallen und Chalkogenid-anionen sind zumeist ionische Festkörper mit halbleitenden Eigenschaften. Die interessanten physikalischen Eigenschaften dieser Materialien werden vor allem im Bereich der nicht-linearen Optik (z. B. Frequenzverdopplung^[1]), als Festkörperelektrolyte in Batterien, zur optischen Datenspeicherung, Ferroelektrika, Thermoelektrika oder Gassensoren bzw. Detektoren für hochenergetische Strahlung (Röntgen- bzw. Gammastrahlung^[2]) genutzt.

Der Fokus dieser Arbeit liegt vor allem auf dem Gebiet der Chalkogenometallate der Gruppe 13 Metalle in Kombination mit Alkalimetallen. Diese Verbindungen sind bereits seit langer Zeit von großem Interesse in der Festkörperchemie, was zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten u. a. von *B. Krebs*,^[3] *H. J. Deiseroth*,^[4-6] *B. Eisenmann*,^[7] *M. G. Kanatzidis*^[8-9] und *J. A. Ibers*^[10-11] beweisen. Vergleicht man jedoch die Anzahl der Verbindungen der Chalkogenotriellate mit verwandten Phasen der Gruppe 14 und 15 Elemente, so fällt auf, dass von den Trielaten bislang deutlich weniger Verbindungen berichtet wurden. Ein möglicher Grund hierfür liegt darin, dass diese Verbindungen meist ausschließlich durch klassische Hochtemperatursynthesen dargestellt wurden, was nur zu thermodynamisch stabilen Produkten führte.

Alle Kristallstrukturen der Chalkogenotriellate lassen sich ausgehend von kleinen Baugruppen, insbesondere den TQ_4 -Tetraedern bzw. InQ_6 -Oktaedern (Q = Chalkogen), ableiten. Durch Kondensation dieser Einheiten entstehen, in Abhängigkeit vom kombinierten Alkalimetall, unterschiedliche (pseudo-)null-, ein-, zwei- bzw. dreidimensionale polymere Anionenstrukturen. Zur gezielten Suche neuer Verbindungen wurden, vor allem von *H. J. Deiseroth* und seinen Mitarbeitern systematische „Baukastenkonzepte“ entwickelt,^[12-13] durch die es tatsächlich gelang die Strukturen gebildeter Verbindungen vorherzusagen.

Basierend auf früheren Erkenntnissen^[14] liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit vor allem auf Chalkogenogallaten in Kombination mit den schweren Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Cäsium. Obwohl Gallium ein vergleichsweise seltenes Element auf der Erde ist ($\sim 0.019\%$ in der Erdkruste^[15]), finden sich zahlreiche technische Anwendungen für Gallium und seine Verbindungen. Der Großteil des weltweit produzierten Galliums wird für den Einsatz in der Halbleiterindustrie bzw. der Photovoltaik (*p*-Dotierung von Silizium, Galliumarsenid oder $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Q}_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)^[16]) verwendet. Die in den letzten Jahren wohl interessanteste technische Entdeckung in diesem Zusammenhang waren wohl die blauen LEDs auf Galliumnitridbasis.^[17] Für deren Entdeckung und Entwicklung wurde *I. Akasaki, H. Amano* und *S. Nakamura* 2014 der Nobelpreis für Physik verliehen. Diese technische Entwicklung ist heutzutage nicht länger aus dem täglichen Leben wegzudenken, da die sparsamen LED-Beleuchtungen u. a. in Smartphones und Flachbildschirmen zum Einsatz kommen. Aufgrund des für ein Metall sehr geringen Schmelzpunktes von Gallium ($T_M = 29.76\text{ }^\circ\text{C}$), kommt Gallium bzw. Galliumlegierungen (Galinstan, „GaInSn“) auch in Thermometern, als Ersatz für das hochgiftige Quecksilber, zum Einsatz. Im Bereich der Röntgenstrukturanalyse sind galliumreiche Legierungen aktuell von großem Interesse als Anodenmaterial in sogenannten MetalJet Röntgenröhren, die, verglichen mit kommerziellen Röntgenröhren, eine deutlich intensivere Strahlung produzieren.

Als primäre Darstellungsmethode in dieser Arbeit wird die von *U. Zachwieja* zur Synthese von Alkalimetallauriden^[18-20] benutzte „Alkalimetallazid-Route“ genutzt. Diese Methode hatte vor allem den Vorteil, dass die Alkalimetalle nicht in ihrer hochreaktiven elementaren Form benutzt werden mussten, da bei der thermischen Zersetzung der Azide *in situ* hochreines Alkalimetall gebildet wird. Weiterhin sollte vor allem das Potential von Synthesen bei moderaten Temperaturen wie z.B. Solvothermalsynthesen oder Schmelzflusssynthesen getestet werden. Durch den Einsatz dieser Synthesemethoden sollte die Darstellung thermodynamisch metastabiler Verbindungen mit ungewöhnlichen Strukturmotiven begünstigt werden. Auch der Einsatz ungewöhnlicher Synthesebedingungen wie z. B. bei hohen Drücken (bis 6 GPa) sollte den Zugang zu neuartigen Strukturmotiven ermöglichen. Neben dem Versuch der Darstellung neuer Chalkogenotrielside sollten auch nach Möglichkeit die Bedingungen, die zur Bildung dieser Verbindungen führen untersucht werden. Dazu wurde vor allem die Röntgen-Pulverdiffraktometrie bzw. die Schwingungsspektroskopie genutzt um Synthesen bzw. Umwandlungen *in situ* zu verfolgen. Die Kenntnis über diese Entstehungsbedingungen könnte die Möglichkeit der gezielten Darstellung bestimmter Strukturen bzw. Strukturelemente bieten und auf vergleichbare Systeme angewandt werden. Die optischen Eigenschaften hergestellten Halbleiter wurden mit Hilfe spektroskopischer Methoden näher untersucht. Zur Interpretation dieser Eigenschaften wurden zusätzlich theoretische Rechnungen der elektronischen Strukturen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt.

2 Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen sowie Synthesestufen wurden ausschließlich mit den in Tabelle 2.1 angeführten kommerziell erhältlichen Chemikalien hergestellt. In den anschließenden Kapiteln wird die Darstellung binärer Ausgangsverbindungen näher beschrieben.

Tabelle 2.1: Liste der in dieser Arbeit benutzten Chemikalien mit Hersteller- und Reinheitsangabe.

Name	Form	Hersteller	Reinheit
Cäsiumcarbonat, Cs_2CO_3	Pulver	Rockwood-Lithium	99.0 %
Rubidiumcarbonat, Rb_2CO_3	Pulver	Sigma-Aldrich	99 %
Natriumazid, NaN_3	Pulver	Sigma-Aldrich	99.0 %
Schwefelsäure, H_2SO_4	Lösung	Merck KGaA	95 – 97 %
Aluminium, Al	Grieß	Chempur [®]	99 %
Gallium, Ga	Stücke	Chempur [®]	99.99 %
Indium, In	Shots	Chempur [®]	99.9999 %
Schwefel, S	Stücke	Chempur [®]	99.999 %
Selen, Se	Granalien	Chempur [®]	99.999 %
Tellur, Te	Stücke	Chempur [®]	99.999 %
Iod, I_2	Schuppen	Sigma-Aldrich	99.8 %
Cäsiumhydroxid, $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pulver	Alfa Aesar	99.9 %
Rubidiumhydroxid, $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pulver	Alfa Aesar	99 %
Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Lösung	Hochschullieferung	99 %
<i>N,N'</i> -Dimethylformamid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Lösung	Roth [®]	99 %
Methanol, CH_4O	Lösung	Merck KGaA	99.9 %
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Lösung	Hochschullieferung	99 %
Ammoniak, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Lösung	Roth [®]	p.a. 25 %
Dipropylamin, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	Lösung	Sigma-Aldrich	98.5 %
Kaliumhydroxid, KOH	Schuppen	Merck KGaA	>85 %
Natriumnitrit, NaNO_2	Pulver	Merck KGaA	99.0 %
Hydrazinhydroxid, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Lösung	Merck KGaA	80 %
<i>n</i> -Butanol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Lösung	Sigma-Aldrich	99.8 %
Natriumchlorid, NaCl	Pulver	Merck KGaA	99.5 %
Kaliumchlorid, KCl	Pulver	Sigma-Aldrich	99.0 %
Kaliumbromid, KBr	Pulver	Chempur [®]	99.5 %
Ammoniumchlorid, NH_4Cl	Pulver	Merck KGaA	99.8 %
Rubidiumchlorid, RbCl	Pulver	Ventron GmbH	99.9 %
Cäsiumchlorid, CsCl	Pulver	Merck KGaA	99.9 %

2.1.1 Darstellung binärer Trielchalkogenidvorstufen

Zur Darstellung der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Chalkogenometallate kamen neben den reinen Trielen auch binäre Vorstufen zum Einsatz. Die Präparation der binären Trielchalkogenide wird im Folgenden beschrieben. Die hergestellten gepulverten Substanzen wurden mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht (siehe Anhang Kapitel 13.1) und waren im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode phasenrein.

Darstellung von GaS

GaS wurde durch eine chemische Transportreaktion aus stöchiometrischen Mengen Gallium und Schwefel (Typische Ansatzgröße 1 g) mit Iod als Transportmittel hergestellt.^[21] Eine unter Kühlung abgeschmolzene Ampulle wurde dazu zunächst einen Tag bei 450 °C getempert, um ein Zerbersten aufgrund des hohen Dampfdrucks des Schwefels zu verhindern. Anschließend wurde die Ampulle 7 Tage in einem Temperaturgradienten von 860 °C nach 800 °C getempert. Während des Temperns bildeten sich vor allem im kälteren Ampullenteil hexagonale, gelbe GaS-Plättchen.

Darstellung von Ga₂S₃-mC20 (α -Ga₂S₃)

α -Ga₂S₃ wurde durch Aufschmelzen stöchiometrischer Mengen Gallium und Schwefel (Typische Ansatzgröße 1 g) bei 1000 °C und anschließendem siebentägigem Tempern in einer evakuierten Quarzglasampulle hergestellt.^[22] Um eine bessere Kristallisation der Substanz zu erreichen, wurden geringe Mengen von Iod als Mineralisator zugegeben. Analog zur Synthese von GaS wurde die Ampulle, vor dem eigentlichen Tempern bei 1000 °C, über Nacht bei 450 °C getempert, um ein Zerbersten aufgrund des hohen Dampfdrucks des Schwefels zu verhindern. Ga₂S₃ bildete einen leicht gelblichen Regulus bzw. ein cremefarbiges Pulver.

Darstellung von GaSe-hP8 (δ -/ ϵ -GaSe)

GaSe wurde durch eine chemische Transportreaktion aus stöchiometrischen Mengen Gallium und Selen (Typische Ansatzgröße 1 g) mit Iod als Transportmittel hergestellt.^[23] Eine unter Kühlung abgeschmolzene Ampulle wurde dabei 7 Tage in einem Temperaturgradienten von 870 °C nach 820 °C getempert. Während des Temperns bildeten sich vor allem im kälteren Ampullenteil hexagonale, blutrote GaSe-Plättchen bzw. ein rotbraunes Pulver.

Darstellung von GaTe

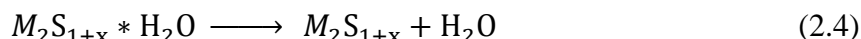
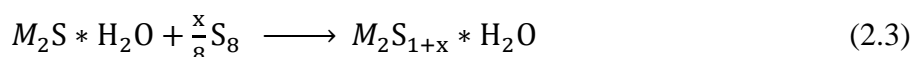
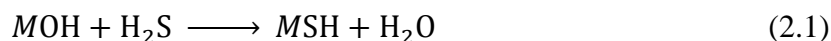
GaTe wurde mittels einer chemischen Transportreaktion von stöchiometrischen Mengen Gallium und Tellur (Typische Ansatzgröße 1 g) mit Iod als Transportmittel hergestellt.^[24] Eine unter Kühlung abgeschmolzene Ampulle wurde 10 Tage in einem Temperaturgradienten von 800 °C nach 750 °C getempert. Während des Transports bildeten sich in der Ampulle Ansammlungen von metallisch glänzenden Stäbchen, die aus einem Bett feiner rötlicher Büschel herausragten.

Darstellung von In_2Se_3 -hR5 (γ - In_2Se_3)

γ - In_2Se_3 wurde durch Tempern stöchiometrischer Mengen von Indium und Selen (Typische Ansatzgröße 1 g) bei 450 °C hergestellt.^[25] Phasenreine Proben, im Rahmen der Nachweisgenauigkeit der Röntgen-Pulverdiffraktometrie, konnten nur durch achtwöchiges Tempern und mehrfaches Homogenisieren der Probe erhalten werden.

2.1.2 Synthese von Alkalimetallpolysulfiden

Die Synthese der Alkalimetallpolysulfide erfolgte durch Umsetzung der Alkalimetallhydroxide mit Schwefelwasserstoff und elementarem Schwefel in ethanolischer Lösung. Alkalimetallhydroxid und Schwefelwasserstoff reagieren dabei in einer Säure-Base-Reaktion (Gleichungen 2.1, 2.2) wobei das gelöste Alkalimetallmonosulfid M_2S ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) entsteht.



Im nächsten Reaktionsschritt bildete sich das Alkalimetallpolysulfid durch Reaktion der entstandenen M_2S -Lösung mit elementarem Schwefel (Gleichung 2.3). Durch Trocknen des Reaktionsprodukts wurde schließlich reines Alkalimetallpolysulfid erhalten (Gleichung 2.4).

Darstellung von Rb_2S_5

Die Synthese von Rb_2S_5 erfolgte durch die Reaktion stöchiometrischer Mengen von Rubidiumhydroxid Monohydrat und Schwefel in ethanolischer Lösung. In einem typischen Ansatz wurden 5 g Rb_2S_5 hergestellt. Hierzu wurde die Hälfte einer ethanolischen Lösung von $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (in 100 mL Ethanol) mit H_2S gesättigt und wieder mit der anderen Hälfte vereinigt. Im Anschluss wurden stöchiometrische Mengen Schwefel zur entstandenen Rb_2S -Lösung gegeben, worauf eine Trübung der Lösung zu beobachten war. Zur schnelleren Umsetzung wurde der Kolbeninhalt unter Schutzgas einen Tag unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion galt als beendet als die Färbung der Lösung fast verschwunden war. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das orangefarbene Präzipitat unter Schutzgas abgesaugt und am Vakuum getrocknet. Geringe Mengen von nicht umgesetztem Schwefel wurden im Vakuum bei 120 °C durch Sublimation entfernt. (Ausbeute 95 %). Die Analyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie ergab ein (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) phasenreines Produkt (vgl. Anhang, Abbildung A2.11).

Darstellung von Cs_2S_6

Cs_2S_6 wurde durch Reaktion stöchiometrischer Mengen von Cäsiumhydroxid Monohydrat und Schwefel in ethanolischer Lösung dargestellt. In einem typischen Ansatz wurden jeweils 5 g Cs_2S_6 hergestellt. Die Hälfte einer ethanolischen Lösung von $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (in 100 mL Ethanol) wurde kurz mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wieder mit der anderen Hälfte vereinigt um eine ethanolische Cs_2S Lösung zu erhalten. Anschließend wurde eine stöchiometrische Menge Schwefel zugegeben, der sich sofort rötlich verfärbte. Um eine schnelle Umsetzung zu erreichen wurde der Kolbeninhalt einen Tag unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt. Im Laufe der Reaktion verfärbte sich die zunächst farblose Lösung von gelb über orange bis zu einem intensiven rot. Die Reaktion galt als beendet als die heiße Lösung wieder fast farblos war. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das ausgefallene, korallenrote Pulver unter Schutzgas abgesaugt und am Vakuum getrocknet. Geringe Mengen von nicht umgesetztem Schwefel wurden im Vakuum bei 120 °C durch Sublimation entfernt (Ausbeute 98 %). Die Analyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie ergab ein (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) phasenreines Produkt (vgl. Anhang, Abbildung A2.12).

Zucht großer Cs_2S_6 -Einkristalle

Im Laufe der Experimente dieser Arbeit wurde eine neuartige Methode zur Darstellung von Einkristallen von Cs_2S_6 entdeckt. Anhand dieser Kristalle wurde die Kristallstruktur von Cs_2S_6 bestimmt (vgl. Kapitel 9.1). Die Synthese von Einkristallen von Cs_2S_6 erfolgte durch solvothermale Reaktion stöchiometrischer Mengen Cäsiumcarbonat und Schwefel in Ethanol in einem Autoklaven bei 120 °C. Bei einer Ansatzgröße von 0.3 g konnten in einer 10 cm langen Ampulle (Innendurchmesser: 9 mm), bei Zugabe von 2 mL Ethanol, bis zu 1.5 cm lange, dunkelrote Kristallnadeln erhalten werden (vgl. Abbildung 2.1). Die Länge der Kristallnadeln ist offenbar nur durch die Maße des Reaktionsraums limitiert, da in größeren Behältern bis zu 3 cm lange Kristalle erhalten wurden.

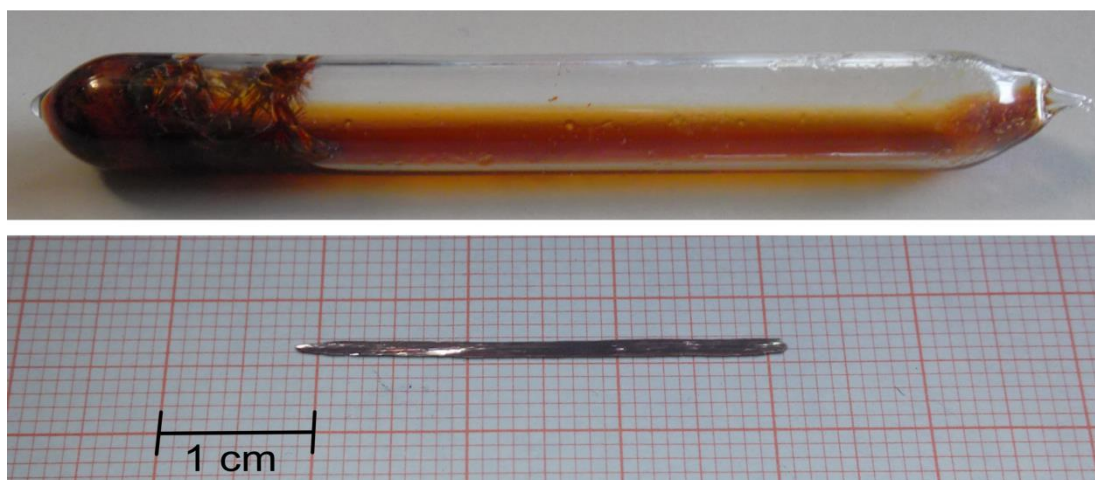


Abbildung 2.1: Typische Quarzampulle zur Synthese von Cs_2S_6 -Nadeln (oben). Die längste erhaltene Kristallnadel (ungefähr 33 mm) wurde auf Millimeterpapier fotografiert (unten).

2.1.3 Darstellung der Alkalimetallazide LiN_3 , KN_3 , RbN_3 und CsN_3

Als Ausgangsstoff zur Herstellung der Alkalimetallazide diente das kommerziell günstig erhältliche Natriumazid. Bei der Synthese wurden soweit möglich Darstellungsmethoden benutzt, welche auf den direkten Einsatz der hochgiftigen und explosiven Stickstoffwasserstoffsäure oder exotischer Vorstufen (z.B. Trimethylsilylazid,^[26] ...) verzichteten. Die Reinheit der sorgfältig getrockneten, gepulverten Proben wurde mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme (vgl. Anhang Kapitel 12.1) ergaben, dass alle Proben, im Rahmen der Nachweisgenauigkeit der Analysemethode, phasenrein waren.

Darstellung von Lithiumazid LiN_3

Lithiumazid wurde durch eine Metathesereaktion von Lithiumchlorid und Natriumazid in wässriger Lösung dargestellt.^[27] Hierzu wurden LiCl (8.5 g, 200.5 mmol) und NaN_3 (15 g, 230.7 mmol) für 6 h in Methanol refluxiert und das ausgefallene NaCl abfiltriert. Die erhaltene Lösung wurde im Trockenschrank bis zur Trockene reduziert, wobei weiße LiN_3 auskristallisierte. (Ausbeute: 86%)

Darstellung von Kaliumazid KN_3

Die Darstellung von Kaliumazid erfolgte in Anlehnung an den Thiele Prozess durch Reaktion eines organischen Nitrits mit Hydrazin und Kaliumhydroxid.^[28] Kaliumazid fällt aufgrund der geringsten Löslichkeit aus. Butylnitrit wurde durch Reaktion von Butanol (27.4 mL, 299 mmol) Schwefelsäure (8.7 mL, 159 mmol) und Natriumnitrit (22.8 g, 330 mmol) gelöst in 90 mL H_2O) dargestellt.^[29] Das Butylnitrit bildete eine gelbe, ölige Phase. Durch langsame Zugabe von Butylnitrit (16 mL, 136 mmol) zu einer Lösung aus Kaliumhydroxid (3.5 g, 62.37 mmol) in Ethanol (50 mL) und Hydrazin (4 mL, 127 mmol) unter Rückfluss, wurde nach einer Stunde Reaktionszeit leicht gelbliches Kaliumazid ausgefällt. Durch Umkristallisation aus Wasser und Ethanol wurde weißes Kaliumazid erhalten. (Ausbeute: 90%)

Darstellung von Rubidiumazid RbN_3 und Cäsiumazid CsN_3

Rubidium und Cäsiumazid wurden durch Reaktion der Alkalimetallcarbonate mit HN_3 dargestellt.^[30] Durch Ansäuern einer Natriumazidlösung (3.6378 g, 56.83 mmol in 100 mL H_2O) wurde HN_3 erzeugt, welche in eine Vorlage aus Alkalimetallcarbonat (5.8741 g Rb_2CO_3 bzw. 8.2874 g Cs_2CO_3 , je 25.43 mmol in 85 mL H_2O) destilliert wurde. Zur Vermeidung einer zu hohen Konzentration an freier HN_3 wurde die Destille durchgehend mit einem schwachen Stickstoffstrom geflutet. Durch das Ansäuern wurde in der Lösung CO_2 frei, und eine wässrige Lösung von RbN_3 bzw. CsN_3 entstand. Diese Lösung wurde im Trockenschrank zur Trockne eingeengt und das Alkalimetallazid erhalten. (Ausbeute: 97% RbN_3 , 98% CsN_3)

2.2 Synthesemethoden

2.2.1 Hochtemperatursynthesen

Die Darstellung vieler Verbindungen und Synthesevorstufen in dieser Arbeit erfolgte mittels Hochtemperatursynthese in evakuierten Quarzglasampullen. Die einseitig verschlossenen Quarzrohre wurden zuvor im Ofen bei 800 °C ausgeheizt und in einem Vakuum-Exsikkator über P₄O₁₀ gelagert. Die im Achatmörser gründlich homogenisierten Edukte wurden in die ausgeheizten Quarzrohre gegeben und an einer Vakuumlinie mehrere Male evakuiert und mit Argon-Schutzgas geflutet. Anschließend wurde das evakuierte Quarzrohr mit einem Knallgasbrenner zu einer Ampulle abgeschmolzen und in einem Röhrenofen getempert.

2.2.2 Festkörperreaktionen – Die Azidmethode

Bei dieser von *U. Zachwieja* zur Synthese von Alkalimetallauriden^[18-20] genutzten Methode bilden die Alkalimetallazide die Quelle der schwereren Alkalimetalle. Die aufgrund ihres ionischen Bindungscharakters nicht explosiven Alkalimetallazide stellen eine gute Alternative zu den elementaren, hochreaktiven Alkalimetallen dar. Im Gegensatz zu den reinen Elementen können die Azide ohne Schutzgasatmosphäre eingesetzt werden und die genaue Einwaage kleinster Substanzmengen ist möglich. Beim Erhitzen der ionischen Alkalimetallazide bilden sich in Folge der Zersetzung die reinen Alkalimetalle in sehr guter Reinheit. Da die Zersetzung bzw. Stickstofffreisetzung bei raschem Erhitzen relativ heftig abläuft wurde dennoch sicherheitshalber mit äußerster Vorsicht bei der Handhabung vorgegangen.

Tabelle 2.2: Zersetzungstemperaturen der reinen Alkalimetallazide.^[31]

	LiN ₃	NaN ₃	KN ₃	RbN ₃	CsN ₃
T _{Zers.} [°C]	~298	~365	~350	~317	~326

Die Präparation der meisten ternären Chalkogenotrielsalze in dieser Arbeit erfolgte durch die (meistens) kontrollierte thermische Zersetzung der Alkalimetallazide in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Triel und Chalkogen. Diese Azide zersetzen sich beim Erhitzen zum reinen Alkalimetall und Stickstoff. Bei den ionischen Alkalimetallaziden (z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetallazide) ist eine langsame Zersetzung ohne weiteres möglich, während kovalente Azide (z.B. IN₃, Pb(N₃)₂, AgN₃) durchaus unkontrolliert explodieren können. Der Grund für die unterschiedliche Stabilität der Azide liegt dabei am Bindungscharakter innerhalb der Verbindung (vgl. Abbildung 2.2). Das beim Zerfall *in situ* entstehende, hochreaktive Alkalimetall reagiert anschließend sofort mit den weiteren Edukten.

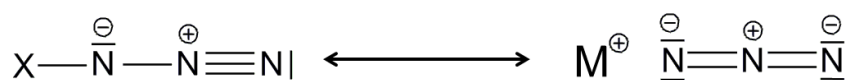


Abbildung 2.2: Valenzstrichformeln der kovalenten (links) und ionischen Azide (rechts).

Die kontrollierte Zersetzung der Alkalimetallazide bei der Synthese erfolgte durch Aufheizen der Probe in einem längeren Quarzrohr am dynamischen Vakuum. Hierbei wurde das reine Azid zunächst aufgeschmolzen, so dass ein Regulus mit möglichst kleiner Oberfläche entstand. Nach Zugabe der weiteren Ausgangsverbindungen wurde die Probe mit einer Heizpistole vorsichtig erhitzt. Infolge der Stickstoffentwicklung während der Zersetzung kam es zu einem Druckanstieg, der mit Hilfe eines Manometers beobachtet wurde. Der Ansatz wurde anschließend solange erhitzt, bis kein Druckanstieg mehr festzustellen war, was einer quantitativen Zersetzung entsprach. Zuletzt wurde das Quarzrohr mit Hilfe eines Knallgasbrenners zu einer Ampulle abgeschmolzen und im Ofen getempert.

2.2.3 Solvothermalsynthesen

Als weitere Synthesemethode kam die Solvothermalsynthese zum Einsatz. Hierbei wurden genau abgewogene Mengen der zuvor im Mörser homogenisierten Edukte in eine evakuierte und ausgeheizte Quarzampulle gegeben. Nach Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels wurde der Ampulleninhalt zunächst mit flüssigem Stickstoff leicht gekühlt und vorsichtig evakuiert. Als das Lösungsmittel zu sieden begann wurde der Ampulleninhalt mit flüssigem Stickstoff komplett eingefroren. Die evakuierte Ampulle wurde mit Hilfe eines Knallgasbrenners abgeschmolzen und in einem Stahl-Autoklaven mit Teflon-Inlay gegeben (Abbildung 2.3). Bei hochsiedenden Lösungsmitteln mit geringem Dampfdruck konnte die Synthese auch in Glasrohren mit temperaturstabilem Deckel (bis max. 250 °C) durchgeführt werden. Aufgrund des beim Erhitzen in der Ampulle entstehenden Drucks, musste durch eine geeignete Flüssigkeit (z. B. Wasser) im Autoklaven für einen Gegendruck gesorgt werden. Anschließend wurde der verschlossene Autoklav bei der gewünschten Temperatur in einem Ofen ohne Temperaturgradienten getempert.



Abbildung 2.3: Links: Stahlautoklav mit Teflon-Inlay. Rechts: SCHOTT GL-18 Duranglas-Rohr mit temperaturbeständigem Deckel und Teflon-Dichtungsscheibe.

2.2.4 Hochdrucksynthesen

Die Synthesen unter sehr hohen Drücken wurden in einer modifizierten „Belt“-Druckapparat durchgeföhrt. Ein schematischer Aufbau dieser Apparatur ist in Abbildung 2.4 zu sehen.^[32] Eine zuvor gepresste kleine Tablette der Probe befindet sich im Inneren der Probenkammer P in einem kleinen Tiegel aus Bornitrid (a), welcher von einem Mantel aus Pyrophyllit (e) umgeben ist. Die zusätzlichen Pyrophyllit-Scheiben (b) dienen der Druckübertragung. Um eine Heizung der Probe zu ermöglichen ist der Zylinder im Inneren von einem Graphitmantel (c) umgeben und mit Graphitscheiben (d) abgedeckt. Über aufliegende Molybdänscheiben (f) und Eisenringe (h) entsteht mit dem Graphittiegel ein geschlossener Stromkreis, wodurch sich das Graphit infolge eines angelegten Wechselstroms aufheizen lässt. Die Korundscheiben (g) dienen der Wärmeisolation gegenüber der äußeren Apparatur. Diese besteht aus drei mit Kühlwasser durchfluteten Stahlmatrizen mit Druckstempeln an der Ober bzw. Unterseite. Die Probenkammer ist mittels zweier Pyrophyllit-Konen (i) in der Mitte der Stahlmatrizen justiert. Durch eine 230-Tonnen-Presse wird anschließend Druck (bis 6 GPa) axial auf die Matrizen ausgeübt. Die Druckeichung und die Stromzufuhr zur Einstellung der Proben temperatur wurden im Vorfeld durch Kalibrationskurven ermittelt.

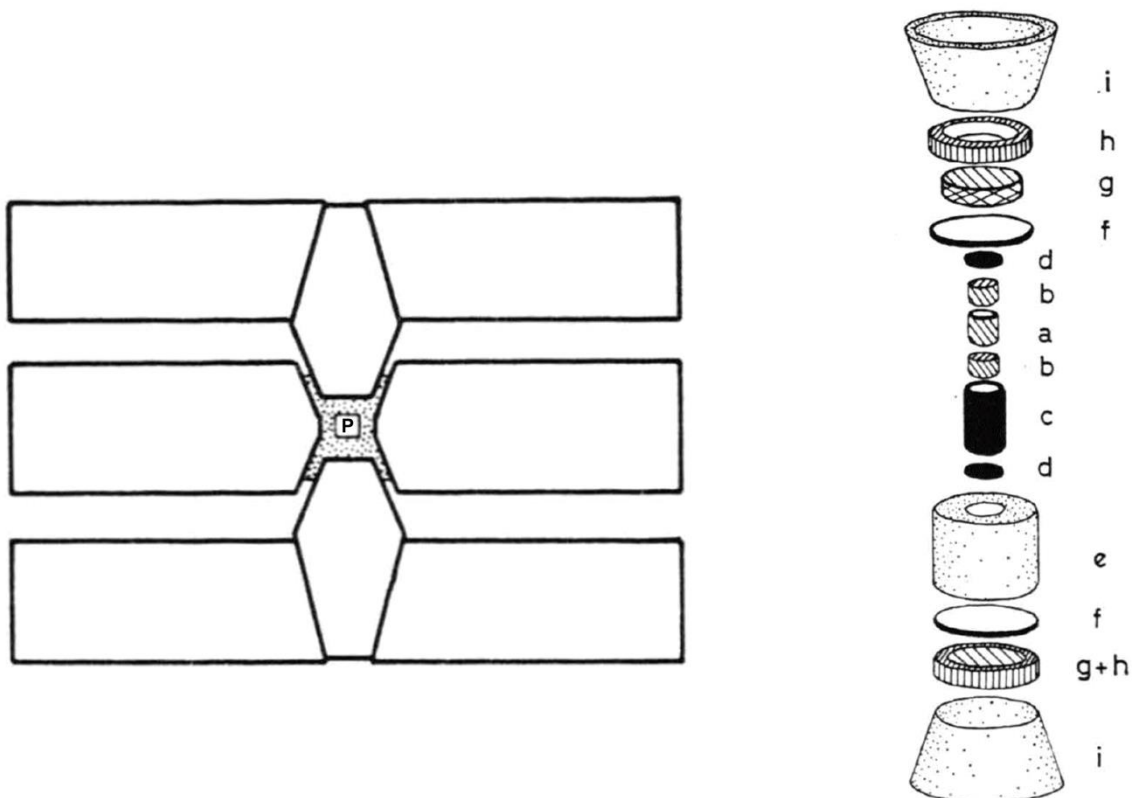


Abbildung 2.4: Links: Schematischer Querschnitt der Belt-Apparatur. Rechts: Aufbau des Probenraums innerhalb der Apparatur nach K. J. Range.^[32]

2.3 Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen an fein gepulverten Proben wurden an zwei STOE Stadi P Röntgen-Pulverdiffraktometern durchgeführt. Wahlweise konnte mit monochromatisierter (Ge[111] Einkristall) Kupfer- oder Molybdänstrahlung ($\lambda(\text{Cu-}K\alpha_1) = 1.540598 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Mo-}K\alpha_1) = 0.70930 \text{ \AA}$) gemessen werden. Die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen wurden in Transmissionsgeometrie mit Hilfe eines Dectris Mythen 1K Detektors ($\Delta\theta = 0.015$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 126^\circ$) bei variabler Belichtungszeit erfasst. Die mit einem Achatmörser fein gepulverten Proben wurden zwischen zwei Mylarfolien mit Baysilone-Paste auf Flachbettträgern befestigt. Luftempfindliche Proben wurden in verschlossenen Glaskapillaren (Quarz- bzw. Borosilikatglas; Außendurchmesser 0.5 – 0.2 mm) vermessen.

Die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen bei höheren Temperaturen erfolgte in einem STOE Kapillarofen 0.65 (max. Heizrate $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$, Eurotherm 24.16 Controller) im Temperaturbereich von $25 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Steuerung des Ofens und die Erstellung des Temperaturprogramms erfolgten mit der WinX^{POW} Software.^[33] Infolge der Architektur des Ofens (vgl. Abbildung 2.5) konnten die Proben nur in vertikal im Ofen hängenden Quarzkapillaren (max. 0.5 mm Außendurchmesser) gemessen werden. Luftempfindliche Proben wurden zuvor in einer 0.3 mm dicken Quarzkapillare unter Vakuum eingeschmolzen und in der 0.5 mm dicken Kapillare platziert. Zur Untersuchung von Proben bei tiefen Temperaturen wurden die Substanzen in Glaskapillaren mit einem Oxford Cryosystems Cryo-stream 700 (maximale Abkühl-/Heizrate $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, Eurotherm 24.16 Controller) gekühlt.

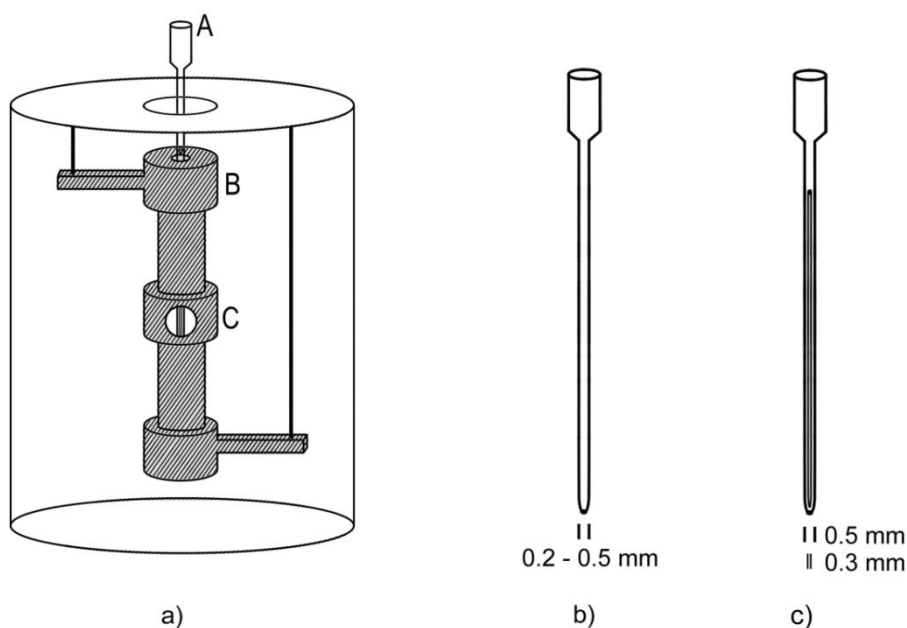


Abbildung 2.5: a) Schematischer Aufbau des STOE Kapillarofens (A = Kapillare mit Probensubstanz, B = Graphitheizrohr mit Aussparung für Röntgenstrahlung (C)). Die gepulverten Proben werden entweder direkt in Quarzglas- oder in unter Vakuum abgeschmolzenen Quarzglas- kapillaren c) gemessen.

Zur Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme wurde die WinX^{POW} Software^[33] der Firma STOE & Cie verwendet. Eine Indizierung der erhaltenen Reflexe erfolgte durch gängige Indizierungsalgorithmen (TREOR,^[34] ITO,^[35] DICVOL^[36]). Alternativ wurden auch Diffraktogramme durch einen leBail fit des Diffraktogramms mit dem Programm Jana2006^[37] ausgewertet. Zur Anpassung auftretender Asymmetrien der gemessenen Reflexe, hervorgerufen durch Korngrößen- und Spannungseffekte, wurden Fundamentalparameter des Diffraktometers verwendet. Bei der Verfeinerung wurden die Parameter eines berechneten Diffraktogramms (Zellparameter, Untergrund, Profilparameter,...) solange nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate variiert, bis eine möglichst geringe Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm vorlag.

2.3.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalysen

Die Datensammlung von unter einem Lichtmikroskop ausgewählten Einkristallen erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer (Supernova) der Firma Rigaku. Das Diffraktometer ist mit einer microfocus Molybdän Röntgenröhre ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und einen EOS CCD Detektor ausgestattet. Die Kristalle 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 anschließende Datensammlung wurde wahlweise bei Raumtemperatur oder -150 °C durchgeführt. Die Analyse und Integration der erhaltenen Daten erfolgte mit Hilfe der CrysAlisPro Software.^[38] Die Korrektur von Lorentz- und Polarisierungseffekten, sowie eine, auf der Kristallform basierende, analytische Absorptionskorrektur wurde ebenfalls mit der CrysAlisPro Software durchgeführt. Die Bestimmung der Raumgruppen der vermessenen Verbindungen erfolgte direkt mit der CrysAlisPro Software bzw. mit dem Softwarepaket Jana2006.^[37] Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe von charge flipping Methoden (Superflip^[39]). Die anschließende Verfeinerung der erhaltenen Strukturmodelle erfolgte mittels sukzessiver Fouriersynthesen und least-squares Verfahren (Volle Matrix gegen F^2) mit Hilfe der Programme Jana2006^[37] und ShelXL-2014.^[40] Die erhaltenen Kristallstrukturen wurden mit Hilfe des Programmpaketes PLATON^[41] auf nicht berücksichtigte Symmetrieelemente (ADDSYM) und Verzwillingungen (TwinRotMat) untersucht und in die Standardaufstellung überführt (StructTidy).

Zur Visualisierung der in dieser Arbeit diskutierten Kristallstrukturen kam das Programm Endeavour^[42] von Crystal Impact zum Einsatz. Die Schwingungsellipsoide wurden dabei standardmäßig mit 90% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Analyse der interatomaren Abstände, Volumina und Volumendeformation der Polyeder erfolgte mit dem Programm IVTON^[43] von T. Balic Zunic.

2.3.3 Schwingungsspektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden an einem Varian FT-IR 670 Spektrometer mit angeschlossener ATR-Einheit der Firma PIKE Technologies (GladiATR) aufgenommen. Die ATR-Einheit (attenuated total reflection dt. abgeschwächte Totalreflexion) besteht aus einem plättchenförmigen Kristall (Diamant) in dessen Inneren ein Strahl aus Infrarotlicht zunächst mehrfach an den Oberflächen vollständig reflektiert wird bevor er zum Detektor gelangt. Die gepulverte Probe ist auf die Oberfläche des Kristalls gepresst. In Energieregionen, in denen die Proben-substanz die Infrarotstrahlung absorbiert, kommt es zur Abschwächung der Lichtintensität des Strahls, was vom Detektor erfasst wird. Die ATR-Einheit ermöglicht so die direkte Aufnahme von Infrarot-Spektren von fein gepulverten Substanzen ohne besondere Vorbereitung (z.B. KBr-Presslinge, Nujol-Verreibung, ...). Zur Steuerung des Spektrometers und zur Auswertung der Spektren kam die Varian Resolutions Pro Software^[44] zum Einsatz.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Varian FTS 7000e Spektrometer mit geschlossenem Varian FT-Raman Modul und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ge-Detektor (Auflösung 1 cm^{-1}). Zur Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 1064\text{ nm}$ benutzt. Alternativ wurden Spektren mit einem DXRTM Smart-Raman Spektrometer der Firma Thermoscientific (Anregungswellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$) und einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} gemessen. Die untersuchten Proben wurden in Duranglas-kapillaren vermessen. Luftempfindliche Proben wurden unter Schutzgas präpariert und luftdicht verschlossen bzw. in einer Ampulle eingeschmolzen. Zur Auswertung der Raman-Spektren kam ebenfalls die Varian Resolutions Pro Software^[44] zum Einsatz.

Die Raman-Messungen bei hohen Temperaturen wurden an einem selbstgebauten Raman-Spektrometer in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Alkwin Slenczka* durchgeführt. Der genaue Aufbau des Spektrometers, sowie des eigens konstruierten heizbaren Probenhalters ist in Kapitel 5 näher beschrieben.

2.3.4 UV-VIS Spektroskopie

Die Bestimmung der Bandlücken der untersuchten Substanzen erfolgte mittels diffuser Reflexionsspektroskopie (DRS). Diffuse Reflexion bzw. Remission beschreibt allgemein die Summe der Einzelphänomene von Reflexion, Brechung, Beugung und Absorption von Licht an einer matten Oberfläche in alle Raumrichtungen. Zur Ermittlung des Absorptionsverhaltens der untersuchten Substanzen wurde die Kubelka-Munk-Theorie^[45] angewandt. Die Kubelka-Munk Funktion (Gleichung 2.5) beschreibt dabei den Zusammenhang zwischen R_{∞} , der Remission gegenüber einem nichtabsorbierenden Standard (z.B. MgO, NaCl, BaSO₄), dem Absorptionskoeffizienten K und dem Streukoeffizienten S .

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = f(R_{\infty}) \quad (2.5)$$

Zur Aufnahme von Remissionsspektren der Proben wurde ein Omega 20 Spektralphotometer der Firma Bruins Instruments genutzt. Die gepulverten Proben wurden dabei mit einem Weißstandard (BaSO_4) gemischt und auf einem Metallträger zu einer dünnen Schicht (2 mm) gepresst. Als Referenzsubstanz (100 % Reflexion) diente reines BaSO_4 . Das von der Probenoberfläche reflektierte Licht wurde mittels einer Ulbricht-Kugel aufgefangen und zum Detektor weitergeleitet. Die Steuerung des Photometers erfolgte mit dem Programm OMEGA^[46]. Die erhaltenen Remissionsspektren wurden mittels der Kubelka-Munk-Transformation in Absorptionsspektren transformiert.^[45] Zur Charakterisierung luftempfindlicher Proben wurde das Spektrometer in einem mit Stickstoff gefluteten Plexiglaskasten platziert.

$$\sqrt{(f(R_{\infty}) * E)} = E - E_g \quad (2.6)$$

Aus der Wurzel des Produkts der Kubelka-Munk-Funktion und der Photonenenergie E aufgetragen gegen die Photonenenergie (modifizierte Kubelka-Munk-Funktion^[47], Gleichung 2.6) konnten schließlich die optischen Bandlücken E_g durch Extrapolation des linear abfallenden Anteils auf die Grundlinie erhalten werden.

2.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Mittels eines Zeiss DSM 950 Rasterelektronenmikroskops (REM) wurde in speziellen Fällen die Oberflächenmorphologie ausgewählter Kristallite untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug bei einem variablen Abstand zur Probe in allen Fällen 20 kV. Um eine durchgehende Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurden diese zuvor mit Kohle beschichtet.

2.3.6 Thermoanalysen

Zur Analyse des thermischen Verhaltens der hergestellten Proben kamen verschiedene Untersuchungsmethoden der Thermoanalyse zum Einsatz. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und zur Untersuchung auf Hochtemperatur-Phasenumwandlungen verschiedener Substanzen wurde die Differenz-Thermoanalyse (DTA) genutzt. Hierbei wurde der Temperaturunterschied der Probe und einer Referenzsubstanz (Al_2O_3) beim Aufheizen und Abkühlen gemessen. Beim Auftreten einer Phasenumwandlung oder eines Schmelzprozesses tritt eine Temperaturdifferenz auf, was als Messsignal registriert wird. Bei der Thermogravimetrie wird die Masse einer Probe beim Aufheizen detektiert. Die Masse der Probe nimmt z.B. beim Verlust von Wasser oder bei der Zersetzung organischer Komponenten ab. Beide Analysemethoden wurden an einer SETARAM TG-DTA 92.16.18 durchgeführt. Die Proben der thermogravimetrischen Analyse wurden in einem Korundtiegel im schwachen

Argonstrom erhitzt. Für die Differenz-Thermoanalyse wurden die Proben in dünne Quarzampullen (Innendurchmesser 2 mm) eingeschmolzen. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 25-1200 °C mit variablen Aufheizraten (Standard: 10 °C/min)

2.3.7 Quantenchemische Rechnungen

Zur Berechnung elektronischer Zustandsdichten und Bandstrukturen wurden theoretische Rechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Da diese Arbeit eine experimentelle Arbeit ist, sollen die DFT Rechnungen nur ergänzend zu den experimentellen Ergebnissen dienen. Daher wird an dieser Stelle nicht näher auf den theoretischen Hintergrund eingegangen. Die Rechnungen wurden mit dem auf der full-potential local-orbital minimum-basis Methode basierenden Programm FPLO in der Version 14.00-45^[48] durchgeführt. Die Lösung der *Kohn-Sham*-Gleichung erfolgt durch die Linearkombination lokaler Orbitale LCLO (linear combination of local orbitals) unter Verwendung minimaler Basissätze. Zur Beschreibung von Korrelations- und Austauschwechselwirkungen kamen das GGA Funktional nach *Perdew, Burke* und *Enzerhof* (PBE)^[49] bzw. das LSDA Funktional^[50] (local spin density approximation) zum Einsatz. Als Ausgangspunkt der Rechnungen diente jeweils die experimentell bestimmte Kristallstruktur.

2.3.8 Festkörper-NMR Spektroskopie

In Kooperation mit dem Lehrstuhl *Prof. Dr. Jürgen Senker* wurden Festkörper-NMR Spektren der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ aufgenommen (vgl. Kapitel 7.4). Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte dabei am Lehrstuhl *Senker*. Die Spektren wurden an einem Bruker Avance-III HD Spektrometer in einem Magnetfeld von $B_0 = 9.4 \text{ T}$ (^{133}Cs) bzw. $B_0 = 14.1 \text{ T}$ (^{71}Ga) aufgenommen. Die Cs-MAS Spektren wurden nach einem 10° Flipwinkel-puls mit einer Dauer von $1.0 \mu\text{s}$ in kommerziellen Bruker MAS Tripelresonanzköpfen mit einer Rotationsfrequenz von 40 kHz ($\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$) bzw. 20 kHz ($\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$) gemessen. Die Relaxationszeit beider Proben lag dabei bei 60 s. Als Referenzen der Spektren dienten eine 0.1 M Lösung von CsNO_3 bzw. eine 1.0 M Lösung von $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O . Die Ga Spektren wurden in Doppelresonanzprobenkopf mit 62.5 kHz aufgenommen. Dabei wurde das QCPMG (Quadrupol Carr-Purcell-Meiboom-Gill) Experiment angewandt,^[51] bei dem eine Abfolge von Echos aufgenommen wurde. Die Fouriertransformation dieser Messung ergibt ein spikelet Spektrum, welches einem gewöhnlichen MAS-NMR Spektrum gleicht.

Die Auswertung basierte hauptsächlich auf DFT-Simulationen, die auf Basis ebener Wellen mit Pseudopotentialen mit Hilfe des Programmpaketes CASTEP 8.0^[52] durchgeführt wurden. Zur Korrektur relativistischer Effekte wurden das GGA- (PBE^[49]) bzw. das LDA-Funktional^[50] genutzt. Die Simulation der chemischen Verschiebung wurde mit Hilfe des in NMR CASTEP^[53-54] implementierten GIPAW Ansatzes durchgeführt^[54].

Aufgrund der großen Vielfalt der resultierenden Kristallstrukturen ist es nötig die bekannten ternären Verbindungen $M_xT_yQ_z$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $T = \text{Al, Ga, In}$; $Q = \text{S, Se, Te}$) der Systeme Alkalimetall - Triel - Chalkogen (vgl. Abbildung 3.1) entsprechend bestimmter Kriterien zu ordnen. Da die einzige bekannte Übersicht dieser Verbindungen von *Bernt Krebs* aus dem Jahre 1983^[3] allerdings hauptsächlich von Boraten handelt und die Zahl der Verbindungen innerhalb der letzten 33 Jahre sehr stark zugenommen hat, ist es nötig die bekannten Strukturen der Verbindungen $M_xT_yQ_z$ nach bestimmten Kriterien zu sortieren.

Ein in der Literatur weit verbreitetes Kriterium zur Kategorisierung oligo- und polymerer Strukturen ist der Kondensationsgrad κ .^[56] Für eine Struktur $M_xT_yQ_z$ aus kondensierten TQ_n -Einheiten (T = Zentralatom, Q = Ligand) ist dieser definiert als $\kappa = y/z$, das Verhältnis der Anzahl der Zentralatome durch die Anzahl der Liganden. Weiterhin können die Ligandatome entsprechend Abbildung 3.2, aufgrund ihres Verknüpfungsgrades $Q^{[n]}$ (n = Anzahl der verknüpfender Polyederzentren) eingeteilt werden.

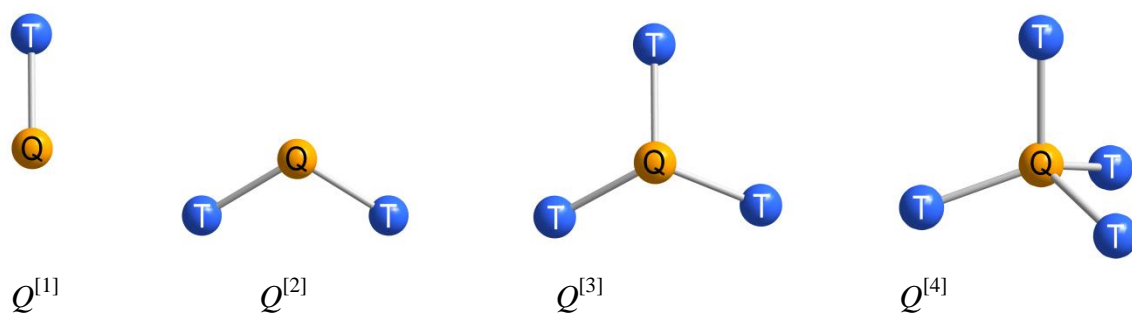


Abbildung 3.2: Veranschaulichung der unterschiedlichen Verbrückungsmöglichkeiten der Liganden Q in Chalkogenometallaten.

Diese beiden Unterscheidungskriterien können jedoch nicht ohne weiteres auf die in dieser Arbeit betrachtete Verbindungsklasse der Chalkogenotriellate übertragen werden. Zum einen ist der Kondensationsgrad κ , zwar ein Hilfsmittel zur groben Unterscheidung von Strukturen mit stark unterschiedlicher Verknüpfung, versagt jedoch sobald „exotische“ Verknüpfungsmuster wie z.B. Polychalkogenid-Einheiten vorliegen. Auch das gleichzeitige Auftreten verschiedener Koordinationspolyeder wie z.B. InQ_4^{5-} Tetraeder und InQ_6^{9-} Oktaeder kann nicht wiedergegeben werden, da κ lediglich das Verhältnis $T:Q$ widerspiegelt. Da der Verknüpfungsgrad $Q^{[n]}$ nur jeweils ein verbrückendes Atom betrachtet, ist eine Unterscheidung zwischen vorliegender Ecken- oder Kantenverknüpfung ebenfalls nicht möglich. Aus den angeführten Gründen werden die literaturbekannten Verbindungen in dieser Arbeit hauptsächlich nach der Dimensionalität der Anionenstruktur geordnet.

3.1 Chalkogenotriellate mit (pseudo-)0-dimensionalen Anionen

Die einfachste anionische Einheit stellen die isolierten Tetraeder TQ_4^{5-} der Orthochalkogenotriellate der Zusammensetzung M_5TQ_4 dar. In diesen Verbindungen liegen isolierte TQ_4^{5-} Tetraeder, umgeben von den Alkalimetallkationen, vor. Die geringe Anzahl der Vertreter dieser Verbindungsklasse (vgl. Tabelle 3.1) lässt darauf schließen, dass diese Anordnung vermutlich nur für bestimmte Ionenradienverhältnisse realisierbar ist.

Tabelle 3.1: In der Literatur bekannte Vertreter der Alkalimetall-Orthochalkogenotriellate M_5TQ_4 mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
Na ₅ InS ₄	$a = 6.802(4), b = 8.835(5),$ $c = 7.806(4), \beta = 90.61(6)$	$P2_1/m, Z = 2$ $V = 469.1(1)$	Eigener Typ [57]
Na ₅ InTe ₄	$a = 7.427(4), b = 20.154(8),$ $c = 17.733(6)$	$Pbcn, Z = 8$ $V = 2654.3(1)$	Eigener Typ [7]
K ₅ GaSe ₄	$a = 12.588(5), b = 12.899(5),$ $c = 15.665(6)$	$Pbca, Z = 8$ $V = 2543.6(1)$	Eigener Typ [58]

Neben den isolierten anionischen Tetraedern TQ_4^{5-} der Orthochalkogenotriellate M_5TQ_4 gibt es noch eine Reihe von Verbindungen mit kleineren pseudo-0-dimensionalen Anionen, die durch Kondensation weniger Tetraeder entsteht. Die einfachste vorzustellende Verknüpfungsweise der TQ_4^{5-} Tetraeder wäre eine Verknüpfung über eine gemeinsame Ecke. Diese Verbrückung scheint jedoch nicht stabil zu sein, da es in der Literatur der Chalkogenotriellate kein Beispiel für eckenverknüpfte Doppeltetraeder der Zusammensetzung $T_2Q_7^{8-}$ gibt.

Die einfachste bekannte Verknüpfungsweise findet man in den kantenverknüpften Doppeltetraedern $T_2Q_6^{6-}$ in Verbindungen der Zusammensetzung $M_6T_2Q_6$. Ähnlich zu den Orthochalkogenotriellaten liegen in diesen Verbindungen, die zumeist im $Na_6Fe_2S_6^{[59]}$ oder im $K_6Al_2Se_6$ -Strukturtyp^[60] kristallisieren (Abbildung 3.3), isolierte Anionen, umgeben von einer kationischen Alkalimetallteilstruktur, vor. Die Kristallstrukturen $M_6T_2Q_6$ mit kantenverknüpften Doppeltetraedern bilden die zweithäufigste Strukturklasse unter Chalkogenotriellaten und sind in einer Vielzahl unterschiedlicher Elementkombinationen mit stark unterschiedlichen Ionenradienverhältnissen zu finden (vgl. Tabelle 3.2).

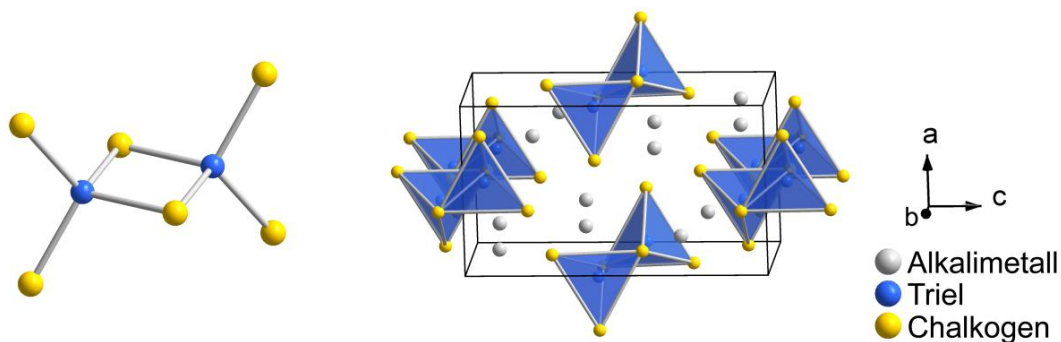


Abbildung 3.3: Links: Anionischer Doppeltetraeder $T_2Q_6^{6-}$. Rechts: Elementarzelle der Vertreter des $Na_6Al_2S_6$ -Strukturtyps mit vervollständigten Doppeltetraedern.

Tabelle 3.2: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate mit anionischen Doppeltetraedern der Zusammensetzung $M_6T_2Q_6$ mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter / Å / °	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
$Na_6Al_2S_6$ -mP28	$a = 7.191(1), b = 6.897(1), c = 12.699(1), \beta = 90.12(1)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 629.8(1)$	$Na_6Fe_2S_6$ -Typ [61]
$Na_6Al_2S_6$ -mP56	$a = 13.706(5), b = 12.071(5), c = 7.608(3), \beta = 98.60(6)$	$P2_1/c, Z = 4, V = 1244.6(1)$	$Na_6Al_2S_6$ -Typ [62]
$Na_6Al_2Se_6$	$a = 7.499(4), b = 7.203(4), c = 15.1355(5), \beta = 119.33(1)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 712.8(1)$	$Na_6Fe_2S_6$ -Typ [63]
$Na_6Al_2Te_6$	$a = 8.062(4), b = 7.756(4), c = 16.202(5), \beta = 119.47(1)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 882.0(1)$	$Na_6Fe_2S_6$ -Typ [64]
$Na_6Ga_2S_6$ -mP28	$a = 7.207(4), b = 6.931(4), c = 14.5642(1), \beta = 118.99(6)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 636.3(1)$	$Na_6Fe_2S_6$ -Typ [65]
$Na_6Ga_2S_6$ -mP56	$a = 13.691(5), b = 12.099(5), c = 7.653(3), \beta = 98.38(6)$	$P2_1/c, Z = 4, V = 1254.2(1)$	$Na_6Al_2S_6$ -Typ [66]
$Na_6Ga_2Se_6$	$a = 7.506(4), b = 7.239(7), c = 15.125(1), \beta = 119.16(1)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 717.6(1)$	$Na_6Fe_2S_6$ -Typ [67]
$Na_6In_2S_6$	$a = 15.945(6), b = 13.456(6), c = 7.358(4), \beta = 117.41(6)$	$C2/c, Z = 4, V = 1401.5(1)$	$Na_6Fe_2S_6$ -Typ [68]
$K_6Al_2Se_6$	$a = 8.047(3), b = 12.964(6), c = 10.498(4), \beta = 127.71(6)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 866.4(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [60]
$K_6Al_2Te_6$	$a = 8.632(3), b = 13.723(6), c = 11.264(4), \beta = 127.71(1)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 1055.6(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [69]
$K_6Ga_2S_6$	$a = 7.756(3), b = 12.550(6), c = 10.128(4), \beta = 127.66(6)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 780.4(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [70]
$K_6Ga_2Se_6$	$a = 8.055(3), b = 12.941(6), c = 10.535(4), \beta = 127.67(6)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 869.3(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [71]
$K_6Ga_2Te_6$	$a = 8.616(3), b = 13.685(6), c = 11.290(4), \beta = 127.61(6)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 1054.5(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [72]
$Rb_6In_2S_6$	$a = 8.953(2), b = 13.569(2), c = 7.918(2), \beta = 101.53(2)$	$C2/m, Z = 2, V = 942.5(1)$	$K_6Fe_2O_6$ -Typ [73]
$Cs_6Al_2S_6$	$a = 19.493(4), b = 7.306(2), c = 13.485(3)$	$Cmce, Z = 8, V = 1920.5(7)$	$Ba_6Al_2Sb_6$ -Typ [74]
$Cs_6Al_2Te_6$	$a = 9.100(4), b = 14.427(5), c = 11.908(4), \beta = 126.38(6)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 1258.7(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [75]
$Cs_6Ga_2Se_6$	$a = 8.480(5), b = 13.644(5), c = 11.115(5), \beta = 126.22(5)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 1073.5(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [76]
$Cs_6In_2Se_6$	$a = 8.362(1), b = 13.585(1), c = 10.872(1)(4), \beta = 126.70(1)$	$P2_1/c, Z = 2, V = 990.1(1)$	$K_6Al_2Se_6$ -Typ [74]

Neben den $T_2Q_6^{6-}$ Doppeltetraedern gibt es noch einige Strukturen mit einem höheren Kondensationsgrad der TQ_4^{5-} Tetraeder. Diese erstmal von *H. J. Deiseroth et al.*^[6, 77] und *V. Winkler*^[74] charakterisierten Verbindungen zeigen anionische Tetramere bzw. Hexamere aus kantenverknüpften Tetraedern (vgl. Abbildung 3.4, Tabelle 3.3). Die Tatsache, dass bislang ausschließlich Zusammensetzungen mit dem schwersten, nicht radioaktiven, Alkalimetall Cäsium vorliegen, legt die Vermutung nahe, dass zur Stabilisierung dieser Oligomere große Gegenkationen nötig sind.

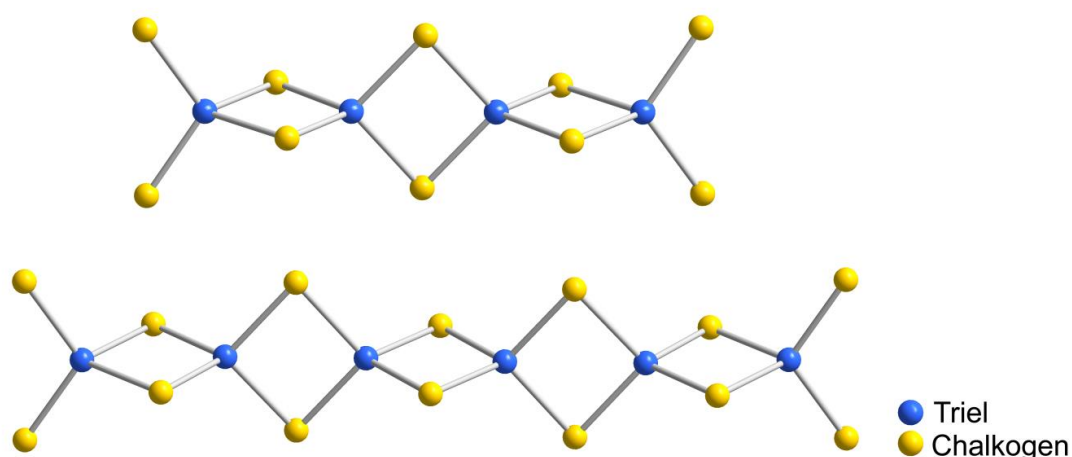


Abbildung 3.4: Kantenverknüpfte anionische Tetramere $T_4Q_{10}^{8-}$ (oben) und Hexamere $T_6Q_{14}^{10-}$ (unten) in den Kristallstrukturen von $Cs_8Ga_4Se_{10}$ und $Cs_{10}T_6Q_{14}$.

Tabelle 3.3: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate mit oligomeren Anionen mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
$Cs_8Ga_4Se_{10}$	$a = 7.870(4)$, $b = 9.420(5)$, $c = 11.282(4)$, $\alpha = 76.16(3)$ $\beta = 86.57(4)$, $\gamma = 80.88(4)$	$P\bar{1}$, Z = 2 $V = 801.6(1)$	Eigener Typ [6]
$Cs_{10}Al_6S_{14}$	$a = 17.2877(9)$, $b = 12.4466(6)$, $c = 9.1528(5)$, $\beta = 106.422(5)$	$C2/m$, Z = 2 $V = 1889.1(1)$	$Cs_{10}Ga_6Se_{14}$ -Typ [74]
$Cs_{10}Ga_6Se_{14}$	$a = 18.233(7)$, $b = 12.889(5)$, $c = 9.668(3)$, $\beta = 108.20(3)$	$C2/m$, Z = 2 $V = 2158.4(1)$	$Cs_{10}Ga_6Se_{14}$ -Typ [77]

3.2 Chalkogenotriellate mit 1-dimensionalen Anionen

Die eindimensional unendliche Fortsetzung der kantenverknüpften Tetraeder sind die anionischen SiS_2 -analogen Ketten ${}^\infty[\text{TQ}_2]$ (Abbildung 3.5), die man in Vertretern des KFeS_2 -^[78] (vgl. Tabelle 3.4) und des Tl_2Se_2 -Strukturtyps^[79] (vgl. Tabelle 3.5) findet. Die Tl_2Se_2 Struktur stellt hierbei eine höhersymmetrische, tetragonale Variante der monoklinen KFeS_2 Struktur dar. In diesen Verbindungen bilden die anionischen Ketten eine hexagonale bzw. tetragonale Stabpackung (Abbildung 3.5), die in eine kationische Teilstruktur eingebettet ist. Diese Teilstruktur zeigt im Fall von KFeS_2 eine Topologie ähnlich dem kubischen Diamanten, während im Fall von Tl_2Se_2 eine tetragonal verzerrte, kubisch-primitive Anordnung vorliegt. Die Cs^+ Kationen sind in beiden Fällen achtfach von Chalkogen umgeben, wobei ein verzerrtes bzw. symmetrisches quadratisches Antiprisma resultiert. Während die Verbindungen des Tl_2Se_2 -Typs eine größere Toleranz bezüglich der Kationen zeigen, treten im KFeS_2 -Typ ausschließlich Cäsiumverbindungen auf. Weiterhin kristallisieren vorwiegend Telluride (ohne Hochdruckphasen) im Tl_2Se_2 -Typ.

Tabelle 3.4: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im KFeS_2 -Strukturtyp kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
CsGaS_2	$a = 7.43(1), b = 12.21(1),$ $c = 5.91(1), \beta = 113.1(1)$	$C2/c, Z = 4$ $V = 492.6(1)$	KFeS_2 -Typ [80]
CsAlS_2	$a = 7.421(4), b = 12.1821(9),$ $c = 5.758(1), \beta = 112.49(7)$	$C2/c, Z = 4$ $V = 481.0(3)$	KFeS_2 -Typ [74]
CsAlSe_2	$a = 7.6585(3), b = 12.5287(5),$ $c = 6.0203(2), \beta = 113.007(4)$	$C2/c, Z = 4$ $V = 531.71(3)$	KFeS_2 -Typ [74]

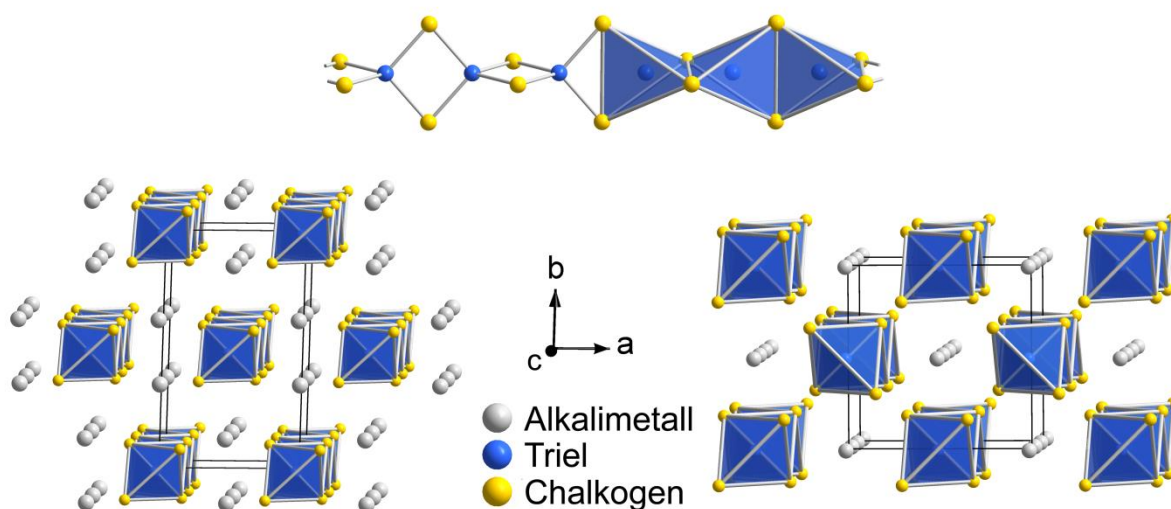


Abbildung 3.5: Oben: Ausschnitt einer anionischen Kette ${}^\infty[\text{TQ}_2]$. Unten links: Hexagonale Stabpackung in Verbindungen des KFeS_2 -Typs. Unten rechts: Tetragonale Stabpackung in Verbindungen des Tl_2Se_2 -Typs. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben.

Tabelle 3.5: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im Tl_2Se_2 -Strukturtyp kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
NaAlSe ₂ - <i>tI</i> 16	$a = 7.76(2), c = 6.16(2)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 370.9(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [81]
NaAlTe ₂	$a = 8.31(2), c = 6.71(2)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 463.4(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [81]
NaGaTe ₂	$a = 8.22(2), c = 6.88(2)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 464.9(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [81]
NaInTe ₂	$a = 8.33(2), c = 7.27(2)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 504.5(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [81]
KAlTe ₂ - <i>tI</i> 16	$a = 8.77(2), c = 6.71(2)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 516.1(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [81]
KInS ₂ - <i>tI</i> 16 (Hochdruck)	$a = 7.769(3), c = 6.672(3)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 402.7(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [82]
KInTe ₂	$a = 8.52(2), c = 7.39(2)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 536.4(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [81]
NH ₄ InSe ₂ - <i>tI</i> 16	$a = 8.252(1), c = 6.906(1)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 470.3(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [83]
RbInS ₂ - <i>tI</i> 16 (Hochdruck)	$a = 8.006(3), c = 6.737(3)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 431.9(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [82]
RbInTe ₂	$a = 8.8168(6), c = 7.376(1)$	$I4/mcm, Z = 4$ $V = 573.4(1)$	Tl_2Se_2 -Typ [84]

Durch partielles „Brechen“ der Kantenverknüpfung innerhalb der rein kantenverknüpften Ketten und die Ausbildung einer alternierenden Eckenverknüpfung ist es möglich, weitere eindimensionale anionische Muster zu realisieren. Bricht man jede zweite Kantenverknüpfung gelangt man zu anionischen Ketten ${}^1_\infty[T_2Q_5^{4-}]$ (Abbildung 3.6), welche aus *trans*-eckenverknüpften T_2Q_6 -Doppeltetraedern bestehen. Die bekannten Verbindungen mit diesen anionischen Ketten sind in Tabelle 3.6 aufgelistet.

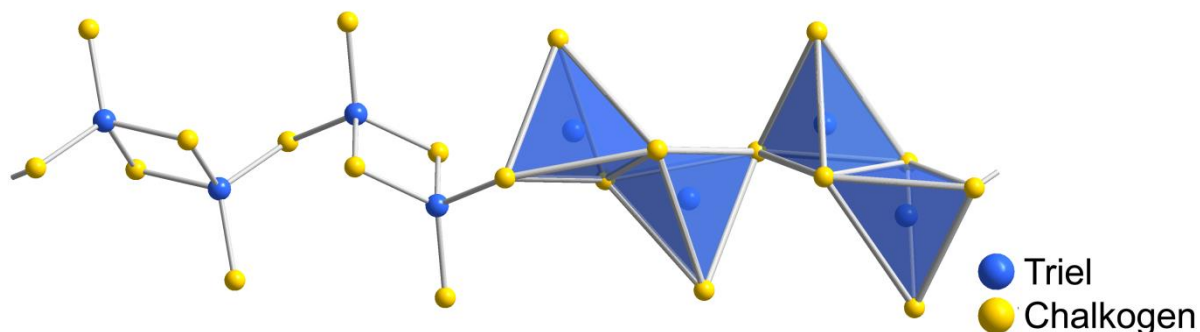
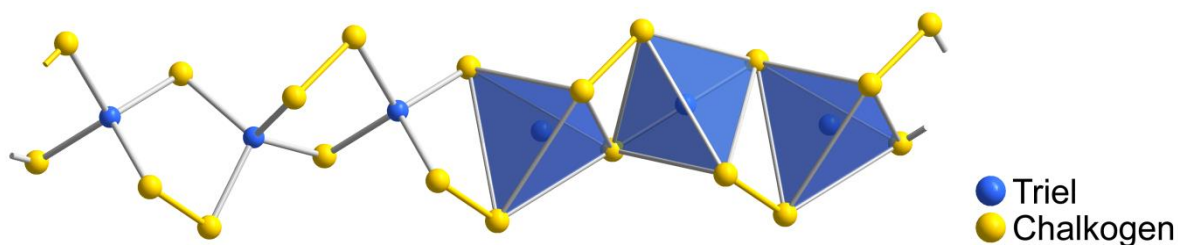
**Abbildung 3.6:** Ausschnitt einer anionischen Kette ${}^1_\infty[T_2Q_5^{4-}]$ der Verbindungen $M_4T_2Q_5$. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben.

Tabelle 3.6: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate mit anionischen Ketten ${}^1_\infty[T_2Q_5^{4-}]$ mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
Rb ₄ In ₂ S ₅	$a = 9.317(2), b = 10.976(3),$ $c = 7.612(2), \alpha = 111.32(2)$ $\beta = 91.61(2), \gamma = 103.70(2)$	$P\bar{1}, Z = 2$ $V = 692.3(1)$	Rb ₄ In ₂ S ₅ -Typ [73]
Cs ₄ In ₂ S ₅	$a = 9.6871(3), b = 11.1549(4),$ $c = 7.7879(3), \alpha = 110.731(3)$ $\beta = 95.760(3), \gamma = 102.766(2)$	$P\bar{1}, Z = 2$ $V = 752.8(1)$	Rb ₄ In ₂ S ₅ -Typ [85]
Rb ₄ Al ₂ S ₅	$a = 11.4450(5), b = 11.4605(6),$ $c = 9.5727(4)$	$Pna2_1, Z = 4$ $V = 1255.6(1)$	Eigener Typ [85]

Neben der Verknüpfung der Tetraeder über gemeinsame Ecken kommt es durch Ausbildung von Dichalkogenidhanteln Q_2^{2-} in den Verbindungen CsAlTe₃ und CsGaQ₃ ($Q = S, Se$) zu gemischtvalenten, anionischen Ketten ${}^1_\infty[T_2(Q_2)_2Q_2^{2-}]$. Diese Ketten bestehen aus *cis*-ecken-verknüpften Tetraedern TQ_4 , deren unverknüpfte Ecken durch Q_2^{2-} Hanteln verbunden sind (vgl. Abbildung 3.7). Die Ketten bilden eine hexagonale Stabpackung, welche ebenfalls in eine diamantähnliche Anordnung der Alkalimetallkationen eingebettet sind.

**Abbildung 3.7:** Ausschnitt einer anionischen Kette ${}^1_\infty[T_2Q_6^{4-}]$ der Verbindungen des *RbBSe₃-Typs*. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder und Dichalkogenidhanteln hervorgehoben.**Tabelle 3.7:** In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im *RbBSe₃-Strukturtyp* kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
CsAlTe ₃	$a = 8.154(4), b = 13.940(5),$ $c = 7.187(4), \beta = 104.18(6)$	$P2_1/c, Z = 4$ $V = 792.0(1)$	RbBSe ₃ -Typ [86]
CsGaS ₃	$a = 7.558(3), b = 12.502(7),$ $c = 6.411(5), \beta = 107.75(6)$	$P2_1/c, Z = 4$ $V = 576.9(1)$	RbBSe ₃ -Typ [87]
CsGaSe ₃	$a = 7.727(1), b = 13.014(3),$ $c = 6.705(1), \beta = 106.39(3)$	$P2_1/c, Z = 4$ $V = 647.0(1)$	RbBSe ₃ -Typ [88]

Interessanterweise treten bei Chalkogenotrielen (ohne Borate) mit eindimensionalen Anionenstrukturen und integrierten Q_2^{2-} Einheiten, bislang ausschließlich Verbindungen des schweren Alkalimetalls Cäsium auf. Unter den Chalkogenoboraten hingegen, sind neben vielen Verbindungen mit Borchalkogenid-Clustern auch Verbindungen mit polymeren Chalkogenoborat-Anionen zu finden. Verglichen mit den Gallaten und Aluminaten, findet man unter den Boraten auch Verbindungen der leichteren Alkalimetalle.

Neben den bereits in Tabelle 3.7 angeführten Verbindungen des *RbBSe₃-Strukturtyps*^[89] sind in der Literatur noch andere, komplexer verknüpfte Ketten bekannt (vgl. Tabelle 3.8). In den anionischen Ketten $^{1}_{\infty}[\text{B}_2(\text{Q}_2)_3\text{Q}^{2-}]$ des *K₂B₂S₇-Strukturtyps*^[90] tritt neben der Verknüpfung von BQ_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken und eine Dichalkogenid-Hantel auch eine neuartige Verknüpfung der Kanten zweier Tetraeder rein über zwei Q_2^{2-} -Einheiten auf. Die anionischen Stränge $^{1}_{\infty}[\text{B}_3(\text{Q}_2)_4\text{Q}^{2-}]$ der Verbindung $\text{Cs}_3\text{B}_3\text{Se}_{10}$ ^[91] sind identisch mit den anionischen Ketten $^{1}_{\infty}[\text{B}_2(\text{Q}_2)_3\text{Q}^{2-}]$, jedoch um einen BQ_4 -Tetraeder erweitert (vgl. Abbildung 3.8). Die Alkalimetallkationen bilden in den Verbindungen des *RbBSe₃-* und des *K₂B₂S₇-Strukturtyps* ebenfalls eine diamantähnliche Topologie. In der Verbindung $\text{Cs}_3\text{B}_3\text{Se}_{10}$ ^[91] findet man eine weniger geordnete, unregelmäßige Anordnung der Cäsiumkationen.

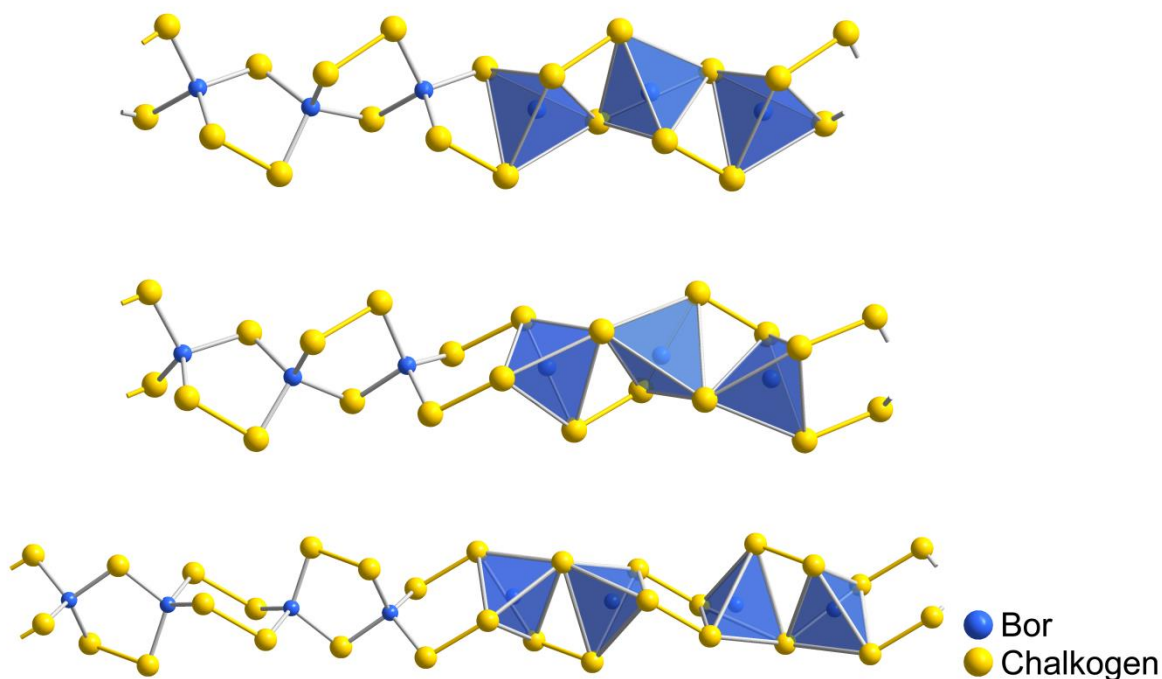
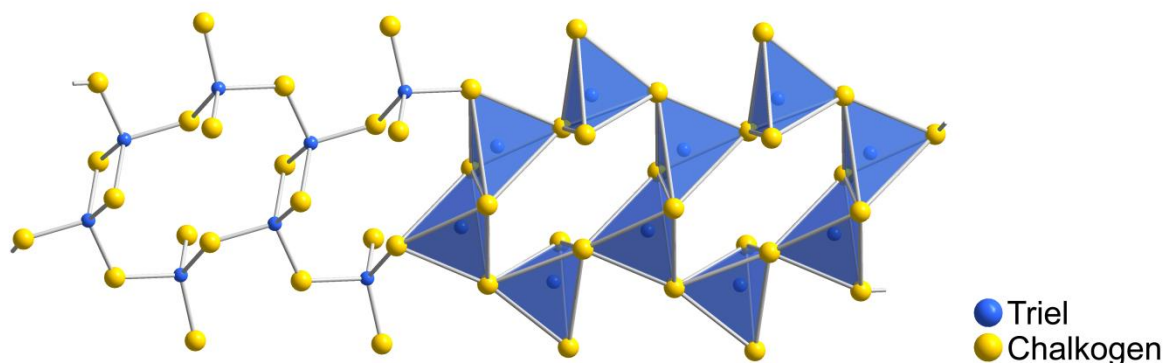


Abbildung 3.8: Ausschnitte der kettenförmigen Anionen der Chalkogenoborate *MBQ₃* (oben), *M₃B₃Q₁₀* (Mitte) und *Cs₂B₂Se₇* (unten). Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder und Dichalkogenidhanteln hervorgehoben.

Tabelle 3.8: In der Literatur bekannte Vertreter der Alkalimetall-Chalkogenoborate mit polymeren Anionenketten mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
RbBS ₃	$a = 7.082(2), b = 11.863(4),$ $c = 5.794(2), \beta = 106.54(2)$	$P2_1/c, Z = 4$ $V = 466.6(1)$	RbBSe ₃ -Typ [92]
RbBSe ₃	$a = 7.279(2), b = 12.385(3),$ $c = 6.169(1), \beta = 105.67(3)$	$P2_1/c, Z = 4$ $V = 535.5(1)$	RbBSe ₃ -Typ [89]
CsBSe ₃	$a = 7.570(2), b = 12.791(4),$ $c = 6.171(2), \beta = 107.09(2)$	$P2_1/c, Z = 4$ $V = 571.1(1)$	RbBSe ₃ -Typ [89]
Na ₂ B ₂ Se ₇	$a = 14.919(1), b = 6.703(2),$ $c = 11.863(4), \beta = 119.17(2)$	$C2/c, Z = 4$ $V = 1035.8(1)$	K ₂ B ₂ S ₇ -Typ [90]
K ₂ B ₂ S ₇	$a = 14.740(1), b = 7.054(2),$ $c = 12.092(1), \beta = 120.404(1)$	$C2/c, Z = 4$ $V = 1136.3(1)$	K ₂ B ₂ S ₇ -Typ [90]
K ₂ B ₂ Se ₇	$a = 15.446(1), b = 6.827(1),$ $c = 11.660(2), \beta = 122.45(1)$	$C2/c, Z = 4$ $V = 990.2(1)$	K ₂ B ₂ S ₇ -Typ [90]
Rb ₂ B ₂ Se ₇	$a = 15.769(1), b = 7.314(2),$ $c = 12.414(1), \beta = 121.433(1)$	$C2/c, Z = 4$ $V = 1221.6(1)$	K ₂ B ₂ S ₇ -Typ [91]
Cs ₃ B ₃ Se ₁₀	$a = 7.583(2), b = 8.464(2),$ $c = 15.276(3), \alpha = 74.72(1)$ $\beta = 84.49(1), \gamma = 78.81(1)$	$P\bar{1}, Z = 2$ $V = 918.7(1)$	Eigener Typ [91]

Bei der Kondensation zweier anionischer Ketten entstehen komplexere Strukturen, von denen bislang wenige Beispiele bekannt sind. Im Vorfeld dieser Arbeit war unter den Alkalimetall-chalkogenotrielen ausschließlich die Verbindung Na₄Ga₂S₅^[93] (Tabelle 3.9) als Vertreter anionischer Doppelketten bekannt. Diese Verbindung besteht aus kantenverknüpften Dreier-Doppelketten (vgl. Abbildung 3.9), die in eine unregelmäßige Natriumstruktur eingebettet sind.

**Abbildung 3.9:** Ausschnitt einer anionischen Dreier-Doppelkette ${}^1_{\infty}[\text{Ga}_2\text{S}_5^{4-}]$ in Na₄Ga₂S₅. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben.**Tabelle 3.9:** Kristallographische Daten der Verbindung Na₄Ga₂S₅.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
Na ₄ Ga ₂ S ₅	$a = 7.967(1), b = 6.133(2),$ $c = 19.852(9), \beta = 91.61(2)$	$P2_1/c, Z = 4$ $V = 969.6(1)$	Eigener Typ [93]

3.3 Chalkogenotriellate mit 2-dimensionalen Anionen

Der bekannteste und am häufigsten verbreitete Vertreter unter den Chalkogenotriellaten mit schichtförmigen Anionen ist der *TlGaSe₂-Typ*^[94]. In diesem Strukturtyp liegen anionische Schichten ${}^1_8[T_4Q_8^4]$ aus eckenverknüpften T_4Q_{10} -Supertetraedern (T = Triel, Q = Chalkogen) vor (Abbildung 3.10). Die Alkalimetallkationen befinden sich in „Kanälen“ innerhalb dieser Schichten. In Tabelle 3.10 sind die bislang bekannten Vertreter dieses Strukturtyps aufgelistet.

Tabelle 3.10: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im *TlGaSe₂-Strukturtyp* kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
NaAlSe ₂ -mC64	$a = 10.720(5)$, $b = 10.708(5)$, $c = 14.126(6)$, $\beta = 100.90(6)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 1592.3(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [95]
KAlTe ₂ -mC64	$a = 11.808(2)$, $b = 11.812(2)$, $c = 16.465(3)$, $\beta = 100.32(3)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 2259.3(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [96]
KGaSe ₂	$a = 10.425(3)$, $b = 10.442(1)$, $c = 14.791(5)$, $\beta = 100.16(2)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 1584.9(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [97]
KGaSe ₂	$a = 10.878(2)$, $b = 10.872(2)$, $c = 15.380(3)$, $\beta = 100.18(3)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 1790.3(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [98]
KGaTe ₂	$a = 11.768(3)$, $b = 11.775(3)$, $c = 16.503(1)$, $\beta = 100.36(2)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 2249.5(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [96]
KInS ₂	$a = 11.003(5)$, $b = 10.995(5)$, $c = 15.021(6)$, $\beta = 100.60(6)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 1786.2(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [99]
KInSe ₂	$a = 11.414(2)$, $b = 11.410(2)$, $c = 15.586(3)$, $\beta = 100.60(3)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 1995.2(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [100]
NH ₄ InSe ₂ -mC64*	$a = 11.5147(6)$, $b = 11.3243(6)$, $c = 15.9969(9)$, $\beta = 100.354(3)$	Cc , $Z = 16$ $V = 2052.0(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [83]
RbGaSe ₂	$a = 10.48(1)$, $b = 10.47(1)$, $c = 15.39(1)$, $\beta = 100.36(2)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 1664.9(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [101]
RbInS ₂	$a = 11.0653(7)$, $b = 11.0643(7)$, $c = 15.5796(9)$, $\beta = 100.244(1)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 1877.0(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [10]
RbInSe ₂	$a = 11.477(3)$, $b = 11.471(3)$, $c = 16.186(6)$, $\beta = 100.16(2)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 2097.5(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [10]
CsGaTe ₂	$a = 11.81(1)$, $b = 11.81(1)$, $c = 17.86(2)$, $\beta = 99.44(3)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 2457.5(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [102]
CsInS ₂	$a = 11.197(3)$, $b = 11.158(3)$, $c = 16.358(4)$, $\beta = 99.92(2)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 2013.2(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [103]
CsInSe ₂	$a = 11.4467(5)$, $b = 11.4530(5)$, $c = 17.0338(8)$, $\beta = 99.691(2)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 2201.2(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [11]
CsInTe ₂	$a = 12.34(1)$, $b = 12.36(1)$, $c = 18.11(1)$, $\beta = 99.89(1)$	$C2/c$, $Z = 16$ $V = 2724.1(1)$	TlGaSe ₂ -Typ [104]

* Die geordnete Ausrichtung der NH₄-Tetraeder führt zu einem Symmetrieabbau von $C2/c \rightarrow Cc$.

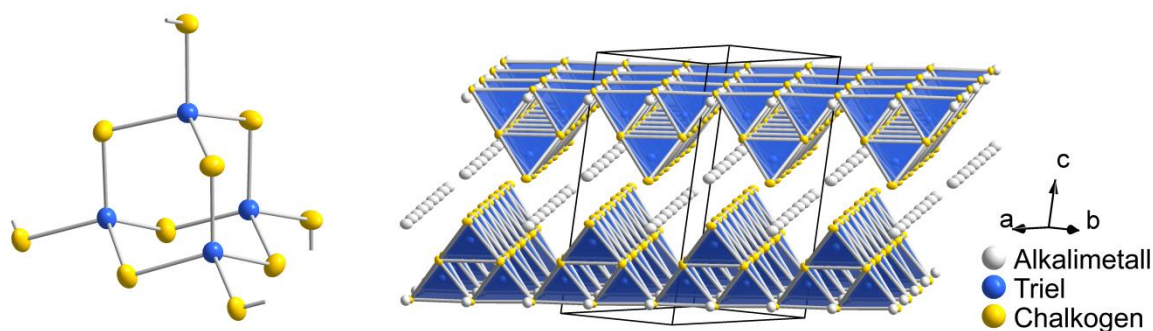


Abbildung 3.10: Links: Eckenverknüpfte Supertetraedereinheit T_4Q_{10} . Rechts: Erweiterte Elementarzelle des $TlGaSe_2$ -Strukturtyps mit Hervorhebung der anionischen Schichten ${}^2[T_4Q_8^{4-}]$. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben.

Unter den Indiumverbindungen der leichten Alkalimetalle findet man einige strukturelle Beispiele, in denen das In^{3+} Kation in oktaedrischer Umgebung vorliegt. Innerhalb der Kristallstrukturen der Verbindungen des $NaCrS_2$ -Typs^[78] liegen anionische Schichten ${}^1[TQ_2^-]$ kantenverknüpfter InQ_6 Oktaeder vor (Abbildung 3.11). Die bekannten Vertreter dieses Strukturtyps sind in Tabelle 3.11 aufgelistet.

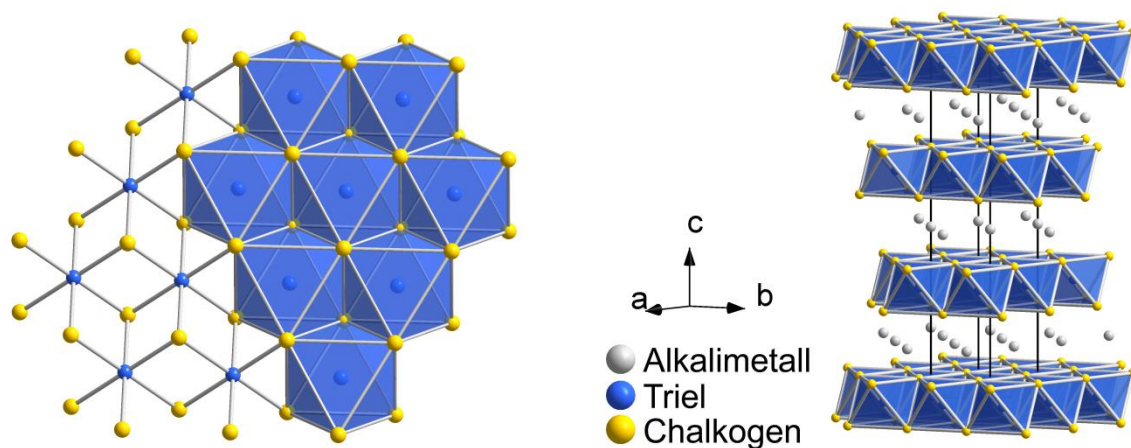


Abbildung 3.11: Links: Ausschnitt einer anionischen Schicht ${}^2[TQ_2^-]$. Rechts: Erweiterte Elementarzelle des $NaCrS_2$ -Strukturtyps mit Hervorhebung der anionischen Schichten. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben.

Tabelle 3.11: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im $NaCrS_2$ -Strukturtyp kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
NaInS ₂	$a = 3.80(1), c = 19.89(1)$	$R\bar{3}m, Z = 3$ $V = 249.1(1)$	NaCrS ₂ -Typ [105]
NaInSe ₂	$a = 3.97(1), c = 20.89(1)$	$R\bar{3}m, Z = 3$ $V = 285.4(1)$	NaCrS ₂ -Typ [105]
LiInSe ₂ -hR12	$a = 3.89(1), c = 19.25(1)$	$R\bar{3}m, Z = 3$ $V = 251.9(1)$	NaCrS ₂ -Typ [106]

Eine komplexere Verknüpfung anionischer Chalkogenotrielat-Schichten findet man zum Beispiel in CsGa_3S_5 ^[107] (hier nicht näher betrachtet) und den Verbindungen des RbIn_7S_9 -Strukturtyps vgl. Tabelle 3.12. Innerhalb der Kristallstruktur von MIn_7S_9 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$)^[5] liegt ein Übergang zwischen einer zweidimensionalen Schicht- und einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur vor. *H. J. Deiseroth*^[108] beschreibt die Struktur als Schichtstruktur, bestehend aus Schichten mit Doppelsträngen kantenverknüpften InS_6 -Oktaedern, welche durch In_2^{4+} -Hanteln verknüpft sind. Diese In_2^{4+} -Hanteln sind von den Sulfidionen analog zum Ethan koordiniert. Zwischen den Schichten verlaufen abwechselnd Stränge eckenverknüpfter InS_4 -Tetraeder, die ebenfalls mit den In_2^{4+} -Hanteln verbunden sind. Die Alkalimetallkationen befinden sich in linearen Kanälen (Abbildung 3.12).

Tabelle 3.12: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im RbIn_7S_9 -Strukturtyp kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter / Å / °	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
RbIn_7S_9	$a = 3.905(1), b = 25.020(5),$ $c = 9.233(3)$	$Pmmn, Z = 2$ $V = 871.4(1)$	RbIn_7S_9 -Typ ^[5]
CsIn_7S_9	$a = 3.913(1), b = 24.744(5),$ $c = 8.974(2)$	$Pmmn, Z = 2$ $V = 868.9(1)$	RbIn_7S_9 -Typ ^[5]

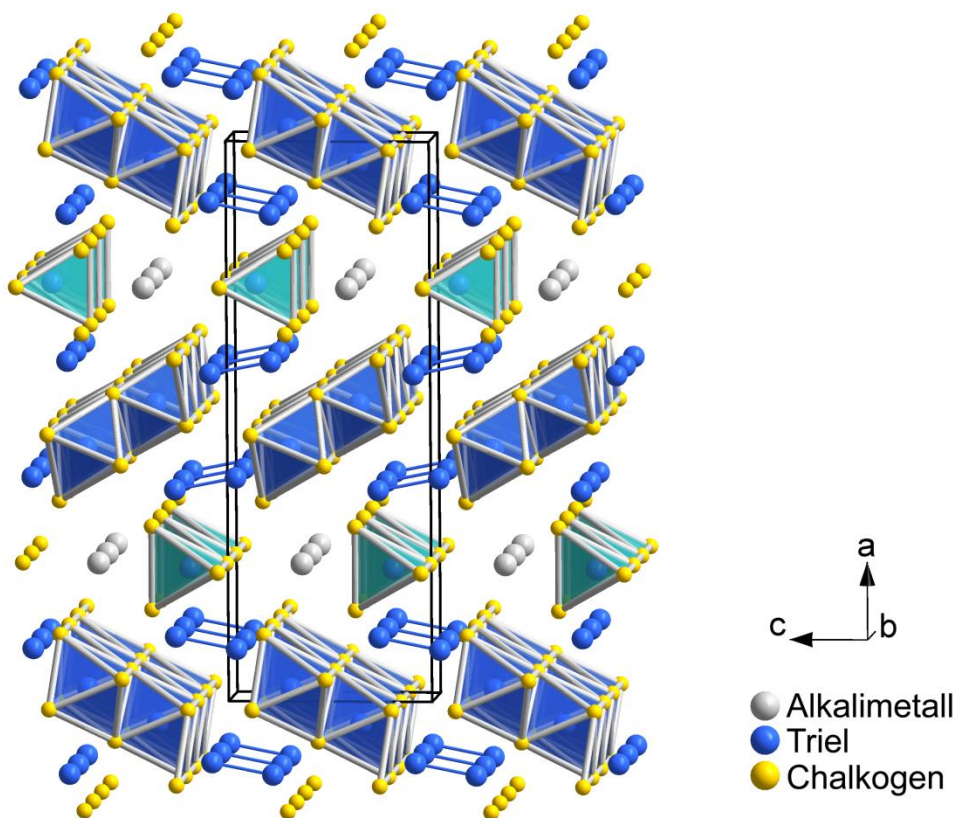


Abbildung 3.12: Ausschnitt der Kristallstruktur von MIn_7S_9 . Die InS_6 -Oktaeder (blau) und InS_4 -Tetraeder (Türkis), sowie die In_2^{4+} -Hanteln sind farblich hervorgehoben.

3.4 Chalkogenotriellate mit 3-dimensionalen Anionen

Die einfachsten dreidimensionalen Netzwerkstrukturen unter den Chalkogenotriellaten findet man in den Verbindungen des CuFeS_2 - (Chalkopyrit)^[109] und des $\beta\text{-NaFeO}_2$ -Strukturtyps.^[110] Diese beiden Strukturen stellen tetragonale bzw. orthorhombische Überstrukturen der Zinkblende bzw. des Wurtzits dar (Abbildung 3.13). Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen bestehen aus Netzwerken eckenverknüpfter TQ_4 - und MQ_4 -Tetraeder (M = Alkalimetall, T = Triel, Q = Chalkogen). Unter den bekannten Vertretern dieser Strukturen (vgl. Tabelle 3.13) findet man ausschließlich Lithiumverbindungen, was aufgrund der Tendenz des Lithiums zur Ausbildung kovalenter Bindungen nicht überraschend ist.

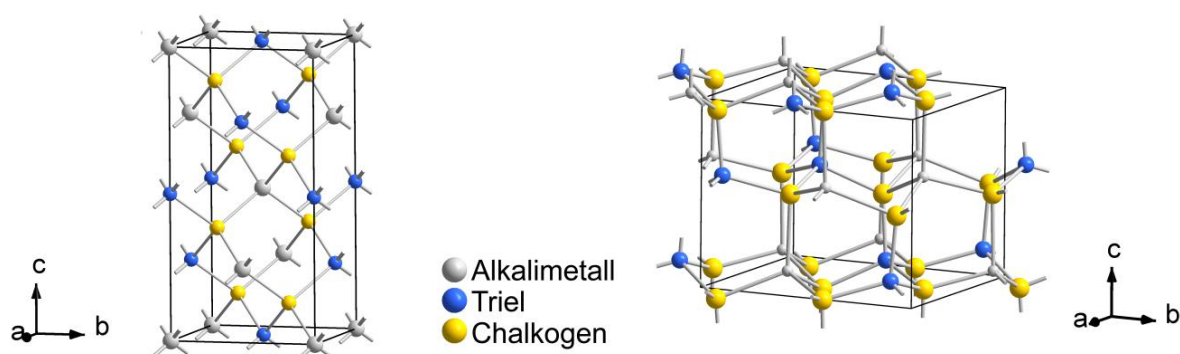


Abbildung 3.13: Elementarzellen der Verbindungen des *Chalkopyrit*-Typs (links) und des $\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typs (rechts).

Tabelle 3.13: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im *Chalkopyrit*- und im $\beta\text{-NaFeO}_2$ -Strukturtyp kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
LiAlTe ₂	$a = 6.3517(4)$ $c = 11.6904(9)$	$\bar{I}42d$, Z = 4 $V = 471.6(1)$	CuFeS_2 -Typ [111]
LiGaTe ₂	$a = 6.330(6)$, $c = 11.682(1)$	$\bar{I}42d$, Z = 4 $V = 468.0(1)$	CuFeS_2 -Typ [1]
LiInSe ₂ -tI16	$a = 5.81(1)$, $c = 11.81(3)$	$\bar{I}42d$, Z = 4 $V = 398.3(1)$	CuFeS_2 -Typ [106]
LiInTe ₂	$a = 6.398(2)$, $c = 12.460(4)$	$\bar{I}42d$, Z = 4 $V = 510.0(1)$	CuFeS_2 -Typ [112]
LiAlS ₂	$a = 6.484(1)$, $b = 7.875(1)$, $c = 6.188(1)$	$Pna2_1$, Z = 4 $V = 316.0(1)$	$\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typ [113]
LiAlSe ₂	$a = 6.823(1)$, $b = 8.266(1)$, $c = 6.524(1)$	$Pna2_1$, Z = 4 $V = 367.9(1)$	$\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typ [111]
LiGaS ₂	$a = 6.519(6)$, $b = 7.872(7)$, $c = 6.268(4)$	$Pna2_1$, Z = 4 $V = 320.1(1)$	$\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typ [114]
LiGaSe ₂	$a = 6.833(1)$, $b = 8.227(1)$, $c = 6.541(1)$	$Pna2_1$, Z = 4 $V = 367.7(1)$	$\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typ [115]
LiInS ₂	$a = 6.89(1)$, $b = 8.05(1)$, $c = 6.47(1)$	$Pna2_1$, Z = 4 $V = 358.9(1)$	$\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typ [116]
LiInSe ₂ -oP16	$a = 7.183(2)$, $b = 8.398(3)$, $c = 6.781(2)$	$Pna2_1$, Z = 4 $V = 409.1(1)$	$\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typ [117]

Unter den Thioindaten der schwereren Alkalimetalle mit der Zusammensetzung $M\text{In}_5\text{S}_8$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) findet man Beispiele komplexer anionischer Netzwerke bestehend aus ecken- und kantenverknüpften InS_6^{9-} Oktaedern (Abbildung 3.14). Die Alkalimetallkationen befinden sich in den Kanälen des Netzwerks parallel [010]. Die drei bekannten Vertreter dieses *CsCr₅S₈-Strukturtyps*^[118] sind in Tabelle 3.14 aufgelistet.

Tabelle 3.14: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im *NaCr₅S₈-Strukturtyp* kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter / Å / °	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
KIn_5S_8	$a = 19.060(7), b = 3.845(1),$ $c = 9.217(3), \beta = 103.25(3)$	$C2/m, Z = 2$ $V = 657.5(1)$	CsCr_5S_8 -Typ [119]
RbIn_5S_8	$a = 18.995(5), b = 3.852(1),$ $c = 9.233(3), \beta = 102.75(2)$	$C2/m, Z = 2$ $V = 658.9(1)$	CsCr_5S_8 -Typ [120]
CsIn_5S_8	$a = 19.116(7), b = 3.864(2),$ $c = 9.321(4), \beta = 102.20(3)$	$C2/m, Z = 2$ $V = 672.9(1)$	CsCr_5S_8 -Typ [120]

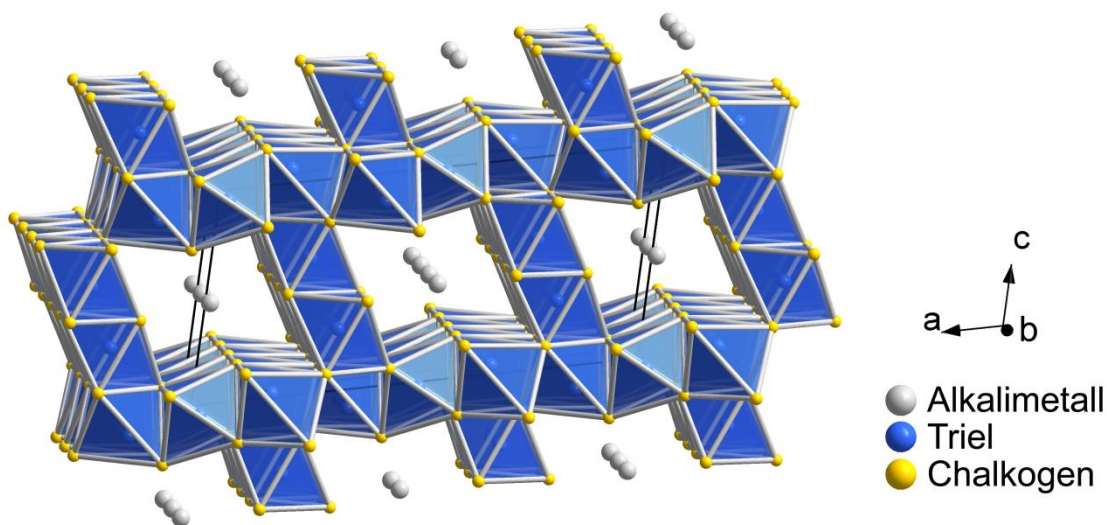
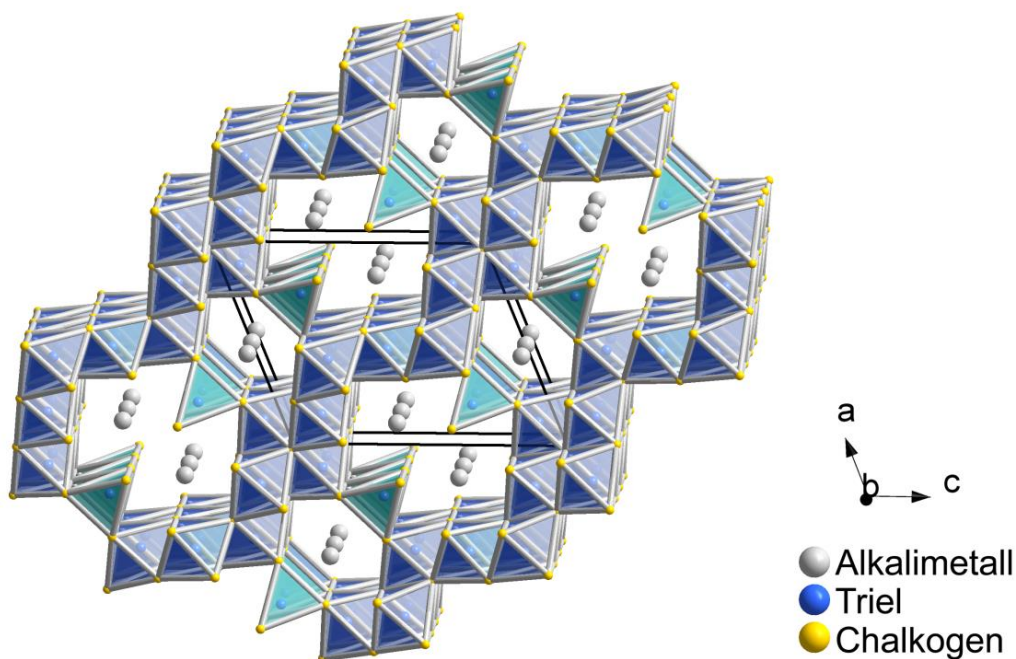


Abbildung 3.14: Anionische Gerüststruktur der Verbindungen des *CsCr₅S₈-Strukturtyps*. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben.

Aufgrund der ähnlichen Stabilität des In^{3+} Kations in oktaedrischer sowie in tetraedrischer Koordination treten diese beiden Indiumpolyeder häufig nebeneinander in Strukturen auf. Neben den „zweidimensionalen“ Strukturen des *RbIn₇S₉-Strukturtyps* (vgl. Kapitel 3.3) findet man in den anionischen Netzwerken des *CsIn₃S₅-Strukturtyps* (Abbildung 3.15) weitere Beispiele für diesen Fakt. Innerhalb der Kristallstruktur des *CsIn₃S₅-Strukturtyp* sind Schichten kantenverknüpfter InS_6 Oktaeder durch Einereinfachketten kantenverknüpfter InS_4 Tetraeder über gemeinsame Ecken zu einem komplexen Netzwerk verknüpft. In den Kanälen des Netzwerks parallel [010] befinden sich die Alkalimetallkationen. Die beiden bekannten Beispiele dieses Strukturtyps sind in Tabelle 3.15 aufgelistet.

Tabelle 3.15: In der Literatur bekannte Alkalimetall-Chalkogenotriellate, die im $CsIn_3S_5$ -Strukturtyp kristallisieren mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
RbIn ₃ S ₅	$a = 12.393(1), b = 3.777(1),$ $c = 15.385(1), \beta = 112.6(1)$	$P2/m, Z = 3$ $V = 664.9(1)$	CsIn ₃ S ₅ -Typ [121]
CsIn ₃ S ₅	$a = 12.465(1), b = 3.791(1),$ $c = 15.502(1), \beta = 111.99(1)$	$P2/m, Z = 3$ $V = 679.2(1)$	CsIn ₃ S ₅ -Typ [121]

**Abbildung 3.15:** Gerüststruktur der Verbindungen des $CsIn_3S_5$ -Strukturtyps. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die unterschiedlichen Koordinationspolyeder und farblich hervorgehoben.

Weitere Beispiele anionischer Netzwerke unter den Chalkogenotriellaten mit Alkalimetallkationen, sind die äußerst komplexen Netzwerkstrukturen der Verbindungen RbGa₃S₅^[107] und NaIn₃S₅^[122] auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird, da es sich um eigene Strukturtypen mit jeweils nur einem bekannten Vertreter handelt.

3.5 Einfluss strukturdirigierender organischer Kationen

Durch Substitution des Alkalimetallkations innerhalb der Chalkogenotriellate ist es möglich, bei identischer Zusammensetzung die Dimensionalität der entstehenden Struktur zu verändern. Ersetzt man das Kation durch ein organisches Kation (bzw. von Chelatliganden koordinierte Metallkationen), können neuartige, exotische Anionenstrukturen entstehen. Einige ausgewählte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind in Tabelle 3.16 aufgelistet.

Tabelle 3.16: Beispiele von Chalkogenotriellaten mit organischen Kationen mit Angabe der kristallographischen Daten und Literaturzitat.

Verbindung	Zellparameter /Å /°	Raumgruppe, Z, V/Å ³	Typ / Literatur
[Mn(en) ₃] _{0.5} [GaS ₂]	$a = 9.556(1), b = 15.070(1),$ $c = 12.289(1)$	<i>Cmcm</i> , Z = 8 $V = 1769.6(2)$	[123]
[Co(en) ₃] _{0.5} [GaS ₂]	$a = 9.525(2), b = 16.531(5),$ $c = 13.245(3)$	<i>Cmcm</i> , Z = 8 $V = 1751.4(2)$	[123]
[Ni(en) ₃] _{0.5} [GaS ₂]	$a = 9.525(2), b = 16.531(5),$ $c = 13.245(3)$	<i>Cmcm</i> , Z = 8 $V = 1751.4(3)$	[123]
[C ₄ H ₁₁ N ₂] [GaS ₂]	$a = 6.080(1), b = 16.266(1),$ $c = 8.361(1), \beta = 104.827(5)$	<i>P2₁/c</i> , Z = 4 $V = 799.3(1)$	[124]
[C ₁₀ H ₂₆ N ₄] _{0.5} [GaS ₂]	$a = 6.109(5), b = 11.247(9),$ $c = 12.706(1), \beta = 94.313(4)$	<i>P2₁/n</i> , Z = 4 $V = 870.6(1)$	[125]
[C ₁₀ H ₂₆ N ₄] _{0.5} [InS ₂]	$a = 6.5628(5), b = 11.2008(8),$ $c = 12.6611(9), \beta = 94.410(4)$	<i>P2₁/n</i> , Z = 4 $V = 927.9(1)$	[125]
[Ni(dien) ₂] _{0.5} [InS ₂]	$a = 8.968(1), b = 17.024(2),$ $c = 13.132(2), \beta = 101.815(2)$	<i>C2/c</i> , Z = 4 $V = 1962.4(4)$	[126]
[Ni(dap) ₃] _{0.5} [InS ₂]	$a = 9.525(2), b = 16.531(5),$ $c = 13.245(3)$	<i>Cmcm</i> , Z = 2 $V = 2085.4(9)$	[126]
[K(18-Krone-6)] [InTe ₂]·2en	$a = 23.528(5), b = 17.080(3),$ $c = 7.386(2), \beta = 95.83(3)$	<i>C2/c</i> , Z = 4 $V = 2952.8(1)$	[127]
[K([2.2.2]-crypt)] ₂ [In ₂ Te ₆]·0,5en	$a = 15.254(3), b = 26.260(5),$ $c = 8.069(2), \beta = 101.68(3)$	<i>P2₁/c</i> , Z = 4 $V = 3165.3(1)$	[127]
[HTMDP] ₂ [In ₄ Te ₈]	$a = 12.355(3), b = 14.059(3),$ $c = 15.128(3), \alpha = 68.91(3)$ $\beta = 73.34(3), \gamma = 79.92(3)$	<i>P1̄</i> , Z = 2 $V = 2341.1(1)$	[127]
[Mn(en) ₃][In ₂ Se ₅]	$a = 9.717(1), b = 15.401(2),$ $c = 14.510(1)$	<i>Pbcn</i> , Z = 4 $V = 2171.3(5)$	[128]
[Ni(phen) ₃] [In ₂ Se ₅]·H ₂ O	$a = 14.486(2), b = 14.583(2),$ $c = 18.137(3)$	<i>P2₁2₁2₁</i> , Z = 4 $V = 3831.4(1)$	[129]
[Fe(phen) ₃] [In ₂ Se ₅]·H ₂ O	$a = 14.498(4), b = 14.654(4),$ $c = 17.852(5)$	<i>P2₁2₁2₁</i> , Z = 4 $V = 3792.8(1)$	[129]
[C ₉ H ₁₇ N ₂] ₃ [In ₅ Se _{8.07} (Se ₂) _{0.93}]	$a = 11.112(1), b = 23.284(3),$ $c = 18.304(2), \beta = 101.943(5)$	<i>P2₁/c</i> , Z = 4 $V = 4633.4(1)$	[130]
[C ₉ H ₁₇ N ₂] ₃ [In ₅ Se _{8.74} (Se ₂) _{0.26}]	$a = 10.940(1), b = 12.989(1),$ $c = 18.146(1), \alpha = 105.496(3)$ $\beta = 100.004(3), \gamma = 109.565(3)$	<i>P1̄</i> , Z = 2 $V = 2245.8(3)$	[130]
[C ₆ H ₁₂ N ₂] ₄ [C ₆ H ₁₂ N ₂] ₃ [In ₁₀ Se ₁₅ (Se ₂) ₃]	$a = 35.936(3), b = 21.799(1),$ $c = 10.492(7), \beta = 91.201(3)$	<i>P2₁/c</i> , Z = 4 $V = 8217.4(1)$	[130]
[C ₆ H ₁₄ N ₂] [(C ₆ H ₁₂ N ₂) ₂ NaIn ₅ Se ₉]	$a = 15.123(2), b = 20.189(2),$ $c = 12.167(1), \beta = 98.459(6)$	<i>C2/c</i> , Z = 4 $V = 3674.4(9)$	[130]

Da diese Arbeit jedoch primär von Chalkogenotriellaten in Verbindung mit Alkalimetallkationen handelt, werden an dieser Stelle nur einige interessante Anionenstrukturen präsentiert (vgl. Abbildung 3.16), welche direkt im Bezug zu den Verbindungen dieser Arbeit stehen. Die Strukturformeln der beteiligten organischen Kationen sind ebenfalls abgebildet. (*en* = 1,3-Diaminoethan, *dien* = 2,2'-Diaminodiethylamin, *dap* = 1,3-Diaminopropan, *phen* = 1,10-phenanthroline, *DABCO* = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, *TMDP* = 1,3-Bis(4-piperidyl)propan).

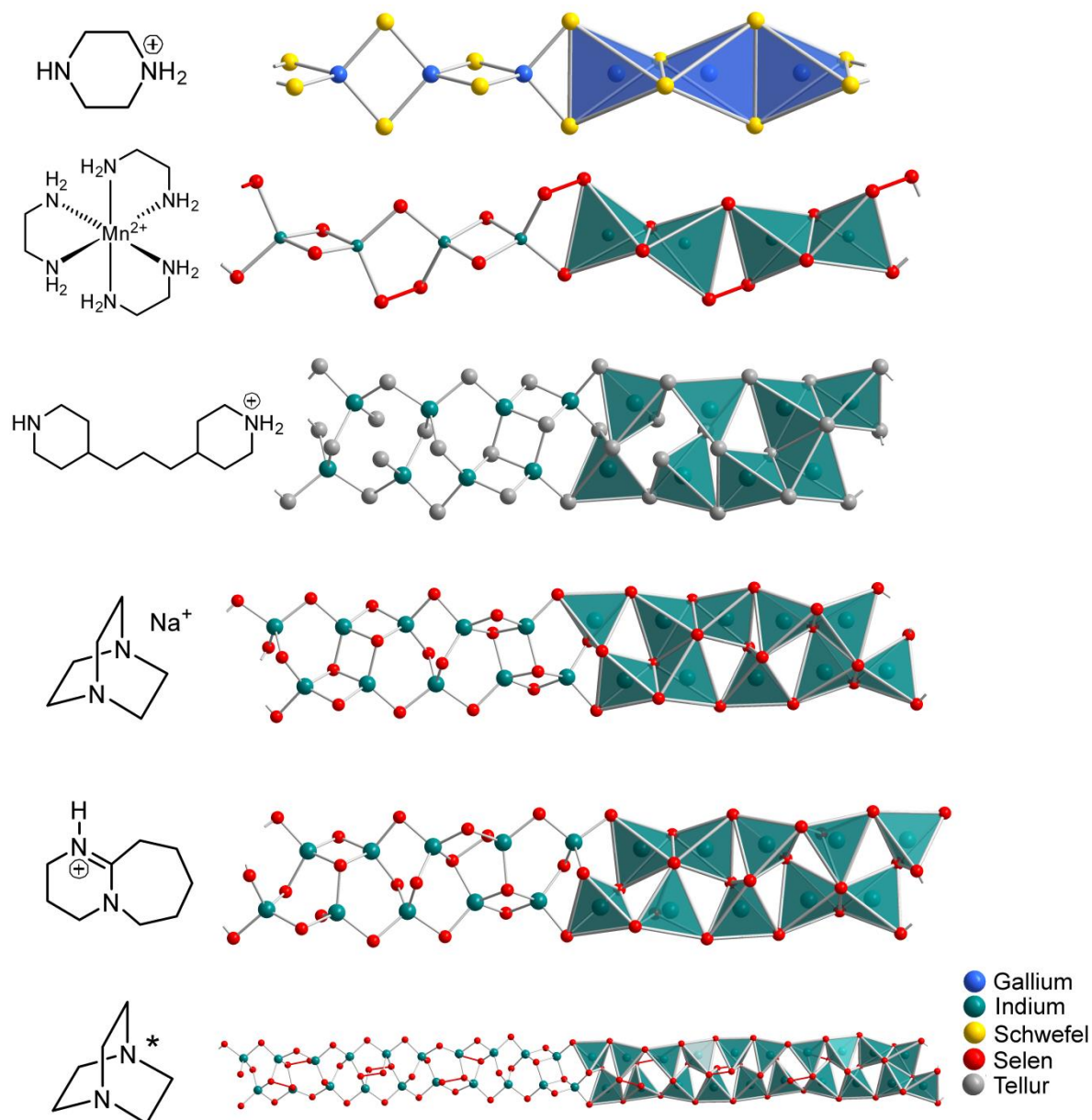


Abbildung 3.16: Ausgewählte Beispiele anionischer Ketten bzw. Stränge, die bei der Synthese mit sterisch anspruchsvollen organischen Kationen erhalten wurden. Die Beispiolverbindungen in der Reihenfolge von oben nach unten sind: $[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2][\text{GaS}_2]$, $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{In}_2\text{Se}_5]$, $[\text{H}^+\text{TMDP}]_2[\text{In}_4\text{Te}_8]$, $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2][(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{NaIn}_5\text{Se}_9]$, $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2]_3[\text{In}_5\text{Se}_{8.07}(\text{Se}_2)_{0.93}]$, $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]_4[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]_3[\text{In}_{10}\text{Se}_{15}(\text{Se}_2)_3]$. (*Der jeweilige Protonierungsgrad der sieben unabhängigen DABCO-Moleküle konnte kristallographisch nicht exakt bestimmt werden).

4 Verbindungen mit kettenförmigen Anionen ${}^1_{{\infty}}[\text{Ga}_2\text{Q}_3(\text{Q}_2)^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Bei der ersten in dieser Arbeit betrachteten Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ handelt es sich zugleich um die chronologisch erste dargestellte Verbindung. Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ wurde bereits 2012 im Vorfeld dieser Arbeit publiziert.^[131] Im Laufe dieser Arbeit wurde die Verbindung weiter charakterisiert und die Synthesebedingungen näher studiert. Bei Substitutionsversuchen wurde zudem die homöotype Selenverbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ strukturell untersucht und charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Kapiteln präsentiert.

4.1 Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$

4.1.1 Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$

Die Darstellung der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ erfolgte zunächst durch kontrollierte thermische Zersetzung von CsN_3 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Gallium-Precursors (Ga , GaS oder Ga_2S_3) und Schwefel. Eine Ampulle mit dem Rohprodukt wurde anschließend mehrere Tage bei 530°C in einem Röhrenofen getempert. Nach dem Tempern befand sich in der Ampulle ein kristalliner Regulus mit kleineren Aggregaten stäbchenförmiger Kristalle. Die gesamte Oberfläche der kristallinen Substanz war mit einer amorphen, roten Substanz überzogen (vgl. Abbildung 4.1). Diese rote Substanz wurde mittels Raman-Spektroskopie als Cäsiumpolysulfid Cs_2S_6 identifiziert (vgl. Kapitel 4.1.4) und durch Reinigen der Rohsubstanz mit DMF und Aceton entfernt. Dabei bildete sich eine tiefblaue Lösung infolge der entstehenden $\text{S}_3^{\cdot-}$ Radikalanionen. Durch Trocknen der Substanz bei 100°C in einem Trockenschrank wurde eine sehr schwach gelbliche, kristalline Substanz erhalten. Der Versuch der Synthese der Verbindung bei höheren Temperaturen ergab nicht $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, sondern CsGaS_2 -*mC16* (vgl. Kapitel 6.3). Dies liegt daran, dass die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ bei höheren Temperaturen unter Schwefelabgabe zerfällt, was in Kapitel 4.3.2 näher betrachtet wird.



Abbildung 4.1: Links: Ampulle mit dem Reaktionsprodukt der Synthese von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der farblosen lattenförmigen Kristalle von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, umgeben von rotem Polysulfid.

4.1.2 Röntgenographische Untersuchungen

4.1.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

Anhand der gereinigten farblos-transparenten, luft- und feuchtigkeitsstabilen, lattenförmigen Kristalle von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ wurde eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Eine Datensammlung erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) bei $-150\text{ }^\circ\text{C}$. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 5529 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip^[39] (implementiert in Jana 2006^[37]) und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit dem Programm Jana 2006.^[37] Eine anfängliche Verfeinerung mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0505$ und $wR_2 = 0.0896$ (alle Daten) zeigte allerdings noch ein signifikantes Restelektronendichte-Maximum ($3.59\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$) auf der Differenzfourierkarte, lokalisiert in der Mitte der Disulfidhantel. Durch die Einführung einer zusätzlichen Schwefel-lage und die Erhaltung der Elektroneutralität durch eine Verknüpfung der Besetzungsfaktoren wurde dieses Problem gelöst. Die finale Strukturverfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0456$ und $wR_2 = 0.0751$ (alle Daten) mit einer Mischbesetzung aus 85.5 % S_2^{2-} und 14.2 % S^{2-} . Die Lage- und isotropen Auslenkungs-parameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung, sowie relevante Messparameter sind in Tabelle 4.2 angeführt. Die anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind tabellarisch im Anhang zusammengefasst (Tabelle A4.1, Tabelle A4.2).

Tabelle 4.1: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ($-150\text{ }^\circ\text{C}$).

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	U_{eq}
Cs	8f	1	0.3157(1)	0.0194(1)	0.3661(1)	0.0150(2)
Ga	8f	1	0.0133(1)	0.0160(1)	0.3875(1)	0.0106(2)
S1	8f	1	0.1452(1)	0.0311(3)	0.0602(1)	0.0144(5)
S2	4e	1	0	0.8032(4)	$\frac{1}{4}$	0.0186(8)
S3	8f	0.858(7)	0.0610(1)	0.3027(3)	0.3302(1)	0.0090(6)
S3 ^c	4e	0.142	0	0.245(3)	$\frac{1}{4}$	0.029(8)

Tabelle 4.2: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$.

Summenformel, Pearson Symbol	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, $mC36$
Molare Masse	565.59 g/mol
Form, Farbe	Latte, farblos
Kristallgröße	0.20 x 0.03 x 0.03 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 12.5885(7) \text{ \AA}$ $b = 7.1429(4) \text{ \AA}$ $c = 12.3441(7) \text{ \AA}$ $\beta = 108.338(5)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1053.6(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 3.5642 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 12.827 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	-150(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 45 \text{ mm}$
Messbereich (θ)	$\theta_{\min} = 3.32^\circ$ bis $\theta_{\max} = 29.12^\circ$
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$, $-9 \leq k \leq 9$, $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5529
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1271
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1026
Innerer R -Wert	$R_{\text{int}} = 0.0539$, $R_\sigma = 0.0414$
Vollständigkeit bis θ_{\max}	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.340$, $T_{\max} = 0.786$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Daten / Restraints / Parameter	1271 / 1 ^{a)} / 48
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.29, 999
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0317$, $wR_2 = 0.0694$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0451$, $wR_2 = 0.0751$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -1.09 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 0.93 \text{ e/\AA}^3$

^{a)} Zur Anpassung der Besetzungsfaktoren wurden Restriktionen bei der Verfeinerung in Jana2006 verwandt: $\text{ai}[\text{S3}^*] = 0.5 - 0.5 * \text{ai}[\text{S3}]$.

4.1.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Prüfung der Reinheit aller hergestellten Proben von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ wurden von den gepulverten Proben Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 4.2), die eine sehr gute Übereinstimmung mit einem aus Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm zeigte. Durch den Einsatz der Azidmethode konnten allerdings in den meisten Fällen keine komplett phasenreinen Proben dargestellt werden, da immer geringe Mengen von Galliumsulfid enthalten waren.

Röntgenographisch phasenreine Proben von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ konnten zuverlässig nur durch die in Kapitel 5 besprochene Schmelzflussreaktion mit Cs_2S_6 erhalten werden. Alle Reflexe konnten mit einer monoklin C-zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 12.700(1) \text{ \AA}$, $b = 7.181(1) \text{ \AA}$, $c = 12.411(1) \text{ \AA}$, $\beta = 108.24(1)^\circ$ und $V = 1075.0(2) \text{ \AA}^3$.

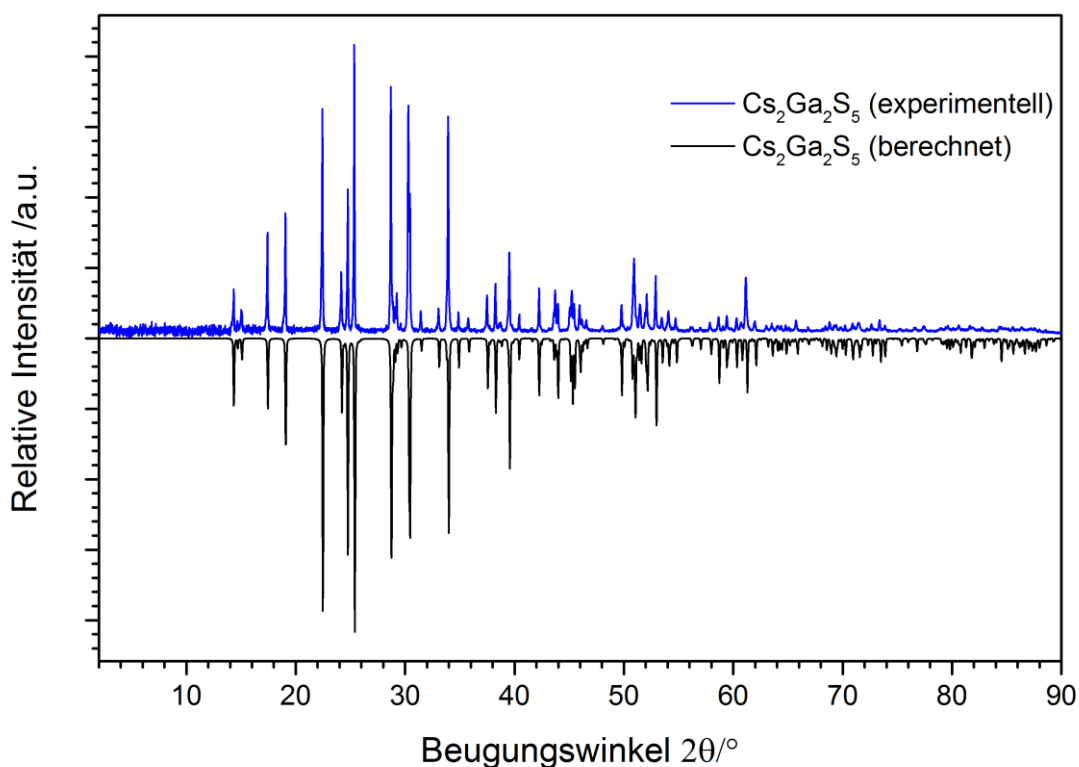


Abbildung 4.2: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25°C , untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25°C genutzt).

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Verhaltens der Verbindung bei hohen Temperaturen mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. Kapitel 4.3.2) wurden zudem Diffraktogramme der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (vgl. Abbildung A4.1, Tabelle A4.3). Eine Identifizierung der roten Substanz mittels röntgenographischer Methoden war nicht erfolgreich.

4.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$

$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Zellkonstanten $a = 12.5885(7) \text{ \AA}$, $b = 7.1429(4) \text{ \AA}$, $c = 12.3441(7) \text{ \AA}$, $\beta = 108.338(5)^\circ$, $V = 1053.6(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ (Einkristalldaten, -150°C). In der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ findet man neuartige, anionische Ketten ${}^1[\text{Ga}_2(\text{S}_2)\text{S}_3^{2-}]$ (Abbildung 4.3), eingebettet in einer kationischen Matrix der Cäsiumkationen. Bei der nachfolgenden Strukturbeschreibung wird die Mischbesetzung auf der S3 Lage nicht berücksichtigt und ausschließlich die Struktur der idealisierten Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ betrachtet.

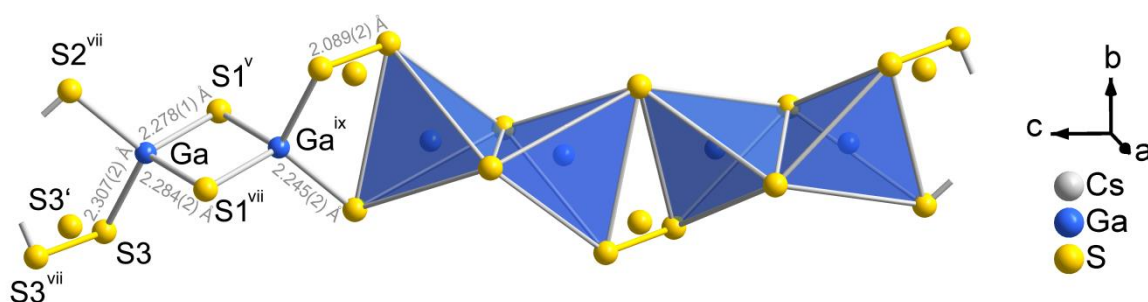


Abbildung 4.3: Ausschnitt der polymeren Thiogallatkette ${}^1[\text{Ga}_2(\text{S}_2)\text{S}_3^{2-}]$ in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben. Die Mischbesetzung auf der S3 Lage und die Symmetriecodes der Schwefellagen (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.2) sind ebenfalls abgebildet.

Gallium besetzt eine kristallographisch unabhängige Lage und ist tetraedrisch von drei S^{2-} und einem S-Atom einer S_2^{2-} Einheit koordiniert. Die Bindungslängen innerhalb der GaS_4 -Tetraeder liegen im Bereich von $d(\text{Ga-S}) = 2.245(2) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Ga-S}) = 2.307(3) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Ga-S}) = 2.279(1) \text{ \AA}$. Die Bindungen zwischen dem zentralen Galliumatom und den S_2^{2-} Ionen sind hierbei länger als die Bindungen zu den S^{2-} Ionen, ähnlich den Verbindungen CsGaQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).^[87-88] Die Winkel $\angle(\text{S-Ga-S})$ befinden sich im Bereich von $100.77(6)^\circ$ und $117.81(7)^\circ$. Die Bindungslänge der Disulfid-Hantel beträgt $d(\text{S3-S3}) = 2.089(2) \text{ \AA}$. Alle beobachteten Bindungslängen und Winkel stimmen gut mit den Werten in vergleichbaren Verbindungen wie $\text{CsGaS}_2\text{-mC16}$ ^[80] und CsGaS_3 ^[87] überein.

Zwei GaS_4 Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zu Ga_2S_6 Doppeltetraedern kondensiert. Diese Einheiten sind über eine gemeinsame Ecke und eine Disulfid-Hantel zu unendlich langen eindimensionalen Ketten ${}^1[\text{Ga}_2(\text{S}_2)\text{S}_3^{2-}]$ entlang $[001]$ verbunden. Alternativ kann die Struktur anhand alternierender, eckenverknüpfter $\text{Ga}_2\text{S}(\text{S}_2)$ und Ga_2S_2 Ringe beschrieben werden. Aufgrund dieser alternierenden Verknüpfung innerhalb der Ketten resultieren zwei unterschiedliche Ga-Ga Abstände von $d(\text{Ga-Ga}) = 2.908(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ga-Ga}) = 3.305(1) \text{ \AA}$. Innerhalb der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ bilden die entlang $[001]$ laufenden Anionenkette eine hexagonale Stabpackung aus (vgl. Abbildung 4.4).

Die Anordnung der Cäsiumkationen entspricht der Topologie eines kubischen Diamanten (vgl. Abbildung 4.4). Die Abstände $d(\text{Cs}-\text{Cs})$ im Bereich von $d(\text{Cs}-\text{Cs}) = 4.5521(7) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs}-\text{Cs}) = 5.2884(7) \text{ \AA}$ stimmen gut mit den beobachteten Abständen der vergleichbaren Verbindungen $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ ^[80] und CsGaS_3 überein.^[87]

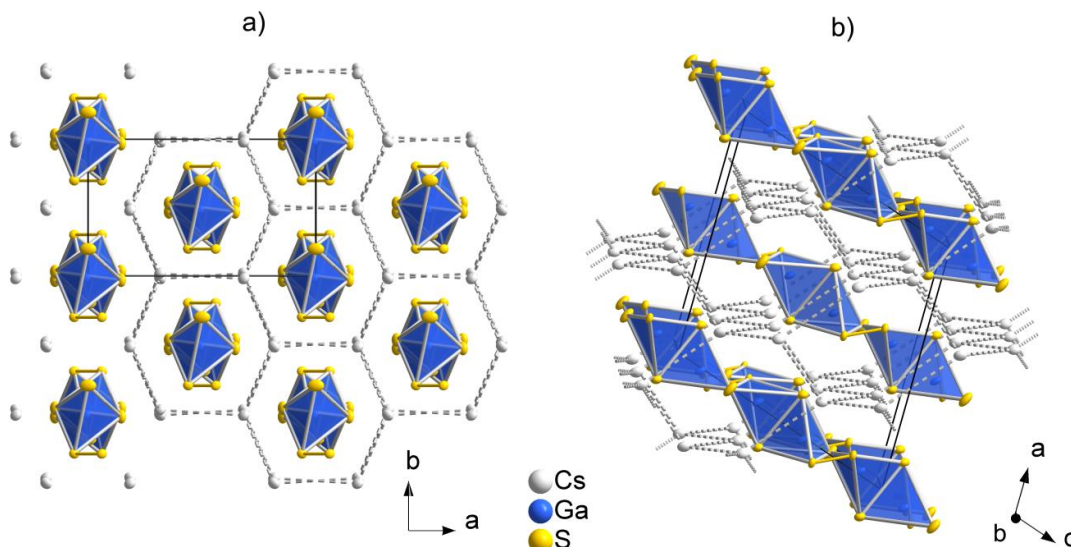


Abbildung 4.4: a) Hexagonale Stabpackung der Selenogallatketten in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. b) Diamantartige Topologie der Cäsiumkationen (gestrichelte Linien). Die Mischbesetzung auf der Disulfid-Hantel ist nicht abgebildet.

Die Cäsiumatome sind innerhalb einer Koordinationssphäre von 4.1 \AA zehnfach von Schwefel koordiniert (vgl. Abbildung 4.5). Die dabei entstehenden, unregelmäßigen Polyeder sind über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft. Die Bindungslängen innerhalb der Polyeder reichen von $d(\text{Cs}-\text{S}) = 3.599(2) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs}-\text{S}) = 4.081(1) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs}-\text{S}) = 3.726(1) \text{ \AA}$. Auch diese Werte sind im Einklang mit vergleichbaren Verbindungen wie $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ ^[80] und CsGaS_3 .^[87]

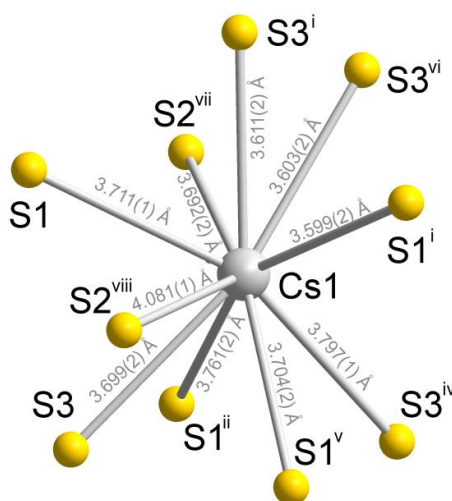


Abbildung 4.5: Koordinationspolyeder der Cäsiumlage in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Die Symmetriecodes der Schwefellagen sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.2).

4.1.4 Schwingungsspektroskopie

Zur Analyse der Raman-aktiven Schwingungsmoden in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ wurde von der mit DMF gereinigten und getrockneten Substanz ein Raman-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.6). Eine Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte, entsprechend der Betrachtungen von Kapitel 9.2, durch den Vergleich aller Raman-Spektren der Thiogallate dieser Arbeit.

Im Raman-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ können deutliche Bereiche identifiziert werden. Die Streckschwingung der Disulfidhantel tritt bei einer Raman-Verschiebung von 493 cm^{-1} auf. Schwingungsbanden bei 386 , 361 , 348 , 324 und 291 cm^{-1} resultieren aus den Ga-S Valenzschwingungen innerhalb der GaS_4 -Tetraeder. Die Banden mit einer geringeren Raman-Verschiebung können Deformationsschwingungen der anionischen Kette zugeordnet werden. Schwingungen unterhalb von 120 cm^{-1} stammen vermutlich von Gitterschwingungen.

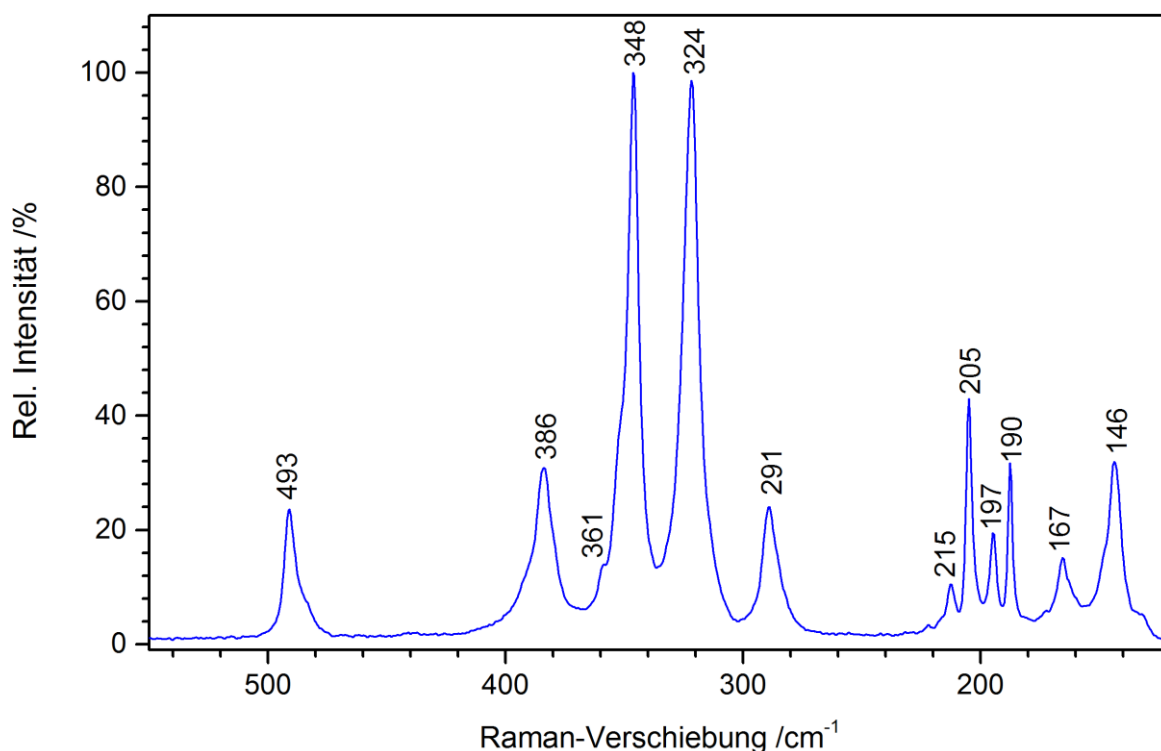


Abbildung 4.6: Raman-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ im Bereich einer Raman-Verschiebung von $120 - 550\text{ cm}^{-1}$ (Anregungswellenlänge $\lambda = 1064\text{ nm}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Wie bereits in Kapitel 4.1.2.2 diskutiert konnte die Identität der roten Substanz in jedem Syntheseansatz von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie nicht geklärt werden. Da bei der Entfernung dieser roten Substanz mit DMF eine intensive blaue Färbung der Lösung auftritt ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ein Polysulfid handelt. Mittels Schwingungsspektroskopie konnte die unbekannte Substanz jedoch identifiziert werden. Dazu wurde ein Raman-Spektrum des kompletten Inhalts einer Ampulle direkt nach der Synthese aufgenommen (vgl. Abbildung 4.7).

Tabelle 4.3: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ entsprechend der vergleichenden Betrachtungen von Kapitel 9.2 (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung).

$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
146	$\delta(\text{Ga-S})$
167	$\delta(\text{Ga-S})$
190	$\delta(\text{Ga-S})$
197	$\delta(\text{Ga-S})$
215	$\delta(\text{Ga-S})$
291	$\nu(\text{Ga-S})$
324	$\nu(\text{Ga-S})$
348	$\nu(\text{Ga-S})$
361	$\nu(\text{Ga-S})$
386	$\nu(\text{Ga-S})$
493	$\nu(\text{S-S})$

Beim Vergleich mit einem Raman-Spektrum von reinem $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ konnten die zusätzlichen Banden identifiziert werden. Ein Vergleich mit den Schwingungsdaten bekannter Polysulfide^[132-133] ergab, dass viele der zusätzlichen Banden Cs_2S_6 zugeordnet werden können. Da im Laufe dieser Arbeit auch Raman-Spektren von reinem Cs_2S_6 erhalten wurden (vgl. Kapitel 5) konnten die Spektren visuell verglichen werden. Mit zusätzlicher Berücksichtigung von elementarem Schwefel und Veränderung der relativen Intensitäten der drei Komponenten konnte das Spektrum des rohen Syntheseprodukts bis auf geringfügige Abweichungen (vermutlich eine Galliumverbindung) exakt repliziert werden.

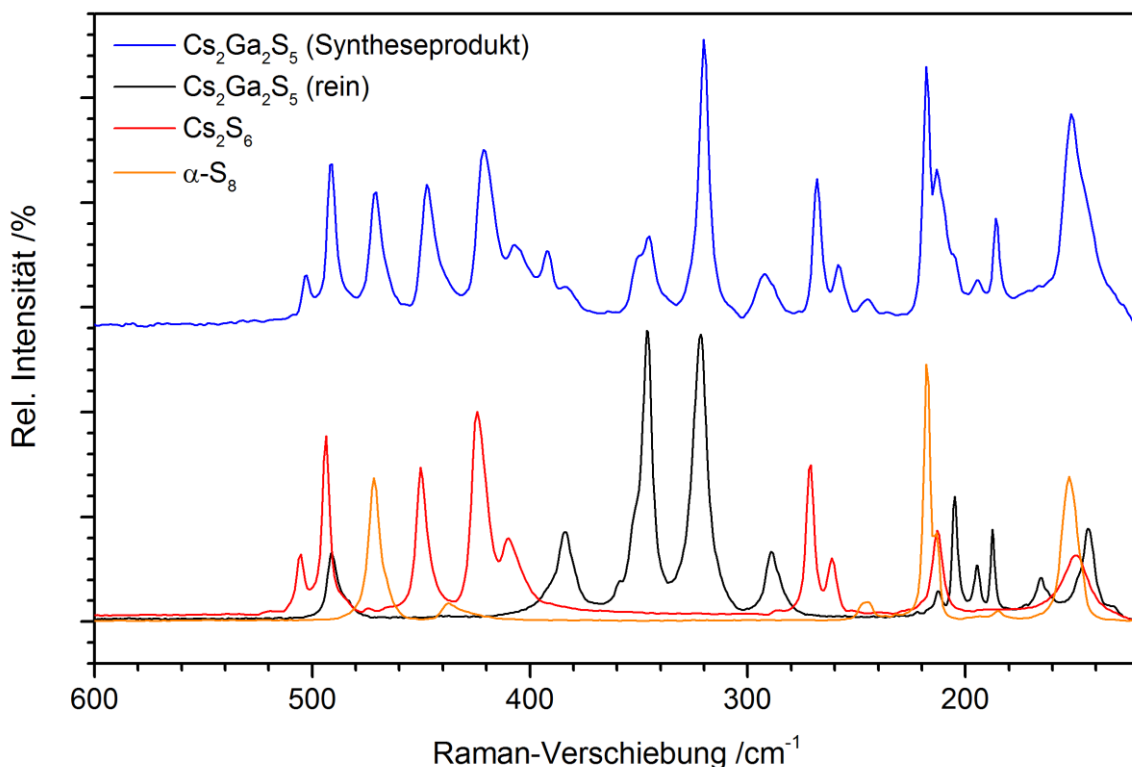


Abbildung 4.7: Vergleich des Raman-Spektrums des Syntheseprodukts von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (blau) mit den Raman-Spektren von reinem $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (schwarz), Cs_2S_6 (rot) und $\alpha\text{-S}_8$ (orange).

4.1.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften

Die Bestimmung der optischen Bandlücke des Halbleiters $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ erfolgte durch die Aufnahme eines diffusen Reflexionsspektrums (Abbildung 4.8). Die Extrapolation des linear abfallenden Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion (vgl. Kap. 2.3.4) auf die Grundlinie ergab eine optische Bandlücke von 2.91 eV. Dieser Wert stimmt gut mit der farblosen, gepulverten Substanz überein.

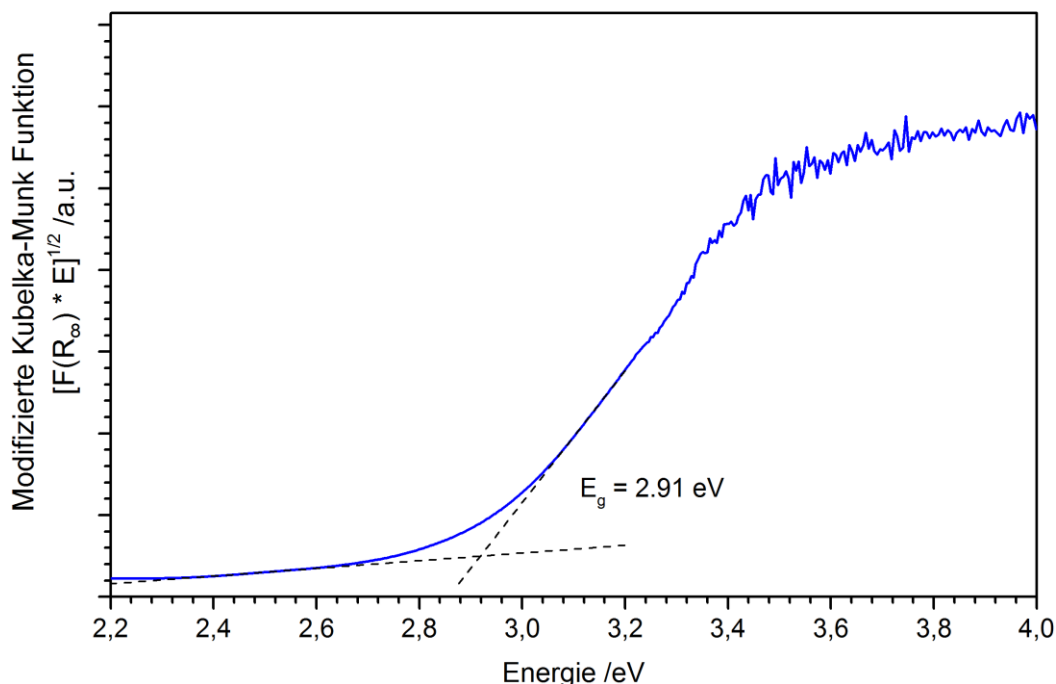


Abbildung 4.8: UV/Vis Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie (gestrichelte Linien) wurde eine Bandlücke von 2.91 eV ermittelt.

Die Analyse der Bindungssituation und der elektronischen Struktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ erfolgte durch DFT-Rechnungen mit Hilfe des FPLO codes (vgl. Kapitel 2.3.7).^[48] Austausch- und Korrelationswechselwirkungen wurden entsprechend dem GGA-Funktional nach *Perdew, Burke und Enzerhof* (PBE)^[49] beschrieben. Als Ausgangspunkt der Rechnungen wurde die experimentell bestimmte Struktur in der idealisierten Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5,0}$ benutzt und die Mischbesetzung der S3 Lage nicht berücksichtigt. Die Rechnung konvergierte unter Verwendung eines Netzes aus $12 \times 12 \times 12$ k -Punkten mit einer maximalen Abweichung von $0.53 \cdot 10^{-6}$ Hartree.

Die Analyse der Zustandsdichte von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ergab, dass die Verbindung ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.70 eV ist. Dieser Wert ist zwar geringer als die experimentell bestimmte Bandlücke von 2.91 eV, ist aber im Einklang mit der generellen Unterschätzung theoretisch berechneter Bandlücken der DFT-Rechnungen (auch in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit). Eine Auftragung der totalen Zustandsdichte (TDOS) mit den Beiträgen der drei Atomsorten ist in Abbildung 4.9 abgebildet. Die ausführliche Betrachtung der Beiträge der Orbitale aller fünf Atomlagen (PDOS) ist in Abbildung 4.10 zu finden.

In $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ liegen verschiedene Bindungssituationen vor. Cäsium liegt als Cs^+ vor, was aus den nicht besetzten Cs-6s Orbitalen ersichtlich ist. Die höchsten besetzten Cs-5p Orbitale liegen bei -7.5 eV und tragen somit nicht zur Bindung innerhalb der polymeren Anionenstruktur bei. Durch Ga-S Wechselwirkungen innerhalb der anionischen Thiogallatketten kommt es zu einer Aufspaltung der Ga-4s und Ga-4p Zustände in Valenz- und Leitungsband. Ga-4s Maxima liegen vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und im Bereich zwischen -5 und -6 eV im Valenzband.

Die Bindung zu den Sulfidliganden erfolgt primär über die S-3p Orbitale. Anteile der S-3p Orbitale findet man vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und unterhalb der Fermi-Kante (0 bis -5 eV). Die DOS Maxima der S-3s Orbitale liegen bei unterhalb von -12 eV (In Abbildung 4.10 nicht gezeigt) und tragen nicht zur Bindungssituation innerhalb der polymeren Anionen bei. Einen besonderen Einfluss auf die Größe der Bandlücke scheint die S3 Lage (bzw. die Disulfidhantel) zu haben. Bei der Betrachtung der Zustände am Fermi-Niveau fällt auf, dass alle signifikanten Zustände an der Spitze des Valenzbandes und die niedrigsten Zustände im Leitungsband in besonderem Maße, und entsprechend der Erwartung, der S3 Lage zuzuordnen sind. Eine weiterführende Analyse des Einflusses der S_2^{2-} Hantel, insbesondere im Vergleich mit den strukturell verwandten Verbindungen CsGaS_2 -*mC16* und CsGaS_3 , ist in Kapitel 4.3.1 zu finden.

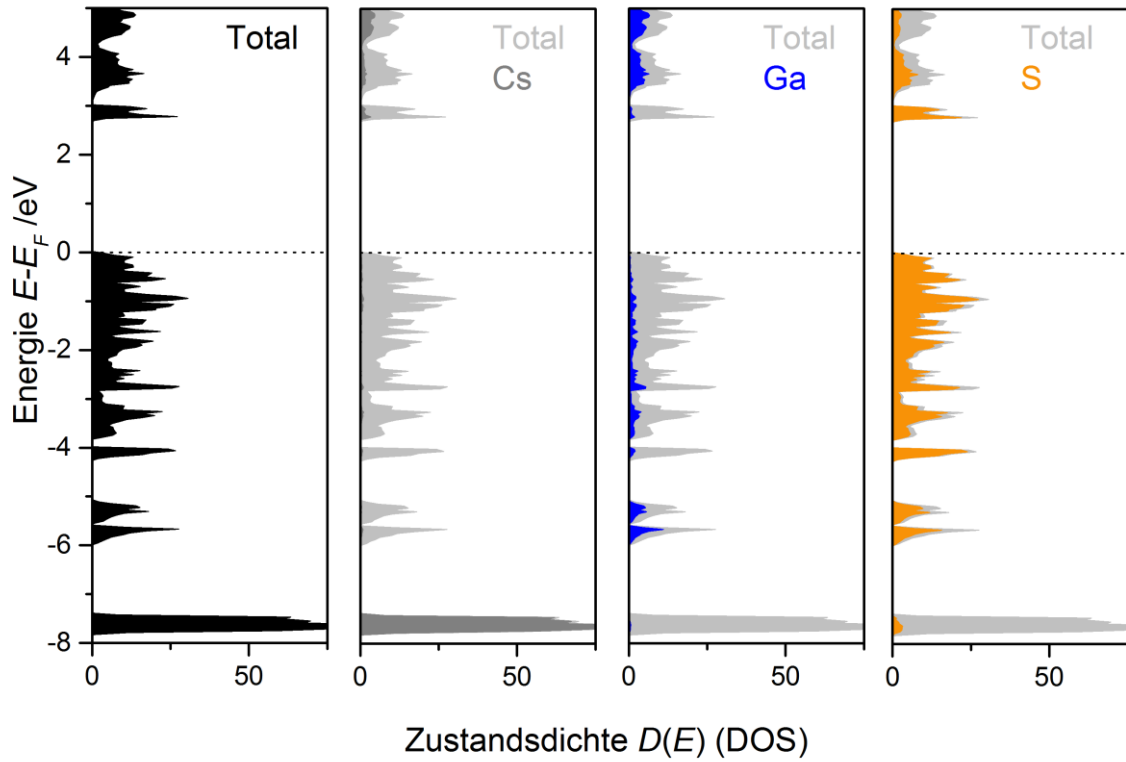


Abbildung 4.9: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, sowie die Anteile der verschiedenen Atomsorten im Bereich von -8 bis +5 eV.

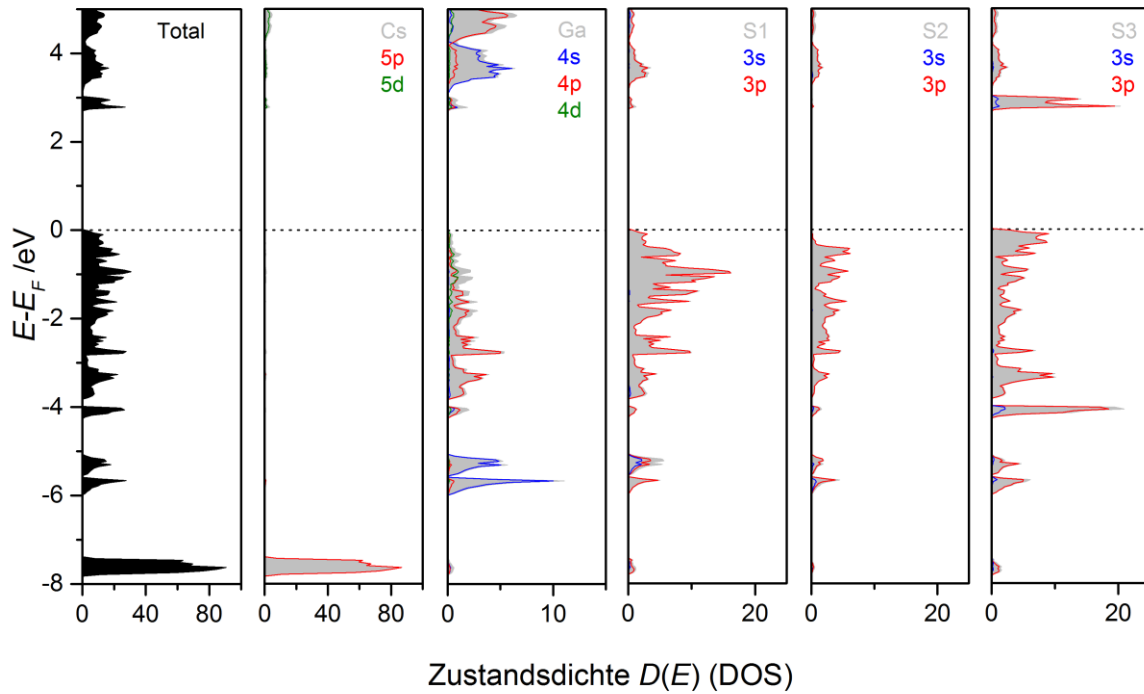


Abbildung 4.10: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, sowie Anteile der Orbitale aller fünf Atomlagen im Bereich von -8 bis +5 eV (PDOS).

4.2 Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$

4.2.1 Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$

Die Synthese der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ erfolgte durch kontrollierte thermische Zersetzung von CsN_3 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Gallium-Precursors (Ga , GaSe , Ga_2Se_3) und Selen. Eine Ampulle mit dem Rohprodukt wurde mehrere Tage bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Röhrenofen getempert. Im Verlauf des Temperns entstand in der Ampulle ein goldgelber, kristalliner Regulus, bestehend aus gelben, stäbchenförmigen Kristallen (vgl. Abbildung 4.11). Bei Kontakt mit feuchter Luft zersetzt sich die Substanz unter H_2Se -Entwicklung zu einem schwarzen Pulver.



Abbildung 4.11: Links: Ampulle mit gelbem, gepulvertem $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der gelben lattenförmigen Kristalle von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$.

4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

4.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ bildet gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, stäbchenförmige Kristalle. Die Kristallstruktur der Verbindung wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Eine Datensammlung an einem Einkristall wurde an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) bei $-150\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 6365 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip^[39] (implementiert in Jana 2006^[37]), und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Volle Matrix gegen F^2) mit dem Programm Jana 2006^[37]. Analog zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ konnte bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ebenfalls eine Mischbesetzung aus Se_2^{2-} und Se^{2-} Ionen auf der Position der Diselenidhantel. Die Verknüpfung der Besetzungsfaktoren zur Erhaltung der Elektroneutralität erfolgte analog zur Sulfidverbindung (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Die finale Strukturverfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0303$ und $wR_2 = 0.0584$ (alle Daten) mit einer Mischbesetzung aus 96.3 % Se_2^{2-} und 3.7 % Se^{2-} . Relevante Messparameter, sowie Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 4.4 angeführt. Lage- und Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind tabellarisch zusammengefasst im Anhang zu finden (Tabelle A4.4, A4.5).

Tabelle 4.4: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$.

Summenformel, Pearson Symbol	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, $mC36$
Molare Masse	800.06 g/mol
Form, Farbe	Latte, gelb
Kristallgröße	0.26 x 0.04 x 0.02 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 15.3911(5) \text{ \AA}$ $b = 7.3577(2) \text{ \AA}$ $c = 12.9219(3) \text{ \AA}$ $\beta = 126.395(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1177.89(7) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.5115 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 26.069 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	-150(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 45 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.22^\circ$ bis $\theta_{\max} = 32.20^\circ$
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 22$, $-10 \leq k \leq 10$, $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	13623
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2050
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1790
Innerer R -Wert	$R_{\text{int}} = 0.0468$, $R_\sigma = 0.0235$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.038$, $T_{\max} = 0.629$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Daten / Restraints / Parameter	2050 / 1 ^{a)} / 48
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.32, 1363
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0249$, $wR_2 = 0.0553$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0303$, $wR_2 = 0.0584$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -1.09 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 1.81 \text{ e/\AA}^3$

^{a)} Zur Anpassung der Besetzungsfaktoren wurden Restriktionen bei der Verfeinerung in Jana2006 verwandt: $\text{ai}[\text{Se3}'] = 0.5 - 0.5 * \text{ai}[\text{Se3}]$.

Tabelle 4.5: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ($-150\text{ }^\circ\text{C}$).

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	U_{eq}
Cs	8f	1	0.11417(2)	0.27659(3)	0.55220(2)	0.0185(1)
Ga	8f	1	0.36082(3)	0.27210(5)	0.12640(4)	0.0126(2)
Se1	8f	1	0.19069(3)	0.21059(5)	0.08982(3)	0.0152(2)
Se2	4e	1	0	0.55302(7)	$\frac{1}{4}$	0.0161(2)
Se3	8f	0.963(2)	0.08323(3)	0.06239(5)	0.26408(3)	0.0135(2)
Se3 ^c	4e	0.037	0	0.013(3)	$\frac{1}{4}$	0.031(8)

4.2.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Um die Reinheit der hergestellten Proben von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ zu prüfen, wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme der gepulverten Substanzen aufgenommen (Abbildung 4.12). Alle untersuchten Proben zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm. Da keinerlei Fremdreflexe in den gemessenen Diffraktogrammen auftraten, konnte davon ausgegangen werden, dass die dargestellten Substanzen (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) phasenrein waren. Alle Reflexe konnten mit einer monoklin C -zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 15.454(5)\text{ \AA}$, $b = 7.409(2)\text{ \AA}$, $c = 13.005(2)\text{ \AA}$, $\beta = 126.52(1)^\circ$ und $V = 1196.5(7)\text{ \AA}^3$.

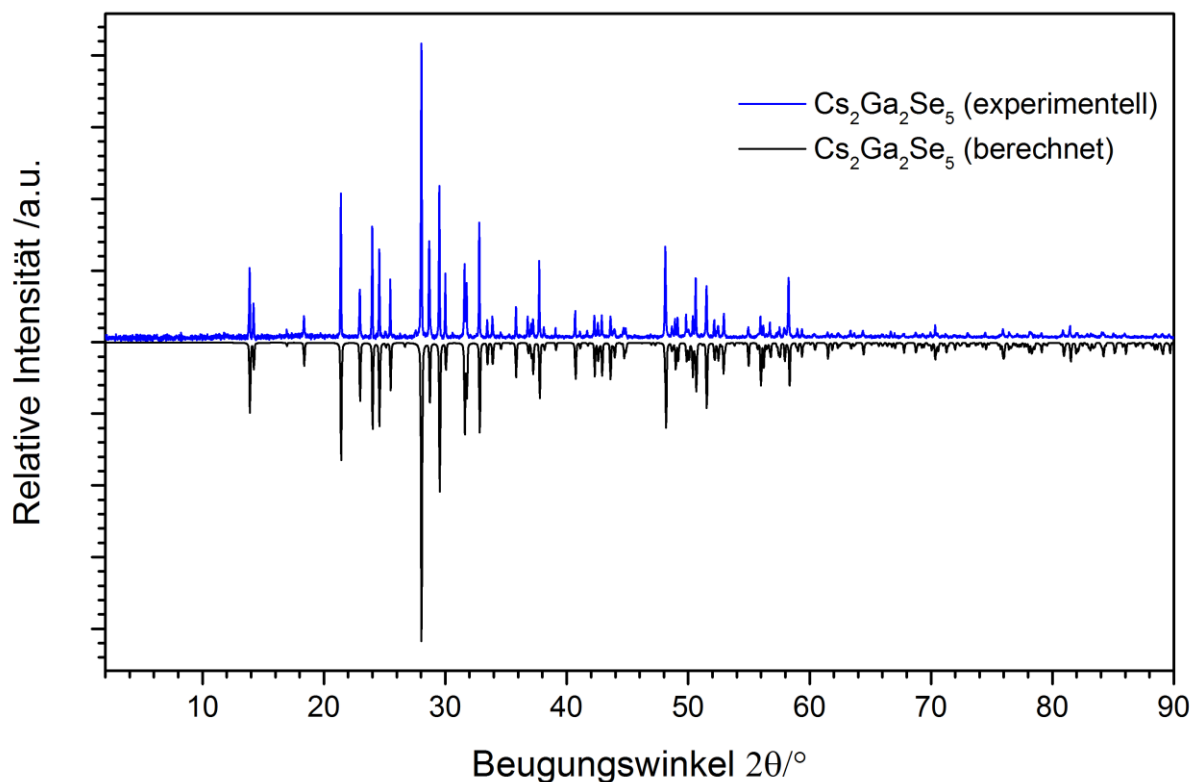


Abbildung 4.12: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, $25\text{ }^\circ\text{C}$, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25°C genutzt).

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Verhaltens der Verbindung bei hohen Temperaturen mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. Kapitel 4.3.3) wurden Diffraktogramme der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Eine Auswertung der Zellparameter bei diesen Temperaturen ist im Anhang (Abbildung A4.2, Tabelle A4.6) zu finden.

4.2.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$

$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Zellkonstanten $a = 15.3911(5) \text{ \AA}$, $b = 7.3577(2) \text{ \AA}$, $c = 12.9219(3) \text{ \AA}$, $\beta = 126.395(3)^\circ$, $V = 1177.89(7) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ (Einkristalldaten, -150°C). Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ zeigt zur Schwefelverbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ analoge anionische Ketten ${}^1[\text{Ga}_2(\text{Se}_2)\text{Se}_3^{2-}]$ (Abbildung 4.13). Da die beiden Verbindungen jedoch nicht isotyp sind, wird die Struktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ausführlicher betrachtet. Bei den folgenden Betrachtungen der Kristallstruktur wird die Mischbesetzung auf der Se3 Lage nicht berücksichtigt und von der gemittelten Struktur mit der idealisierten Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5,0}$ ausgegangen.

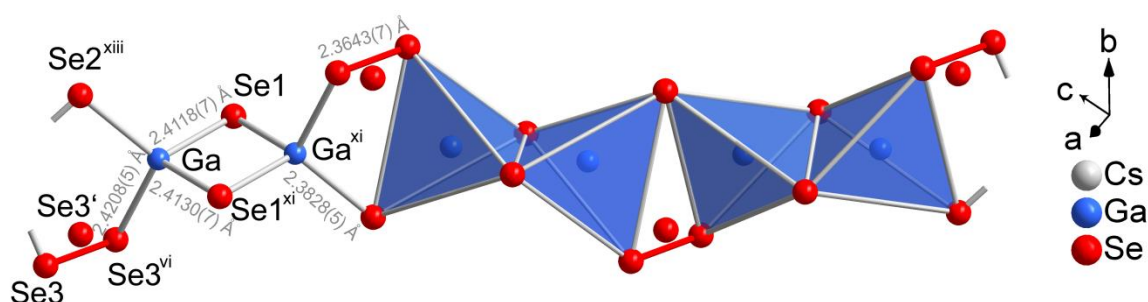


Abbildung 4.13: Ausschnitt der polymeren Selenogallatkette ${}^1[\text{Ga}_2(\text{Se}_2)\text{Se}_3^{2-}]$ in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben. Die Mischbesetzung auf der Se3 Lage und die Symmetriecodes der Selenlagen (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.5) sind ebenfalls abgebildet.

Das trivalente Gallium besetzt eine kristallographisch unabhängige Lage und ist tetraedrisch von drei Se^{2-} und einem Se-Atom einer Se_2^{2-} Einheit koordiniert. Die Polyederverknüpfung innerhalb der polymeren, anionischen Kette ${}^1[\text{Ga}_2(\text{Se}_2)\text{Se}_3^{2-}]$ ist identisch mit den Ketten im homöotypen Thiogallat $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (vgl. Kapitel 4.1.3). Der Unterschied beider Kristallstrukturen besteht darin, dass die polymeren Anionen in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ entlang $[101]$ und in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ entlang $[001]$ verlaufen. Die Bindungslängen innerhalb der GaSe_4 -Tetraeder liegen im Bereich von $d(\text{Ga}-\text{Se}) = 2.3828(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ga}-\text{Se}) = 2.4208(5) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Ga}-\text{Se}) = 2.41(1) \text{ \AA}$. Analog zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)^[87-88] sind die Abstände zwischen dem zentralen Galliumatom und den Se_2^{2-} Ionen länger als die Abstände zu den Se^{2-} Ionen. Die Winkel $\angle(\text{Se}-\text{Ga}-\text{Se})$ befinden sich im Bereich von $102.15(2)^\circ$ bis $116.37(2)^\circ$. Aufgrund dieser alternierenden Verknüpfung innerhalb der Ketten resultieren zwei unterschiedliche Ga-Ga Abstände von $d(\text{Ga}-\text{Ga}) = 3.0315(6) \text{ \AA}$ und

$d(\text{Ga-Ga}) = 3.5097(5) \text{ \AA}$. Die Bindungslänge einer Diselenid-Hantel beträgt $d(\text{Se3-Se3}) = 2.3743(7) \text{ \AA}$. Alle beobachteten interatomaren Abstände und Winkel stimmen gut mit den Werten in vergleichbaren Verbindungen wie CsGaSe_3 ^[88], $\text{Ga}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ ^[6], $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ ^[6] und $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ ^[6] überein. Die Anordnung der Cäsiumkationen zeigt, analog zu den verwandten Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^[87-88] die Topologie eines kubischen Diamanten (vgl. Abbildung 4.14).

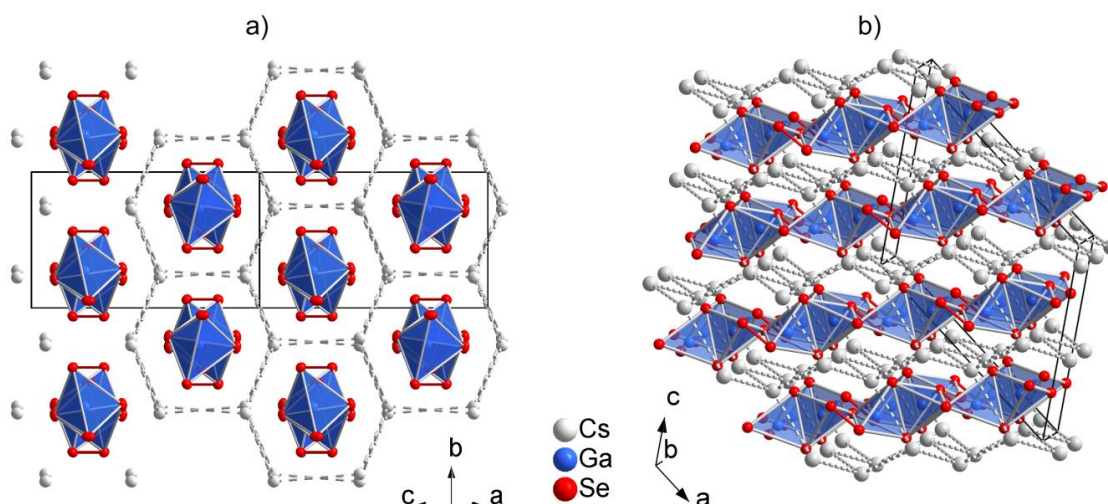


Abbildung 4.14: a) Hexagonale Stabpackung der Selenogallatketten in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$. b) Diamantartige Topologie der Cäsiumkationen (gestrichelte Linien). Die Mischbesetzung auf der Diselenid-Hantel ist nicht abgebildet.

Die Cäsiumatome sind innerhalb einer Koordinationssphäre von 4.1 \AA zehnfach von Selen koordiniert (vgl. Abbildung 4.15). Dabei entstehen unregelmäßige Polyeder, die über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind. Die Bindungslängen innerhalb der Polyeder reichen von $d(\text{Cs-Se}) = 3.6878(5) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-Se}) = 4.0647(4) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs-Se}) = 3.85(1) \text{ \AA}$. Auch diese Werte stimmen gut mit vergleichbaren Verbindungen wie CsGaSe_3 ^[88], $\text{Ga}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ ^[6], $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ ^[6] und $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ ^[6] überein.

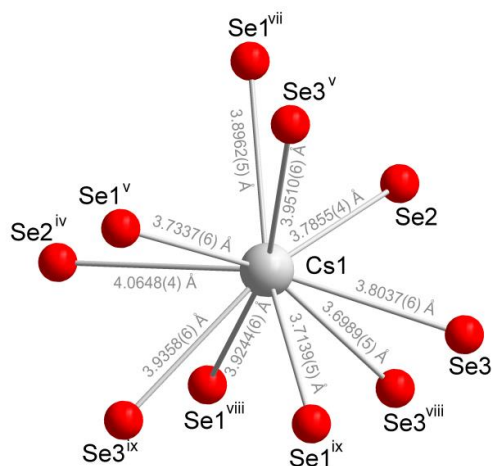


Abbildung 4.15: Koordinationspolyeder der Cäsiumlage. Die Symmetriecodes der Selenlagen sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.5).

Obwohl die Kristallstrukturen von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ identische Chalkogenogallatketten und identische Koordinationszahlen innerhalb der kationischen Substruktur und zu den Chalkogenidatomen aufweisen, sind beide Verbindungen nicht isotyp. Auf den ersten Blick erkennbare Unterschiede sind natürlich die deutlich längere a -Achse in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ und die Tatsache, dass die Chalkogenogallatketten in beiden Verbindungen entlang unterschiedlicher Raumrichtungen verlaufen. Der eigentliche Unterschied zwischen beiden Strukturen wird erst deutlich ersichtlich, wenn man die Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ aus der Standardaufstellung $C2/c$ in die alternative Aufstellung $I2/a$ überführt (Abbildung 4.16, Tabelle 4.6).^[134]

$$\begin{pmatrix} a & b & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c & b & -a - c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -x + z \\ y \\ -x \end{pmatrix}$$

Abbildung 4.16: Matrixtransformation zur Umstellung der Achsen der Elementarzelle sowie der Atomlagen der Raumgruppe $C2/c$ nach $I2/a$.^[134]

Tabelle 4.6: Vergleich der Zellparameter von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ in der Standardaufstellung der Raumgruppe Nr. 15 $C2/c$ und der alternativen Aufstellung $I2/a$ mit den Zellparameter von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$.

$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
$C2/c$	$I2/a$
$a = 15.3911(5) \text{ \AA}$	$a = 12.9219(3) \text{ \AA}$
$b = 7.3577(2) \text{ \AA}$	$b = 7.3577(2) \text{ \AA}$
$c = 12.9219(3) \text{ \AA}$	$c = 12.9557(8) \text{ \AA}$
$\beta = 126.395(3)^\circ$	$\beta = 107.008(4)^\circ$
$V = 1177.89(7) \text{ \AA}^3$	$V = 1177.89(9) \text{ \AA}^3$

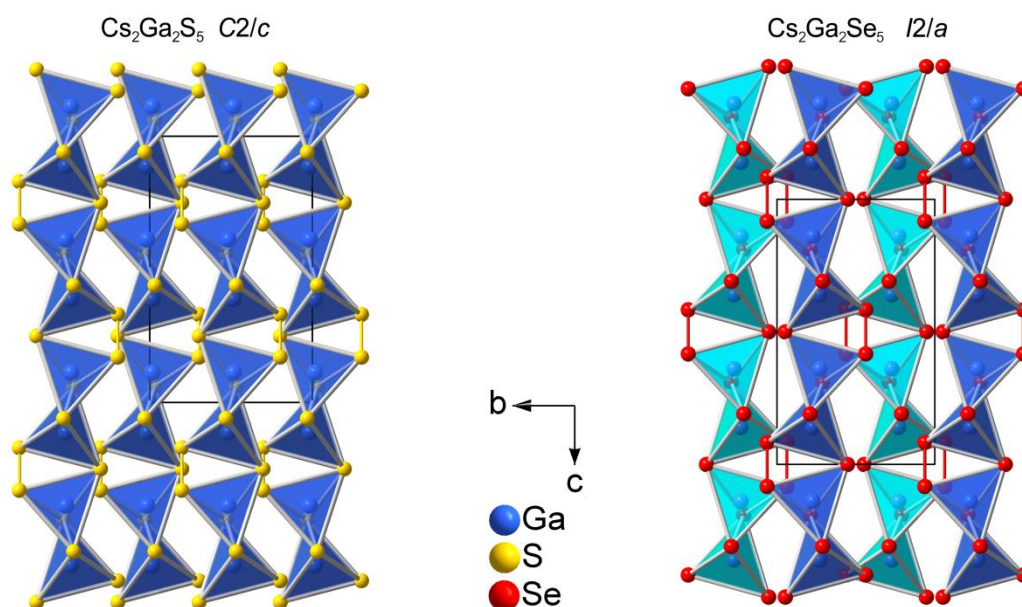


Abbildung 4.17: Vergleich der Anordnung der Chalkogenogallat-Ketten ${}^1[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)\text{Q}_3^{2-}]_\infty$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ($C2/c$, links) und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ($I2/a$, rechts). Die Mischbesetzung der Se3 Lage wurde nicht dargestellt. Die unterschiedliche Kettenanordnung in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ist farblich hervorgehoben

Durch diese Transformation wird eine Elementarzelle mit vergleichbaren Zellparameter zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ erhalten. Beim Vergleich der Atomlagen von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ in $C2/c$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ in $I2/a$ fällt auf, dass neben einer Verschiebung aller Atomlagen von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ um $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$, alle Selenlagen zusätzlich um $(0, 0, \frac{1}{4})$ bezüglich $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ verschoben sind. Dieser Unterschied äußert sich in einer veränderten Anordnung der Chalkogenogallatketten innerhalb der Struktur wie in Abbildung 4.17 dargestellt.

4.2.4 Schwingungsspektroskopie

Zur Analyse der Raman-aktiven Schwingungsmoden von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.18). Eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden erfolgte anhand eines Vergleichs der Raman-Spektren aller in dieser Arbeit betrachteten Selenogallate (vgl. Kapitel 9.2).

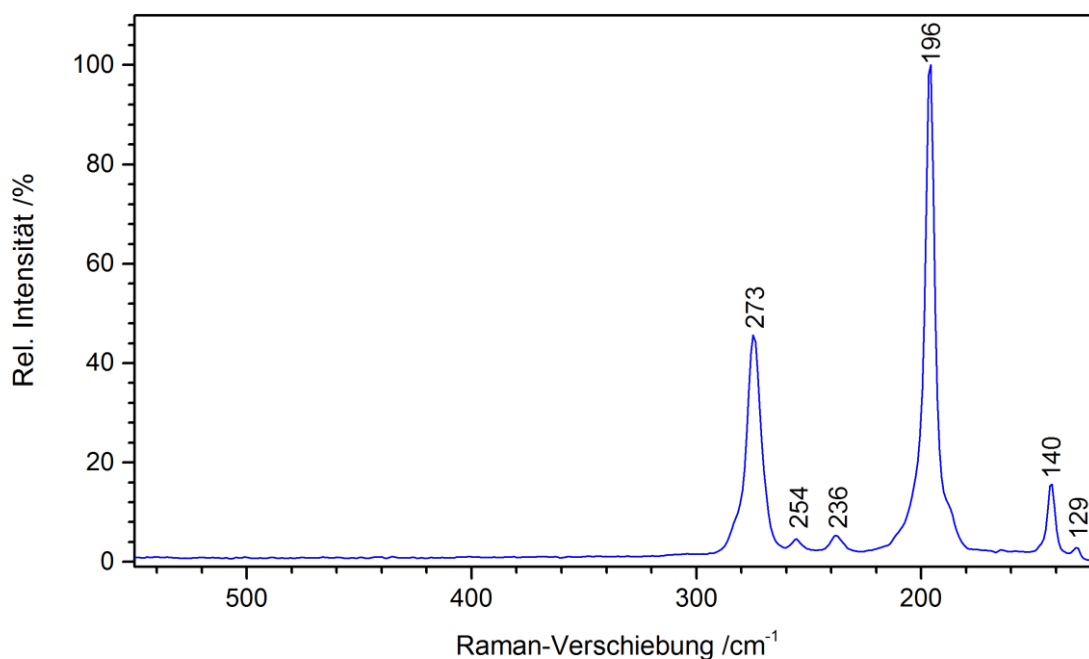


Abbildung 4.18: Raman-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ im Bereich einer Raman-Verschiebung von 120 – 550 cm^{-1} (Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$, 25 °C).

Tabelle 4.7: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ entsprechend der vergleichenden Betrachtungen von Kapitel 9.2 (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung).

$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
129	$\delta(\text{Ga-Se})$
140	$\delta(\text{Ga-Se})$
196	$\delta(\text{Ga-Se})$
236	$\nu(\text{Se-Se})$
254	$\nu(\text{Ga-Se})$
273	$\nu(\text{Ga-Se})$

Im Raman-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ können zwei Bereiche mit einer Raman-Verschiebung von $273 - 196 \text{ cm}^{-1}$ und $> 140 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Schwingungsbanden bei 273 und 254 cm^{-1} resultieren aus den Ga-Se Valenzschwingungen innerhalb der GaSe_4 -Tetraeder. Die Streckschwingung der Diselenidhantel tritt bei 236 cm^{-1} auf. Die Schwingungsbande bei einer Raman-Verschiebung von $196, 140$ und 129 cm^{-1} resultiert vermutlich aus Deformationsschwingungen der anionischen Kette. Alle Banden mit einer Raman-Verschiebung $< 120 \text{ cm}^{-1}$ stammen vermutlich von Gitterschwingungen.

4.2.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften

Die optische Bandlücke von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ wurde mittels diffuser Reflexionsspektroskopie ermittelt (Abbildung 4.19). Durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion (vgl. Kap. 2.3.4) auf die Grundlinie wurde eine optische Bandlücke von 2.08 eV bestimmt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der gelben bis orangen Farbe der gepulverten Substanz.

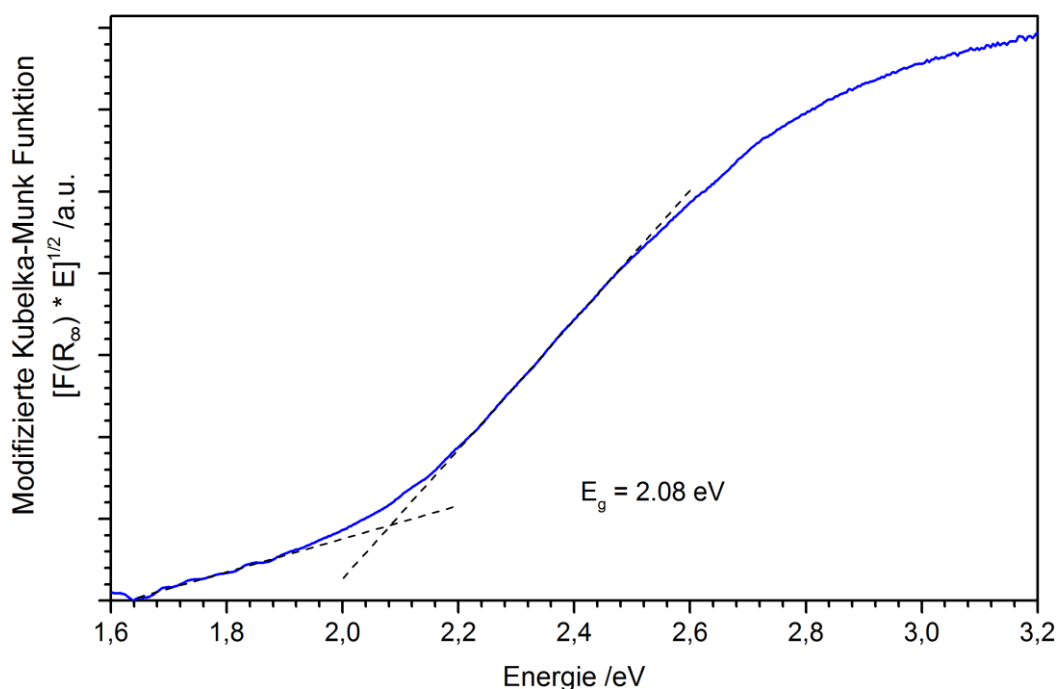


Abbildung 4.19: UV/Vis Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$. Die Bandlücke von 2.08 eV wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie ermittelt (gestrichelte Linien).

Zur Analyse der Bindungssituation und der elektronischen Struktur von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ wurden DFT-Rechnungen mit Hilfe des FPLO codes durchgeführt (vgl. Kapitel 2.3.7).^[48] Die Beschreibung der Austausch- und Korrelationswechselwirkungen erfolgte entsprechend dem GGA-Funktional nach *Perdew, Burke und Enzerhof* (PBE)^[49]. Die experimentell bestimmte Struktur in der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, mit Vollbesetzung der Se3 Lage, diente als Ausgangspunkt der Rechnungen. Unter Verwendung eines Netzes aus $12 \times 12 \times 12$ k -Punkten konvergierte die Rechnung mit einer maximalen Abweichung von $0.36 \cdot 10^{-6}$ Hartree.

Eine Analyse der Zustandsdichte von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ergab, dass es sich bei der Verbindung um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.06 eV handelt, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von 2.08 eV ist. Eine Auftragung der totalen Zustandsdichte (TDOS) mit den Beiträgen der drei Atomsorten ist in Abbildung 4.20 abgebildet. Die ausführliche Betrachtung der Beiträge der Orbitale aller fünf Atomlagen (PDOS) ist in Abbildung 4.21 zu finden.

Ähnlich zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ liegen in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ verschiedene Bindungssituationen der drei Atomsorten vor. Cäsium liegt entsprechend der nicht besetzten Cs-6s Orbitale als Cs^+ vor. DOS Maxima der besetzten Cs-5p Orbitale liegen bei ungefähr -8 eV. Infolge der Ga-Se Wechselwirkungen in der polymeren Selenogallatkette kommt es zur Aufspaltung der Ga-4s und Ga-4p Zustände in Valenz- und Leitungsband. Die Ga-4s Maxima liegen vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und im Bereich von zwischen -5 und -6 eV im Valenzband.

Die Bindung zu den Selenidliganden erfolgt primär über die Se-4p Orbitale. Anteile der S-3p Orbitale sind vor allem in den Niveaus des Leitungsbandes und unterhalb der Fermi-Kante (0 bis -6 eV) zu finden. Die DOS Maxima der Se-4s Orbitale liegen unterhalb von -11 eV (In Abbildung 4.21 nicht gezeigt) und tragen nicht zur Bindung innerhalb der polymeren Anionen bei. Analog zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ hat die Se3 Lage (bzw. die Diselenidhantel) den größten Einfluss auf die Bandlücke. Alle signifikanten Zustände direkt am Fermi-Niveau und die niedrigsten unbesetzten Zustände im Leitungsband sind überwiegend der Se3 Lage zuzuordnen. Eine weiterführende Analyse des Einflusses der Se_2^{2-} Hantel insbesondere im Vergleich mit den strukturell verwandten Verbindungen CsGaSe_2 - $m\text{C16}$ und CsGaSe_3 und den analogen Selenogallaten ist in Kapitel 4.3.1 zu finden.

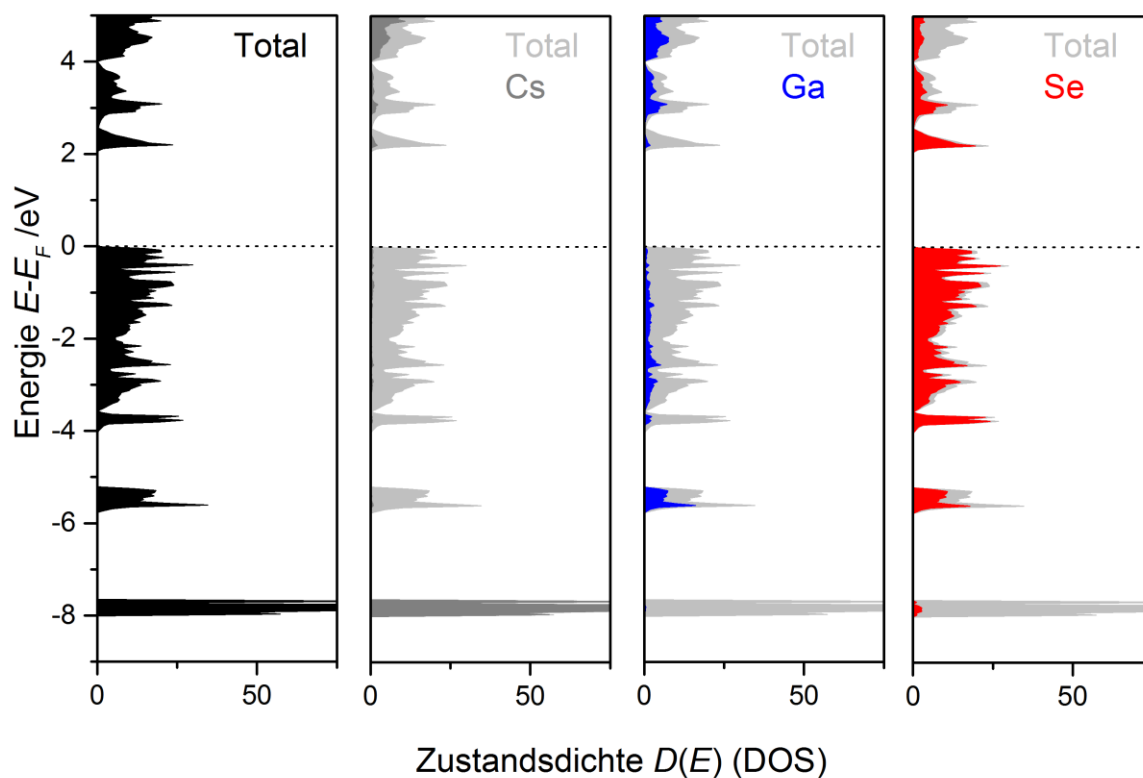


Abbildung 4.20: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, sowie die Anteile der verschiedenen Atom-sorten im Bereich von -9 bis +5 eV.

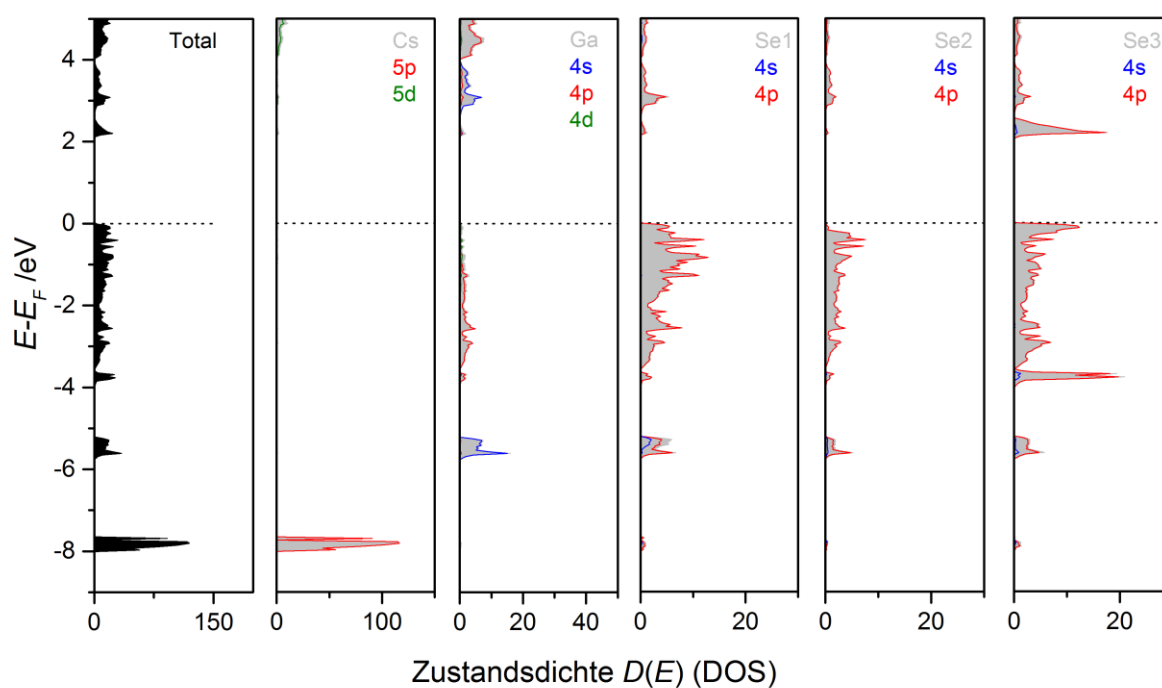


Abbildung 4.21: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, sowie Anteile der Orbitale aller fünf Atomlagen im Bereich von -9 bis +5 eV (PDOS).

4.3 Verwandtschaftsbeziehung anionischer Ketten $[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($x = 0, 1, 2$)

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln bei der Betrachtung der Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) berichtet, gibt es große strukturelle Ähnlichkeiten zwischen den Chalkogenogallatketten in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$, CsGaQ_2 -*mC16* und CsGaQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). An dieser Stelle sei kurz vorweg genommen, dass von den Verbindungen CsGaS_2 und CsGaSe_2 zwei polymorphe Modifikationen existieren. Die Polymorphe CsGaQ_2 -*mC16* kristallisieren im *KFeS₂-Strukturtyp* und zeigen polymere, SiS_2 analoge Anionenketten aus rein kantenverknüpften Tetraedern (vgl. Kapitel 3.2). Die Polymorphie von CsGaQ_2 ist Gegenstand von Kapitel 6. Die polymeren Anionenketten ${}^1[\text{GaQ}_2^{2-}]$, ${}^1[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)\text{Q}_3^{2-}]$ und ${}^1[\text{Ga}(\text{Q}_2)\text{Q}]^-$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der der vorliegenden Dichalkogenideinheiten. Alle drei kettenförmigen Anionen können durch die allgemeine Schreibweise ${}^1[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 0, 1, 2$) ausgedrückt werden.

Die bisherigen Betrachtungen basierten jedoch lediglich auf den optischen Ähnlichkeiten der drei Verbindungen (vgl. Abbildung 4.22). Ein „echter“ Zusammenhang zwischen den Strukturen bestand anfänglich nicht. Im folgenden Kapitel wird jedoch gezeigt, dass diese Chalkogenogallatanionen enger miteinander verwandt sind, als zunächst angenommen. Dies äußert sich vor allem am Einfluss der Dichalkogenidionen auf die Bandlücken der Halbleiter. Schlussendlich wurde bei Hochtemperaturuntersuchungen der Verbindungen eine Möglichkeit der direkten Umwandlungen der polymeren Anionen ineinander ermittelt.

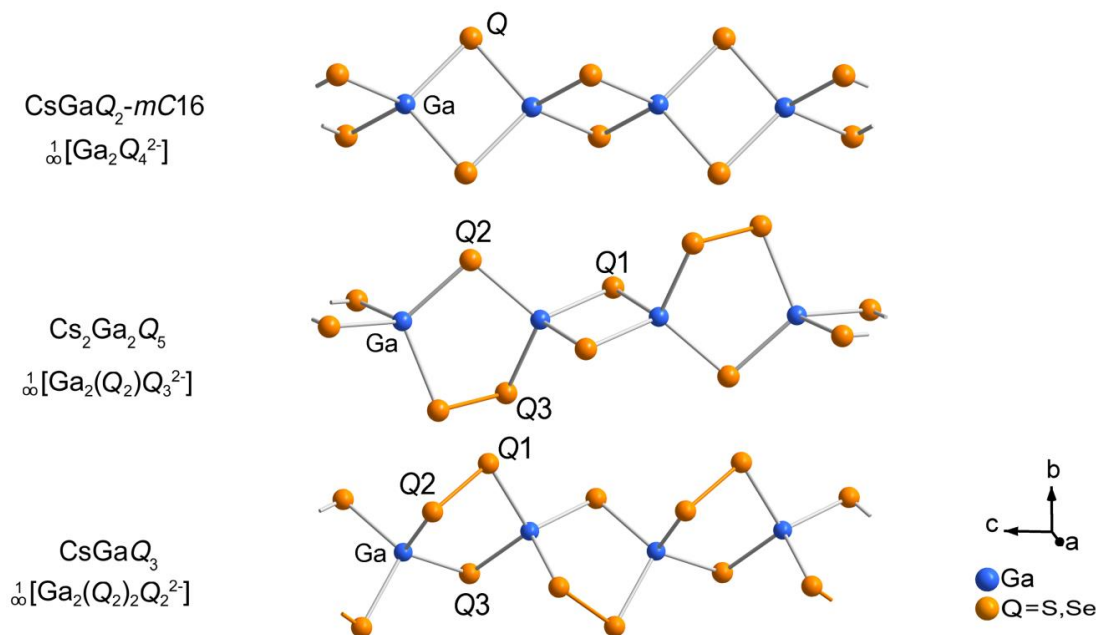


Abbildung 4.22: Chalkogenogallat-Ketten $[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 0, 1, 2$) in CsGaQ_2 -*mC16*, $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und CsGaQ_3 . Die in den folgenden Betrachtungen genutzten Atomlagen-Bezeichnungen der Chalkogenidatome sind ebenfalls abgebildet.

4.3.1 Einfluss der Dichalkogenidhanteln auf elektronische Eigenschaften

Betrachtet man die Farben der gepulverten Substanzen von $\text{CsGaQ}_2\text{-mC16}$, $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und CsGaQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), so ist ein Trend abnehmender Bandlücken beim Auftreten von Dichalkogenid-Hanteln innerhalb der Anionenstruktur erkennbar (vgl. Tabelle 4.8). Da die Bandlücken der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ bereits in den vorherigen Kapiteln bestimmt wurden, und die Polymorphe $\text{CsGaQ}_2\text{-mC16}$ in Kapitel 6 betrachtet werden, lag es nahe Bandlücken von CsGaS_3 und CsGaSe_3 ebenfalls experimentell zu bestimmen (vgl. Anhang Abbildung A4.3, A4.4). Die identische Bandlückenbestimmung ermöglichte einen repräsentativen Vergleich.

Die gemessene Bandlücke von CsGaSe_3 (2.17 eV) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem von *Kanatzidis et al.*^[88] berichteten Wert von 2.25 eV. Bei CsGaS_3 ist mit 2.78 eV eine deutliche Diskrepanz zu dem von *Vidyasagar et al.*^[87] berichteten Wert von 3.00 eV erkennbar. Die Bandlücke von 3.00 eV zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (vgl. Anhang Abbildung A4.5), was auch von *Vidyasagar et al.* zur Synthese von CsGaS_3 genutzt wurde.^[87] An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Synthese von CsGaS_3 selbst bei exakter Nachstellung der Reaktionsbedingungen^[87] (Ampullenmaße, Füllmenge, Temperatur) nicht gelang. Bei Syntheseversuchen in Cs_2S_6 (vgl. Kapitel 5) hingegen, konnte eine reproduzierbare Methode zur Darstellung von CsGaS_3 ermittelt werden. Da alle (röntgenographisch) phasenreinen Proben von CsGaS_3 eine Bandlücke von 2.78 eV aufwiesen, war davon auszugehen, dass diese korrekt ist. Zur Interpretation der Bandlücken wurden zusätzliche DFT-Rechnungen (FPLO, GGA-PBE) durchgeführt. Bei den nachfolgenden Betrachtungen werden nur die selbst bestimmten Werte (Experiment und Theorie) genutzt.

Tabelle 4.8: Vergleich experimenteller und theoretischer berechneter Bandlücken der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_{4+x}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $x = 0, 1, 2$).

Verbindung	Farbe	Experimentelle Bandlücke /eV	Theoretische Bandlücke /eV
$\text{CsGaS}_2\text{-mC16}$	Weiß	3.27	3.34
$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$	Gelblich	2.91	2.69
CsGaS_3	Gelb	2.78	2.24
Verbindung	Farbe	Experimentelle Bandlücke /eV	Theoretische Bandlücke /eV
$\text{CsGaSe}_2\text{-mC16}$	Gelb	2.36	2.54
$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$	Orange	2.08	2.06
CsGaSe_3	Rotbraun	2.17	1.69

Bei allen Chalkogenotrielen, die in dieser Arbeit betrachtet werden, handelt es sich um Halbleiter. Infolge von Ga-Q Wechselwirkungen innerhalb Tetraeder der polymeren Anionenstruktur kommt es zur Aufspaltung der Ga-4s und -4p Zustände in Valenz und Leitungsband.

In Verbindungen ohne Polychalkogenideinheiten, wie z. B. $\text{CsGaQ}_2\text{-}m\text{C16}$ (vgl. Abbildung 4.23 links), findet man Ga-4s Zustände vor allem in den energetisch tiefsten Niveaus des Leitungsbandes. Die Anteile der Ga-4s Zustände innerhalb des Valenzbandes liegen in allen Verbindungen unterhalb -5 eV. Zustände der Ga-4p Orbitale befinden sich meist im Bereich zwischen -0.5 und -4 eV. Die S-3s und Se-4s Orbitale tragen wenig zur Bindungssituation innerhalb der anionischen Struktur bei, weshalb die jeweiligen Orbitalanteile in allen Verbindungen unterhalb -10 eV liegen. In den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes findet man neben Ga-4s Zuständen, auch große Anteile der S-3p bzw. Se-4p Zustände (vgl. Abbildung 4.23).

Für die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und CsGaQ_3 (vgl. Abbildung 4.23) wurden, sowohl experimentell als auch theoretisch kleinere Bandlücken ermittelt. Eine Analyse der elektronischen Strukturen zeigt, dass die Anwesenheit von Q_2^{2-} Einheiten keinen Einfluss auf die Valenzbänder der Verbindungen hat. Die energetisch tiefsten Niveaus des Leitungsbandes bestehen in diesen Verbindungen jedoch nicht mehr aus Ga-4s Anteilen, sondern vorwiegend aus S-3p bzw. Se-4p Zuständen der Lagen der Dichalkogenidhanteln. Mit zunehmender Anzahl der Q_2^{2-} Einheiten steigt die Anzahl dieser Zustände und die Größe der Bandlücke nimmt von $\text{CsGaQ}_2\text{-}m\text{C16}$ bis hin zu CsGaQ_3 stetig ab.

Die quantenmechanischen Rechnungen sagen zwar einen Trend sinkender Bandlücken mit steigender Anzahl an Q_2^{2-} Einheiten in den Chalkogenogallat-Ketten voraus, aber nur die Verbindungen $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ (3.27 eV), $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (2.91 eV) und CsGaS_3 (2.78 eV) folgen tatsächlich diesem Trend. Bei den Seleniden ist zwar eine größere Bandlücke von $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ experimentell nachgewiesen (2.36 eV), aber die experimentelle Bandlücke von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ (2.08 eV) wurde stets geringer als die Bandlücke von CsGaSe_3 ermittelt (2.17 eV). Diese Beobachtungen zeigen, dass die Bandlücken geeigneter Chalkogenotriellate (in gewissem Maße) gezielt durch Einbau oder Entfernen von Polychalkogenid-Einheiten gesteuert werden können. Durch die Einstellung der Bandlücke könnten somit Verbindungen für technische Anwendungen optimiert und maßgeschneidert werden, was die oftmals langwierige Suche nach geeigneten Materialien erleichtert. Die durchweg kleineren Bandlücken der Selenverbindungen lassen sich durch den metallischeren Charakter des Selen erklären.

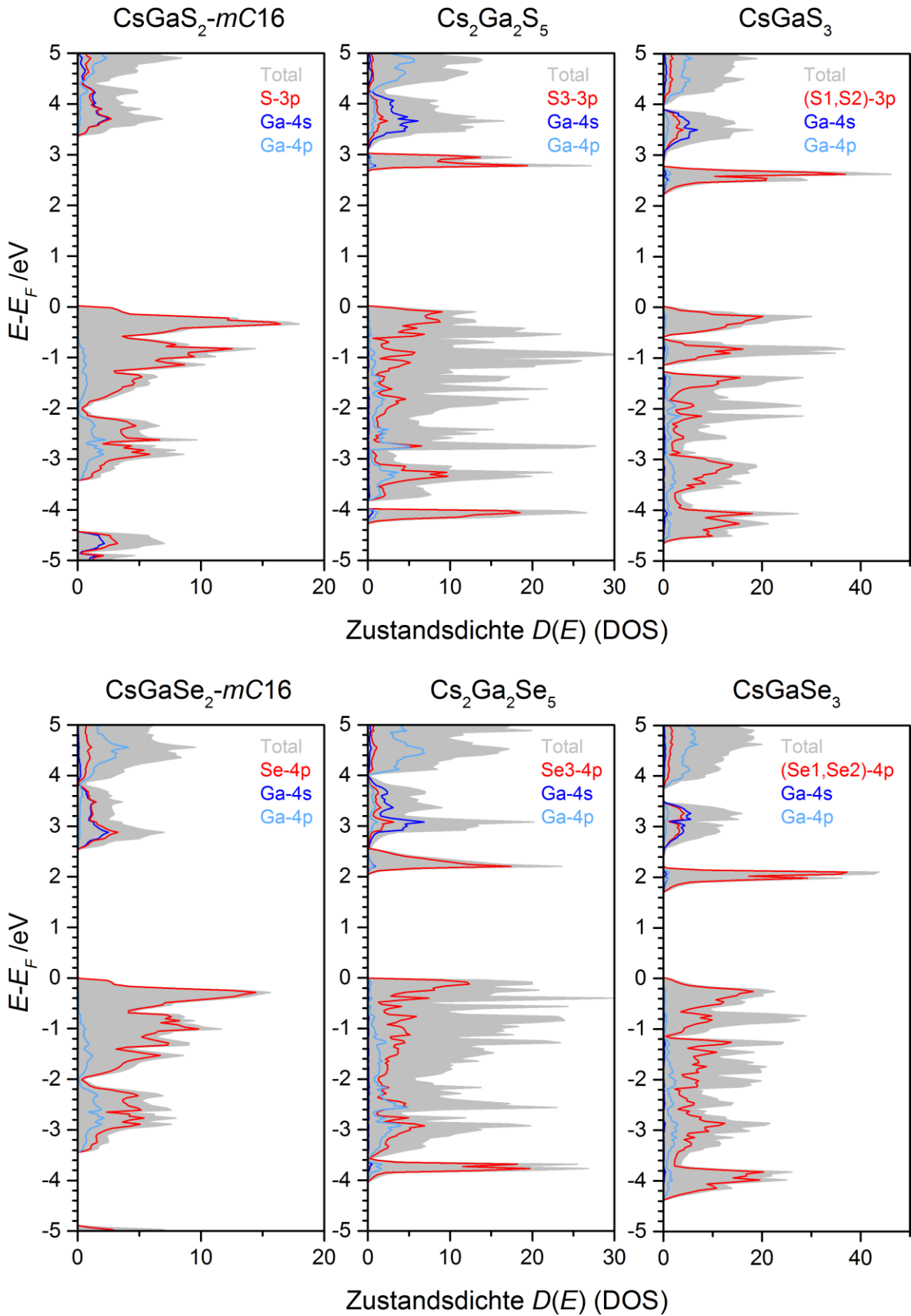


Abbildung 4.23: Vergleich der relevanten Orbitalanteile am Fermi-Niveau von CsGaQ₂-mC16 (links) mit Cs₂Ga₂Q₅ (mittig) und CsGaQ₃ (rechts) für $\text{Q} = \text{S}$ (oben) und $\text{Q} = \text{Se}$ (unten). Die jeweiligen Anteile der S-3p und Se-4p Orbitale der relevanten Lagen, sowie die Beiträge der Ga-4s und Ga-4p Orbitale sind farblich hervorgehoben

4.3.2 Untersuchung der Phasenbreiten $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_{4+x}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 0-2$)

Die Einkristallstrukturanalysen von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ergaben, dass auf der Position der Dichalkogenidhanteln eine Mischbesetzung zwischen Q_2^{2-} und Q^{2-} Ionen vorliegt (vgl. Kapitel 4.1.2.1, 4.2.2.1). Weiterhin ist aus dem vorherigen Kapitel bekannt, dass innerhalb der Verbindungen $\text{Cs}_2[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 0, 1, 2$) ein Zusammenhang zwischen der Größe der Bandlücke und der Anzahl der Dichalkogenidhanteln besteht. Aus diesen Gründen lag es nahe zu untersuchen, ob die Synthese von Verbindungen mit definierter Zusammensetzung innerhalb der Phasenbreite $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_{4+x}$ ($x = 0 - 2$) möglich ist. Dabei wurde besonders die Möglichkeit einer Phasenbreite der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ betrachtet.

Zu diesem Zweck wurden jeweils 21 Ansätze mit einer Erhöhung des Chalkogenanteils x um 0.1 in Bezug auf $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_{4+x}$ angefertigt. Als Ausgangssubstanzen dienten jeweils CsN_3 , Ga_2S_3 bzw. GaSe und die elementaren Chalkogene. Die stöchiometrischen Mischungen wurden eine Woche bei 530 °C ($\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4+x}$) bzw. 600 °C ($\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4+x}$) getempert. Anschließend wurden die Proben homogenisiert und erneut getempert um eine quantitative Umsetzung zu erzielen. Trotz größter Sorgfalt bei der Synthese konnte jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass geringste Mengen des jeweiligen Chalkogens verloren gingen. Anschließend wurden die Proben mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht (vgl. Abbildung 4.24, 4.25). Die Tabellen 4.9 und 4.10 zeigen die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse, sowie die Farben der Substanzen und die gemessenen Bandlücken der röntgenographisch phasenreinen Gemische.

Die Betrachtung der röntgenographisch ermittelten Reaktionsprodukte ergab, dass die Systeme $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_{4+x}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; x = 0, 1, 2$) weniger zur Ausbildung definierter Phasenbreiten, als zum Zerfall in Mischungen der jeweiligen Randphasen tendieren. Während bis zu einer Zusammensetzung von „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.2}$ “ bzw. „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.1}$ “ noch (röntgenographisch) phasenreine Proben von $\text{CsGaQ}_2\text{-mC64}$ vorliegen, tritt ab einem höheren Chalkogengehalt eine Phasentrennung in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und $\text{CsGaQ}_2\text{-mC64}$ ein. Im Bereich der Zusammensetzungen „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.8-5.4}$ “ und „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.8-5.1}$ “ kann jeweils nur $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ als einzige kristalline Phase detektiert werden. Bei steigendem Chalkogengehalt kommt es erneut zu einer Phasentrennung in $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und CsGaQ_3 . Eine (röntgenographisch) phasenreine Probe von CsGaSe_3 wurde ausschließlich im Ansatz der Stöchiometrie „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{6.0}$ “ erhalten. CsGaS_3 hingegen, konnte stets nur als Minoritätsphase detektiert werden. Dies liegt vermutlich daran, dass die Verbindung bei Temperaturen oberhalb von 400 °C langsam zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ zerfällt (vgl. Kapitel 4.3.2).

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Analyse der Phasenbreite $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4+x}$ ($x = 0 - 2$) mit Angabe der Farbe der Substanzen und der Bandlücke (röntgenographisch) phasenreiner Proben. Die kristallinen Produktphasen wurden mittels qualitativer Phasenanalyse der Diffraktogramme ermittelt.

Zusammensetzung	Farbe	Bandlücke /eV	Kristalline Produktphase(n)
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.0}$ “	Weiß	2.89	$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.1}$ “	Weiß	2.88	$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.2}$ “	Schwach gelb	2.88	$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.3}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.4}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.5}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.6}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.7}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.8}$ “	Weiß	2.93	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.9}$ “	Weiß	2.93	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.0}$ “	Weiß	2.91	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.1}$ “	Weiß	2.90	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.2}$ “	Weiß	2.89	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.3}$ “	Weiß	2.89	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.4}$ “	Weiß	2.90	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.5}$ “	Schwach gelb		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5 + \text{CsGaS}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.6}$ “	Schwach gelb		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5 + \text{CsGaS}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.7}$ “	Schwach gelb		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5 + \text{CsGaS}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.8}$ “	Schwach gelb		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5 + \text{CsGaS}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{5.9}$ “	Schwach gelb		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5 + \text{CsGaS}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{6.0}$ “	Schwach gelb		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5 + \text{CsGaS}_3$

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Analyse der Phasenbreite $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4+x}$ ($x = 0 - 2$) mit Angabe der Farbe der Substanzen und der Bandlücke (röntgenographisch) phasenreiner Proben. Die kristallinen Produktphasen wurden mittels qualitativer Phasenanalyse der Diffraktogramme ermittelt.

Zusammensetzung	Farbe	Bandlücke /eV	Kristalline Produktphase(n)
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.0}$ “	Weiß	3.17	$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64}$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.1}$ “	Weiß	3.17	$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64}$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.2}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.3}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.4}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.5}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.6}$ “	Schwach gelb		$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.7}$ “	Orange		$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C64} + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.8}$ “	Orange	2.04	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.9}$ “	Orange	2.05	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.0}$ “	Orange	2.07	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.1}$ “	Orange	2.09	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.2}$ “	Orange		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.3}$ “	Orange		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.4}$ “	Braun		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.5}$ “	Braun		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.6}$ “	Braun		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.7}$ “	Braun		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.8}$ “	Braun		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{5.9}$ “	Braun		$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 + \text{CsGaSe}_3$
„ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{6.0}$ “	Braun	2.17	CsGaSe_3

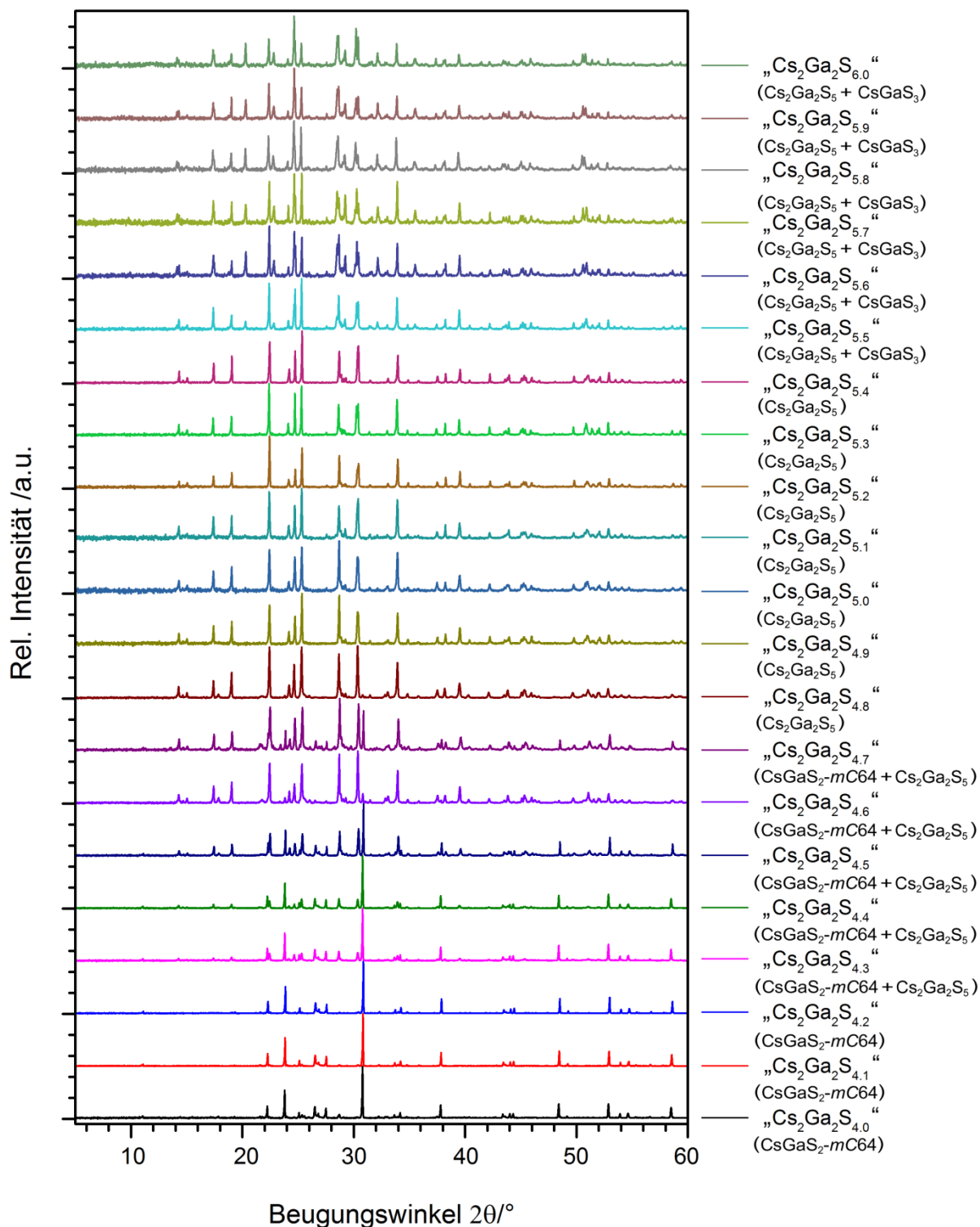


Abbildung 4.24: Röntgen-Pulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25°C , untergrundkorrigiert) zur Analyse der Phasenbreite $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4+x}$ ($x = 0 - 2$) mit nach oben hin steigendem Schwefelgehalt. Die Produkte der qualitativen Phasenanalyse sind in Klammern in der Legende aufgeführt.

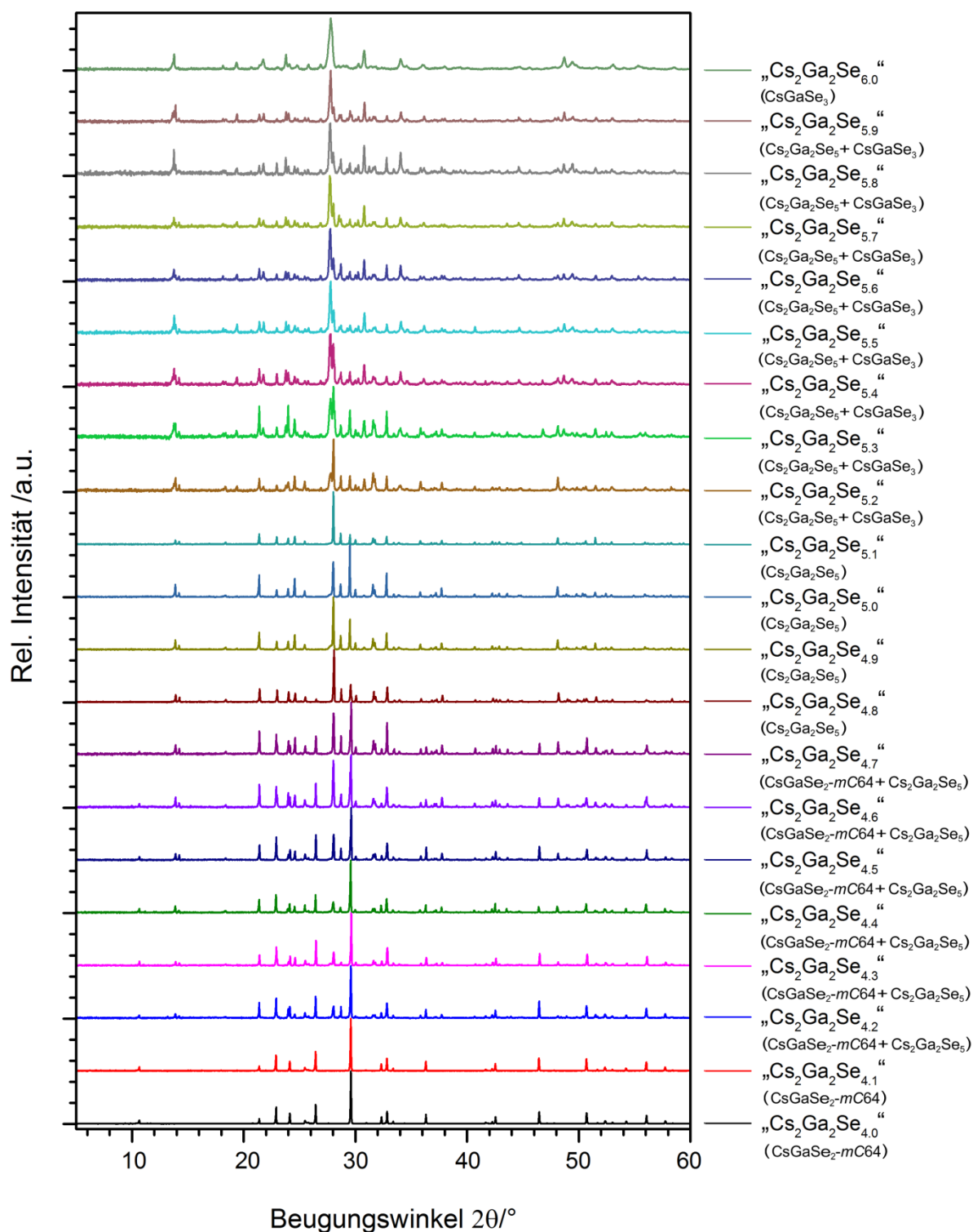


Abbildung 4.25: Röntgen-Pulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25°C , untergrundkorrigiert) zur Analyse der Phasenbreite $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4+x}$ ($x = 0 - 2$) mit nach oben hin steigendem Selengehalt. Die Produkte der qualitativen Phasenanalyse sind in Klammern in der Legende aufgeführt.

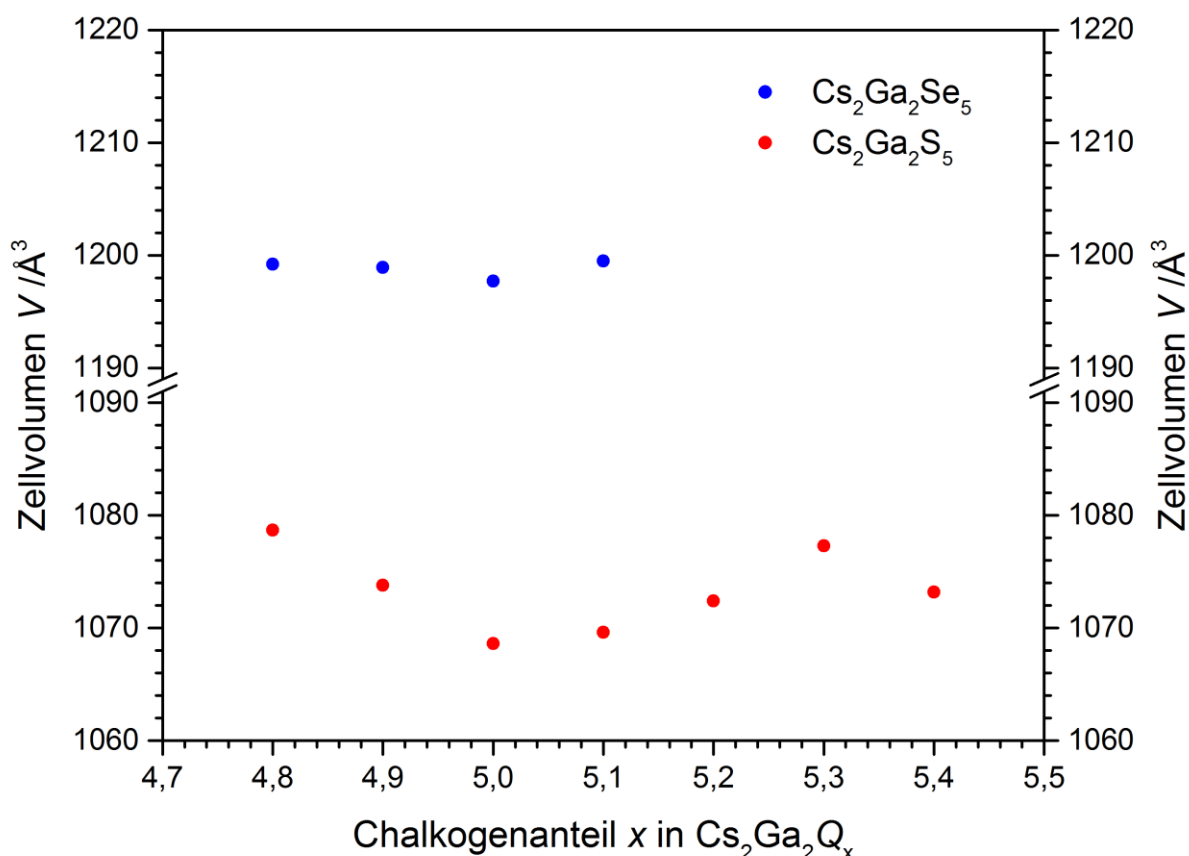


Abbildung 4.26: Auftragung der Zellvolumina der reinphasigen Mischungen (Rot: „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.8-5.4}$ “, Blau: „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.8-5.1}$ “) gegen den Chalkogenanteil x in Bezug auf $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_x$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

Zur Analyse möglicher Phasenbreiten wurden im nächsten Schritt die (röntgenographisch) einphasigen Mischungen der Bereiche „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_{4.8-5.4}$ “ und „ $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_{4.8-5.1}$ “ näher untersucht. Bei der Auftragung der verfeinerten Zellvolumina gegen den Chalkogenanteil (vgl. Abbildung 4.26) konnte in beiden Fällen keine signifikante Zu- bzw. Abnahme festgestellt werden, was gegen eine Phasenbreite spricht. Die Bandlücken dieser Mischungen weisen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede auf und sind im Rahmen der Messungenauigkeit identisch zu den zuvor experimentell bestimmten Bandlücken der Reinphasen ($\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ 2.91 eV, $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ 2.08 eV; vgl. Kapitel 4.1.5, 4.2.5).

Aus diesen Gründen ist davon auszugehen, dass die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ keine definierten Phasenbreiten aufweisen und die Mischbesetzungen auf der Position der Dichalkogenidhanteln von lokalen Defekten in der Kristallstruktur der untersuchten Kristalle stammen.

4.3.3 Thermischer Abbau der Chalkogenogallatketten

Bei der Analyse des thermischen Verhaltens von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse (DTA) im Bereich von 25 – 1000 °C konnte jeweils kein thermischer Effekt beobachtet werden (Thermogramme nicht gezeigt).

Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass eine Substanz mit polymerer Anionenstruktur, die zudem relativ instabile Q_2^{2-} Einheiten ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) enthält, nicht unter 1000 °C schmilzt, wurde $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Um Oxidationsreaktionen während des Aufheizens zu vermeiden, wurden die gepulverten Proben in evakuierten 0.3 mm dicken Quarzkapillaren eingeschmolzen. Da aufgrund der Architektur des STOE Kapillarofens (vgl. Abbildung 4.27) nur in „hängenden“ Kapillaren gemessen werden konnte, wurden diese 0.3 mm dicken Kapillaren in 0.5 mm dicken Kapillaren platziert (A). Die Länge der inneren Kapillare wurde dabei so gewählt, dass ein kleiner Bereich aus dem Graphitofen (B) herausragte. In diesem deutlich kälteren Bereich konnten gasförmige Produkte (z. B. gasförmige Chalkogene) kondensieren.

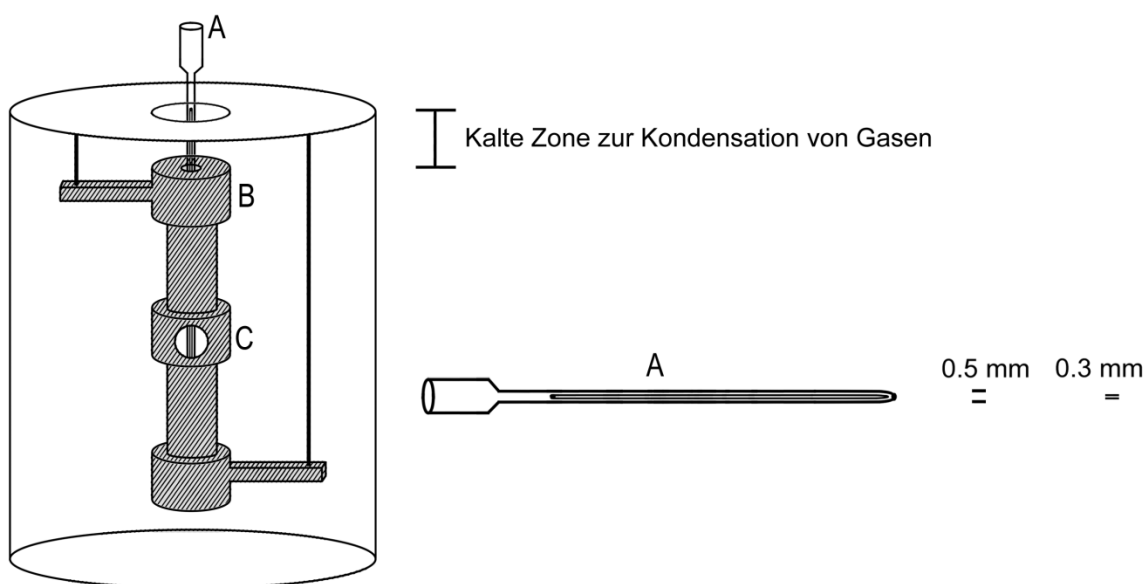


Abbildung 4.27: Schematischer Aufbau des STOE Kapillarofens mit farblicher Hervorhebung des beheizbaren Graphitrohrs (B). Die gepulverten Proben wurden in einer unter Vakuum abgeschmolzenen 0.3 mm dicken Quarzkapillare in einer 0.5 mm dicken Quarzkapillare (A) am Probenort (C) gemessen.

4.3.3.1 Hochtemperatur XRD-Untersuchungen im System CsGaS_3 - $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ - CsGaS_2

Zur Analyse des Verhaltens von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ bei hohen Temperaturen, wurde eine gepulverte Probe der Substanz im Temperaturbereich von 20 – 800 °C ($5 \leq 2\theta \leq 30$; Belichtungszeit je 9 min) untersucht (vgl. Abbildung 4.28). Im Bereich von Raumtemperatur bis ~ 350 °C treten keine Veränderungen des Reflexmusters von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ auf. Bei Temperaturen über 350 °C beginnen einige Reflexe aufzuspalten. Bei Temperaturen oberhalb von 450 °C sind erstmals zusätzliche Reflexe einer neuen kristallinen Phase erkennbar. Ab ~ 520 °C sind weitere Reflexe einer kristallinen Phase im Diffraktogramm erkennbar und die Reflexintensitäten von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ nehmen ab. Oberhalb von 560 °C sind nur noch Fragmente der Ausgangsphase $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ erkennbar, und die kristallisierende Phase kann als CsGaS_2 -*mC16* identifiziert werden. Bei Temperaturen über 600 °C liegt CsGaS_2 -*mC16* als einzige kristalline Phase vor. Nach der Analyse konnten Schwefelabscheidungen im kälteren Bereich der Kapillare beobachtet werden.

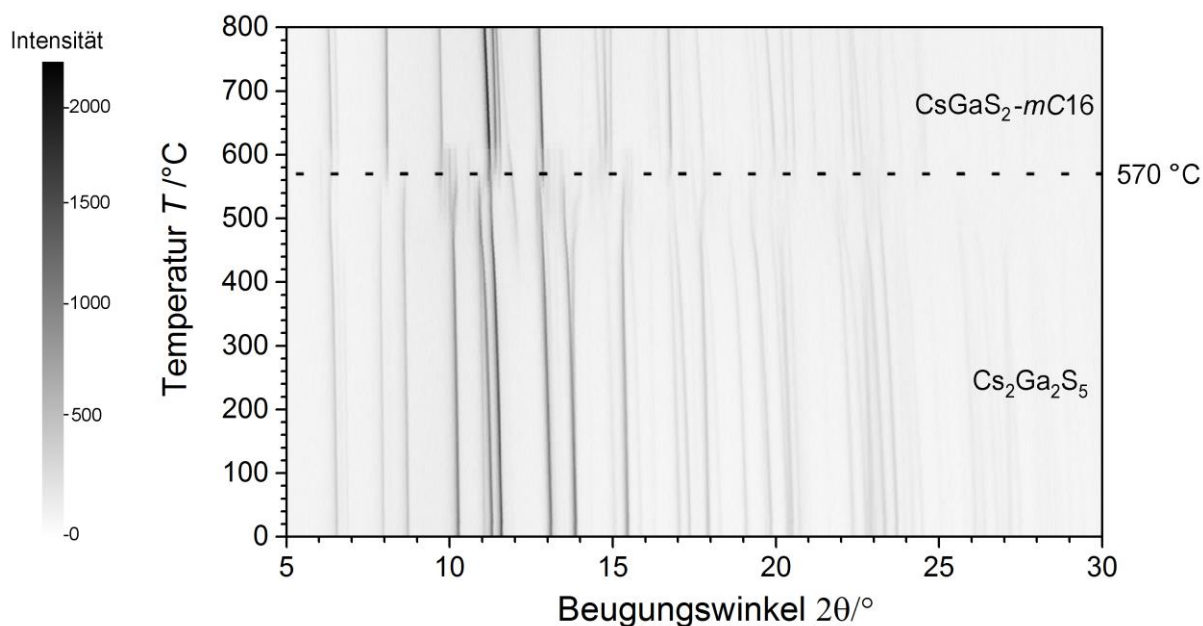


Abbildung 4.28: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ im Temperaturbereich von 20 – 800 °C ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

Da bei der Zersetzung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ lediglich ein Schwefelatoms aus der Disulfidhantel abgespalten wird, lag es nahe die strukturell verwandte Verbindung CsGaS_3 ebenfalls auf mögliche Zersetzungsreaktionen zu untersuchen. Eine gepulverte Probe von CsGaS_3 wurde hierzu im Temperaturbereich von 20 – 800 °C ($5 \leq 2\theta \leq 30$; Belichtungszeit je 9 min) untersucht. Nach Beendigung der Analyse konnten erneut Schwefelabscheidungen im kälteren Teil der Kapillare beobachtet werden. Abbildung 4.29 zeigt, dass die thermische Zersetzung von CsGaS_3 in zwei Stufen abläuft.

Im Temperaturbereich von 420 – 480 °C läuft der erste Schritt von CsGaS_3 zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ unter Abspaltung von einem Äquivalent Schwefel ab. Bei Temperaturen über 550 °C zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung eines weiteren Äquivalents Schwefel zu $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$.

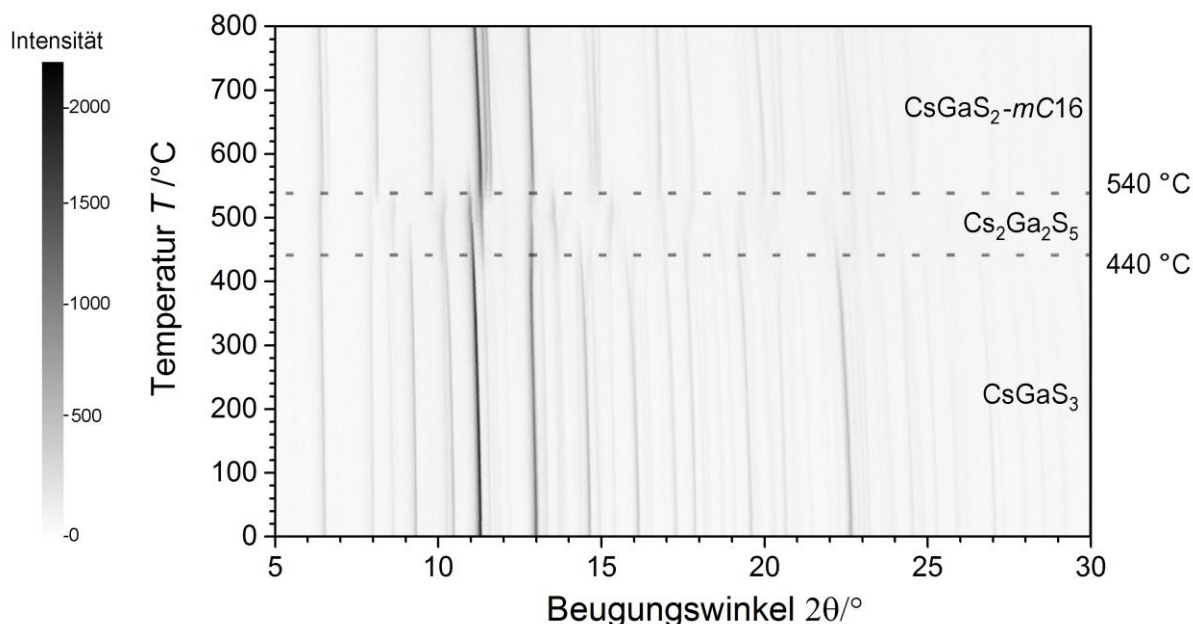


Abbildung 4.29: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von CsGaS_3 im Temperaturbereich von 20 – 800 °C ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

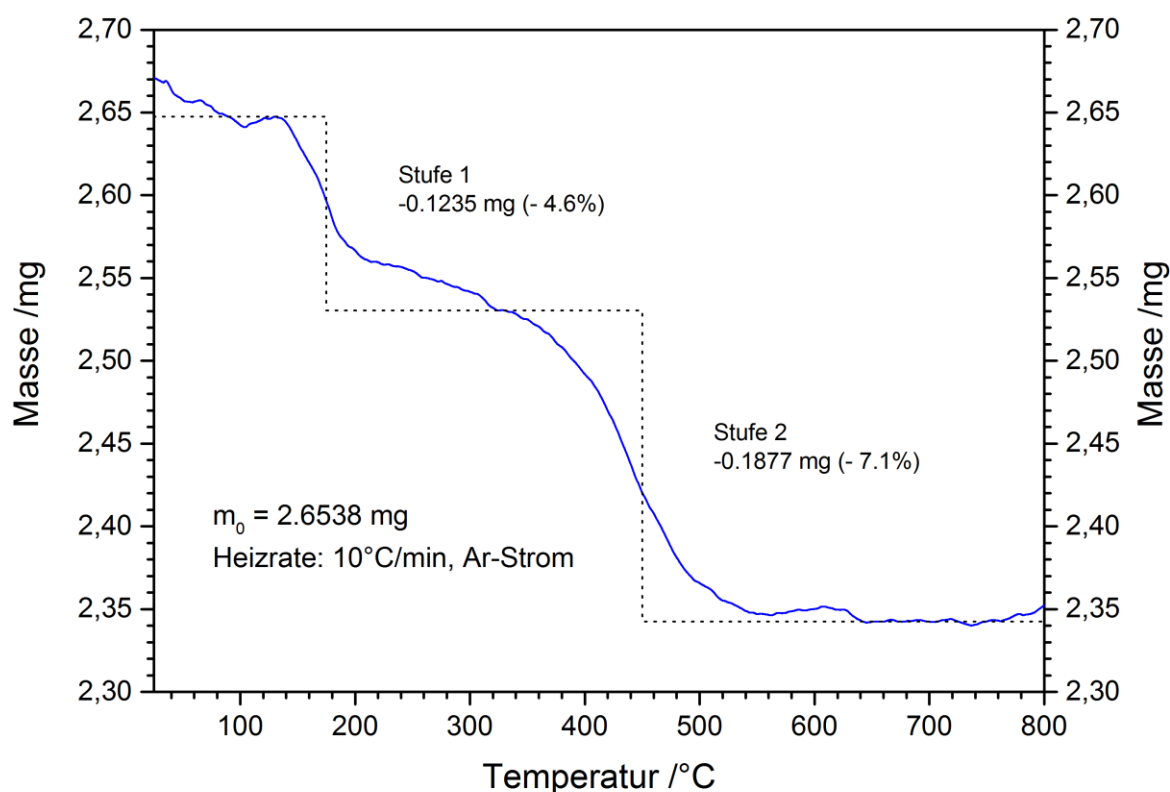


Abbildung 4.30: Verlauf der thermogravimetrischen Analyse CsGaS_3 im Temperaturbereich von 25 – 800 °C (Heizrate: 10 °C/min) mit Angabe des jeweiligen Massenverlusts der eingezeichneten Zersetzungsstufen.

Der thermische Abbau von CsGaS_3 wurde im Temperaturbereich von 25 – 800 °C (Heizrate 10 °C/min) auch mittels Thermogravimetrie untersucht (Abbildung 4.30). Die Analyse ergab eine zweistufige Zersetzung mit Massenverlusten von 4.6 % und 7.1 %. Diese Werte entsprechen in etwa dem Verlust von jeweils einem Äquivalent Schwefel bzgl. der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_6$ (Theoretischer Verlust von 1 Äquivalent S = 5.3%). Die Erklärung für den schneller einsetzenden Abbau ist die wesentlich höhere Aufheizrate während der Thermoanalyse (10 °C/min). Zudem wurde die Thermoanalyse in einem offenen System im Argonstrom durchgeführt, während die Pulverdiffraktogramme in einer verschlossenen Kapillare aufgenommen wurden.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden untersucht, ob dieser Zersetzungsprozess umkehrbar ist. Hierzu wurde CsGaS_2 -*mC16* bzw. $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ mit der entsprechenden Menge von elementarem Schwefel in einer Quarzglasampulle auf Temperaturen unterhalb des jeweiligen Zersetzungspunktes erhitzt. Eine Analyse der Reaktionsprodukte ergab jedoch in allen Fällen nur die jeweilige Ausgangsverbindung. Die Zersetzung von CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ war somit irreversibel (vgl. Abbildung 4.31).

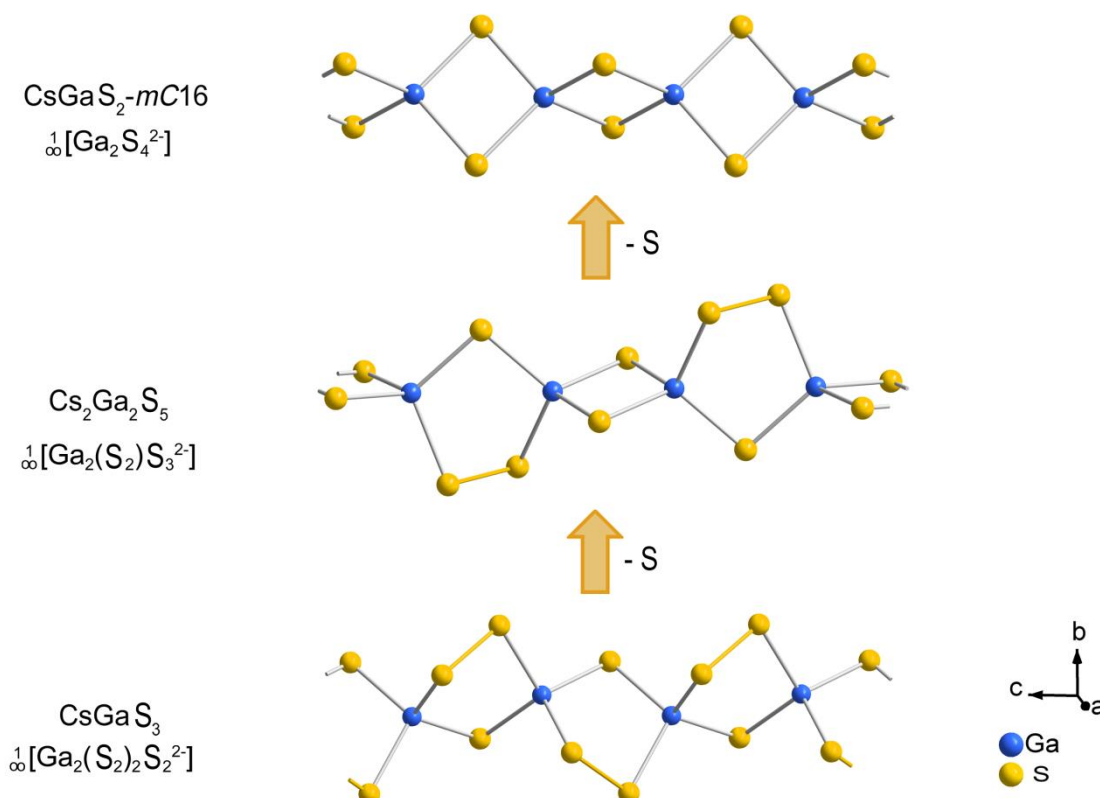


Abbildung 4.31: Darstellung des Zersetzungsprozesses von CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ zu CsGaS_2 -*mC16*.

4.3.3.2 Hochtemperatur XRD-Untersuchungen im System CsGaSe_3 - $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ - CsGaSe_2

Aufgrund der Erkenntnisse über die Zersetzungsprozesse von CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ lag es nahe die analogen Selenide CsGaSe_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ebenfalls mit Hilfe der Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie zu untersuchen.

Die Analyse von CsGaSe_3 ergab, dass bei hohen Temperaturen kein zu CsGaS_3 analoger Zerfallsprozess abläuft und die Verbindung lediglich bei 560 °C schmilzt (vgl. Abbildung 4.32). Die Fremdreflexe bei niedrigen Temperaturen stammen von nicht umgesetzten Galliumseleniden, die in der Probe enthalten waren. Bei Temperaturen oberhalb von 250 °C sind diese Reflexe verschwunden und das Beugungsmuster entspricht CsGaSe_3 . Da die Diffraktogramme in diesem Bereich höhere Reflexintensitäten aufweisen ist davon auszugehen, dass bei der Synthese in der Quarzampulle^[88] keine vollständige Umsetzung erfolgte. Da nach dem Abkühlen der Kapillare erneut nur CsGaSe_3 im Diffraktogramm erkennbar war, kann davon ausgegangen werden, dass diese Verbindung kongruent schmilzt.

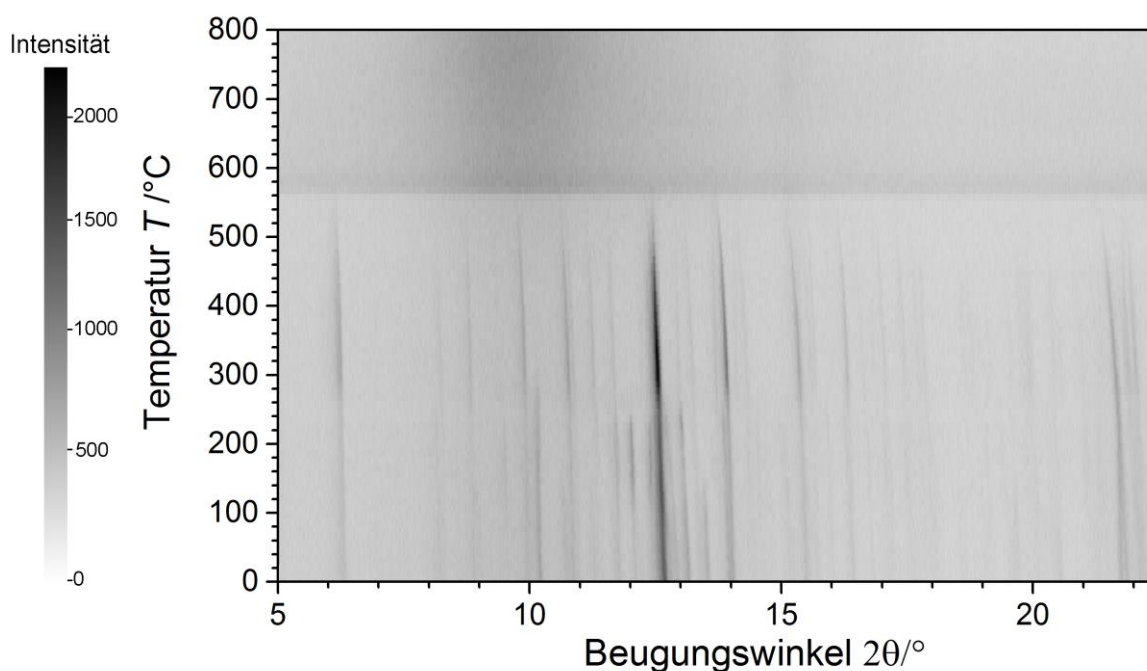


Abbildung 4.32: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von CsGaSe_3 im Temperaturbereich von 20 – 800 °C ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

Das beobachtete thermische Verhalten von CsGaSe_3 widerspricht dem von *Kanatzidis et al.* berichteten Verhalten, dass die Verbindung unterhalb von 1000 °C nicht schmilzt.^[88] Diese Aussage basiert jedoch ausschließlich auf der Analyse mittels Differential-Thermoanalyse. Da diese Analysemethode bereits für die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) kein Ergebnis lieferte, muss davon ausgegangen werden, dass das Signal des Schmelzvorgangs äußerst schwach war und somit nicht beobachtet werden konnte.

Bei der Hochtemperaturanalyse von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ wurde, analog zu CsGaSe_3 , ebenfalls ein abweichendes Verhalten im Vergleich zur Schwefelverbindung erhalten. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte analog zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ im Temperaturbereich von 25 – 800 °C in Schritten von 10 °C ($5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$; Belichtungszeit je 9 min).

Während $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ohne erkennbare Zwischenstufe zu CsGaS_2 abgebaut wird, verläuft der Abbau von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ in mindestens drei deutlich unterscheidbaren Stufen. Bereits bei Temperaturen über 370 °C können erste Reflexe einer neuen Phase beobachtet werden, welche im Bereich von 420 – 500 °C als einzig zu detektierende Phase vorliegt. Bei einer Temperatur von ~ 510 °C wandelt sich diese schlagartig in eine weitere kristalline Phase um. Ab einer Temperatur von 720 °C ist in den Diffraktogrammen ausschließlich $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ als einzige kristalline Phase zu beobachten.

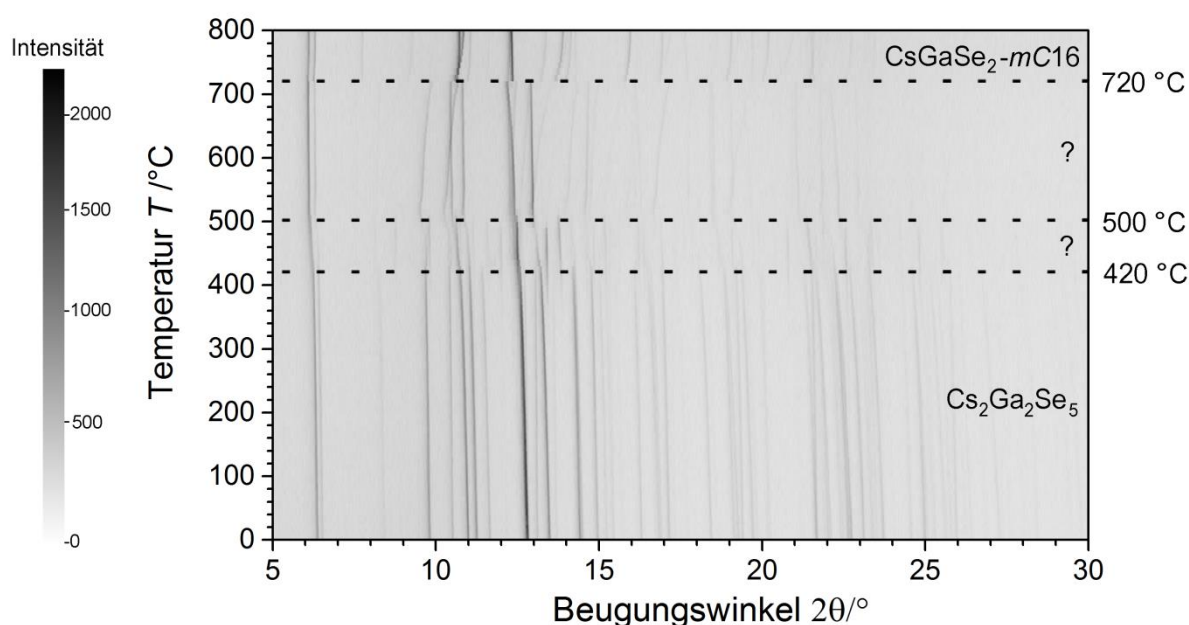


Abbildung 4.33: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ im Temperaturbereich von 20 – 800 °C ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

Zur Bestimmung Strukturen der kristallinen Zwischenstufen wurden einige Versuche unternommen. Zur Strukturlösung der Intermediate mittel Rietveld-Verfeinerung wurden zunächst Mehrfachmessungen bei konstanter Temperatur (450 °C, 600 °C) durchgeführt. Allerdings konnten die Strukturen der Zwischenstufen bis zuletzt nicht gelöst werden. Der Grund dafür liegt vermutlich an der starken Fluoreszenz von Selen bei der Verwendung von Mo -Strahlung und, dass der thermische Abbau während der Messung weiter voranschreitet. Da bei Nutzung von Cu -Strahlung eine deutlich stärkere Absorption der Verbindung auftritt, hätte die Messzeit stark erhöht werden müssen, was die Untersuchung dieses dynamischen Prozesses vermutlich nicht ermöglicht hätte. Da all die genannten Probleme bei Nutzung von

konventioneller Röntgenstrahlung im Labor auftreten, ist eine Untersuchung dieses Prozesses mittels Synchrotron-Strahlung geplant.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie wurde untersucht, ab welcher Temperatur es zu einem Massenverlust der Probe kommt. Die Analyse im Temperaturbereich von 25 – 1000 °C (Heizrate 10 °C/min) ergab zwei deutlich erkennbare Stufen mit einem Massenverlust von 7.0 % und 52.2 %. Da jedoch der Verlust von einem Äquivalent Selen nur ~ 10 % entspricht, muss bei sehr hohen Temperaturen (bzw. aufgrund der schnellen Aufheizrate) ein bislang unbekannter Prozess ablaufen. Ein „Abschrecken“ der Probe nach der Detektion eines Massenverlusts ergab schwarze, wenig kristalline Pulver, die mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie nicht identifiziert werden konnten.

Aus der thermogravimetrischen Untersuchung konnte zumindest ermittelt werden, dass ein Massenverlust erst ab Temperaturen oberhalb von 500 °C auftritt. Diese Beobachtung gibt Grund zur Annahme, dass die erste kristalline Zwischenstufe vermutlich größere strukturelle Ähnlichkeiten zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ als zu $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ aufweist. Diese Annahme basiert jedoch auf der Theorie, dass alle intermediären Phasen ebenfalls Verbindungen mit kettenförmigen, polymeren Anionen sind.

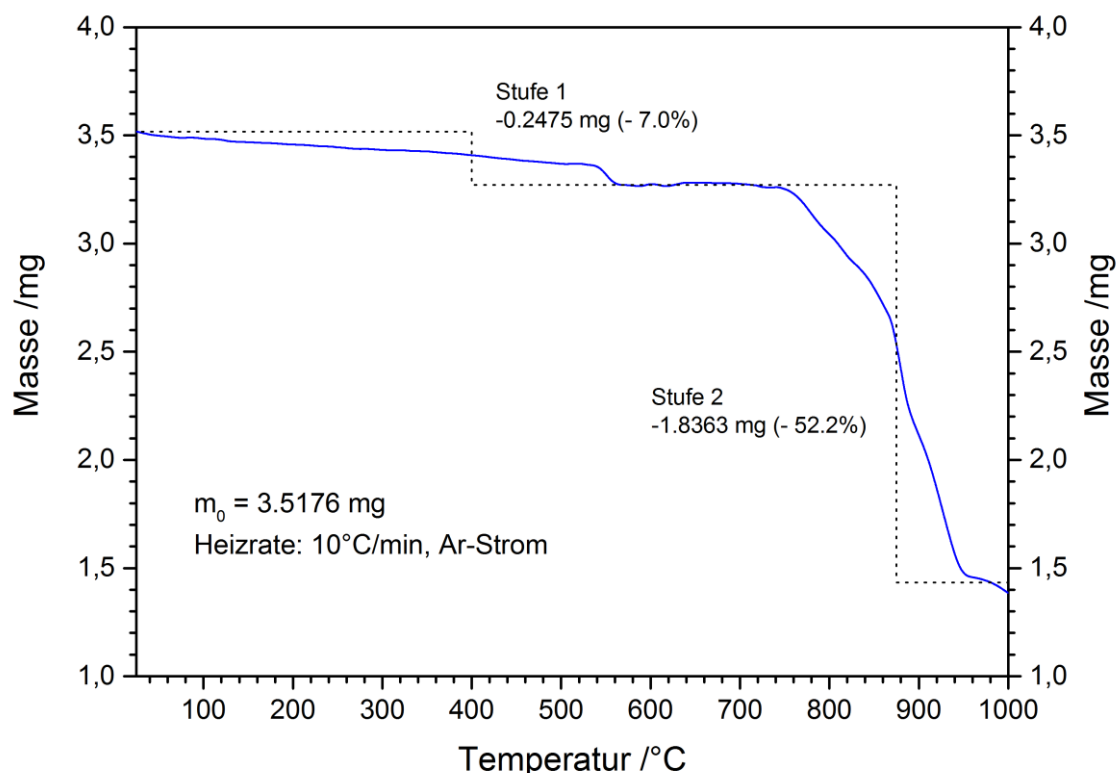


Abbildung 4.34: Verlauf der thermogravimetrischen Analyse $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ im Temperaturbereich von 25 – 1000 °C (Heizrate: 10 °C/min) mit Angabe des Massenverlusts der Zersetzungsstufen.

Analog zu den Sulfiden ist eine Rückumwandlung von $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ durch Zugabe eines Äquivalents Selen und anschließendem Tempern ebenfalls nicht möglich.

4.3.3.3 Übersicht der thermischen Zerfallsprozesse

Beim Erhitzen der Verbindungen CsGaS_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ wurde Freisetzung von gasförmigem Chalkogen beobachtet. Mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde ermittelt, dass im Falle der Sulfide ein zweistufiger Zerfallsprozess von CsGaS_3 zu $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und schließlich zu $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ abläuft. Bei diesem Zerfall kommt es zu einem Zerfall der Disulfid-Hanteln S_2^{2-} in CsGaS_3 bzw. $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Der Zerfallsprozess von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ zu $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ ist bislang noch nicht vollständig aufgeklärt, da im Laufe der Zersetzung zwei zusätzliche kristalline Phasen beobachtet wurden. Der thermische Abbau der Chalkogenogallate wurde als irreversibel eingestuft, da die Zersetzung nicht durch erneute Zugabe der elementaren Chalkogene umgekehrt werden konnte.

Weiterhin ist festzuhalten, dass weder der Zerfallsprozess von $\text{CsGaS}_3 \rightarrow \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5 \rightarrow \text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ noch der Zerfall von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5 \rightarrow \text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ durch kristallographische Transformationen erklärt werden kann. Da unterschiedliche Verhalten von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ beruht vermutlich darauf, dass die beiden Verbindungen nicht isotyp sind. Die ablaufenden Zersetzungswege von CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ (ohne die unbekannten Zwischenstufen) sind in Abbildung 4.35 noch einmal abgebildet.

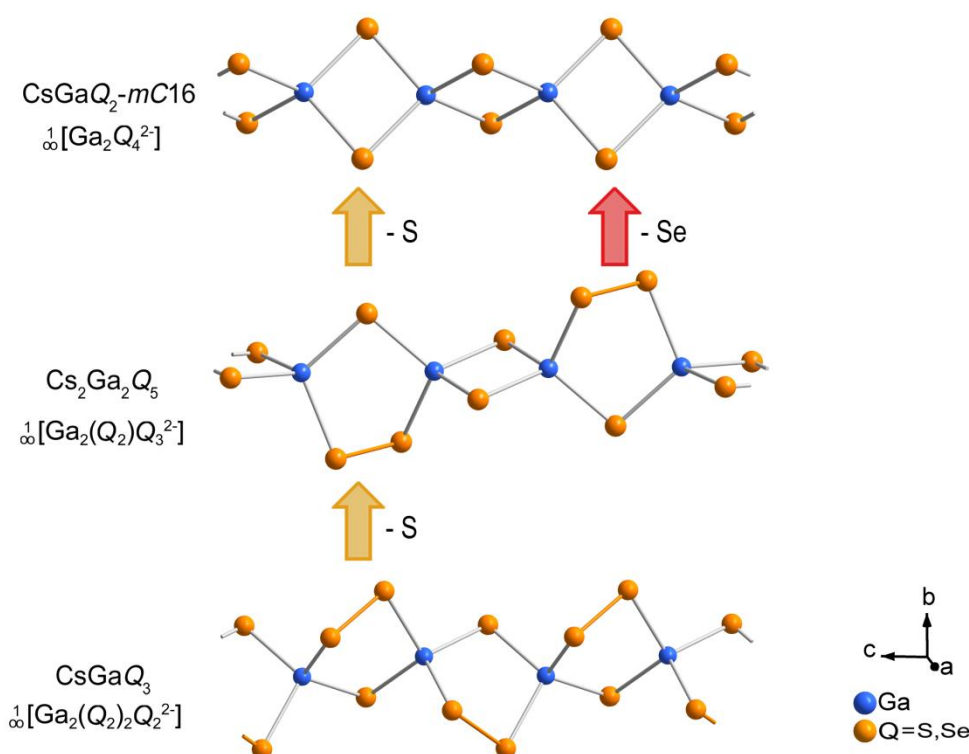


Abbildung 4.35: Schematische Darstellung des Hochtemperaturverhaltens der Verbindungen CsGaQ_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und $\text{CsGaQ}_2\text{-}m\text{C16}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Die jeweiligen Zersetzungsrouen der Sulfide und Selenide sind durch gelbe bzw. rote Pfeile dargestellt.

4.4 Zusammenfassung von Kapitel 4

Bei den Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ handelt es sich um neue Vertreter der Chalkogenotriolate mit gemischtvalentem Chalkogen. Die polymeren, kettenförmigen Anionen ${}^1[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)\text{Q}_3^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) der Verbindungen beinhalten neben Chalkogenidionen Q^{2-} auch Dichalkogenidhanteln Q_2^{2-} . Bei der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ handelt es sich zudem um den ersten bekannten Vertreter mit Thiometallat-Anionen ${}^1[\text{M}_2(\text{S}_2)\text{S}_3^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Metall}$). Die polymeren Anionen der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) zeigen zudem große strukturelle Ähnlichkeiten mit den kettenförmigen Anionen in CsGaQ_3 ^[87-88] und $\text{CsGaQ}_2\text{-}m\text{C16}$ (vgl. Kapitel 6), da die Anionen der drei Verbindungen durch Substitution von Q_2^{2-} bzw. Q^{2-} Einheiten ineinander überführbar sind.

Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass die Verbindungen $\text{Cs}_2[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, x = 0, 1, 2$) deutlich enger miteinander verwandt sind, als aufgrund der optischen Ähnlichkeiten zunächst vermutet. Bei der Analyse der optischen Eigenschaften der Halbleiter mittels UV/Vis-Spektroskopie und DFT-Rechnungen, wurde ein klarer Trend schrumpfender Bandlücken bei Zunahme des Dichalkogenidanteils ermittelt. Die bei der Bestimmung der Kristallstrukturen detektierten Defekte in Form einer Mischbesetzung von Q^{2-} - und Q_2^{2-} -Anionen auf der Position der Chalkogenidhanteln, eröffneten die Möglichkeit die Bandlücken maßzuschneidern. Bei der Untersuchung einer möglichen Phasenbreite $\text{Cs}_2[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, x = 0 - 2$), wurde jedoch festgestellt, dass dieses System nur zum Zerfall in die ternären Randphasen CsGaQ_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und CsGaQ_2 tendiert.

Beim Erhitzen der Verbindungen CsGaS_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ konnte die Freisetzung von gasförmigem Chalkogen festgestellt werden. Die Analyse dieses Prozesses mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie ergab, dass bei hohen Temperaturen ein Zerfall der Dichalkogenidhanteln vorliegt. Während im Falle der Sulfide ein direkter Abbau von CsGaS_3 über $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ zu $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ vorliegt, treten im Laufe des Zerfalls von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ zu $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ mehrere bislang unbekannte kristalline Zwischenstufen auf. Eine ausführliche Analyse dieses Prozesses mit Hilfe von Synchrotron-Strahlung ist jedoch für die Zukunft geplant. Durch die erneute Zugabe von elementarem Chalkogen können diese irreversiblen Zerfallsprozesse nicht umgekehrt werden. Im anschließenden Kapitel wird jedoch eine Möglichkeit aufgezeigt die Sulfide durch den Einsatz von Polysulfidschmelzen erneut ineinander umzuwandeln.

5 Reaktionen in Alkalimetallpolysulfidschmelzen

Die folgenden Kapitel befassen sich mit dem Versuch der Synthese neuer Chalkogenotriolate unter Verwendung von Schmelzflüssen bei moderaten Temperaturen. Ausgangspunkt für diesen Syntheseansatz war die Beobachtung, dass bei der Synthese von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (vgl. Kapitel 4.1) offensichtlich Cäsiumpolysulfide (Cs_2S_6) eine große Rolle spielen. Im nächsten Schritt wird nun versucht, durch den Einsatz von Cs_2S_6 als Schmelzfluss, die Produktbildung systematisch zu steuern.

5.1 Eigenschaften von Schmelzflüssen

Ein Nachteil der klassischen Festkörpersynthese bei hohen Temperaturen ist die starke thermodynamische Kontrolle der Produktbildung. Die Synthese thermodynamisch metastabiler Verbindungen bedarf folglich anderer Synthesebedingungen und tieferen Temperaturen. Durch die Abnahme der Synthesetemperatur nimmt allerdings auch die Geschwindigkeit der für die Kristallbildung nötigen Diffusion ab. Eine zur Synthese ausreichend hohe Diffusionsgeschwindigkeit ist zum Beispiel durch den Einsatz gelöster Spezies in einem flüssigen Medium realisierbar. Dies wird z.B. bei der solvothermalen Herstellung großer Quarzkristalle genutzt.^[135] Eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Atome einer Verbindung liegt auch im geschmolzenen Zustand vor. Dieser Umstand wird bereits seit langer Zeit zur großtechnischen Synthese wohlgeformter Einkristalle (Czochralski Prozess,^[136] Bridgman-Stockbarger Methode,^[137] ...) genutzt. Jedoch sind zum Schmelzen der meisten technisch interessanten Substanzen weiterhin sehr hohe Temperaturen nötig. Eine Kombination der Synthese in einem flüssigen Medium bei moderat hohen Temperaturen bietet die Synthese in einem Schmelzfluss. Hierbei dienen als flüssiges Reaktionsmedium keine klassischen Lösungsmittel, sondern bei moderaten Temperaturen schmelzende ionische Verbindungen („ionic liquids“^[138]) oder Metalle^[139] (z.B. $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$, NaOH, KOH, Sn, Bi, GaX_3 , InX_3 ...; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Schmelzflusssynthese kommt unter anderem zur Anwendung, wenn es durch konventionelle Hochtemperatursynthesen nicht möglich ist wohl definierte Einkristalle von Verbindungen zu erhalten und nur polykristalline Pulver auftreten. Weiterhin ist auch die Bildung metastabiler Verbindungen, oft mit exotischen Strukturmotiven wie z. B. Polychalkogenideinheiten, durch den Einsatz moderater Temperaturen möglich.

Schwefelschmelzen werden zumeist zur Darstellung großer Kristalle einfacher, binärer Sulfide genutzt. Zur Synthese multinärer Sulfide bietet es sich hingegen an, dass Elemente der Endverbindung Bestandteile der Schmelze sind. Vor allem von *M. G. Kanatzidis* wurde für derartige Reaktionen der Begriff des „reactive flux“ geprägt,^[140] was bedeutet, dass die Schmelze nicht nur das Medium zur Kristallisation bildet, sondern gleichzeitig auch eine Komponente der Reaktion ist. Durch den Einsatz von Alkalimetallpolysulfidschmelzen^[141] gelang in der vergangenen Zeit die Synthese neuer Verbindungen, wie z. B. $\text{K}_2\text{BaTa}_2\text{S}_{11}$,^[142]

$(\text{Rb}, \text{K}, \text{Cs})_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ ^[143], RbCu_2VS_4 ^[144], CsCuS_6 ^[145] oder $\text{Na}_8\text{Cu}_4\text{Nb}_2\text{S}_{21}$ ^[146]. Die letzteren Verbindungen enthalten neben den S^{2-} Ionen zusätzlich längere Polychalkogenideinheiten S_x^{2-} , welche meist durch konventionelle Hochtemperatursynthesen nicht zugänglich sind. *In situ* Untersuchungen an Polysulfidschmelzen zeigten, dass die Bildung verschiedener Produkte in einem gegebenen System möglich ist.^[147] Einen großen Einfluss auf die Produktbildung scheint hierbei der Anteil des Chalkogens in der M_2Q_x Schmelze zu haben.^[148] Untersuchungen an K_2S_x Schmelzen von *Shoemaker et al.* ergaben, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der K_2S_x Schmelze und den darin vorliegenden Polysulfidketten S_x^{2-} herrscht.^[140] Die Kettenlänge ist eine wichtige Größe, da sie direkt den Schmelzpunkt und die Viskosität der Schmelze beeinflusst, was unter anderem wichtig für die Funktionsweise von Na-S Batterien ist.^[149] Weiterhin beeinflusst die Länge des in der Schmelze vorliegenden Polysulfidanions auch die chemischen Eigenschaften der Schmelze, da die Lewis-Basizität der Polysulfidkette S_x^{2-} mit steigendem x stetig abnimmt. Zudem steigt die Oxidationskraft der Polysulfide mit steigendem Schwefelgehalt. Als Maß für die Basizität und indirekt die Kettenlänge in einer Polysulfidschmelze wird in der Literatur vor allem das Verhältnis $M_2\text{S} : \text{S}$ herangezogen.^[147-148] Da für die Untersuchungen der folgenden Kapitel binäre Verbindungen statt Mischungen des Alkalimetalls und Schwefel zum Einsatz kommen, wird zunächst auf die bekannten binären, kristallinen Verbindungen der Systeme Rb-S und Cs-S eingegangen.

5.2 Binäre Phasendiagramme Alkalimetall – Schwefel

Wie oben bereits angeführt, sind Alkalimetall(poly)sulfide ein geeignetes Flussmittel zur Synthese multinärer Sulfide. Mit $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ wurde in Kapitel 4.1 bereits eine neue ternäre Verbindung, wenn auch nicht direkt beabsichtigt, mittels einer Art Schmelzflusssynthese in Cs_2S_6 dargestellt. Da diese neue Verbindung eine der sehr raren Chalkogenotriellate mit Polysulfideinheiten darstellt, lag es nahe zu versuchen weitere solcher Verbindungen mittels Polysulfidschmelzen herzustellen. Da diese Arbeit von Chalkogenotriellaten der schwereren Alkalimetalle handelt, waren vor allem die binären Systeme Rubidium-Schwefel und Cäsium-Schwefel interessant.

Die binären Phasendiagramme der Systeme Rb-S^[150] und Cs-S^[151] sind in den Abbildungen 5.1 und 5.2 dargestellt. Die strukturell charakterisierten, thermodynamisch stabilen Verbindungen in diesen Systemen sind unter Angabe der Zellparameter und Raumgruppen in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgelistet. Mit Ausnahme der Monosulfide $M_2\text{S}$ liegen in den Kristallstrukturen aller Polysulfide unverzweigte, kettenförmige S_x^{2-} Anionen vor. Die angegebenen Schmelzpunkte der Verbindungen weisen aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen und der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Analyse meist eine relativ große Unsicherheit auf. Die Existenz der Tetrasulfide Rb_2S_4

und Cs_2S_4 ist bislang nicht vollständig bestätigt, jedoch vermutet, da die Tetrasulfide der leichteren Homologen Na_2S_4 und K_2S_4 ebenfalls existieren. An dieser Stelle sei kurz auf die Existenz der Verbindungen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]\text{RbS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]\text{CsS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ hingewiesen, welche in flüssigem Ammoniak synthetisiert und isoliert werden konnten.^[152-153] Die Kristallstrukturen dieser beiden Phasen zeigen unverzweigte, kettenförmige S_4^{2-} Anionen analog zu den verwandten Alkalimetallpolysulfiden. Da es sich bei den Verbindungen jedoch nicht um thermodynamisch stabile, binäre Verbindungen handelt, wird an dieser Stelle nicht näher auf sie eingegangen. Die zu Cs_2S_6 ^[154] analoge Verbindung Rb_2S_6 konnte ebenfalls bislang nicht isoliert werden.

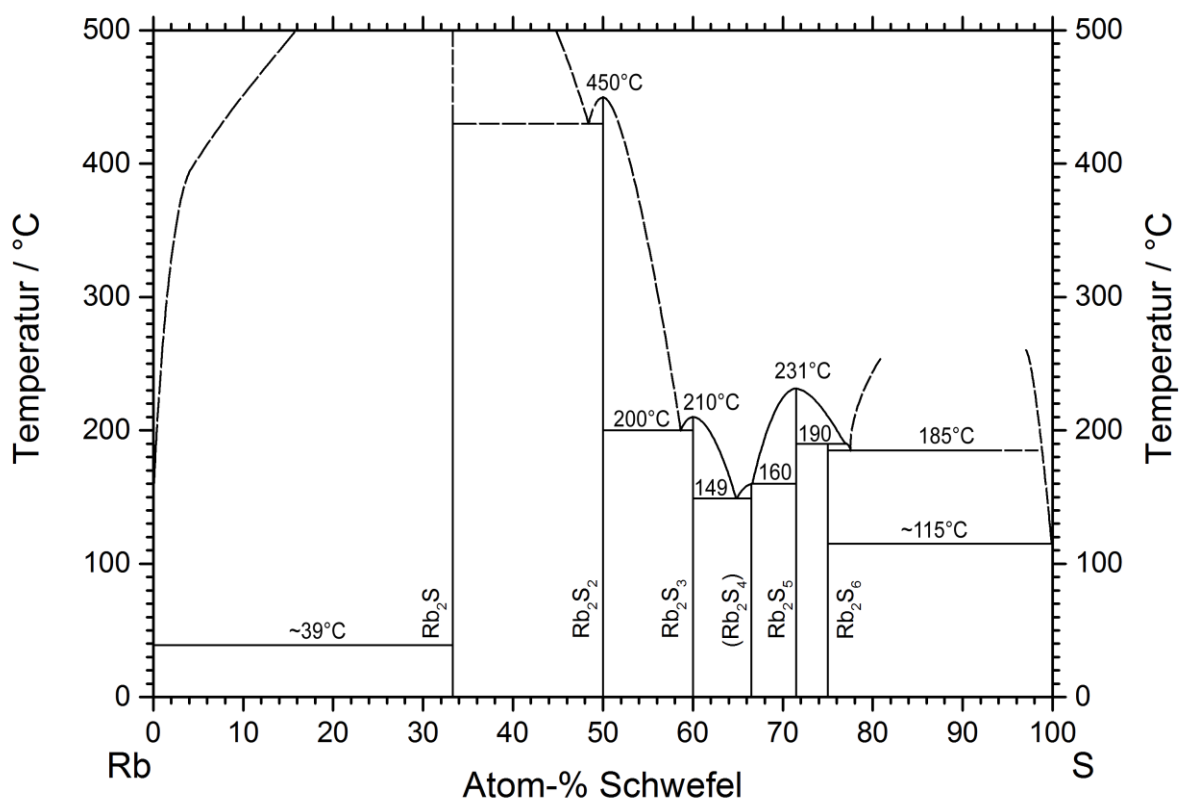


Abbildung 5.1: Binäres Phasendiagramm des Systems Rubidium – Schwefel (Durchgezogene Linien basieren auf tatsächlichen Messresultaten, während gestrichelte Linien nur durch einen Vergleich mit den Phasendiagrammen der leichteren Alkalimetalle erstellt wurden) nach Sangster.^[150]

Tabelle 5.1: Bekannte Verbindungen Rb_2S_x im binären System Rb-S mit Angabe der kristallographischen Daten,^[155-158] des Schmelzpunktes und des Schmelzverhalten nach Sangster.^[150]

Verbindung	Raumgruppe	Zellparameter / Å / °	Smp. / °C	Schmelzverhalten
Rb_2S ^[155]	$Fm\bar{3}m$	$a = 7.67(1)$	750 ± 200	Kongruent
Rb_2S_2 -oI8 ^[156]	$Immm$	$a = 4.99(1), b = 6.86(1), c = 8.66(1)$	450 ± 25	Kongruent
Rb_2S_2 -hP12 ^[156]	$P\bar{6}2m$	$a = 8.87(1), c = 6.07(1)$		
Rb_2S_3 ^[157]	$Cmc2_1$	$a = 7.51(1), b = 10.38(1), c = 7.77(1)$	210 ± 3	Kongruent
Rb_2S_4	--	--	--	Peritektikum
Rb_2S_5 ^[158]	$P2_12_1$	$a = 6.63(1), b = 6.84(1), c = 17.85(1)$	231 ± 3	Kongruent
Rb_2S_6	--	--	--	Peritektikum

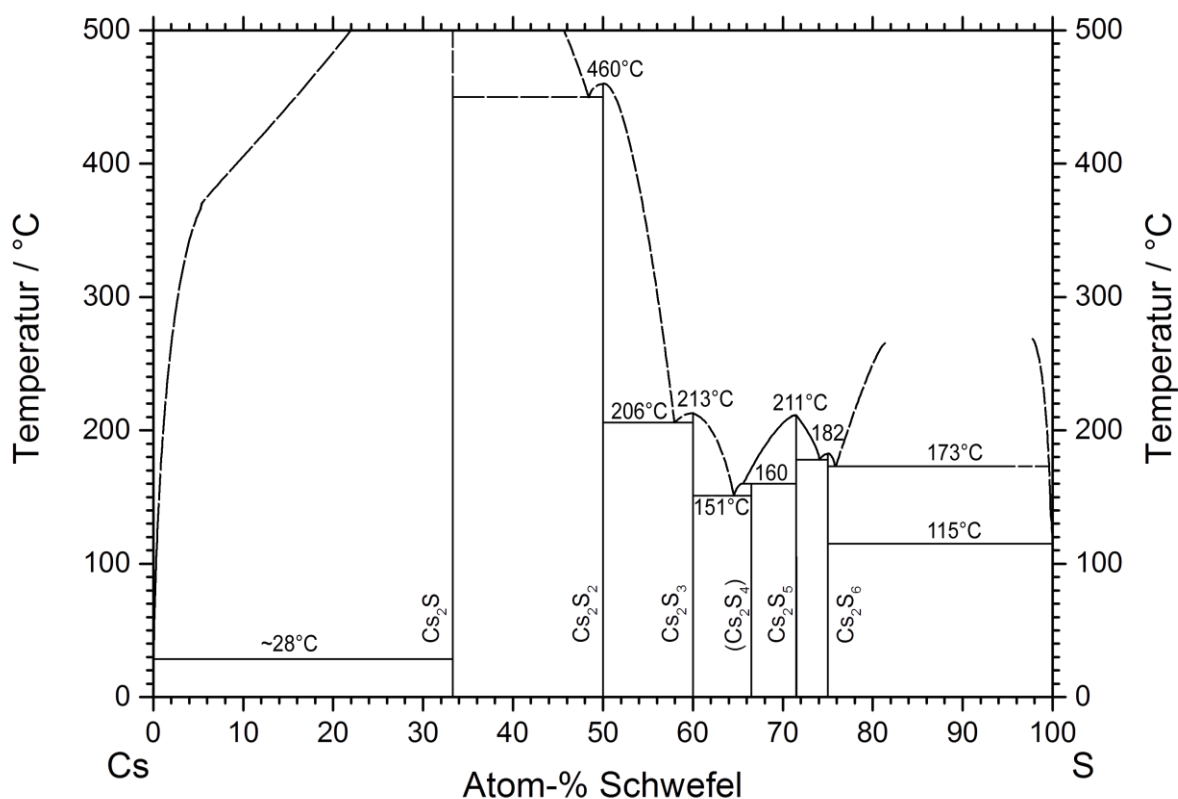


Abbildung 5.2: Binäres Phasendiagramm des Systems Cäsium – Schwefel (Durchgezogene Linien basieren auf tatsächlichen Messresultaten, während gestrichelte Linien nur durch einen Vergleich mit den Phasendiagrammen der leichteren Alkalimetalle erstellt wurden) nach Sangster.^[151]

Tabelle 5.2: Bekannte Verbindungen Cs_2S_x im binären System Cs-S mit Angabe der kristallographischen Daten,^[154, 157, 159-161] des Schmelzpunktes und des Schmelzverhalten nach Sangster.^[151]

Verbindung	Raumgruppe	Zellparameter / Å / °	Smp. / °C	Schmelzverhalten
$\text{Cs}_2\text{S}^{[159]}$	<i>Pnma</i>	$a = 8.57(1), b = 5.38(1), c = 10.39(1)$	750 ± 200	Kongruent
$\text{Cs}_2\text{S}_2^{[160]}$	<i>Immm</i>	$a = 5.23(1), b = 6.99(1), c = 9.62(1)$	460 ± 25	Kongruent
$\text{Cs}_2\text{S}_3^{[157]}$	<i>Cmc2₁</i>	$a = 7.71(1), b = 10.94(1), c = 8.11(1)$	213 ± 5	Kongruent
$\text{Cs}_2\text{S}_4^{[161]}$	--	--	160	Peritektikum
$\text{Cs}_2\text{S}_5^{[161]}$	<i>P2₁2₁2₁</i>	$a = 6.78(1), b = 7.15(1), c = 18.48(1)$	211 ± 3	Kongruent
$\text{Cs}_2\text{S}_6^{[154]}$	<i>P$\bar{1}$</i>	$a = 4.66(1), b = 9.17(1), c = 11.54(1)$ $\alpha = 84.8(1), \beta = 84.8(1), \gamma = 89.2(1)$	173 ± 5	Kongruent

5.3 Einfluss der Zusammensetzung der Schmelze auf die Produktbildung

5.3.1 System Cs_2S_6 - Ga_2S_3

Bei den Untersuchungen zur Synthese neuer Thiotriellate mittels Schmelzflusssynthese wurde zunächst das quasibinäre System Cs_2S_6 – Ga_2S_3 betrachtet. Hierzu wurden binäre Mischungen der beiden Verbindungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen im Achatmörser homogenisiert und in evakuierten Quarzampullen getempert. Dabei erwies es sich als besonders günstig, die Quarzampullen senkrecht im Ofen zu platzieren, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Um das Reaktionsprodukt zu erhalten, wurden die Reste der Polysulfidschmelze mit DMF, Wasser und Aceton entfernt. Bei den Untersuchungen wurde vor allem auf folgende Fragestellungen geachtet:

- Welchen Einfluss hat die Tempertemperatur auf die Produktbildung?
- Beeinflusst die Dauer des Temperns bzw. die Abkühlrate die Produktbildung?
- Hat die Zusammensetzung der Schmelze einen Einfluss auf die Produktbildung?
- Hat die gewählte Galliumquelle einen Einfluss auf die Produktbildung?

Zu Beginn der Untersuchungen wurden verschiedene binäre Mischungen aus Cs_2S_6 und Ga_2S_3 mit Mischungsverhältnissen im Bereich von 1 : 4 bis 10 : 1 angefertigt und sieben Tage bei 500 °C in einer evakuierten Quarzampulle getempert. Nach dem Entfernen des Polysulfids wurden die Reaktionsprodukte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht (vgl. Abbildung 5.3). In den Ansätzen mit einem Verhältnis von $n(\text{Cs}_2\text{S}_6) : n(\text{Ga}_2\text{S}_3) < 3 : 1$ konnte in allen Ansätzen CsGaS_3 als Produktphase ermittelt werden. Bei einem Mischungsverhältnis von $n(\text{Cs}_2\text{S}_6) : n(\text{Ga}_2\text{S}_3) > 3 : 1$ hingegen, wurde $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ erhalten. In Synthesemischungen mit einem Anteil von $\text{Ga}_2\text{S}_3 > 50 \text{ mol\%}$ sind nach dem Tempern noch Reste von Ga_2S_3 enthalten. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Schmelzen zu cäsiumarm sind um eine quantitative Umsetzung zu CsGaS_3 zu erreichen.

Um den Einfluss der Temperatur bzw. der Temperdauer zu untersuchen, wurden identische Mischungen bei 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C getempert. Die Temperdauer wurde zusätzlich zwischen einem, drei, fünf und sieben Tagen variiert. Nach Entfernung der Polysulfidschmelze wurde unabhängig von der Temperatur, der Temperdauer oder der Abkühlrate jeweils das identische Reaktionsprodukt erhalten. Höhere Temperaturen bzw. längeres Tempern führten jedoch (erwartungsgemäß) zu einer „schnelleren“ bzw. „vollständigeren“ Umsetzung der Edukte. Aus diesen anfänglichen Ansätzen wurde die Erkenntnis gewonnen, dass der einzige Parameter mit einem nachweisbaren Einfluss auf das entstehende Produkt, die stöchiometrische Zusammensetzung innerhalb der Schmelze ist. Alle folgenden Ansätze wurden fünf Tage lang bei 500 °C getempert und mit einer Abkühlrate von 5 °C/min auf wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

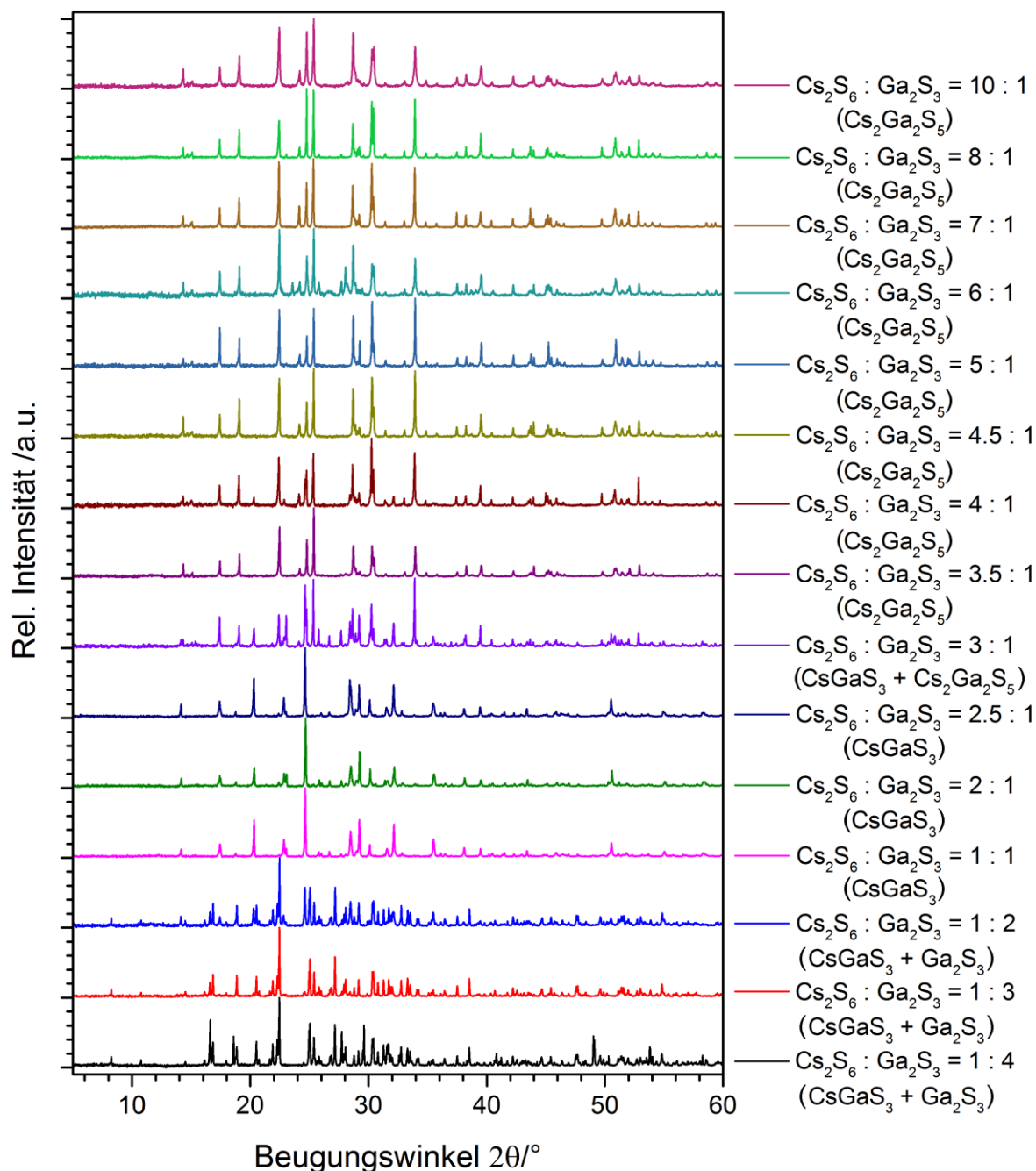


Abbildung 5.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) der verschiedenen Produkte der Schmelzflusssynthesen mit Ga_2S_3 in Cs_2S_6 . Die röntgenographisch nachgewiesenen kristallinen Reaktionsprodukte sind in der Legende mit angegeben.

Zur Interpretation der gewonnenen Erkenntnisse sind auf der Literatur gewisse „Grundregeln“ bezüglich der Reaktionen in Polysulfidschmelzen bekannt. Nach *Bensch et al.*^[147] und *Kanatzidis et al.*^[148, 162] ist vor allem das Verhältnis $M_2\text{S}/\text{S}$ (M = Alkalimetall) entscheidend. Dieser Wert ist ein Maß für die Lewis-Basizität der Schmelze. Berücksichtigt man die Tatsache, dass der Schwefelgehalt x in $M_2\text{S}_x$ die vorherrschende Polysulfidkettenlänge S_x^{2-} darstellt, korreliert die Basizität mit der Länge der in der Schmelze vorliegenden Polysulfidkette. Die Basizität der Schmelze sinkt je länger die S_x^{2-} Ketten sind bzw. je geringer das Verhältnis $M_2\text{S}/\text{S}$ ist.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Ansätze mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Cs_2S_6 und Ga_2S_3 mit Angabe der Bruttozusammensetzung in der Schmelze und den Stoffmengenanteilen x der einzelnen Elemente (Synthesebedingungen: 500 °C, 7 d). Die kristallinen Produktphasen wurden durch eine qualitative Phasenanalyse der aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme ermittelt.

$n(\text{Cs}_2\text{S}_6)$	$n(\text{Ga}_2\text{S}_3)$	$n(\text{S})$	$x(\text{Cs})/\%$	$x(\text{Ga})/\%$	$x(\text{S})/\%$	$\text{Cs}_2\text{S} / \text{S}$	Produktphasen
1	4	0	7.1	28.6	64.3	0.056	$\text{CsGaS}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$
1	3	0	8.7	26.1	65.2	0.067	$\text{CsGaS}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$
1	2	0	11.1	22.2	66.7	0.083	$\text{CsGaS}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$
1	1	0	15.4	15.4	69.2	0.111	CsGaS_3
2	1	0	19.0	9.5	71.4	0.133	CsGaS_3
2.5	1	0	20.0	8.0	72.0	0.139	CsGaS_3
3	1	0	20.7	6.9	72.4	0.143	$\text{CsGaS}_3 + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
3.5	1	0	21.2	6.1	72.7	0.146	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
4	1	3	20.0	5.0	75.0	0.133	CsGaS_3
4	1	2	20.5	5.1	74.4	0.138	CsGaS_3
4	1	1.5	20.8	5.2	74.0	0.140	CsGaS_3
4	1	1	21.1	5.3	73.7	0.143	CsGaS_3
4	1	0.5	21.3	5.3	73.3	0.145	$\text{CsGaS}_3 + \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
4	1	0	21.6	5.4	73.0	0.148	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
4.5	1	0	22.0	4.9	73.2	0.150	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
5	1	0	22.2	4.4	73.3	0.152	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
6	1	0	22.6	3.8	73.6	0.154	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
7	1	0	23.0	3.3	73.8	0.156	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
8	1	0	23.2	2.9	73.9	0.157	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
10	1	0	23.5	2.4	74.1	0.159	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
20	1	0	24.2	1.2	74.5	0.163	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$

Ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Sulfidionen des Ga_2S_3 würde für alle Mischungen ein konstanter Wert von 0.167 für das Verhältnis von $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$ erhalten werden. Da jedoch verschiedene kristalline Produkte aus den Synthesemischungen erhalten wurden, ist die Annahme berechtigt, dass Ga_2S_3 von der Polysulfidschmelze „gelöst“ wird und die Sulfidionen ebenfalls zum Verhältnis von $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$ beitragen. Somit ergeben sich bei konstanter Stoffmenge von Ga_2S_3 und steigendem Anteil des Cs_2S_6 , steigende Werte für das Verhältnis $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$. Aus den weniger basischen Schmelzen ($\text{Cs}_2\text{S}/\text{S} < 0.143$) kann CsGaS_3 als kristalline Produktphase erhalten werden, während aus den basischeren Schmelzen ($\text{Cs}_2\text{S}/\text{S} > 0.143$) $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ auskristallisiert. Der entscheidende Grenzwert der Produktbildung liegt bei einem Verhältnis von $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$ von 0.143(3). Diese Tatsache ist in guter Übereinstimmung mit bisherigen Beobachtungen, dass Verbindungen mit vielen bzw. längeren Polysulfid-Einheiten aus wenig basischen Schmelzen erhalten wurden.^[145-146, 148, 162-164]

Da die Zugabe von zusätzlichem Schwefel ebenfalls das Verhältnis $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$ beeinflussen sollte, wurde im nächsten Schritt untersucht ob es tatsächlich möglich ist die Basizität der Polysulfidschmelzen durch eine gezielte Schwefelzugabe zu verringern. Hierzu wurden binäre Mischungen aus Cs_2S_6 und Ga_2S_3 mit $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S} > 1.48$ mit zusätzlichen Äquivalenten an Schwefel „aufgestockt“. Nach dem Tempern konnte aus den Mischungen weniger basischen Mischungen ($\text{Cs}_2\text{S}/\text{S} < 1.43$) tatsächlich CsGaS_3 als kristallines Endprodukt erhalten werden. Somit war es möglich das Reaktionsprodukt bei bekannter Zusammensetzung der Schmelze vorherzusagen. Die Reaktionsmischungen konnten allerdings nicht beliebig mit Schwefel ausgestockt werden. Ab einem sehr hohen zusätzlichen Schwefelanteil konnte ausschließlich elementarer Schwefel (nach Entfernen der Polysulfidschmelze) als kristallines Reaktionsprodukt detektiert werden.

Im letzten Schritt wurden nun getestet, ob es möglich ist den in Kapitel 4.3.1 ermittelten irreversiblen, thermischen Zerfall der Thiogallate CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ durch den Einsatz von Polysulfidschmelzen „umzukehren“. Zu diesem Zweck wurden binäre Mischungen aus Cs_2S_6 und CsGaS_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ bzw. CsGaS_2 in verschiedenen Mischungsverhältnissen angefertigt (vgl. Tabelle 5.4). Da die ternären Verbindungen jedoch selbst Cäsium enthielten konnten aus den binären Mischungen ohne zusätzliche Zugabe von Schwefel nur Schmelzen mit einem Verhältnis von $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S} \geq 0.167$ erhalten werden. Folglich wurde in allen Ansätzen ausschließlich $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ als kristallines Produkt erhalten. Um die Bildung von CsGaS_3 zu ermöglichen musste demnach Schwefel zugegeben werden, wodurch die der Wert $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$ gesenkt werden konnte.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Ansätze mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Cs_2S_6 und ternären Ausgangsverbindungen mit Angabe der Bruttozusammensetzung in der Schmelze und den Stoffmengenanteilen der einzelnen Elemente (Synthesebedingungen: 500 °C, 7 d). Die kristallinen Produktphasen wurden durch eine qualitative Phasenanalyse der aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme ermittelt.

$n(\text{Cs}_2\text{S}_6)$	$n(\text{CsGaS}_2)$	$n(\text{S})$	$x(\text{Cs})/\%$	$x(\text{Ga})/\%$	$x(\text{S})/\%$	$\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$	Produktphasen
1	2	0	25.0	12.5	62.5	0.200	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	0	25.0	8.3	66.7	0.186	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	1	23.1	7.7	69.2	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	2	21.4	7.1	71.4	0.150	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	2.5	20.7	6.9	72.4	0.143	CsGaS_3
1	1	3	20.0	6.7	73.3	0.136	CsGaS_3
2	1	0	25.0	5.0	70.0	0.175	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
4	1	0	25.0	2.8	72.2	0.173	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
6	1	0	25.0	1.9	73.1	0.171	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
7	1	0	25.0	1.7	73.3	0.171	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
$n(\text{Cs}_2\text{S}_6)$	$n(\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5)$	$n(\text{S})$	$x(\text{Cs})/\%$	$x(\text{Ga})/\%$	$x(\text{S})/\%$	$\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$	Produktphasen
1	2	0	23.1	15.4	61.5	0.176	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	0	23.5	11.8	64.7	0.182	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	1	22.2	11.1	66.7	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	2	21.1	10.5	68.4	0.154	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	3	20.0	10.0	70.0	0.143	CsGaS_3
1	1	3.5	19.5	9.8	70.7	0.138	CsGaS_3
2	1	0	24.0	8.0	68.0	0.177	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
4	1	0	24.4	4.9	70.7	0.172	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
6	1	0	24.6	3.5	71.9	0.171	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
8	1	0	24.7	2.7	72.6	0.170	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
$n(\text{Cs}_2\text{S}_6)$	$n(\text{CsGaS}_3)$	$n(\text{S})$	$x(\text{Cs})/\%$	$x(\text{Ga})/\%$	$x(\text{S})/\%$	$\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$	Produktphasen
1	2	0	22.2	11.1	66.7	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	0	23.1	7.7	69.2	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	1	21.4	7.1	71.4	0.150	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
1	1	1.5	20.7	6.9	72.4	0.143	CsGaS_3
1	1	2	20.0	6.7	73.3	0.136	CsGaS_3
2	1	0	23.8	4.8	71.4	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
3	1	0	24.1	3.4	72.4	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
4	1	0	24.3	2.7	73.0	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
5	1	0	24.4	2.2	73.3	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$
7	1	0	24.6	1.6	73.8	0.167	$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$

Interessanterweise wurde bei den Schmelzflussansätzen mit ternären Ausgangsverbindungen ebenfalls festgestellt, dass in den weniger basischen Schmelzen ($\text{Cs}_2\text{S}/\text{S} < 0.143$) CsGaS_3 und in den basischeren Schmelzen ($\text{Cs}_2\text{S}/\text{S} > 0.143$) $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ als kristallines Endprodukt vorliegt. Die Bildung des finalen Reaktionsproduktes hängt somit nicht von der gewählten Ausgangsverbindung ab, sondern ausschließlich von den Reaktionsbedingungen innerhalb der Polysulfidschmelze.

An dieser Stelle sei zudem erwähnt, dass alle kristallinen Reaktionsprodukte bei der Verwendung der ternären Vorstufen deutlich wohlgeformtere Kristallite bilden als vergleichbare Proben bei der Verwendung von Ga_2S_3 als Edukt. Dies liegt vermutlich daran, dass in den ternären Verbindungen bereits Thiogallatketten vorliegen, die innerhalb der Schmelze leichter umgewandelt werden können bzw. leichter löslich sind als das hochschmelzende Galliumsulfid. Weiterhin machte es keinen Unterschied welches Polymorph von CsGaS_2 benutzt wurde.

Die Untersuchungen zeigten, dass es durch den Einsatz von Polysulfidschmelzen möglich ist den irreversiblen, thermischen Abbau von CsGaS_3 zu $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ „umzukehren“. Da es sich dabei allerdings eher um die gezielte Steuerung der Produktbildung in den Schmelzen handelt, kann nicht von einer direkten Umwandlung der Verbindungen ineinander gesprochen werden. In Kombination mit den Erkenntnissen über den thermischen Zerfall der Verbindungen CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (vgl. Kapitel 4.3.1) kann nun ausgehend von einer Galliumquelle (Ga , Ga_2S_3 , $\text{Cs}_x\text{Ga}_y\text{S}_z$) gezielt gesteuert werden, ob CsGaS_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ oder $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ als Produktphase gebildet wird. Ein „Kreislauf“, der das Verhalten der drei besagten Verbindungen beschreibt, ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

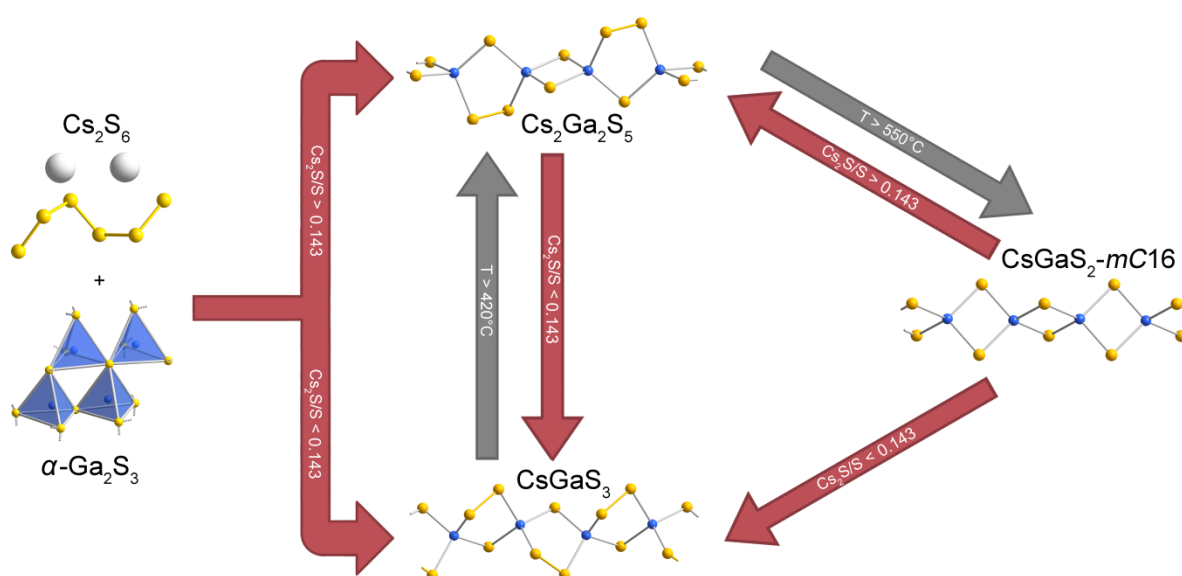


Abbildung 5.4: „Kreislauf“ zur Veranschaulichung der Umwandlung der Verbindungen CsGaS_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ ineinander. Rote Pfeile repräsentieren die Polysulfidroute, während graue Pfeile die Hochtemperaturroute darstellen.

5.3.2 System Rb_2S_5 - Ga_2S_3

Parallel zu den oben beschriebenen Untersuchungen des vorherigen Kapitels wurde getestet, ob im binären System Rb_2S_5 – Ga_2S_3 ebenfalls die Bildung verschiedener Produktphasen möglich ist. Das Augenmerk lag hierbei vor allem auf der Möglichkeit die Verbindung $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ herzustellen, welche durch die Synthese mit Alkalimetallaziden nicht zugänglich war. Die Syntheseveruche erfolgten analog zum System Cs_2S_6 – Ga_2S_3 durch stöchiometrische Mischungen der Edukte in evakuierten Quarzampullen. Aufgrund der zuvor gewonnenen Erkenntnisse wurden jedoch alle Ansätze unter identischen Bedingungen getempert (500 °C, 7d). Die durchgeführten Ansätze, sowie die Ergebnisse einer qualitativen Phasenanalyse der Reaktionsprodukte sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Ansätze mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Rb_2S_5 und Ga_2S_3 mit Angabe der Bruttozusammensetzung in der Schmelze und den Stoffmengenanteilen der einzelnen Elemente (Synthesebedingungen: 500 °C, 7 d). Die kristallinen Produktphasen wurden durch eine qualitative Phasenanalyse der aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme ermittelt.

$n(\text{Rb}_2\text{S}_5):n(\text{Ga}_2\text{S}_3)$		$x(\text{Rb})$ /%	$x(\text{Ga})$ /%	$x(\text{S})$ /%	$\text{Rb}_2\text{S}/\text{S}$	Produktphasen
2 : 1	„ $\text{Rb}_4\text{Ga}_2\text{S}_{13}$ “	21.1	10.5	68.4	0.154	RbGaS_2
5 : 1	„ $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_2\text{S}_{28}$ “	25.0	5.0	70.0	0.179	RbGaS_2
7 : 1	„ $\text{Rb}_{14}\text{Ga}_2\text{S}_{38}$ “	25.9	3.7	70.4	0.184	RbGaS_2

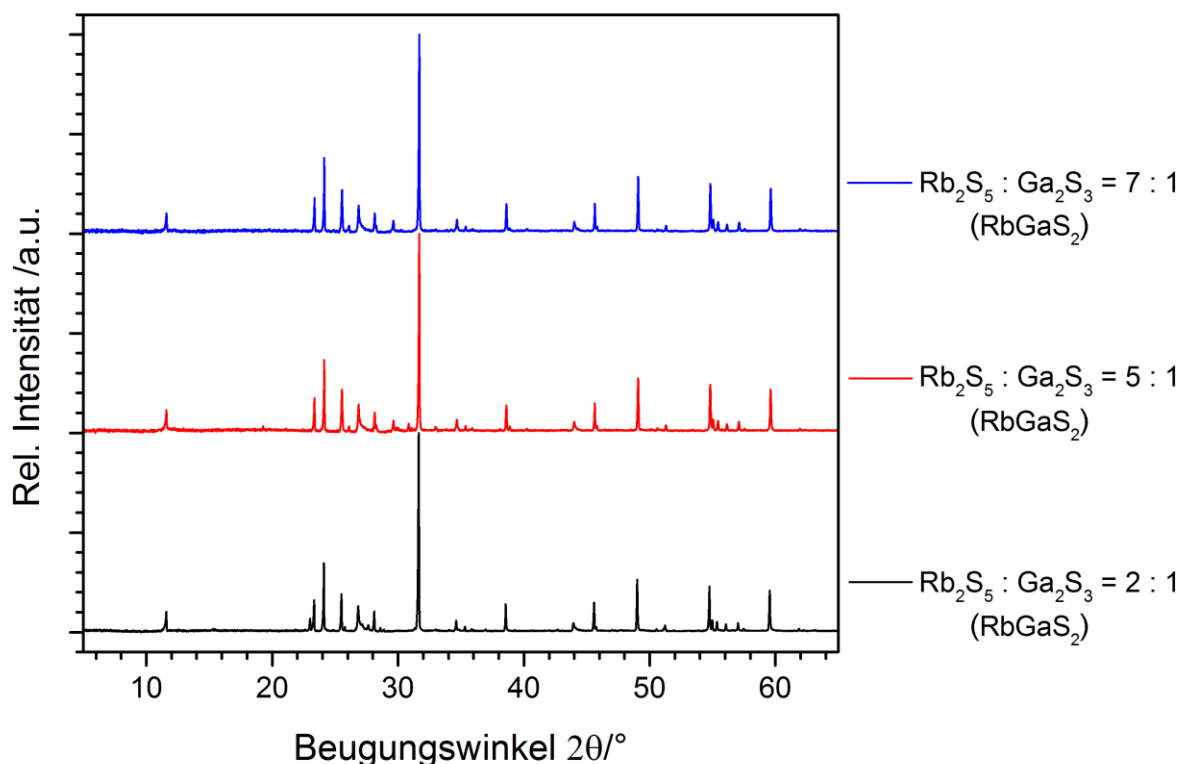


Abbildung 5.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) der verschiedenen Produkte der Schmelzflusssynthesen mit Ga_2S_3 in Rb_2S_5 . Die Produkte der qualitativen Phasenanalyse sind in der Legende mit angegeben. Die röntgenographisch nachgewiesenen kristallinen Reaktionsprodukte sind in der Legende mit angegeben.

Im binären System $\text{Rb}_2\text{S}_5\text{-Ga}_2\text{S}_3$ wurden zwar nur drei unterschiedliche Mischungsverhältnisse getestet, jedoch decken diese Proben einen relativ großen Bereich ab. Allerdings wurde in allen Ansätzen jeweils nur RbGaS_2 als einzige Produktphase identifiziert (vgl. Abbildung 5.5). Da das RbOH zur Herstellung von Rb_2S_5 allerdings relativ teuer ist konnten keine ausgiebigen Untersuchungen wie im Falle des Cäsiumsystems durchgeführt werden. Die Analyse dient jedoch als Vorprobe eventuell folgender Untersuchungen dieses Systems.

5.4 *In situ* Hochtemperatur-Raman Untersuchungen im System $\text{Cs}_2\text{S}_6\text{ – Ga}_2\text{S}_3$

Wie in Kapitel 5.3.1 gezeigt entstehen aus Polysulfidschmelzen der Mischungen aus Cs_2S_6 und Ga_2S_3 je nach stöchiometrischer Zusammensetzung zwei unterschiedliche Produkte. Da die anionischen Strukturen von CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ große Ähnlichkeiten aufwiesen, bot es sich an zu untersuchen, welche Prozesse innerhalb des geschmolzenen Polysulfids ablaufen. Bei den Untersuchungen sollte vor allem geklärt werden, wann es zur Produktbildung kommt (Während des Temperns oder beim Abkühlen) und ob es möglich ist innerhalb der Polysulfidschmelze vorliegende Spezies (Polysulfidketten, Thiogallat-Bausteine) zu identifizieren.

Eine anfängliche Untersuchung mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie scheiterte. Infolge des Schmelzprozesses des Polysulfids sinterte die Substanz auf weniger als ein Viertel des Ausgangsvolumens zusammen, wobei die Substanz unregelmäßig in der gesamten Kapillare verteilt wurde. Dies führte dazu, dass sich an der Position des Röntgenstrahls wenig Substanz befand, was reproduzierbare Bedingungen während der Analyse unmöglich machte. Damit sich die gesamte Substanz am Boden des Probenbehälters befand musste der Durchmesser des Behälters vergrößert werden. Da in der Hochtemperatureinheit des Labor-Diffraktometers nur Kapillaren mit einem maximal 0.5 mm Außendurchmesser untersucht werden konnten musste eine andere Untersuchungsmethode gewählt werden.

Als geeignete Untersuchungsmethode zur *in situ* Untersuchung der Polysulfidschmelzen erschien die Raman-Spektroskopie, da unter anderem bereits die Größenverteilung von Polysulfidketten in K_2S_x Schmelzen von *Kanatzidis et al.* mittels Raman-Spektroskopie untersucht wurde.^[140] Bei den Untersuchungen sollten die Synthesebedingungen möglichst ideal nachgestellt werden, da die breiteren Quarzampullen ein homogenes Schmelzen des Polysulfids ermöglichen. Da beim Einsatz der üblichen Quarampullen (Innendurchmesser 0.7 cm) zu große Mengen der Edukte verbraucht würden, wurden die Untersuchungen in Quarzampullen mit einem Innendurchmesser von 0.3 cm durchgeführt. Für die Raman-Messungen wurde eigens ein beheizbarer Probenhalter konstruiert (Abbildung 5.5). Dieser besteht aus einem Keramik-Infrarotstrahler der Firma RS Components GmbH (500 W, 750 °C), der eine Stahlplatte mit eingelassener Probenkammer erhitzt. Der Abstand des Strahlers zur Heizplatte konnte durch eine Schiene im Stahlrahmen variiert werden. Die

Kontrolle der Temperatur in der Probenkammer erfolgte durch ein Thermoelement, welches in einer Vertiefung direkt an der Probe platziert war. Durch ein kleines Loch in der Frontplatte trifft der Laser auf das Probenröhrchen, wobei das Streulicht im 180° Winkel in Rückstreugeometrie erfasst wird. Die lichtundurchlässige Rückplatte verhindert, dass der Detektor die Infrarot-Strahlung des Heizstrahlers detektiert. Die maximale Temperatur des Probenhalters betrug 400°C .

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Alkwin Slenczka an einem selbst konstruierten Spektrometer mit koaxialem Messaufbau (Abbildung 5.6 links). Das Laserlicht (He-Ne Laser 632 nm) wurde über einen Spiegel auf einen Notchfilter gelenkt, der im richtigen Winkel das Laserlicht auf die Probe reflektierte. Mit einem Mikroskop Objektiv (Olympus LMPLFL 50x/0.5) wurde das Licht auf die Probe fokussiert. Die Raman-Streuung wurde in koaxialer Rückstreugeometrie von einem Oriel MS 260i Spektrographen mit CCD Kamera (Andor DB401-UV) detektiert. Der Notchfilter sorgte dabei zusätzlich dafür, dass keine Rayleigh-Streuung bzw. Reflexion des Lasers zum Detektor gelangte. Die Kalibration des Geräts erfolgte durch die Spektrallinien einer Ar-Ne Lampe. Zur Auswertung der aufgenommenen Spektren wurde die Andor SOLIS Software^[165] genutzt.

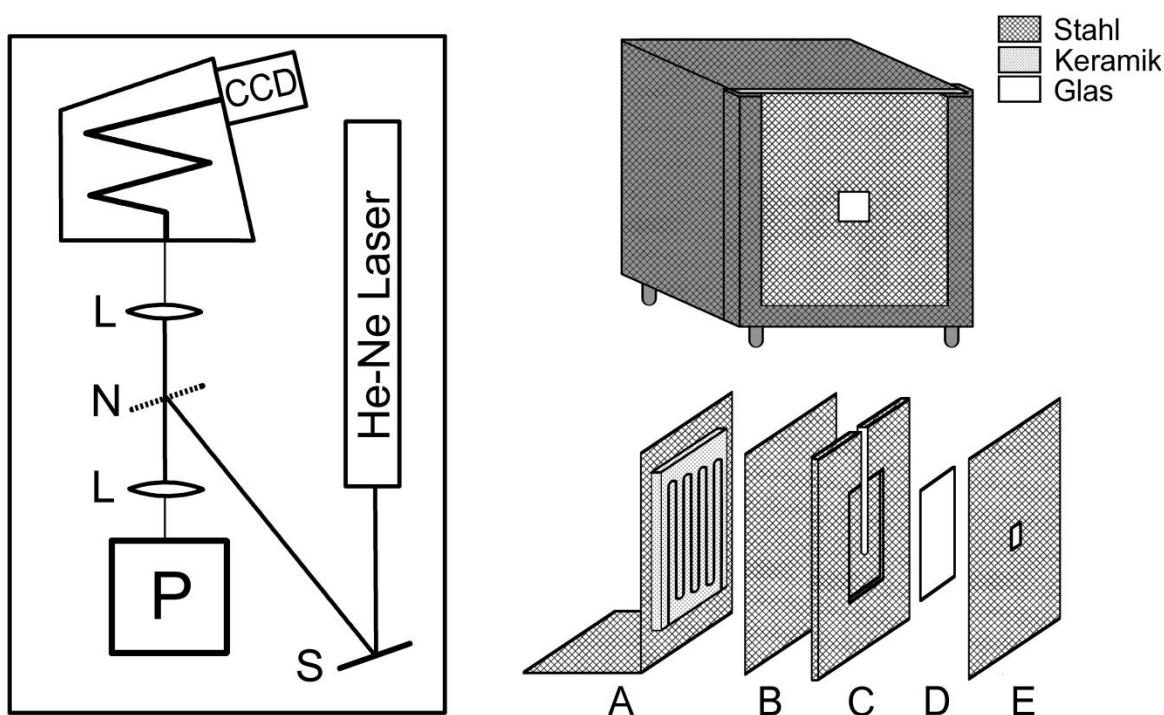


Abbildung 5.6: Links: Aufbauschema des genutzten Raman-Spektrometers mit eingezeichnetem Strahlengang (P = Probenhalter, S = Spiegel, L = Linse, N = Notchfilter). Rechts: Aufbau des beheizbaren Probenhalters (oben) und des Probenraums mit Heizstrahler (unten; A = Keramik-Heizstrahler, B = Stahlplatte zur Abschirmung von Infrarot-strahlung, C = Stahlplatte mit Probenraum, D = Glasfenster, E = Stahlplatte mit Fenster).

Zur Auswertung der Raman-Spektren wurden zunächst Spektren der reinen Ausgangssubstanzen (Cs_2S_6 und Ga_2S_3), der möglichen Produkte ($\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaS_3) und Schwefel als Referenzen aufgenommen. Beim Vergleich der Spektren von reinem Ga_2S_3 und Cs_2S_6 mit Mischungen der beiden Substanzen (Abbildung 5.7) konnten signifikante Intensitätsunterschiede der intensivsten Schwingung des Ga_2S_3 ($\sim 240\text{ cm}^{-1}$) festgestellt werden. Zudem variierte die Intensität dieser Bande je nach Position des Lasers zur Probe (Abbildung 5.7). Diese Unterschiede resultieren vermutlich daraus, dass eine homogene Mischung der beiden gepulverten Substanzen selbst durch innigstes verreiben im Achatmörser nicht möglich war bzw. infolge Anisotropie der Kristallite deutliche Unterschiede der Intensitäten auftreten.

Die Raman-Spektroskopie ist zwar eine sehr lokale Untersuchungsmethode, es wird aber trotzdem genügend Substanz erfasst um auch die Minoritätsphase Ga_2S_3 nachzuweisen. Eine Untersuchung der in der geschmolzenen Substanz vorliegenden Spezies war somit möglich.

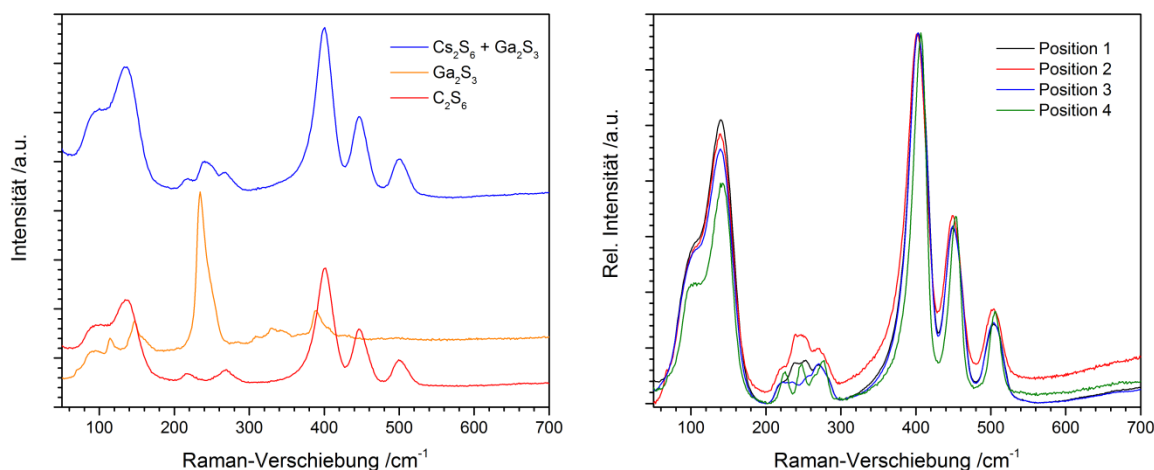


Abbildung 5.7: Links: Vergleich der absoluten Intensitäten von reinem Cs_2S_6 und Ga_2S_3 mit einer binären Mischung. Rechts: Variation der Intensitäten der Schwingungsbanden in Abhängigkeit von der Positionierung der Probe und des Laserstrahls.

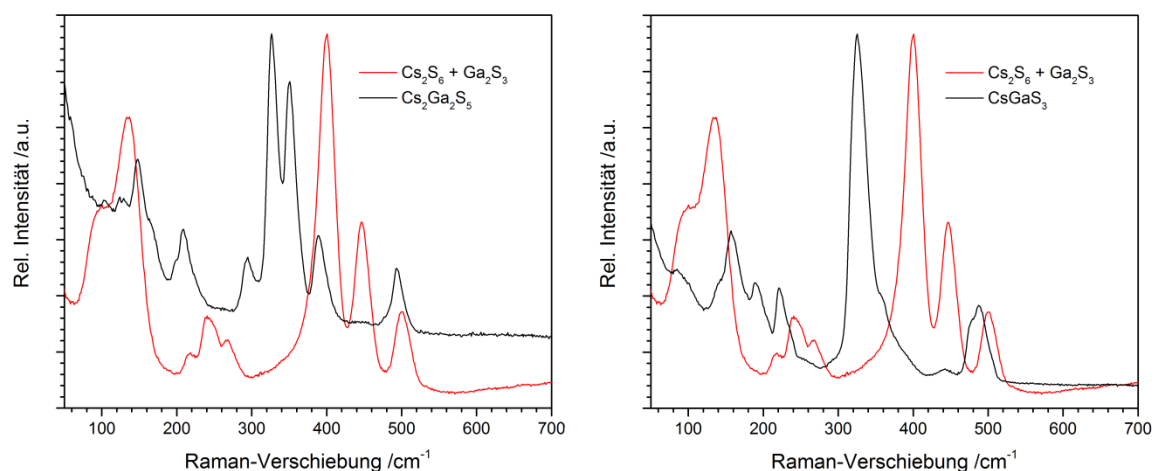


Abbildung 5.8: Vergleich der relativen Intensitäten der Produkte $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (schwarz, links) und CsGaS_3 (schwarz, rechts) mit einem Spektrum einer Mischung der Edukte Cs_2S_6 und Ga_2S_3 (rot).

Ein Vergleich der Spektren einer Mischung der Edukte Cs_2S_6 und Ga_2S_3 mit den möglichen Produkten $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaS_3 (Abbildung 5.8) zeigt, dass sehr viele Schwingungsbanden der Substanzen überlagern, was eine qualitative Phasenanalyse erschwert. Glücklicherweise lagen die intensivsten Ga-S Schwingungen der beiden Produkte in einem Bereich, in dem sich keine Banden der Ausgangsmischung befanden. Zur Phasenanalyse der auskristallisierten Edukte wurde die jeweils die intensivste Ga-S Schwingungsbande herangezogen. Da diese Bande in beiden Substanzen bei einer quasi identischen Raman-Verschiebung von $\sim 330\text{ cm}^{-1}$ liegen, wurden das Auftreten der zusätzliche Banden bei 355 cm^{-1} zur eindeutigen Identifizierung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ verwendet.

Bei der Analyse der Polysulfidschmelzen sollte vor allem geklärt werden, wann es zur Produktbildung kommt und ob bereits im geschmolzenen Zustand kleine Baugruppen vorgebildet sind. Aufgrund der Voruntersuchungen im System Cs_2S_6 - Ga_2S_3 (vgl. Kapitel 5.3.1) konnten die möglichen Endprodukte auf $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaS_3 eingegrenzt werden. Für die *in situ* Untersuchungen wurden Schmelzen der Edukte Cs_2S_6 und Ga_2S_3 im Verhältnis 2 : 1 und 5 : 1 untersucht, da diese Zusammensetzungen zuverlässig und (röntgenographisch) phasenrein die Produkte CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ lieferten.

Die Proben wurden in der beheizbaren Probenkammer zunächst von $25\text{ }^\circ\text{C}$ auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt (Heizrate $10\text{ }^\circ\text{C/min}$), wobei jede Minute ein Spektrum (10 scans pro Spektrum, Belichtungszeit je 1 s) aufgenommen wurde. Die Temperatur bei jeder Messung wurde manuell erfasst. Die maximale Messtemperatur lag zwar, aufgrund der Einschränkungen des Probenhalters, $100\text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der Synthesetemperatur in Kapitel 5.3.1, jedoch wurde dort ebenfalls bewiesen, dass die Synthesetemperatur keinen Einfluss auf das Endprodukt hat. Anschließend wurden die Proben 24 Stunden bei der Temperatur gehalten. Während des Temperns wurde jede Stunde ein weiteres Spektrum aufgenommen. Schlussendlich wurde eine weitere Serie (10 scans pro Spektrum, Belichtungszeit je 1 s) direkt nach dem Abschalten des Ofens aufgenommen. Die Temperatur während jeder Messung wurde manuell am Temperaturregler des Ofens abgelesen.

Die Untersuchungen ergaben, dass es beim Aufheizen der Probe nicht zur Produktbildung kommt. Ab einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer sehr starken Peakverbreiterung der Banden des Polysulfids. Oberhalb des Schmelzpunktes von Cs_2S_6 ist nur noch die intensivste Schwingungsbande von Ga_2S_3 erkennbar. Während des anschließenden Temperns der Probe kommt es zu keiner nennenswerten Veränderung der Ramanspektren. Die eigentliche Bildung der Produkte tritt erst beim Abkühlen der Proben ein, was aus Abbildung 5.9 ersichtlich wird. Sobald die Temperatur nahe des Schmelzpunktes von Cs_2S_6 liegt ($\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$) tritt eine deutliche Intensitätszunahme der Banden des Produktes und des Polysulfids ein. Ab einer Temperatur unterhalb $100\text{ }^\circ\text{C}$ tritt keine nennenswerte Erhöhung der gemessenen Intensitäten mehr auf.

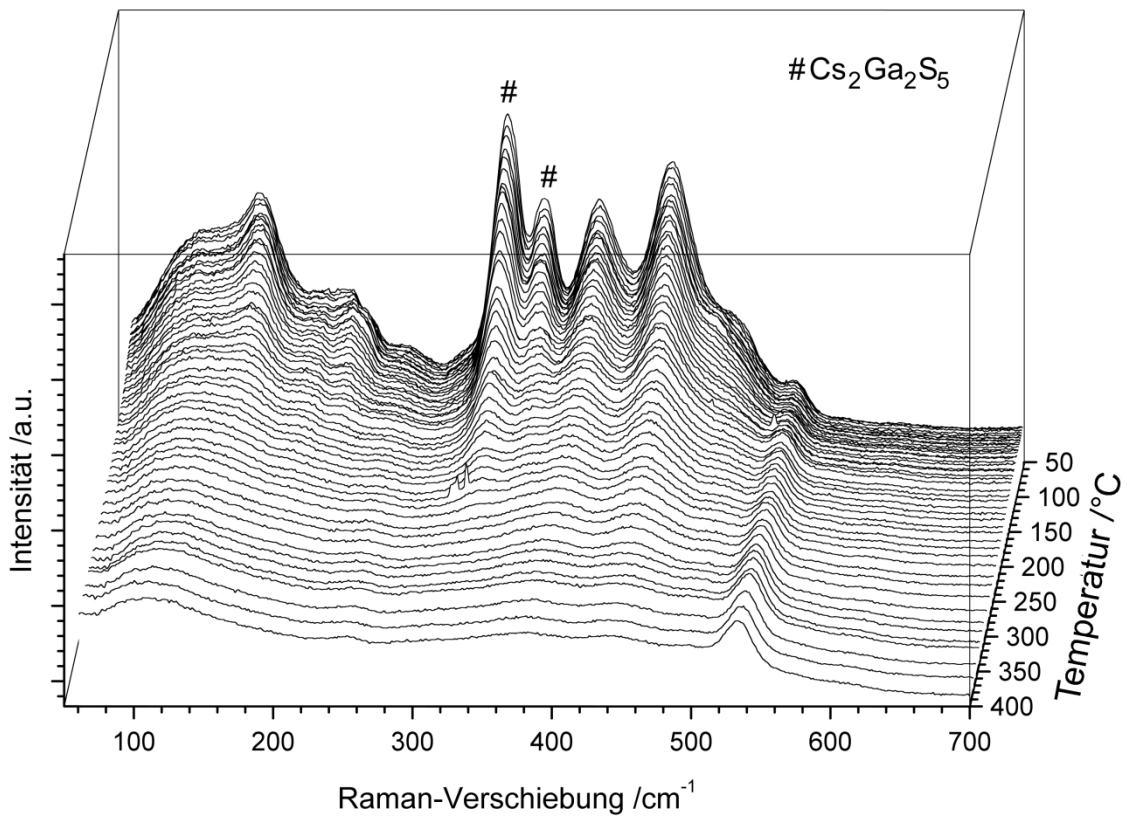
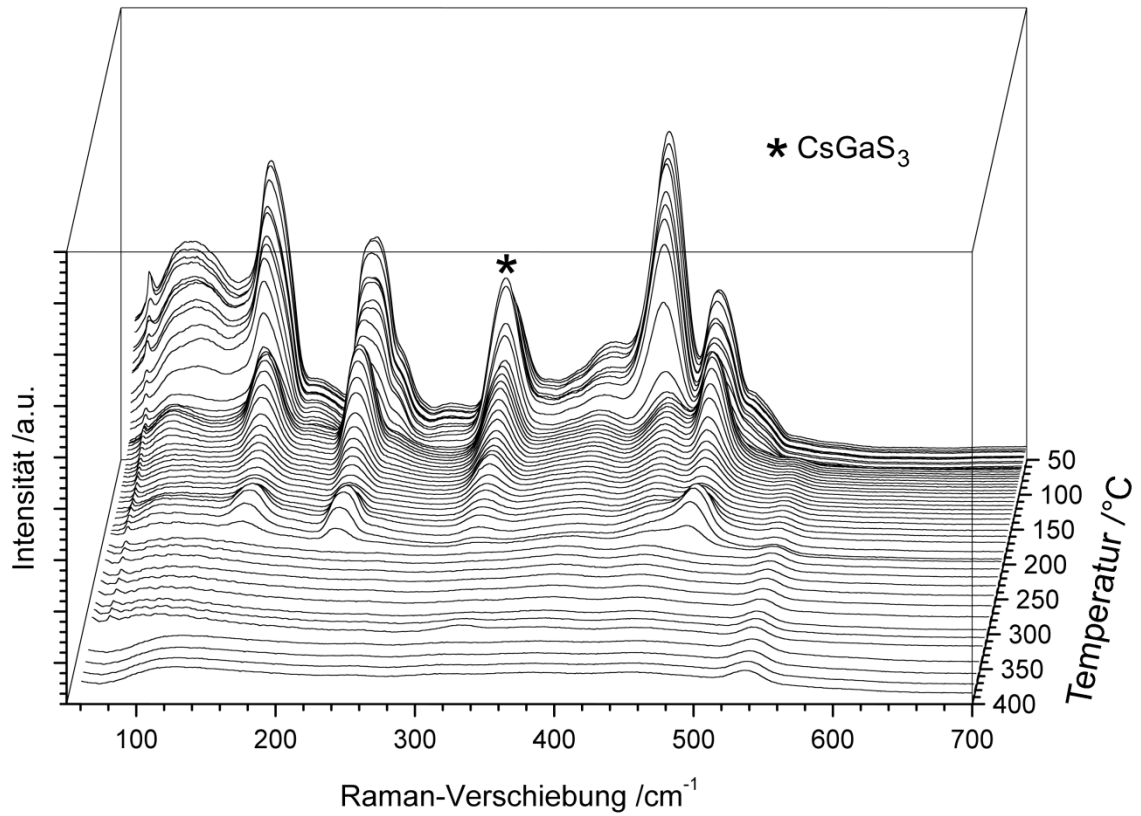


Abbildung 5.9: Zeitlicher Verlauf der Ramanspektren der untersuchten Proben mit einer Zusammensetzung von Cs_2S_6 und Ga_2S_3 im Verhältnis von 2 : 1 (oben) und 5 : 1 (unten). Schwingungsbanden der Reaktionsprodukte CsGaS_3 (oben) und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (unten) sind mit einem * bzw. einem # gekennzeichnet.

5.5 Zusammenfassung von Kapitel 5

In diesem Kapitel wurde das Potential von Alkalimetall-Polysulfidschmelzen zur Synthese neuer Chalkogenotrielsalze mit Polysulfideinheiten Q_n^{2-} näher untersucht. Ausgehend von der Beobachtung, dass die Synthese von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ durch die *in situ* Bildung des Polysulfids Cs_2S_6 begünstigt wird (vgl. Kapitel 4.1), wurden gezielte Syntheseveruche mit Cs_2S_6 und verschiedenen Galliumquellen (Ga_2S_3 bzw. ternäre Thiogallate) durchgeführt.

Durch den Einsatz von Cs_2S_6 und Ga_2S_3 konnten zwar keine neuen Verbindungen, aber reproduzierbare Synthesewege zur Darstellung phasenreiner Proben von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaS_3 erhalten werden. Zudem wurde ermittelt, dass die Bildung des Produktes weder von der Synthesetemperatur, noch von der Dauer des Temperns oder der Galliumquelle abhängig ist. Die einzige Variable, die entscheidet, welches Produkt gebildet wird ist das Verhältnis $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$ ist. Dieses Verhältnis ist ein Maß für die in der Schmelze vorliegende Polysulfid-Kettenlänge bzw. die Lewis-Basizität der Polysulfidschmelze. Durch den Einsatz von Cäsiumpolysulfid-schmelzen gelang weiterhin auch die „Umkehrung“ des als irreversibel eingestuften Hochtemperaturzerfalls von CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$. Diese Erkenntnisse, in Kombination mit dem Hochtemperatur-Abbau, ermöglichten nun die gezielte Synthese von CsGaS_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ oder $\text{CsGaS}_2\text{-mC16}$ ausgehend von jeder beliebigen galliumhaltigen Ausgangsverbindung.

Zuletzt wurde noch der Zeitpunkt der Produktbildung mittels Hochtemperatur-Raman-Spektroskopie untersucht. Mit Hilfe eines eigens konstruierten beheizbaren Probenhalters konnte die Bildung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaS_3 *in situ* während des Temperns in der Quarzampulle verfolgt werden. Die Untersuchungen ergaben, dass die letztendliche Kristallisation des Produktes erst im Laufe des Abkühlens der Reaktionsmischung abläuft und die Dauer des Temperns keinen Einfluss darauf hat.

6 Polymorphie der Verbindungen CsGaS₂ und CsGaSe₂

6.1 Strukturelle Vielfalt der MTQ₂-Verbindungen

Die Chalkogenometallate der Gruppe 13 Elemente zeichnen sich durch eine große strukturelle Vielfalt aus (vgl. Kapitel 3). Besonders deutlich wird dies bei den Verbindungen der Zusammensetzung MTQ₂ (*M* = Alkalimetall, *T* = Triel, *Q* = Chalkogen), welche in einer Vielzahl unterschiedlicher Strukturen kristallisieren. Der Vollständigkeit halber werden die auftretenden Strukturtypen an dieser Stelle erneut kurz betrachtet. Die bereits bekannten MTQ₂-Verbindungen sind in Tabelle 6.1 den entsprechenden Strukturtypen zugeordnet.

Tabelle 6.1: Übersicht der bekannten MTQ₂ Phasen mit Zuordnung zu den jeweiligen Strukturtypen (Angabe des Pearson Symbols bei Polymorphie).

Tl ₂ Se ₂ -Typ <i>I4/mcm</i>	KFeS ₂ -Typ <i>C2/c</i>	CuFeS ₂ -Typ <i>I4̄2d</i>	β-NaFeO ₂ -Typ <i>Pna2₁</i>	NaCrS ₂ -Typ <i>R3̄</i>	TlGaSe ₂ -Typ <i>C2/c</i>
NaAlSe ₂ -tI16	CsAlS ₂	LiAlTe ₂	LiAlS ₂	LiInSe ₂ -hR12	NaAlSe ₂ -mC64
NaAlTe ₂	CsAlSe ₂	LiGaTe ₂	LiAlSe ₂	NaInS ₂	KAlTe ₂ -mC64
KAlTe ₂ -tI16	CsGaS ₂ -mC16	LiInSe ₂ -tI16	LiGaS ₂	NaInSe ₂	KGaS ₂
NaGaTe ₂	CsGaSe ₂ -mC16	LiInTe ₂	LiGaSe ₂		KGaSe ₂
NaInTe ₂			LiInS ₂		KGaTe ₂
KInTe ₂			LiInSe ₂ -oP16		RbGaS ₂
KInS ₂ -tI64					RbGaSe ₂
NH ₄ InSe ₂ -tI16					CsGaS ₂ -mC64
RbInS ₂ -tI16					CsGaSe ₂ -mC64
RbInTe ₂					CsGaTe ₂
					KInS ₂ -mC64
					KInSe ₂
					NH ₄ InSe ₂ -mC64*
					RbInS ₂ -mC64
					RbInSe ₂
					CsInS ₂
					CsInSe ₂
					CsInTe ₂

* Die geordnete Ausrichtung der NH₄-Tetraeder führt zu einem Symmetrieabbau von C2/c -> Cc.

Die Kristallstrukturen der bekannten Verbindungen weisen vorwiegend drei verschiedene Strukturmerkmale auf. SiS₂-analoge anionische Ketten ¹[TQ₂⁻] kantenverknüpfter TQ₄ Tetraeder treten in den Vertretern des KFeS₂- und des Tl₂Se₂-Strukturtyps auf. Dabei sind die Vertreter des KFeS₂-Typs ausschließlich Cäsiumverbindungen der leichteren Triele und Chalkogene (bzw. deren Hochtemperaturpolymorphe). Bei Verbindungen des Tl₂Se₂-Typs handelt es sich ausschließlich um Telluride aller Triele mit leichten Alkalimetallkationen (außer Li). Die Lithiumverbindungen kristallisieren in Kombination mit Schwefel oder Selen im β-NaFeO₂-Typ bzw. in Kombination mit Tellur im CuFeS₂-Typ (Chalkopyrit). Diese beiden Strukturen bilden tetragonale bzw. orthorhombische Überstrukturen des Zinkblende- bzw. Wurtzit-Typs. Anionische Schichten ²[T₄Q₈⁴⁻] eckenverknüpfter T₄Q₁₀ Supertetraeder sind das Strukturmerkmal der Verbindungen des TlGaSe₂-Typs. Dieser Strukturtyp scheint

eine überaus große Toleranz für verschiedene Kombinationen der Ionenradien aufzuweisen, weshalb auch die Mehrzahl der bekannten Verbindungen in diesem Strukturtyp kristallisiert. Natriumverbindungen des Indiums mit den leichteren Chalkogenen kristallisieren im *NaCrS₂-Typ*, welcher anionische Schichten kantenverknüpfter InQ_6 Oktaeder zeigt. Durch die Vielzahl der möglichen Strukturen der *MTQ₂*-Verbindungen kommt es vor, dass eine Zusammensetzung je nach Synthesebedingungen in verschiedenen Polymorphen auftreten kann (vgl. Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Beispiele der *MTQ₂*-Phasen, die in verschiedenen Polymorphen kristallisieren, mit Einteilung in Normaltemperatur-, Hochtemperatur- und Hochdruck-Modifikation.

Verbindung	Normaltemperatur	Hochtemperatur	Hochdruck [#]
LiInSe_2	$\text{LiInSe}_2\text{-}oP16^{[117]}$ ($\beta\text{-NaFeO}_2$)		$\text{LiInSe}_2\text{-}tI16^{[106]}$ (CuFeS_2)
			$\text{LiInSe}_2\text{-}hR12^{[106]}$ (NaCrS_2)
			$\text{LiInSe}_2\text{-}cF8^{[106]}$ (NaCl)
NaAlSe_2	$\text{NaAlSe}_2\text{-}mC64^{[95]}$ (TlGaSe_2)	$\text{NaAlSe}_2\text{-}tI16^{[81]}$ (Tl_2Se_2)	
KAlTe_2	$\text{KAlTe}_2\text{-}mC64^{[96]}$ (TlGaSe_2)	$\text{KAlTe}_2\text{-}tI16^{[81]}$ (Tl_2Se_2)	
KInS_2	$\text{KInS}_2\text{-}mC64^{[99]}$ (TlGaSe_2)		$\text{KInS}_2\text{-}tI16^{[82]}$ (Tl_2Se_2)
$\text{NH}_4\text{InSe}_2^*$	$\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}tI16^{*[83]}$	$\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}mC64^{*[83]}$	
RbInS_2	$\text{RbInS}_2\text{-}mC64^{[10]}$ (TlGaSe_2)		$\text{RbInS}_2\text{-}tI16^{[82]}$ (Tl_2Se_2)
CsGaS_2^\dagger	$\text{CsGaS}_2\text{-}mC64$ (TlGaSe_2)	$\text{CsGaS}_2\text{-}mC16^{[80]}$ (KFeS_2)	$\text{CsGaS}_2\text{-}mC64$ (TlGaSe_2)
CsGaSe_2^\dagger	$\text{CsGaSe}_2\text{-}mC64$ (TlGaSe_2)	$\text{CsGaSe}_2\text{-}mC16$ (KFeS_2)	

Als metastabile Phase durch abschrecken auf Normaldruck erhalten.

* Zuordnung zu Hoch-/Normaltemperaturphasen basiert lediglich auf unterschiedlichen Synthesebedingungen.

† Die Polymorphie der Verbindungen CsGaS₂ und CsGaSe₂ ist Gegenstand dieses Kapitels.

Bei genauer Betrachtung der auftretenden Polymorphe fällt auf, dass in den meisten Fällen bei höheren Temperaturen eine Umwandlung von zweidimensionalen Strukturen hin zu eindimensionalen Strukturen abläuft. Die charakterisierten Hochdruckphasen des LiInSe_2 zeigen eine Zunahme der Koordinationszahl des Indiums von vier zu sechs.^[106, 117] Weiterhin ist (erwartungsgemäß) bei erhöhtem Druck eine deutliche Zunahme der kristallographischen Dichte und eine höhere Symmetrie der Strukturen festzustellen.

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Verbindungen CsGaS₂ und CsGaSe₂ treten ebenfalls in zwei unterschiedlichen Polymorphen auf. Bei diesen Verbindungen wurde neben der Synthese und Strukturaufklärung zusätzlich das Kristallisationsverhalten während der Phasenumwandlungen untersucht.

6.2 Die Verbindung CsGaSe₂

Erste Untersuchungen an CsGaSe₂ im Jahre 1981 von A. Kvas^[166] und 1984 von H. J. Deiseroth *et al.*^[6] zeigten, dass von dieser Verbindung mindestens zwei, in unterschiedlichen Kristallformen kristallisierende, Polymorphe vorliegen. Bei einer Umsetzung von Cs₂CO₃ und Ga₂O₃ im mit Selen beladenen H₂-Strom bei 800 °C erhielten sie ein inhomogenes Produkt mit nadelförmigen und plättchenförmigen Kristallen. Nach Separation der Kristalle wurden zwei unterschiedliche Röntgen-Pulverdiffraktogramme erhalten. Da bislang keine Bestimmung der beiden Kristallstrukturen präsentiert wurde, war nun das Ziel, ausgehend von einer Optimierung der Synthesebedingungen, diese Strukturen zu ermitteln.

6.2.1 Synthese von CsGaSe₂-mC64 und CsGaSe₂-mC16

Die Synthese des **Tieftemperaturpolymorphs** CsGaSe₂-mC64 erfolgte durch kontrollierte thermische Zersetzung von CsN₃ in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Gallium-Precursors (Ga, GaSe oder Ga₂Se₃) und Selen. Eine Quarzampulle mit dem Rohprodukt wurde mehrere Tage bei max. 600 °C in einem Röhrenofen getempert. Im Verlauf des Temperns bildete sich in der Ampulle ein leicht gräulicher, kristalliner Regulus, an dessen Oberfläche sich viele quadratische Kristallplättchen befanden (vgl. Abbildung 6.1). Das **Hochtemperaturpolymorph** CsGaSe₂-mC16 wurde analog zur Tieftemperaturphase hergestellt, jedoch bei 700 °C getempert und nach der Entnahme aus dem Ofen in Eiswasser abgeschreckt. In der Ampulle befand sich ein gelber Regulus mit vielen kleinen gelblichen Kristallnadeln an der Oberfläche (vgl. Abbildung 6.1). Bei Kontakt mit feuchter Luft zersetzten sich beide Produkt rasch unter H₂Se-Freisetzung zu einem schwarzen Pulver.

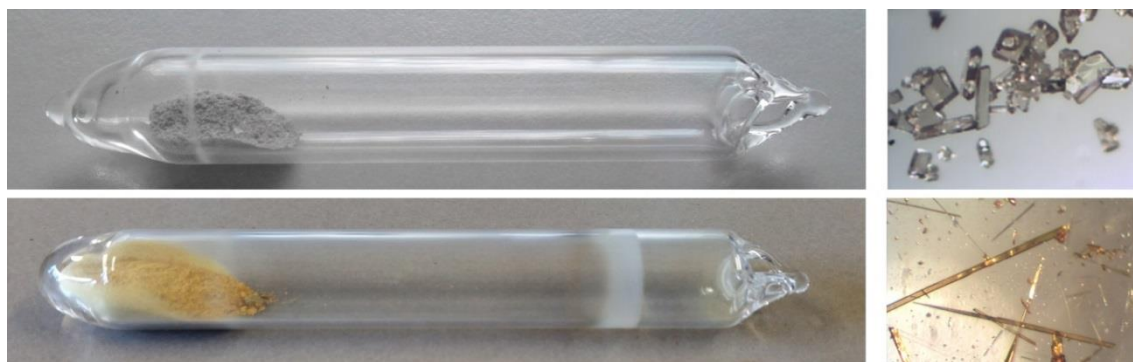


Abbildung 6.1: Links: Ampullen mit gepulvertem CsGaSe₂-mC64 (oben) und CsGaSe₂-mC16 (unten). Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der farblosen plättchenförmigen Kristalle von CsGaSe₂-mC64 (oben) und der gelben Nadeln von CsGaSe₂-mC16 (unten).

6.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

6.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$

$\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$ bildet farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche quadratische Kristallplättchen. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass es sich bei $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$ um eine Schichtstruktur handelt. Infolge einer marginalen Versetzung einzelner Schichten parallel zur Oberfläche des Kristalls (vgl. Abbildung 6.2) kommt es zu geringfügigen Verschiebungen des Kristallgitters, was sich durch Reflexsignale außerhalb des „normalen“ reziproken Gitters äußert. Da die Verschiebung nur parallel zur kristallographischen c^* -Achse verläuft, findet man im Beugungsbild „diffuse streaks“ entlang dieser Achse (vgl. Abbildung 6.3). Dieses bereits von L. Kienle untersuchte diffuse Streuphänomen^[167] konnte in allen untersuchten Kristallen von $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$ beobachtet werden. In einem Einzelfall wurde zudem eine Art Modulation, eine periodisch geordnete Überstruktur (Vektor $\vec{k} = 0.23$), mit Satelliten 1. Ordnung beobachtet. Selbst der letztendlich zur Strukturlösung genutzte „Einkristall“ zeigte schwache Anzeichen dieser Kristalldefekte (vgl. Abbildung 6.3 rechts).

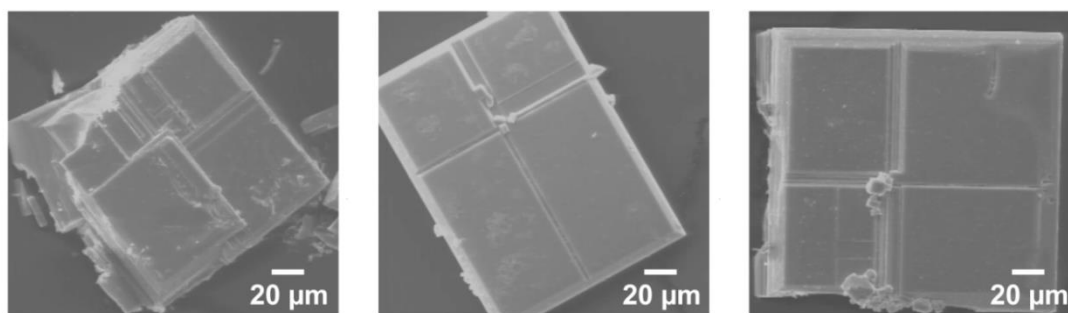


Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen der Oberflächen typischer $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$ Kristalle (stellvertretend für Verbindungen des TlGaSe_2 -Typs).

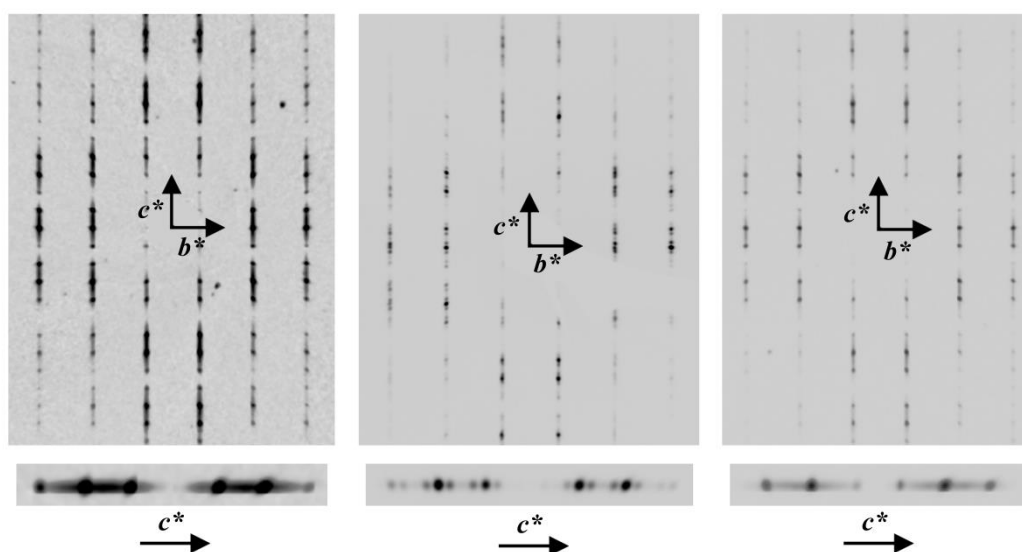


Abbildung 6.3: Drei beobachtete „Extremfälle“ der Einkristallmessungen an $\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$ mit Blick auf die reziproke $1kl$ -Ebene. Links: Ausgeprägte diffuse Streuung der Reflexe entlang der c^* -Achse. Mitte: Modulation infolge einer geordneten Anordnung zweier oder mehrerer Schichten. Rechts: Beugungsbild des zur Strukturanalyse benutzten Kristalls mit „schwach“ angedeuteten diffusen Reflexen.

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse. Eine Datensammlung an einem Einkristall erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) bei -150 °C. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 23138 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip,^[39] implementiert in Jana 2006^[37] und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit dem Programm Jana 2006.^[37]

Eine anfängliche Verfeinerung mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0992$ und $wR_2 = 0.1871$ (alle Daten) zeigte allerdings noch viele signifikante Restelektronendichte-Maxima ($>5.0 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$) auf der Differenzfourierkarte. Der reziproke Raum zeigte jedoch, bis auf Ansätze des bereits erwähnten diffusen Streuphänomens, keine Auffälligkeiten. Die Maxima befanden sich geringfügig versetzt von allen gefundenen Atomlagen, was auf eine Verzwillingung hindeutete. Mit Hilfe des Programms TwinRotMat des Programmpakets PLATON^[41] konnte eine Zwillingsmatrix der linearen Form $(-1 \ 0 \ 0, 0 \ -1 \ 0, \frac{1}{2} \ 0 \ 1)$ identifiziert werden. Unter Berücksichtigung der Zwillingskomponente konvergierte die finale Strukturverfeinerung mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0481$ und $wR_2 = 0.0668$ (alle Daten) und einer maximalen Restelektronendichte von $1.13 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ mit einem Zwillingsanteil von 41.5 %. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.3 zu finden. Die anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind tabellarisch zusammengefasst im Anhang zu finden (Tabellen A6.1, A6.2). Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung sowie die relevanten Messparameter sind in Tabelle 6.4 angeführt.

Tabelle 6.3: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von CsGaSe₂-mC64 (-150 °C).

Atom	Wyck.	Sof.	x	y	z	U_{eq}
Cs1	8f	1	0.2867(1)	0.0622(1)	0.3970(1)	0.0099(1)
Cs2	8f	1	0.4626(1)	0.3126(1)	0.1013(1)	0.0088(1)
Ga1	8f	1	0.1040(1)	0.1890(1)	0.1714(1)	0.0050(2)
Ga2	8f	1	0.1432(1)	0.4361(1)	0.3287(1)	0.0048(2)
Se1	8f	1	0.0421(1)	0.3124(1)	0.4186(1)	0.0080(2)
Se2	8f	1	0.2082(1)	0.0626(1)	0.0836(1)	0.0061(1)
Se3	8f	1	0.2577(1)	0.3117(1)	0.2502(1)	0.0063(2)
Se4	4e	1	0	0.0542(1)	$\frac{1}{4}$	0.0055(3)
Se5	4e	1	0	0.5694(1)	$\frac{1}{4}$	0.0067(3)

Tabelle 6.4: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von CsGaSe₂-mC64.

Summenformel, Pearson Symbol	CsGaSe ₂ , mC64
Molare Masse	360.55 g/mol
Form, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.12 x 0.04 x 0.02 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 11.0011(6) \text{ \AA}$ $b = 11.0007(6) \text{ \AA}$ $c = 16.7390(8) \text{ \AA}$ $\beta = 99.465(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1998.2(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 16$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.794 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 27.069 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	-150(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 45 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.39^\circ$ bis $\theta_{\max} = 29.1^\circ$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	23138
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2597
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1566
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0449$, $R_\sigma = 0.0228$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.183$, $T_{\max} = 0.652$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Zwillingsmatrix	-1 0 0, 0 -1 0, ½ 0 1
Zwillingsanteil	41.55%
Daten / Restraints / Parameter	2597 / 0 / 75
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.30, 2464
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0237$ $wR_2 = 0.0547$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0481$ $wR_2 = 0.0668$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -1.35 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 1.13 \text{ e/\AA}^3$

6.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von CsGaSe₂-mC16

CsGaSe₂-mC16 bildet farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche stäbchenförmige Kristalle. Die Datensammlung an einem Einkristall wurde an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo-K α -Strahlung) bei -150 °C durchgeführt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 10383 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip,^[39] implementiert in Jana 2006,^[37] und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Volle Matrix gegen F^2) mit Jana 2006.^[37]

Eine anfängliche Verfeinerung mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0487$ und $wR_2 = 0.0854$ (alle Daten) zeigte allerdings noch einige signifikante Restelektronendichte-Maxima ($> 3.5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) auf der Differenzfourierkarte. Interessanterweise befanden sich diese Maxima geringfügig versetzt von allen gefundenen Atomlagen, was auf eine Verzwillingung des Kristalls hindeutete. Mit dem Programm TwinRotMat des Programmpakets PLATON^[41] konnte eine Zwillingsmatrix der linearen Form (1 0 1, 0 -1 0, 0 0 -1) identifiziert werden. Unter Berücksichtigung der Verzwillingung (vgl. Abbildung 6.4) konvergierte die finale Strukturverfeinerung mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0439$ und $wR_2 = 0.0484$ (alle Daten) und einer maximalen Restelektronendichte von $0.43 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ mit einem Zwillingsanteil von 13.7%. Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung, sowie relevante Messparameter sind in Tabelle 6.5 angeführt. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.6, die anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind tabellarisch im Anhang (Tabellen A6.5, A6.6) zusammengefasst.

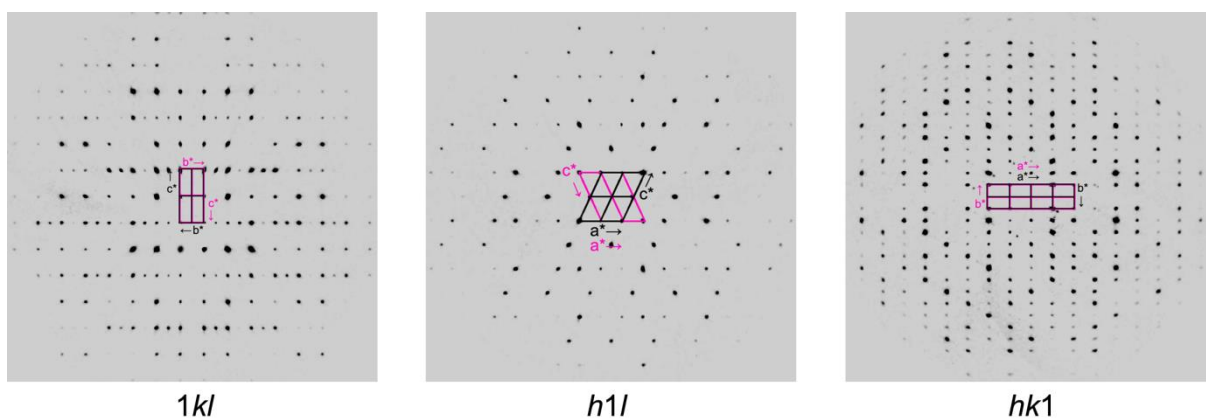


Abbildung 6.4: Darstellung der Verzwillingung in CsGaSe₂-mC16 beim Blick auf die 1kl-, h1l- und hk1-Ebenen. Die beiden Elementarzellen im reziproken Gitter wurden farblich hervorgehoben.

Tabelle 6.5: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von CsGaSe₂-*mC16*.

Summenformel, Pearson Symbol	CsGaSe ₂ , <i>mC16</i>
Molare Masse	360.55 g/mol
Form, Farbe	Stab, farblos
Kristallgröße	0.28 x 0.04 x 0.02 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>C2/c</i> (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 7.6458(3) \text{ \AA}$ $b = 12.5337(5) \text{ \AA}$ $c = 6.1634(3) \text{ \AA}$ $\beta = 113.716(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 540.76(4) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.4286 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 25.002 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	-150(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 45 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.25^\circ$ bis $\theta_{\max} = 29.03^\circ$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$, $-16 \leq k \leq 17$, $-8 \leq l \leq 8$
Anzahl der gemessenen Reflexe	10383
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1021
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	862
Innerer R -Wert	$R_{\text{int}} = 0.0466$, $R_\sigma = 0.0186$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.164$, $T_{\max} = 0.705$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Zwillingsgesetz	1 0 1, 0 -1 0, 0 0 -1
Zwillingsanteil	13.77(1) %
Daten / Restraints / Parameter	1021 / 0 / 22
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.16, 616
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0205$ $wR_2 = 0.0271$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0439$ $wR_2 = 0.0484$
Extinktionskoeffizient	0.0008(1)
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.50 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 0.43 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 6.6: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{\AA}^2$ von CsGaSe₂-*mC16* (-150 °C).

<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>Sof.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Cs	4 <i>e</i>	1	0	0.14166(2)	0.25	0.0346(1)
Ga	4 <i>e</i>	1	0	0.50303(4)	0.25	0.0194(2)
Se	8 <i>f</i>	1	0.18562(4)	0.39467(3)	0.09752(6)	0.0248(1)

6.2.2.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Reinheitsprüfung der pulverförmigen Proben wurden Röntgen-Pulver-diffraktogramme der beiden Polymorphe aufgenommen (Abbildung 6.5). Alle untersuchten Proben wiesen keinerlei Fremdreflexe auf und zeigten eine hervorragende Übereinstimmung mit den auf Basis der Einkristalldaten berechneten Diffraktogramme, weshalb davon ausgegangen werden konnte, dass die Proben im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode phasenrein waren. Das Auftreten texturbedingter Verfälschung der Intensitäten, aufgrund der Anisotropie der Kristallite, konnte nicht beobachtet werden. Alle Reflexe beider Verbindungen konnten jeweils mit einer monoklin *C*-zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten im Falle von CsGaSe₂-*mC64* sind $a = 11.046(1) \text{ \AA}$, $b = 11.051(2) \text{ \AA}$, $c = 16.827(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.402(9)^\circ$ und $V = 2026.5(3) \text{ \AA}^3$. Im Falle von CsGaSe₂-*mC16* betrugen die verfeinerten Zellparameter $a = 7.659(2) \text{ \AA}$, $b = 12.559(5) \text{ \AA}$, $c = 6.177(1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.66(2)^\circ$ und $V = 544.3(3) \text{ \AA}^3$.

Zur Untersuchung der Phasenumwandlungskinetik an den gepulverten Proben mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. Kapitel 6.4) wurden Diffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 25 – 800 °C aufgenommen. Eine Auswertung der Zellparameter bei diesen Temperaturen ist im Anhang (Abbildungen A6.1, A6.2; Tabellen A6.9, A6.10) zu finden. Aufgrund der Phasenumwandlung im Temperaturbereich von 400 - 600 °C konnte nicht jedes Polymorph bei diesen Temperaturen untersucht werden. Die Volumina der untersuchten Proben zeigen bei beiden Polymorphen einen linearen Anstieg mit steigender Temperatur.

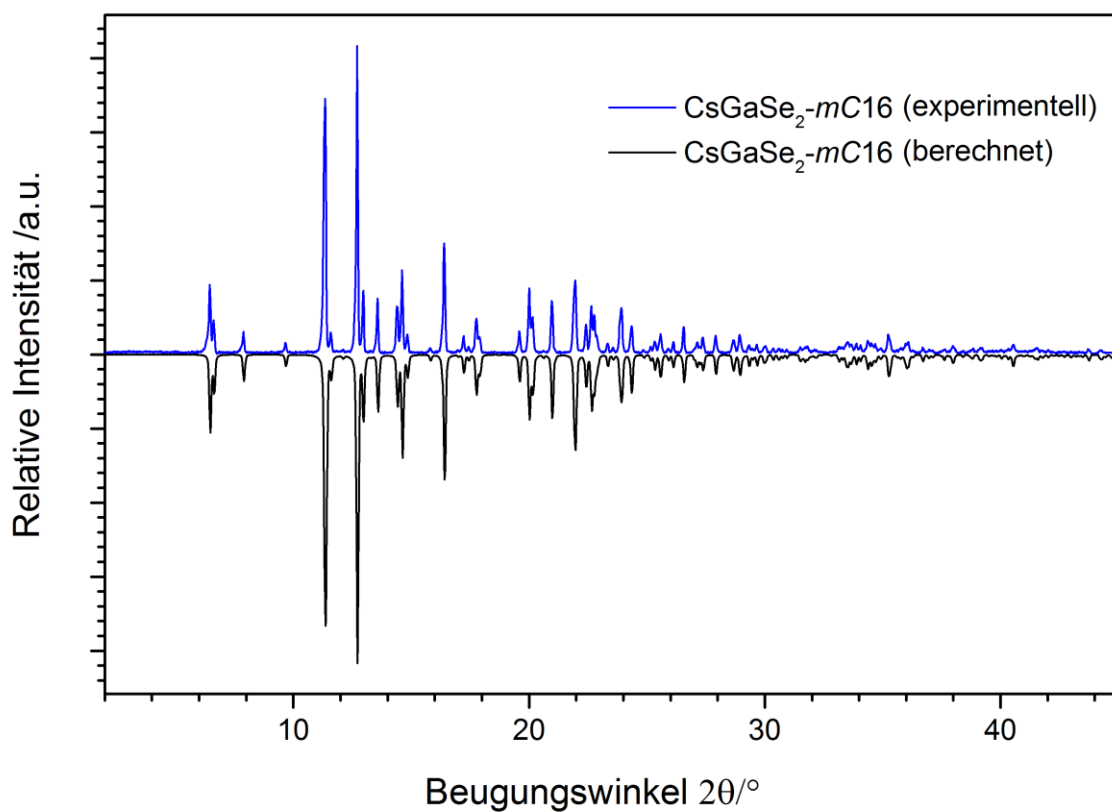
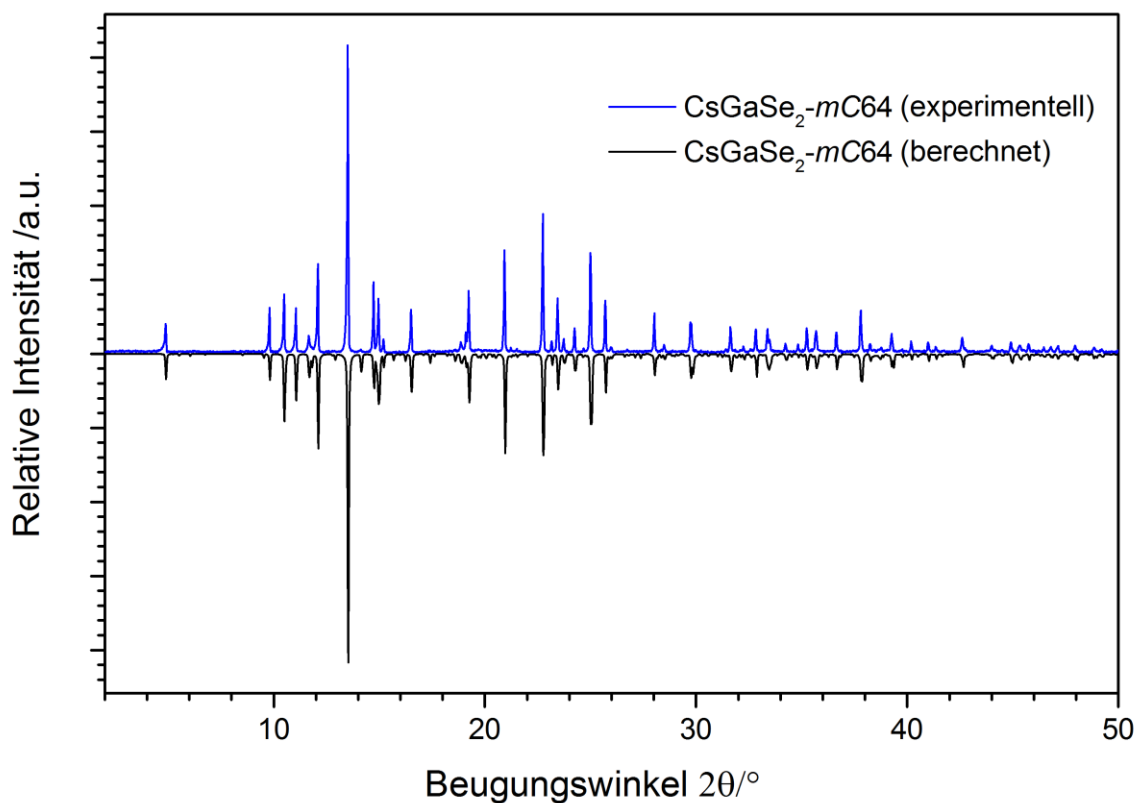


Abbildung 6.5: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von CsGaSe₂-mC64 (oben, blau, Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) und CsGaSe₂-mC16 (unten, blau, Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25 °C genutzt).

6.2.3 Kristallstrukturbeschreibung von CsGaSe₂-*mC64* und -*mC16*

Die **Tieftemperaturphase** CsGaSe₂-*mC64* kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) mit den Zellparametern $a = 11.0011(6) \text{ \AA}$, $b = 11.0007(6) \text{ \AA}$, $c = 16.7390(8) \text{ \AA}$, $\beta = 99.465(4)^\circ$, $V = 1998.2(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 16$ (Einkristalldaten, -150 °C). Die Verbindung kristallisiert analog zu vielen *MTQ*₂-Verbindungen (M = Alkalimetall, T = Triel, Q = Chalkogen) im *TlGaSe*₂-Strukturtyp. Das anionische Strukturmerkmal dieses Verbindungstyps sind die zweidimensionalen Schichten ${}^2[\text{Ga}_4\text{Se}_8]^{4-}$ bestehend aus eckenverknüpften Ga₄Se₁₀-Supertetraedern (Abbildung 6.6), gestapelt entlang [001]. Der van-der-Waals-Abstand zweier aufeinanderfolgender anionischer Schichten beträgt $3.30(1) \text{ \AA}$. Das trivalente Gallium besetzt zwei kristallographisch unabhängige Lagen, die jeweils tetraedrisch von Selen koordiniert sind. Die Bindungslängen zwischen den zentralen Galliumatomen und den Se²⁻ Ionen liegen im Bereich von $d(\text{Ga-Se}) = 2.384(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ga-Se}) = 2.444(1) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Ga-Se}) = 2.413(1) \text{ \AA}$. Die Winkel $\angle(\text{Se-Ga-Se})$ sind im Bereich von $105.85(4)^\circ$ bis $114.08(3)^\circ$. Cäsium besetzt zwei kristallographisch unabhängige Atomlagen. Diese beiden Lagen sind 6+2-fach von Selenidionen koordiniert (vgl. Abbildung 6.7). Die entstehenden zweifach überkappten, trigonalen Prismen sind über gemeinsame Kanten (Se3, Se4; Se3, Se5) und die überkappenden Atome (Se1, Se2) untereinander verbunden. Die interatomaren Abstände innerhalb der trigonalen Prismen liegen im Bereich von $d(\text{Cs-Se}) = 3.591(1) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-Se}) = 3.675(1) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs-Se}) = 3.636(1) \text{ \AA}$. Die Abstände zu den überkappenden Atomen sind mit $d(\text{Cs-Se}) = 3.900(1) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-Se}) = 3.907(1) \text{ \AA}$ deutlich länger als übliche Cs-Se Bindungen. Die interatomaren Abstände des Cäsiumteilgerüsts liegen innerhalb einer Schicht unterhalb von $d(\text{Cs-Cs}) < 5 \text{ \AA}$. Zwischen zwei benachbarten Schichten treten Abstände im Bereich von $d(\text{Cs-Cs}) = 5.482(1) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-Cs}) = 5.526(1) \text{ \AA}$ auf.

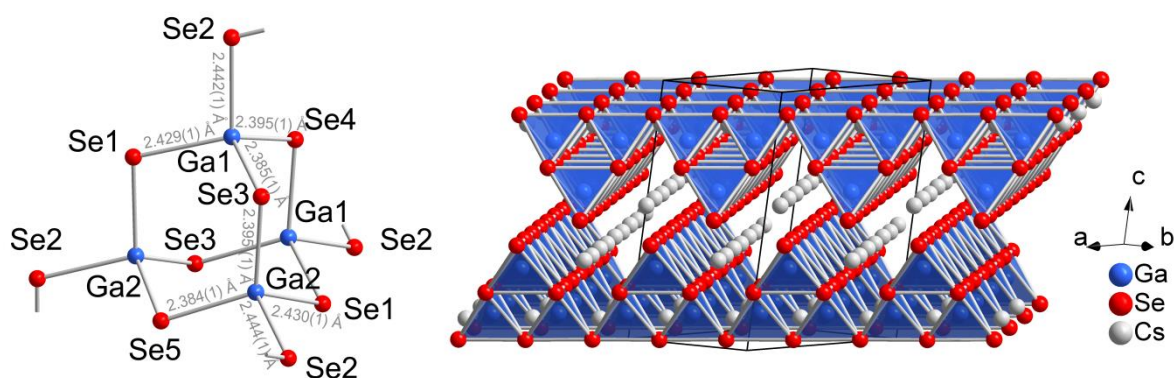


Abbildung 6.6: Ausschnitte der Kristallstruktur von CsGaSe₂-*mC64*. Links: Anionische Supertetraedereinheit *T*₄*Q*₁₀. Rechts: Darstellung der Elementarzelle mit hervorgehobenen GaSe₄-Tetraedern zur Visualisierung der anionischen Schichten.

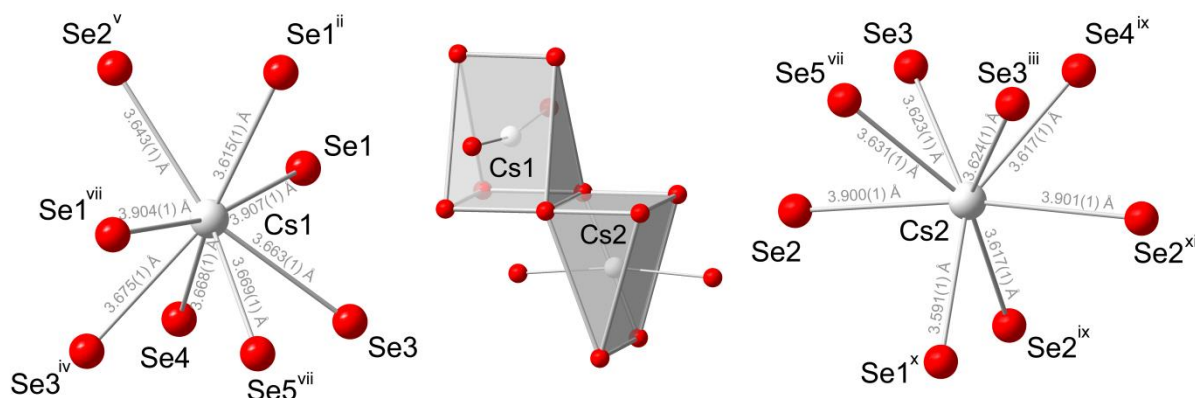


Abbildung 6.7: Koordinationspolyeder der beiden Cäsiumlagen (Cs1 links, Cs2 rechts) in CsGaSe₂-mC64. Die Verknüpfung der beiden Polyeder ist in der Mitte dargestellt. Die Symmetriecodes der Selenlagen sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.2).

Die **Hochtemperaturphase** CsGaSe₂-mC16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) mit den Zellparametern $a = 7.6458(3) \text{ \AA}$, $b = 12.5337(5) \text{ \AA}$, $c = 6.1634(3) \text{ \AA}$, $\beta = 113.716(4)^\circ$, $V = 540.76(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ (Einkristalldaten, -150 °C) im *KFeS₂-Strukturtyp*. Die anionische Teilstruktur der Verbindung besteht aus SiS₂-analogen unendlichen Ketten ${}^\infty[\text{GaSe}_2]$ (Abbildung 6.8).

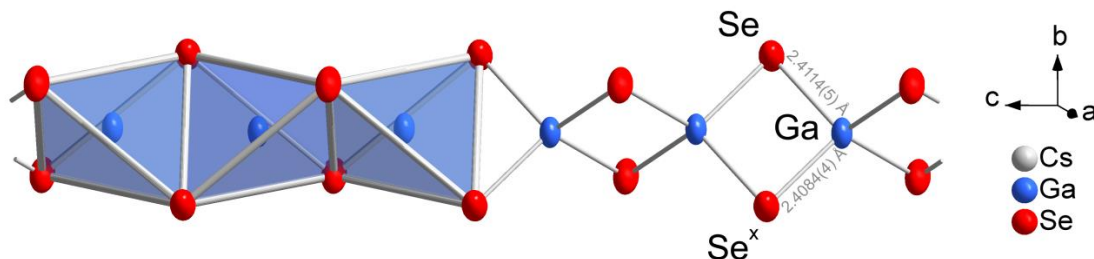


Abbildung 6.8: Ausschnitt der polymeren Selenogallatkette ${}^\infty[\text{GaSe}_2]$ in CsGaSe₂-mC16. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben. Die Symmetriecodes der Selenlagen (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.6) sind ebenfalls abgebildet.

Gallium ist vierfach von Selen koordiniert, wodurch ein verzerrter Tetraeder entsteht. Die interatomaren Abstände innerhalb dieses Tetraeders sind $d(\text{Ga-Se}) = 2.4084(4) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ga-Se}) = 2.4114(5) \text{ \AA}$. Die Winkel $\angle(\text{Se-Ga-Se})$ liegen im Bereich von $100.48(1)^\circ$ bis $115.67(2)^\circ$. Über gemeinsame Kanten sind die GaSe₄ Tetraeder zu unendlichen, entlang [001] verlaufenden, Ketten verknüpft. Diese Ketten formen eine hexagonale Stabpackung innerhalb der Kristallstruktur (Abbildung 6.9).

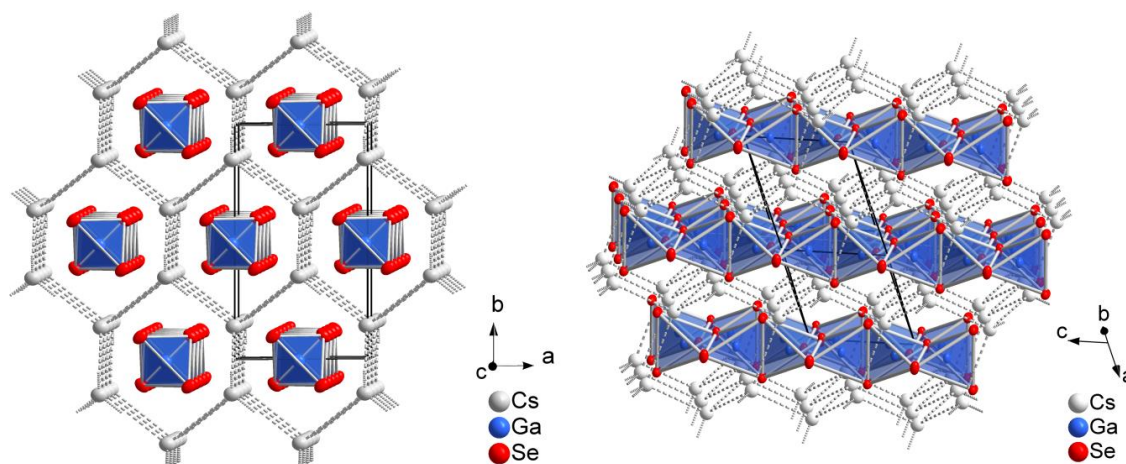


Abbildung 6.9: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von CsGaSe₂-mC16. Links: hexagonale Stabpackung der anionischen Ketten entlang [001]. Rechts: Verlauf der anionischen Ketten innerhalb der diamantähnlichen Topologie der Cäsiumteilstruktur (durch gestrichelte Linien angedeutet).

Cäsium besetzt eine kristallographisch unabhängige Atomlage, welche von Selen achtfach, irregulär koordiniert ist (vgl. Abbildung 6.10). Die Abstände innerhalb dieser Polyeder liegen im Bereich von $d(\text{Cs-Se}) = 3.7452(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cs-Se}) = 3.8359(4) \text{ \AA}$. Die Cäsiumatome bilden ein kationisches Gerüst (Abbildung 6.9), welches die Topologie eines kubischen Diamanten aufweist. Die interatomaren Abstände mit $d(\text{Cs-Cs}) = 4.6915(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cs-Cs}) = 4.7018(4) \text{ \AA}$ sind zwar relativ ähnlich, aber die auftretenden Winkel $\angle(\text{Cs-Cs-Cs})$ im Bereich von $81.904(7)^\circ$ bis $130.762(4)^\circ$ weichen drastisch von einer idealen tetraedrischen Umgebung ab.

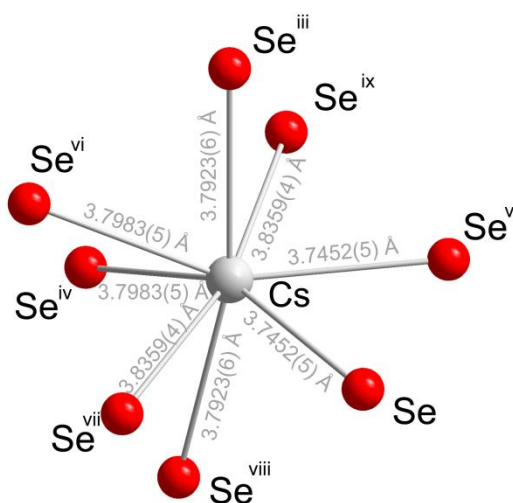


Abbildung 6.10: Koordinationspolyeder der Cäsiumlage in CsGaSe₂-mC16. Die Symmetriecodes der Selenage sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.6).

6.2.4 Schwingungsspektroskopie

Zur Bestimmung Raman-aktiver Schwingungsmoden der Substanz CsGaSe₂ wurde von beiden Polymorphen ein Raman-Spektrum aufgenommen (Abbildung 6.11). Eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden erfolgte anhand eines Vergleichs der Raman-Spektren aller Selenogallate dieser Arbeit (vgl. Kapitel 9.2). Das Raman-Spektrum von CsGaSe₂-*mC64* ist, abgesehen von marginalen Unterschieden der Raman-Verschiebungen, identisch mit dem Spektrum von RbGaSe₂. Diese Tatsache wird im Rahmen der Charakterisierung von RbGaSe₂ näher betrachtet (vgl. Kapitel 6.5.2.3).

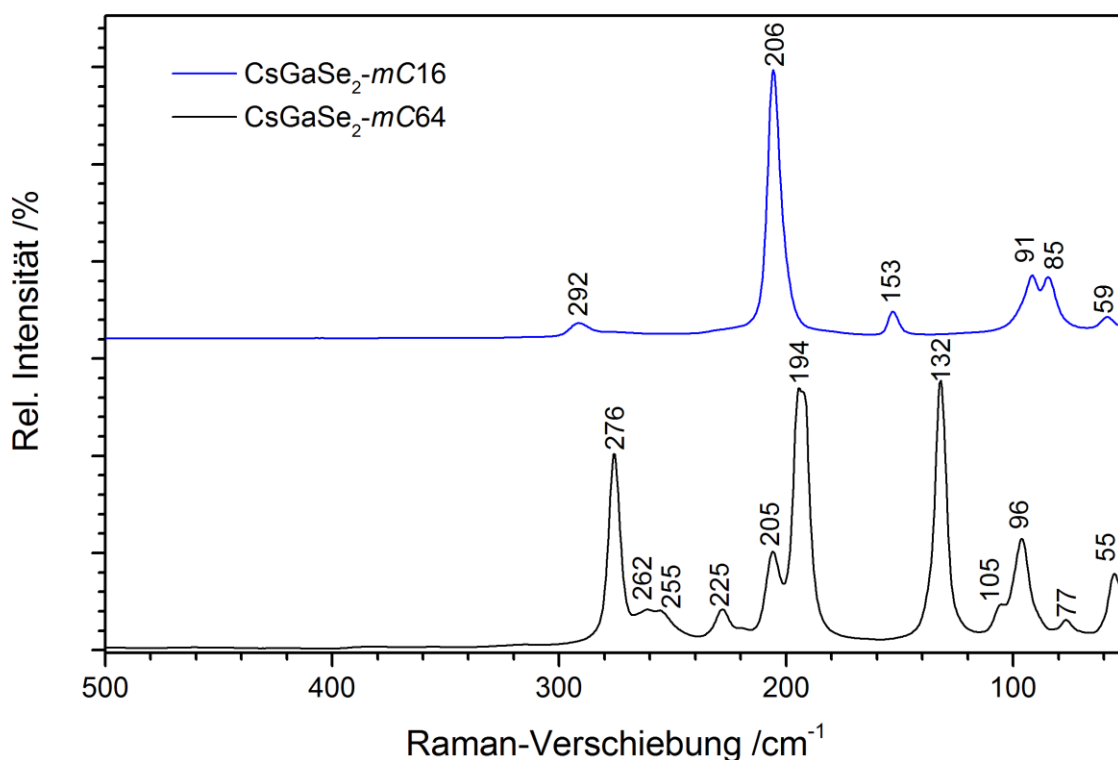


Abbildung 6.11: Raman-Spektren von CsGaSe₂-*mC64* (schwarz) und CsGaSe₂-*mC16* (blau) im Bereich einer Raman-Verschiebung von 50 – 500 cm⁻¹ (Anregungswellenlänge $\lambda = 532\text{nm}$, 25 °C).

Tabelle 6.7: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden von CsGaSe₂-*mC64* und CsGaSe₂-*mC16* entsprechend der vergleichenden Betrachtungen von Kapitel 9.2 (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung).

$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$ CsGaSe ₂ - <i>mC64</i>	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$ CsGaSe ₂ - <i>mC16</i>	Zuordnung
55	59	Gitterschwingung
77	85	Gitterschwingung
96	91	Gitterschwingung
105		Gitterschwingung
132	153	$\delta(\text{Ga-Se})$
194	206	$\delta(\text{Ga-Se})$
205		$\delta(\text{Ga-Se})$
225	292	$\nu(\text{Ga-Se})$
255		$\nu(\text{Ga-Se})$
262		$\nu(\text{Ga-Se})$
276		$\nu(\text{Ga-Se})$

Die Raman-Spektren der beiden Polymorphe von CsGaSe₂ zeigen deutliche Unterschiede im Bandenmuster, was auf die unterschiedliche Dimensionalität der polymeren Anionen bzw. die Komplexität in beiden Verbindungen zurückzuführen ist. Die Banden im Bereich von 292 – 225 cm⁻¹ können Ga-Se Valenzschwingungen innerhalb der GaSe₄-Tetraeder zugeordnet werden. Schwingungsbanden mit einer Raman-Verschiebung von 206 – 132 cm⁻¹ resultieren aus Deformationsschwingungen der GaSe₄-Tetraeder in den polymeren Anionen. Alle Schwingungsbanden mit einer Raman-Verschiebung unterhalb von 120 cm⁻¹ stammen vermutlich von Gitterschwingungen.

6.2.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften

Zur Ermittlung der optischen Bandlücken der Halbleiter CsGaSe₂-*mC64* und -*mC16* wurden diffuse Reflexionsspektren (vgl. Kap. 2.3.4) der beiden Polymorphe aufgenommen. Durch eine Extrapolation des linearen Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie (vgl. Abbildung 6.12) wurden optische Bandlücken von 3.17 eV für CsGaSe₂-*mC64* und 2.36 eV für CsGaSe₂-*mC16* ermittelt. Diese Werte korrespondieren mit den Farben der gepulverten Substanzen (CsGaSe₂-*mC64*: weiß, CsGaSe₂-*mC16*: gelb).

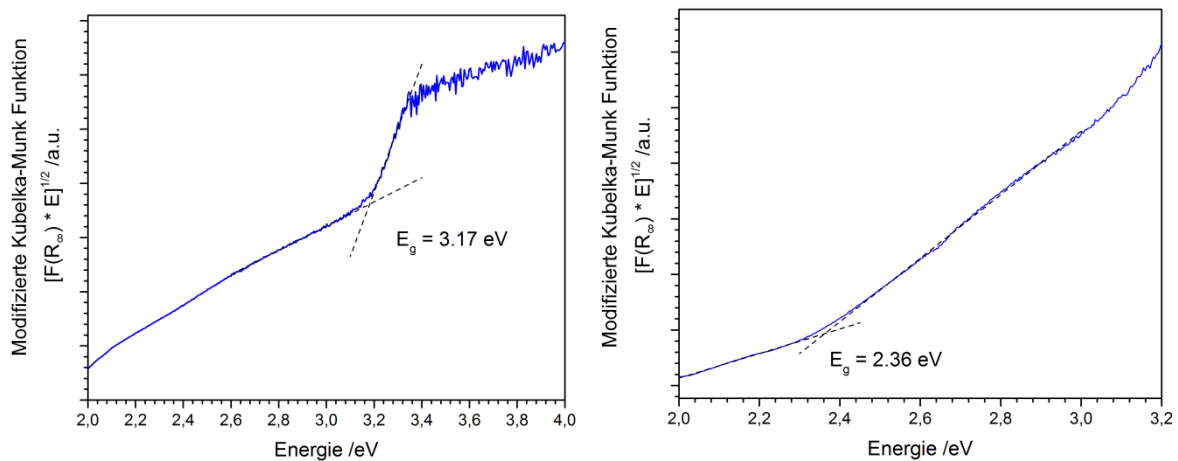


Abbildung 6.12: UV/Vis Spektren von CsGaSe₂-*mC64* (links) und CsGaSe₂-*mC16* (rechts). Die Bandlücken der Verbindungen wurden durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie ermittelt (gestrichelte Linien).

Eine Analyse der Bindungssituation und der elektronischen Struktur der beiden Polymorphe von CsGaSe₂ erfolgte durch DFT-Rechnungen mit Hilfe des FPLO codes.^[48] Die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen wurden entsprechend dem GGA-Funktional nach *Perdew, Burke und Enzerhof* (PBE)^[49] beschrieben. Die Rechnung basierend auf der experimentell bestimmten Struktur konvergierte mit einer maximalen Abweichung von $0.29 \cdot 10^{-6}$ Hartree unter Verwendung eines Netzes aus $12 \times 12 \times 12$ *k*-Punkten.

Die Analyse der Zustandsdichte von CsGaSe₂-*mC16* ergab, dass es sich bei der Verbindung um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.54 eV handelt. Dieser Wert ist zwar größer als die experimentell bestimmte Bandlücke von 2.36 eV, aber dennoch akzeptabel. Die totale Zustandsdichte (TDOS), sowie die Beiträge der drei Atomsorten sind in Abbildung 6.13 abgebildet. Eine ausführliche Betrachtung der Beiträge der Orbitale aller drei Atomlagen (PDOS) ist in Abbildung 6.14 zu finden.

Analog den Verbindungen Cs₂Ga₂Q₅ (*Q* = S, Se; vgl. Kapitel 4) liegen auch in CsGaSe₂-*mC16* unterschiedliche Bindungssituationen der drei Atomsorten vor. Entsprechend der nicht besetzten Cs-6*s* Orbitale liegt Cäsium als Cs⁺ vor. Die höchsten besetzten Cs-5*p* Orbitale liegen bei ungefähr -8 eV und tragen nicht zur Bindung innerhalb der polymeren Anionenstruktur bei. Infolge von Ga-Se Wechselwirkungen innerhalb der anionischen Selenogallat-kette kommt es zu einer Aufspaltung der Ga-4*s* und Ga-4*p* Zustände in Valenz- und Leitungsband. DOS Maxima der Ga-4*s* Orbitale liegen vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und im Bereich von -5 und -6 eV im Valenzband. Die Bindung zu den Selenidliganden erfolgt über die Se-4*p* Orbitale. DOS Maxima der Se-4*p* Orbitale findet man vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und unterhalb der Fermi-Kante (0 bis -4 eV). Anteile der Se-4*s* Orbitale liegen unterhalb von -12 eV (In Abbildung 4.9 nicht gezeigt) und tragen wenig zur Bindungssituation innerhalb der polymeren Anionen bei.

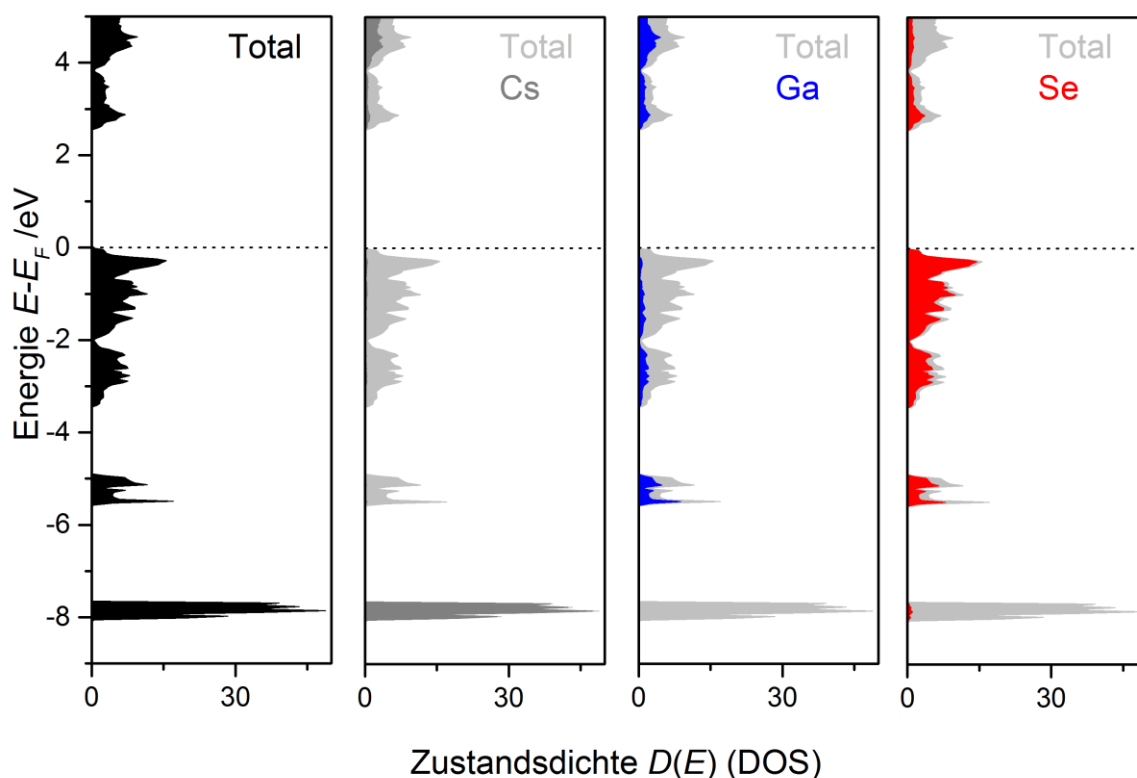


Abbildung 6.13: Totale Zustandsdichte (TDOS) von CsGaSe₂-*mC16*, sowie die Anteile der verschiedenen Atomsorten im Bereich von -9 bis +5 eV.

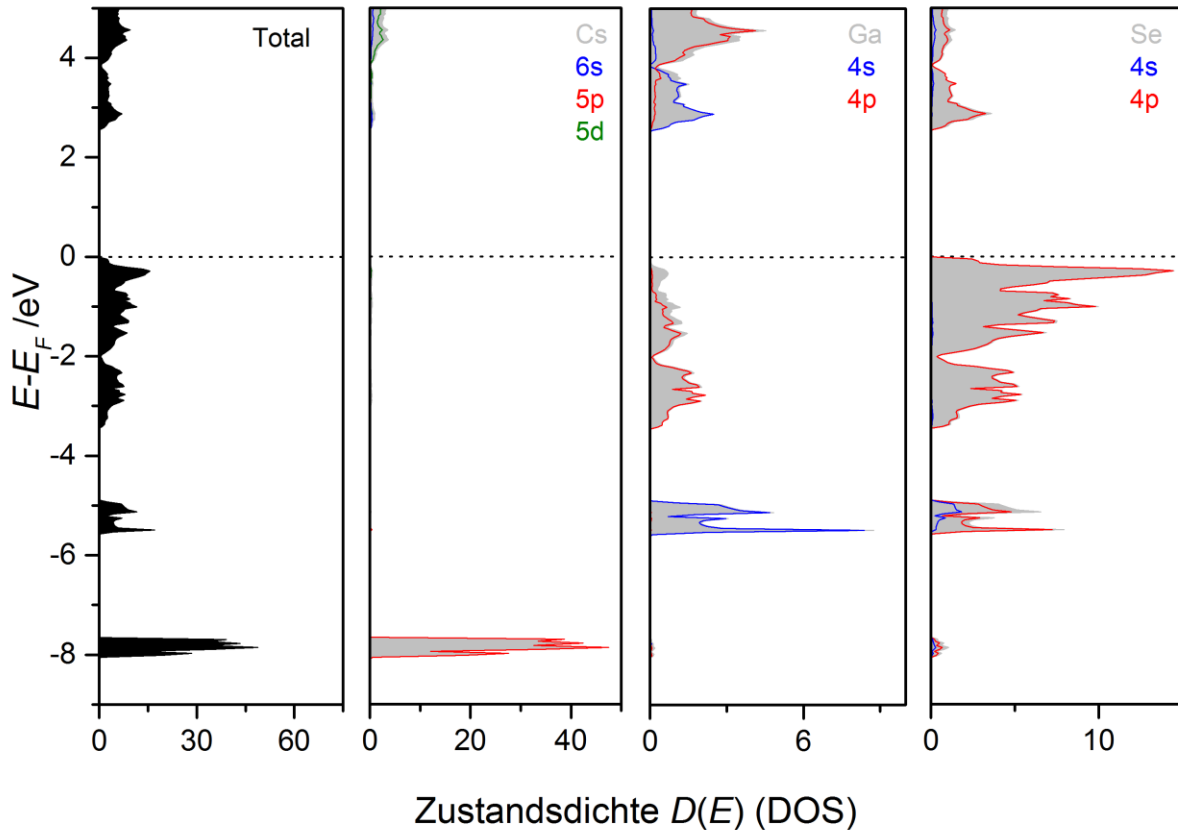


Abbildung 6.14: Totale Zustandsdichte (TDOS) von CsGaSe₂-mC16, sowie Anteile der Orbitale aller drei Atomlagen im Bereich von -9 bis +5 eV (PDOS).

Bei den DFT-Rechnungen zum Polymorph CsGaSe₂-mC64 kam es zu eklatanten Unterschieden zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen. Die selbst durchgeführten Rechnungen mit Hilfe des FPLO (full-potential local-orbital minimum-basis) codes^[48] konnten kein Ergebnis mit einer der Verbindung CsGaSe₂-mC64 entsprechenden Bandlücke liefern. Die Rechnungen konvergierten unter Verwendung eines Netzes aus 12 x 12 x 12 *k*-Punkten mit einer maximalen Abweichung von $\sim 0.8 \cdot 10^{-6}$ Hartree.

Bei Nutzung des GGA-Funktional nach *Perdew, Burke und Enzerhof* (PBE)^[49] konnte eine Bandlücke von maximal 1.99 eV erhalten werden. Die Verwendung des LSDA Funktional lieferte sogar nur eine Bandlücke von maximal 1.76 eV. Auch die von weiteren Theoretikern durchgeführten DFT-Rechnungen^[168] zeigten keine größere Bandlücke als ~ 2 eV. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass innerhalb der Verbindung Wechselwirkungen vorliegen, die nicht exakt genug beschrieben werden können. Da die gepulverte Verbindung weiß ist, ist davon auszugehen, dass die experimentelle Bandlücke korrekt sein muss und der „Fehler“ bei den theoretischen Rechnungen liegt. Die auftretenden Abweichungen könnten eventuell im Zusammenhang mit Dispersionswechselwirkungen zwischen bzw. innerhalb der anionischen Selenogallatschichten stehen.

Der Vollständigkeit halber wird nun kurz das „beste“ Ergebnis der selbst durchgeführten DFT-Rechnungen betrachtet. Wie bereits erwähnt zeigt die Zustandsdichte der Verbindung CsGaSe₂-*mC64* eine Bandlücke von 1.99 eV. Abbildung 6.15 zeigt die totale Zustandsdichte (TDOS) mit den Beiträgen der drei Atomsorten. Die Beiträge der Orbitale aller neun Atomlagen (PDOS) sind in Abbildung 6.16 gezeigt.

Analog zu den bereits diskutierten Chalkogenogallaten und CsGaSe₂-*mC16* liegt Cäsium in CsGaSe₂-*mC64* ebenfalls als Cs⁺ vor. Dies ist vor allem an den nicht besetzten Cs-6s Orbitalen erkennbar. Durch Ga-Se Wechselwirkungen innerhalb der anionischen Kette kommt es zur Aufspaltung der Ga-4s und Ga-4p Zustände in Valenz- und Leitungsband. Die Bindungen der Selenatomen erfolgen primär durch Se-4p Orbitale.

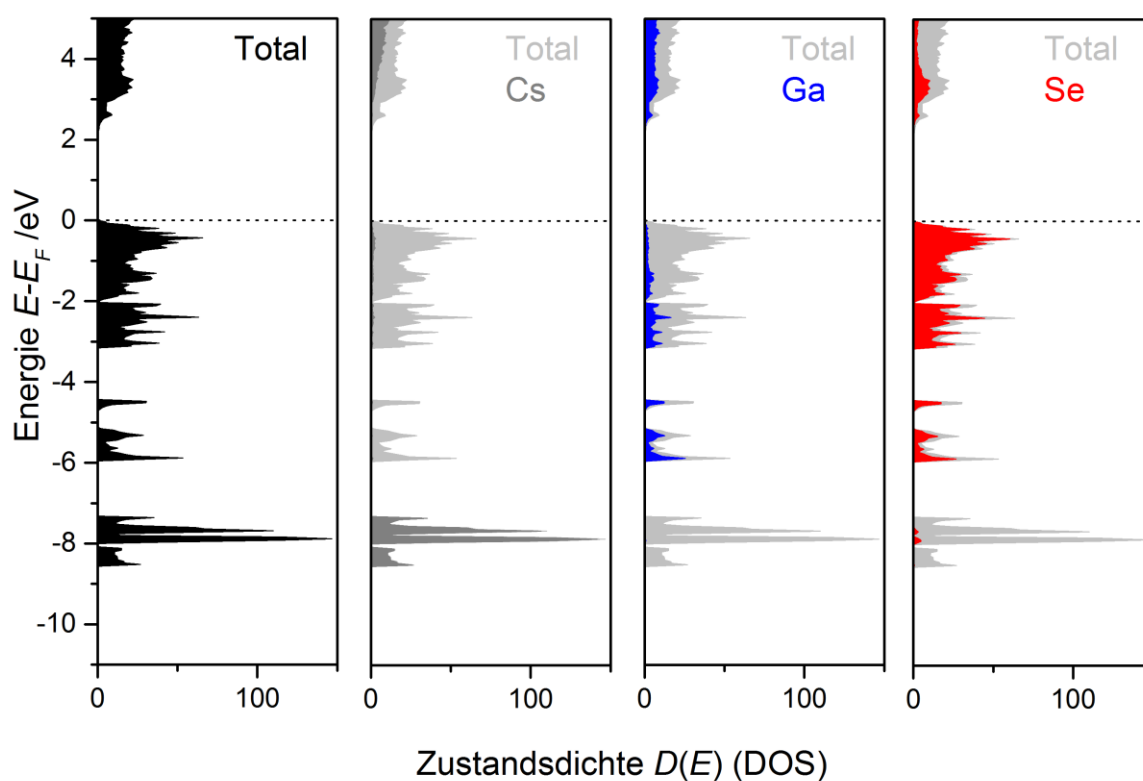


Abbildung 6.15: Totale Zustandsdichte von CsGaSe₂-*mC64*, sowie die Anteile der verschiedenen Atomsorten im Bereich von -11 bis +5 eV.

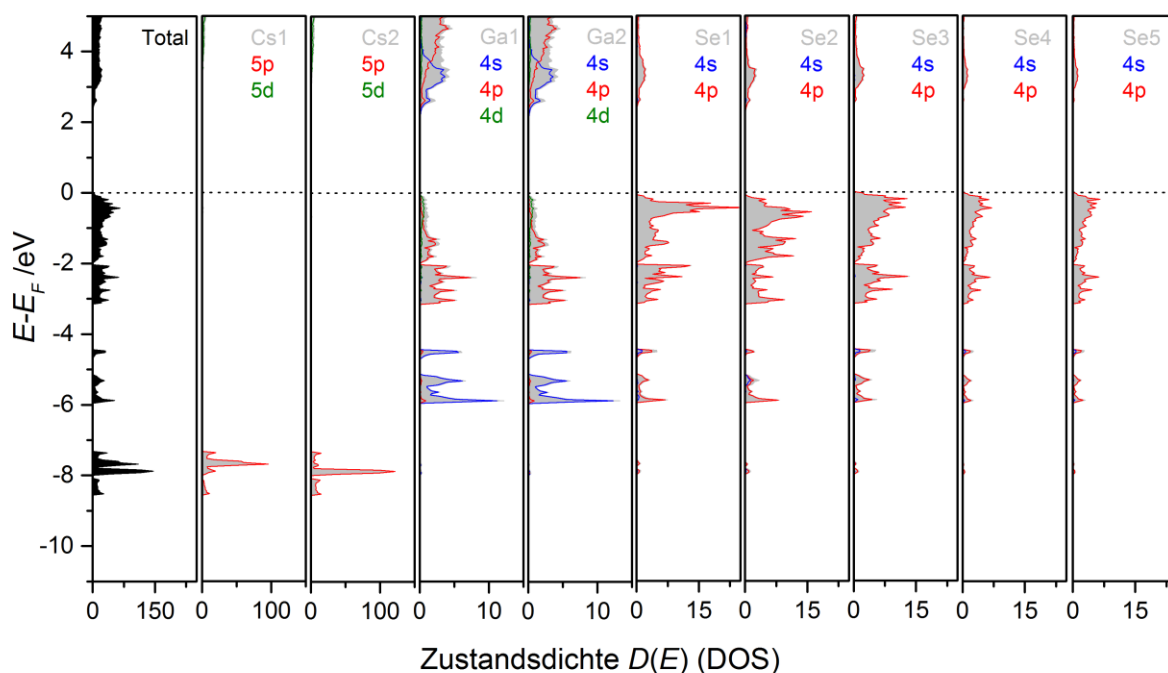


Abbildung 6.16: Totale Zustandsdichte von CsGaSe₂-mC64 (TDOS), sowie Anteile der Orbitale aller neun Atomlagen im Bereich von -11 bis +5 eV (PDOS).

6.2.6 Thermoanalyse

Bereits im Vorfeld war aus den Arbeiten von *Deiseroth et al.*^[6] bekannt, dass die Verbindung CsGaSe₂ bei hohen Temperaturen eine polymorphe Phasenumwandlung durchläuft. Die Kenntnis des Temperaturbereichs ist essentiell für die Herstellung von Einkristallen und phasenreinen Proben. Um das thermische Verhalten der Tieftemperaturphase CsGaSe₂-mC64 zu untersuchen, wurde eine Differential-Thermoanalyse (DTA) durchgeführt (Abbildung 6.17). Hierbei wurde die Probe in einer evakuierten Quarzglasampulle in einem Temperaturbereich von 25 – 1000 °C in je zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Die thermische Analyse ergab, dass die Verbindung bei Temperaturen um 610 °C eine Phasenumwandlung zur Hochtemperaturphase CsGaSe₂-mC16 durchläuft. Beim Abkühlen wandelt sich die Substanz bei 530 °C reversibel in die Tieftemperaturphase um. Da diese beiden thermischen Effekte auch im zweiten Zyklus auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine reversible Phasenumwandlung mit ausgeprägter Hysterese handelt.

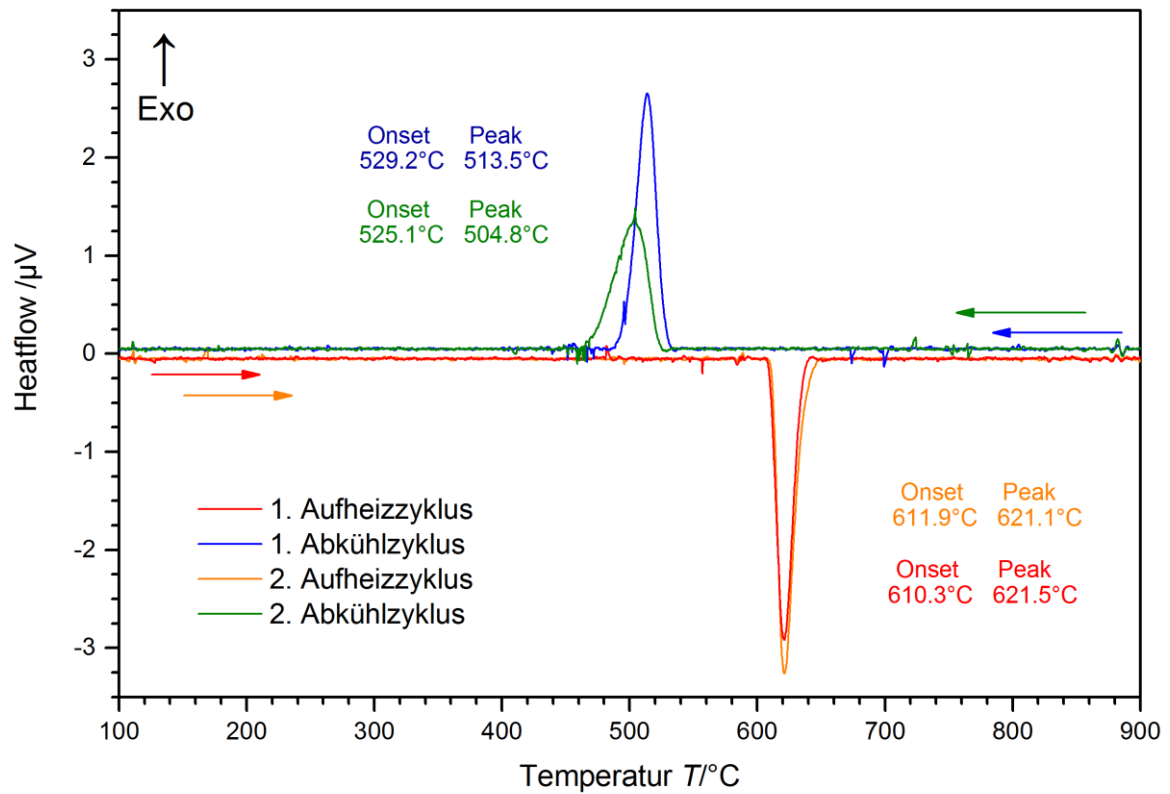


Abbildung 6.17: Thermogramm der Differential-Thermoanalyse von CsGaSe₂-*m*C64 (2 Zyklen, Aufheiz-/Abkühlrate: 10 °C/min, untergrundkorrigiert).

6.3 Die Verbindung CsGaS₂

Bei der Verbindung CsGaS₂ gab es im Gegensatz zur Selenverbindung keine Anzeichen von Polymorphie. Die einzige bekannte Modifikation kristallisiert isotyp zu CsGaSe₂-*mC16*. Die Synthese von *Bronger et al.*^[80] erfolgte durch Reaktion von Cs₂CO₃ und Ga₂O₃ bei 850 °C im H₂S-Strom. Durch eine alternative Synthese mittels der Azid-Methode und milderer Reaktionsbedingungen konnte schließlich doch eine weitere zu CsGaSe₂-*mC64* isotype Modifikation erhalten werden. In den folgenden Kapiteln werden nun die Synthese, Struktur und das thermische Verhalten der beiden Modifikationen von CsGaS₂ betrachtet.

6.3.1 Synthese von CsGaS₂-*mC64* und CsGaS₂-*mC16*

Die Synthese der **Hochtemperaturmodifikation** CsGaSe₂-*mC16* erfolgte durch eine kontrollierte thermische Zersetzung von CsN₃ in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Gallium-Precursors (Ga, GaS, Ga₂S₃) und Schwefel. Eine evakuierte Ampulle wurde in einem Röhrenofen mehrere Tage bei Temperaturen über 700 °C getempert. Aufgrund der irreversiblen Phasenumwandlung war ein Abschrecken der Ampulle nicht nötig. Im Verlauf des Temperns bildete sich in der Ampulle ein weißer (oftmals leicht rosafarbener) Regulus aus dem viele farblose Nadeln wuchsen. Die Synthese der neuen **Tieftemperaturmodifikation** CsGaS₂-*mC64* erfolgte analog, jedoch wurde die Ampulle bei Temperaturen von maximal 500 °C getempert. Selbst nach mehrfachem Tempern bzw. Tempern einer verdichteten Tablette der Verbindung konnte keine Bildung von Kristallen beobachtet werden. Die Darstellung von Einkristallen der Verbindung CsGaS₂-*mC64* erfolgte schließlich durch das sehr schnell Erhitzen der Edukte in Form einer Tablette. Infolge des schnellen Erhitzens explodierte das Azid unter Stickstofffreisetzung und verteilte Tablettenbruchstücke in der gesamten Ampulle. Nach 14 Tagen Tempern bei 570 °C bildeten sich an der Ampullenwandung farblose Nadeln (CsGaS₂-*mC16*) und farblose quadratische Plättchen (CsGaS₂-*mC64*). Tempern bei tieferen Temperaturen ergab lediglich pulverförmige Proben.



Abbildung 6.18: Links: Ampullen mit gepulvertem CsGaS₂-*mC64* (oben) und CsGaS₂-*mC16* (unten). Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der farblosen plättchenförmigen Kristalle von CsGaS₂-*mC64* (oben) und der rosafarbenen Stäbchen von CsGaS₂-*mC16* (unten).

6.3.2 Röntgenographische Untersuchungen

6.3.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von CsGaS₂-mC64 und -mC16

CsGaS₂-mC64 bildet farblose luft- und feuchtigkeitsstabile quadratische Kristallplättchen. Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte durch Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) bei 20 °C. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 10942 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip^[39] (implementiert in Jana 2006^[37]) und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit dem Programm Jana 2006.^[37] Die Verfeinerung des Strukturmodells konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0482$ und $wR_2 = 0.0578$ (alle Daten). Anzeichen diffuser Streuung (vgl. CsGaSe₂-mC64, Abbildung 6.3) konnten nicht festgestellt werden. Die Differenzfourierkarte zeigte eine maximale Restelektronendichte von $1.17 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.10 zu zusammengefasst. Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung, sowie relevante Messparameter sind in Tabelle 6.8 angeführt. Die anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind im Anhang zu finden (Tabellen A6.3, A6.4).

CsGaS₂-mC16 bildet farblose luft- und feuchtigkeitsstabile stäbchenförmige Kristalle. Die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde bereits in den 1980er Jahren von *Bronger et al.*^[80] mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Der Vollständigkeit halber, wurde die Kristallstruktur mit modernen Analysemethoden erneut bestimmt. Eine Datensammlung erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) bei 20 °C. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 9633 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip^[39] (implementiert in Jana 2006^[37]) und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Volle Matrix gegen F^2) mit dem Programm Jana 2006.^[37] Die Verfeinerung des erhaltenen Strukturmodells konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0122$ und $wR_2 = 0.0401$ (alle Daten). Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung, sowie relevante Messparameter sind in Tabelle 6.9 angeführt. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.11 zu finden. Die anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind im Anhang zu finden (Tabellen A6.7, A6.8).

Tabelle 6.8: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von CsGaS₂-*mC64*.

Summenformel, Pearson Symbol	CsGaS ₂ , <i>mC64</i>
Molare Masse	266.76 g/mol
Form, Farbe	Splitter, gelblich
Kristallgröße	0.09 x 0.07 x 0.04 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>C2/c</i> (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 10.5718(6) \text{ \AA}$ $b = 10.5708(6) \text{ \AA}$ $c = 16.0847(8) \text{ \AA}$ $\beta = 99.445(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1773.1(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 16$
Berechnete Dichte	$\rho = 3.9969 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 14.892 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	20(1) °C
Wellenlänge	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 50 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.16^\circ$ bis $\theta_{\max} = 28.9^\circ$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 20$
Anzahl der gemessenen Reflexe	10492
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2137
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1376
Innerer R -Wert	$R_{\text{int}} = 0.0328, R_{\sigma} = 0.0224$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.401, T_{\max} = 0.661$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Daten / Constraints / Parameter	2137 / 0 / 75
GOOF an $F^2, F(000)$	1.20, 1888
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0223, wR_2 = 0.0397$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0482, wR_2 = 0.0578$
Extinktionskoeffizient G_{iso}	0.007(2)
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.75 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 1.17 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 6.9: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von CsGaS₂-*mC16*.

Summenformel, Pearson Symbol	CsGaS ₂ , <i>mC16</i>
Molare Masse	266.76 g/mol
Form, Farbe	Stäbchen, farblos
Kristallgröße	0.14 x 0.06 x 0.05 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>C2/c</i> (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 7.3875(2) \text{ \AA}$ $b = 12.1284(4) \text{ \AA}$ $c = 5.8994(2) \text{ \AA}$ $\beta = 113.210(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 458.79(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$\rho = 3.647 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 13.705 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	20(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 50 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 3.36^\circ$ bis $\theta_{\max} = 32.35^\circ$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 10$, $-17 \leq k \leq 17$, $-8 \leq l \leq 8$
Anzahl der gemessenen Reflexe	9633
Anzahl der unabhängigen Reflexe	844
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	827
Innerer R -Wert	$R_{\text{int}} = 0.0235$, $R_\sigma = 0.0085$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.33$, $T_{\max} = 0.639$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Daten / Constraints / Parameter	844 / 0 / 21
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.56, 472
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0116$ $wR_2 = 0.0399$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0122$ $wR_2 = 0.0401$
Extinktionskoeffizient G_{iso}	0.007(2)
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.29 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 0.45 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 6.10: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{\AA}^2$ von CsGaS₂-*mC64* (20 °C).

Atom	Wyck.	sof.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cs1	8 <i>f</i>	1	0.2871(1)	0.0621(1)	0.3997(1)	0.0198(1)
Cs2	8 <i>f</i>	1	0.4629(1)	0.3126(1)	0.1026(1)	0.0197(1)
Ga1	8 <i>f</i>	1	0.1039(1)	0.1892(1)	0.1719(1)	0.0111(1)
Ga2	8 <i>f</i>	1	0.1427(1)	0.4357(1)	0.3283(1)	0.0111(1)
S1	8 <i>f</i>	1	0.0407(1)	0.3123(1)	0.4151(1)	0.0129(1)
S2	8 <i>f</i>	1	0.2097(1)	0.0628(1)	0.0890(1)	0.0118(1)
S3	8 <i>f</i>	1	0.2527(1)	0.3123(1)	0.2503(1)	0.0124(1)
S4	4 <i>e</i>	1	0	0.0598(1)	0.25	0.0129(1)
S5	4 <i>e</i>	1	0	0.5649(1)	0.25	0.0132(1)

Tabelle 6.11: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{\AA}^2$ von CsGaS₂-*mC16* (20 °C)

Atom	Wyck.	sof.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cs	4 <i>e</i>	1	0	0.14471(1)	0.25	0.0142(1)
Ga	4 <i>e</i>	1	0	0.50357(2)	0.25	0.0089(1)
S	8 <i>f</i>	1	0.18234(6)	0.39873(4)	0.09549(7)	0.0114(1)

6.3.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Prüfung der Reinheit der hergestellten Proben wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden Polymorphe aufgenommen (Abbildung 6.19). Alle untersuchten Proben zeigten eine hervorragende Übereinstimmung mit den auf Basis der Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen und wiesen keine Fremdreflexe auf, weshalb davon ausgegangen werden konnte, dass die Proben (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) phasenrein waren. Eine texturbedingte Verfälschung der Intensitäten aufgrund der Anisotropie der Kristallite wird nicht beobachtet. Alle Reflexe beider Verbindungen konnten jeweils mit einer monoklin *C*-zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter im Falle von CsGaSe₂-*mC64* sind $a = 10.622(2) \text{ \AA}$, $b = 10.616(2) \text{ \AA}$, $c = 16.170(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.46(2)^\circ$ und $V = 1798.5(6) \text{ \AA}^3$. Im Falle von CsGaSe₂-*mC16* betrugen die verfeinerten Zellparameter $a = 7.423(1) \text{ \AA}$, $b = 12.220(1) \text{ \AA}$, $c = 5.911(1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.10(1)^\circ$ und $V = 493.8(1) \text{ \AA}^3$.

Im Rahmen der Untersuchungen bezüglich der Kristallisationskinetik während der Phasenumwandlung der gepulverten Proben mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. Kapitel 6.4) wurden verschiedene Diffraktogramme im Temperaturbereich von 25 – 800 °C erhalten. Die Auswertung der Zellparameter bei diesen Temperaturen ist im Anhang (Abbildungen A6.3, A6.4; Tabellen A6.11, A6.12) zu finden. Aufgrund der irreversiblen Phasenumwandlung von CsGaS₂-*mC64* konnten im Bereich über 600 °C keine Diffraktogramme der Phase erhalten werden. Die Volumina der untersuchten Proben zeigen bei beiden Polymorphen einen linearen Anstieg mit steigender Temperatur.

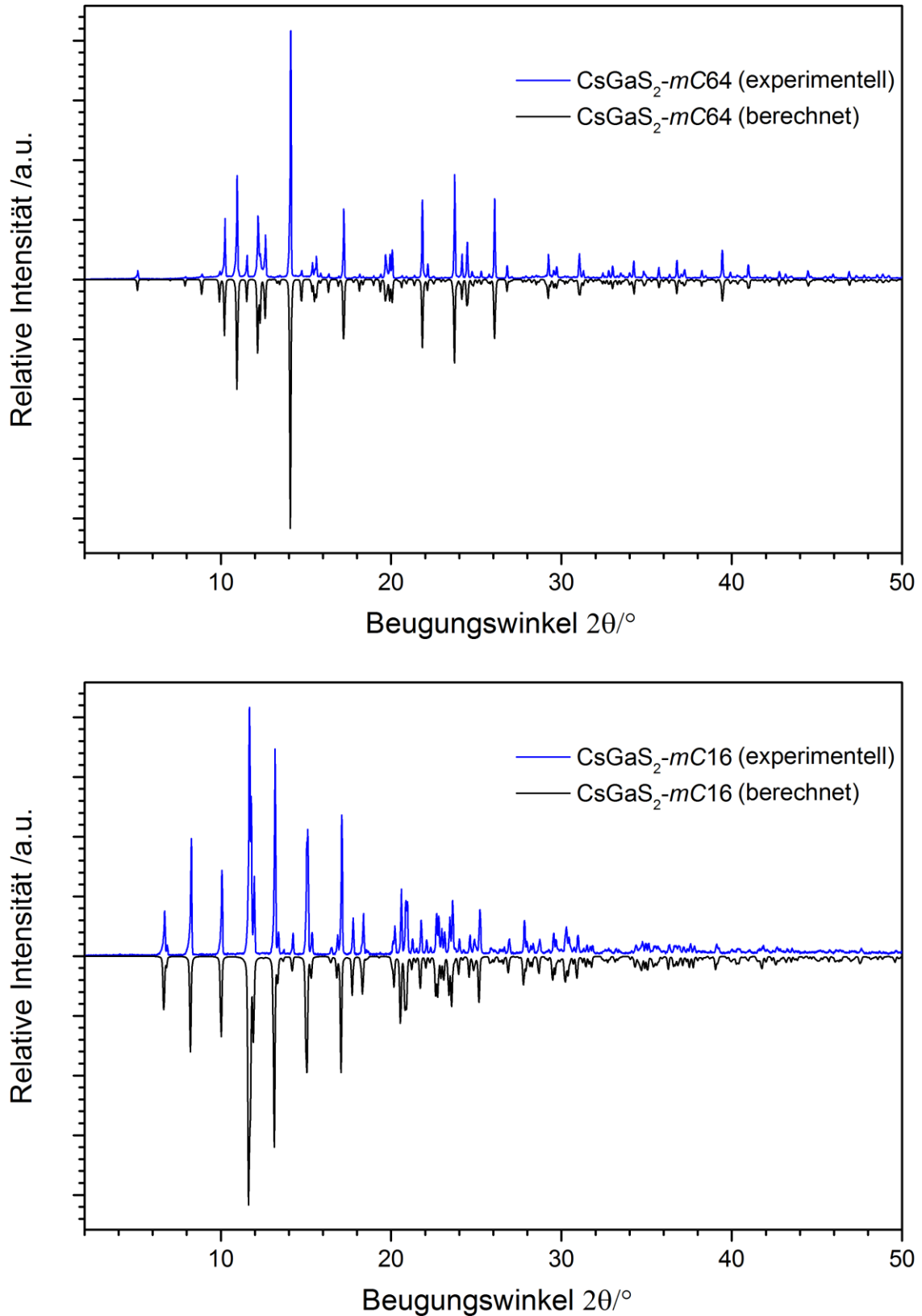


Abbildung 6.19: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von CsGaS_2 -mC64 (oben, blau, Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) und CsGaS_2 -mC16 (unten, blau, Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25 °C genutzt).

Die **Hochtemperaturphase** CsGaS₂-*mC16* kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) mit den Zellparametern $a = 7.3875(2) \text{ \AA}$, $b = 12.1284(4) \text{ \AA}$, $c = 5.8994(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.210(3)^\circ$, $V = 458.79(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ (Einkristalldaten, 20 °C). Die Verbindung kristallisiert isotyp zu CsGaSe₂-*mC16* im *KFeS₂-Strukturtyp*, weshalb für eine ausführliche Beschreibung strukturellen Merkmale auf die Beschreibung von CsGaSe₂-*mC64* (vgl. Kapitel 6.2.3) verwiesen wird.

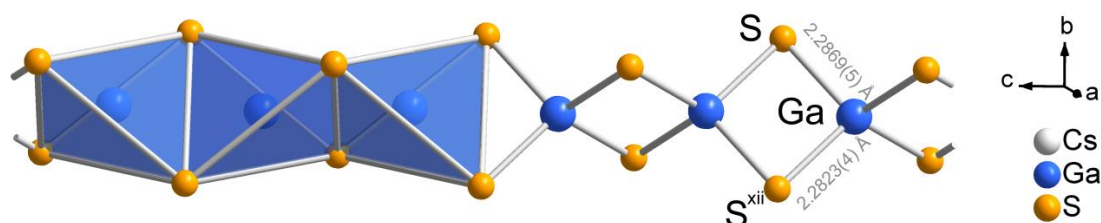


Abbildung 6.22: Ausschnitt der polymeren Selenogallatkette ${}^1_\infty[\text{GaS}_2]$ in CsGaS₂-*mC16*. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben. Die Symmetriecodes der Schwefellagen (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A6.8) sind ebenfalls abgebildet.

Die interatomaren Abstände innerhalb dieses Tetraeders der unendlichen Ketten ${}^1_\infty[\text{GaS}_2]$ (vgl. Abbildung 6.22) sind $d(\text{Ga-S}) = 2.2823(4) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ga-S}) = 2.2869(5) \text{ \AA}$. Die Winkel innerhalb der Tetraeder $\angle(\text{S-Ga-S})$ liegen im Bereich von $99.54(2)^\circ$ und $117.44(2)^\circ$. Innerhalb der CsS₈-Polyeder (vgl. Abbildung 6.23) liegen die Abstände im Bereich von $d(\text{Cs-S}) = 3.6200(5) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-S}) = 3.7025(4) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.6713(1) \text{ \AA}$.

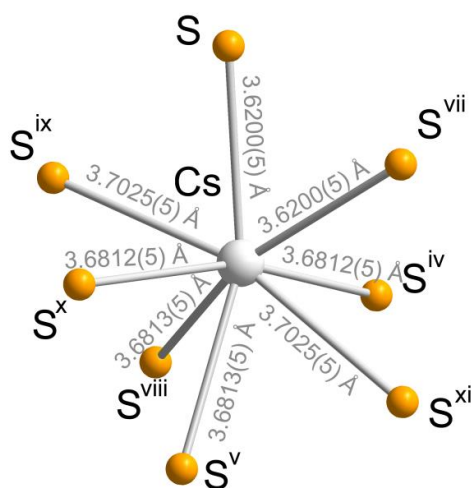


Abbildung 6.23: Koordinationspolyeder der Cäsiumlage in CsGaS₂-*mC16*. Die Symmetriecodes der Schwefellage sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A6.8).

Analog zu den isotypen Verbindungen des *KFeS₂-Strukturtyps* bilden die polymeren Ketten ${}^1_\infty[\text{GaS}_2]$ eine hexagonale Stabpackung und die Anordnung der Cäsiumkationen entspricht der Topologie eines kubischen Diamanten (vgl. Abbildung 6.24). Die Abstände $d(\text{Cs-Cs}) =$

4.5023(3) Å und $d(\text{Cs-Cs}) = 4.5850(3)$ Å sind zwar relativ ähnlich, die auftretenden Winkel $\angle(\text{Cs-Cs-Cs})$ im Bereich von $80.083(4)^\circ$ bis $130.362(2)^\circ$ weichen drastisch vom idealen Tetraederwinkel ab.

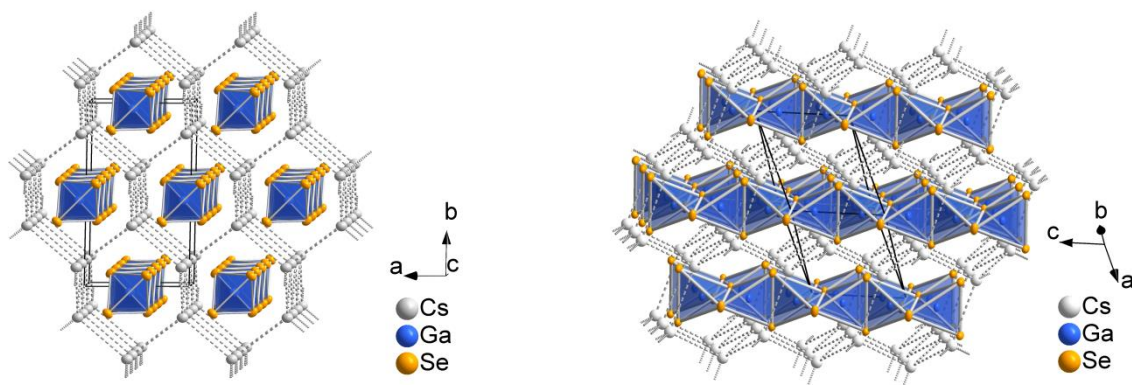


Abbildung 6.24: Ausschnitte der Kristallstruktur von CsGaS_2 -mC16. Links: hexagonale Stabpackung der anionischen Ketten beim Blick entlang [001]. Rechts: Verlauf der anionischen Ketten innerhalb der diamantähnlichen Topologie der Cäsiumatome (durch gestrichelte Linien angedeutet).

6.3.4 Schwingungsspektroskopie

Zur Bestimmung Raman-aktiver Schwingungsmoden der Substanz CsGaS_2 wurde von beiden Polymorphen ein Raman-Spektrum aufgenommen (Abbildung 6.25, Tabelle 6.12). Eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden erfolgte entsprechend der Betrachtungen von Kapitel 9.2 durch den Vergleich der Raman-Spektren aller Thiogallate dieser Arbeit.

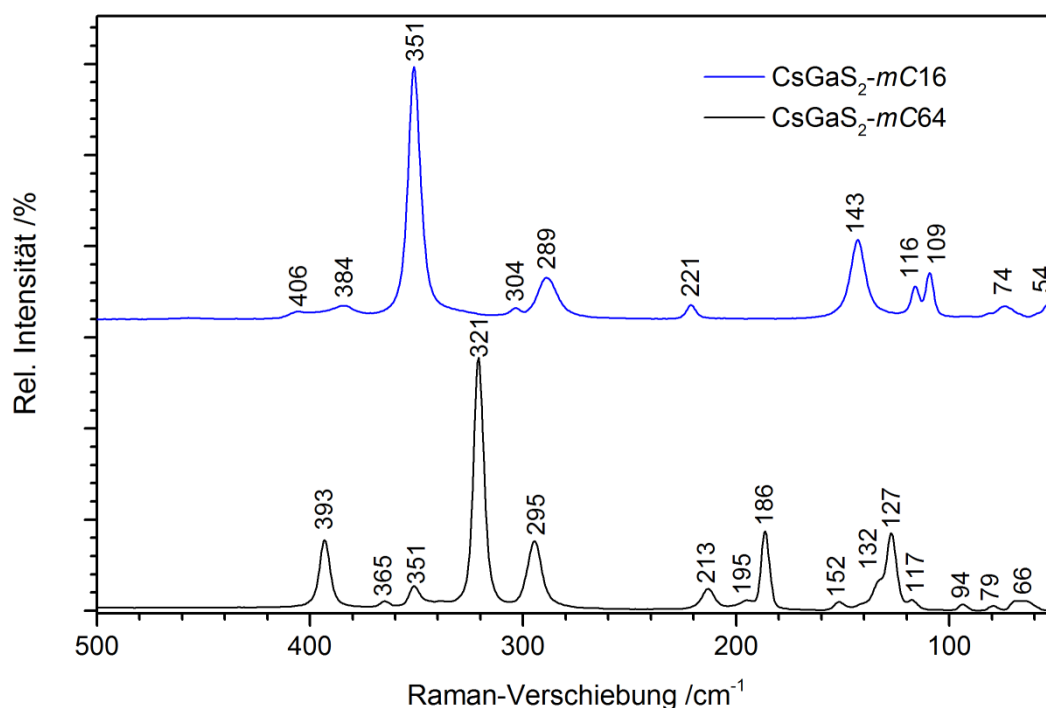


Abbildung 6.25: Raman-Spektren von CsGaS_2 -mC64 (schwarz) und CsGaS_2 -mC16 (blau) im Bereich einer Raman-Verschiebung von 50 – 500 cm^{-1} (Anregungswellenlänge $\lambda = 532$ nm, 25 °C).

Tabelle 6.12: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden von CsGaS₂-*mC64* und CsGaS₂-*mC16* entsprechend der vergleichenden Betrachtungen von Kapitel 9.2 (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung).

$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$ CsGaS ₂ - <i>mC64</i>	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$ CsGaS ₂ - <i>mC16</i>	Zuordnung
66	54	Gitterschwingung
79	74	Gitterschwingung
94	109	Gitterschwingung
117	116	Gitterschwingung
127		$\delta(\text{Ga-S})$
132		$\delta(\text{Ga-S})$
152	143	$\delta(\text{Ga-S})$
186		$\delta(\text{Ga-S})$
195		$\delta(\text{Ga-S})$
213	221	$\delta(\text{Ga-S})$
295	289	$\nu(\text{Ga-S})$
321	304	$\nu(\text{Ga-S})$
351	351	$\nu(\text{Ga-S})$
365	384	$\nu(\text{Ga-S})$
393	406	$\nu(\text{Ga-S})$

Im Gegensatz zu CsGaSe₂ sind die Raman-Spektren der beiden Polymorphe von CsGaS₂ relativ ähnlich. Im Spektrum der zweidimensionalen Struktur CsGaS₂-*mC64* treten erwartungsgemäß mehr Schwingungsbanden auf. Die Banden im Bereich von 406 – 289 cm⁻¹ können Ga-S Valenzschwingungen innerhalb der GaS₄-Tetraeder zugeordnet werden. Schwingungsbanden mit einer Raman-Verschiebung von 221 – 127 cm⁻¹ resultieren aus Deformationsschwingungen der GaS₄-Tetraeder in den polymeren Anionen. Alle Schwingungsbanden mit einer Raman-Verschiebung unterhalb von 120 cm⁻¹ stammen vermutlich von Gitterschwingungen.

6.3.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften

Zur Ermittlung der optischen Bandlücken der Halbleiter CsGaS₂-*mC64* und -*mC16* wurden diffuse Reflexionsspektren (vgl. Kap. 2.3.4) der beiden Polymorphe aufgenommen. Durch eine Extrapolation des linearen Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie (vgl. Abbildung 6.26) wurden optische Bandlücken von 2.89 eV für CsGaS₂-*mC64* und 3.27 eV für CsGaS₂-*mC16* ermittelt. Diese ermittelten Werte stimmen gut mit den Farben der gepulverten Substanzen überein (CsGaS₂-*mC64*: schwach gelblich, CsGaS₂-*mC16*: weiß).

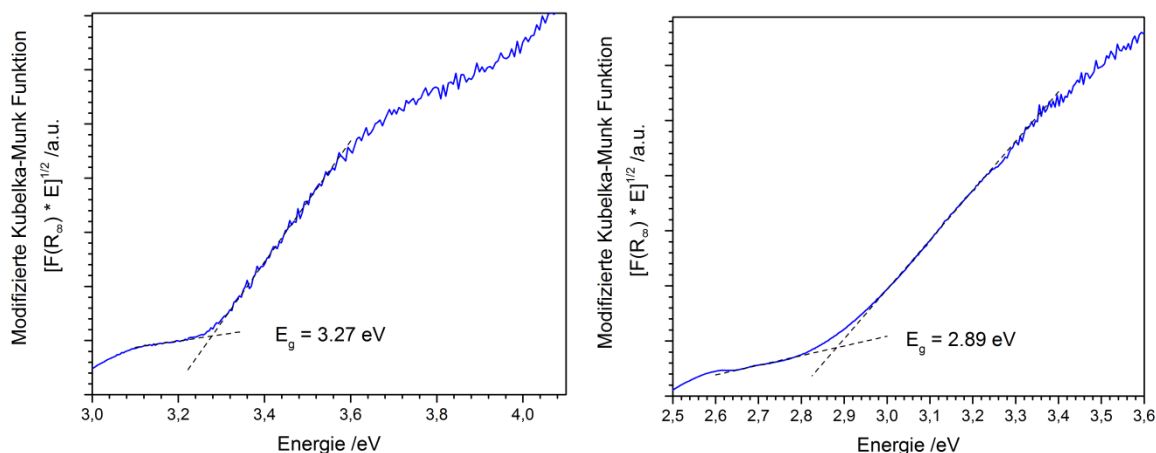


Abbildung 6.26: UV/Vis Spektren von CsGaS₂-*mC64* (links) und CsGaS₂-*mC16* (rechts). Die Bandlücken der Verbindungen wurden durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie ermittelt (gestrichelte Linien).

Zur Analyse der elektronischen Struktur und Bindungssituation der beiden Polymorphe von CsGaS₂ wurden DFT-Rechnungen mit dem Programm FPLO durchgeführt.^[48] Austausch- und Korrelationswechselwirkungen wurden mit dem GGA Funktional nach Perdew, Burke und Enzerhof (PBE)^[49] beschrieben. Mit dem Ausgangspunkt der experimentell bestimmten Struktur konvergierte die Rechnung mit einer maximalen Abweichung von $0.85 \cdot 10^{-6}$ Hartree (CsGaS₂-*mC16*) bzw. $0.64 \cdot 10^{-6}$ Hartree (CsGaS₂-*mC64*) unter Verwendung eines Netzes aus $12 \times 12 \times 12$ *k*-Punkten. Im Gegensatz zu CsGaSe₂ konnten keine deutlichen Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Bandlücken beobachtet werden.

Die Analyse der Zustandsdichte von CsGaS₂-*mC16* ergab eine Bandlücke von 3.34 eV, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert ist. Die totale Zustandsdichte (TDOS) mit den Anteilen der einzelnen Atomsorten ist in Abbildung 6.27 zu sehen. Eine ausführliche Betrachtung der Anteile der Orbitale der einzelnen Atomlagen (PDOS) ist in Abbildung 6.28 dargestellt.

Analog zu allen bislang beschriebenen Strukturen mit kettenförmigen Chalkogenogallaten und CsGaSe₂-*mC16* liegen auch in CsGaS₂-*mC16* verschiedene Bindungssituationen vor. Cäsium liegt als Cs⁺ vor, wie es die nicht besetzten Cs-6*s* Orbitale vermuten lassen. Innerhalb der Tetraeder der Thiogallatkette kommt durch Ga-S Wechselwirkungen zu einer Aufspaltung der Ga-4*s* und Ga-4*p* Orbitale in Valenz- und Leitungsband. Ga-4*s* Maxima liegen vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und im Bereich von zwischen -4.5 und -6 eV im Valenzband. Die Bindung zu den Sulfidliganden erfolgt primär durch die S-3*p* Orbitale. Anteile der S-3*p* Zustände sind vor allem unterhalb der Fermi-Kante (0 bis -3.5 eV) und in den energetisch tiefsten Niveaus des Leitungsbandes zu finden. DOS Maxima der S-3*s* Orbitale liegen bei unterhalb von -12 eV und tragen nicht innerhalb der polymeren Anionen bei.

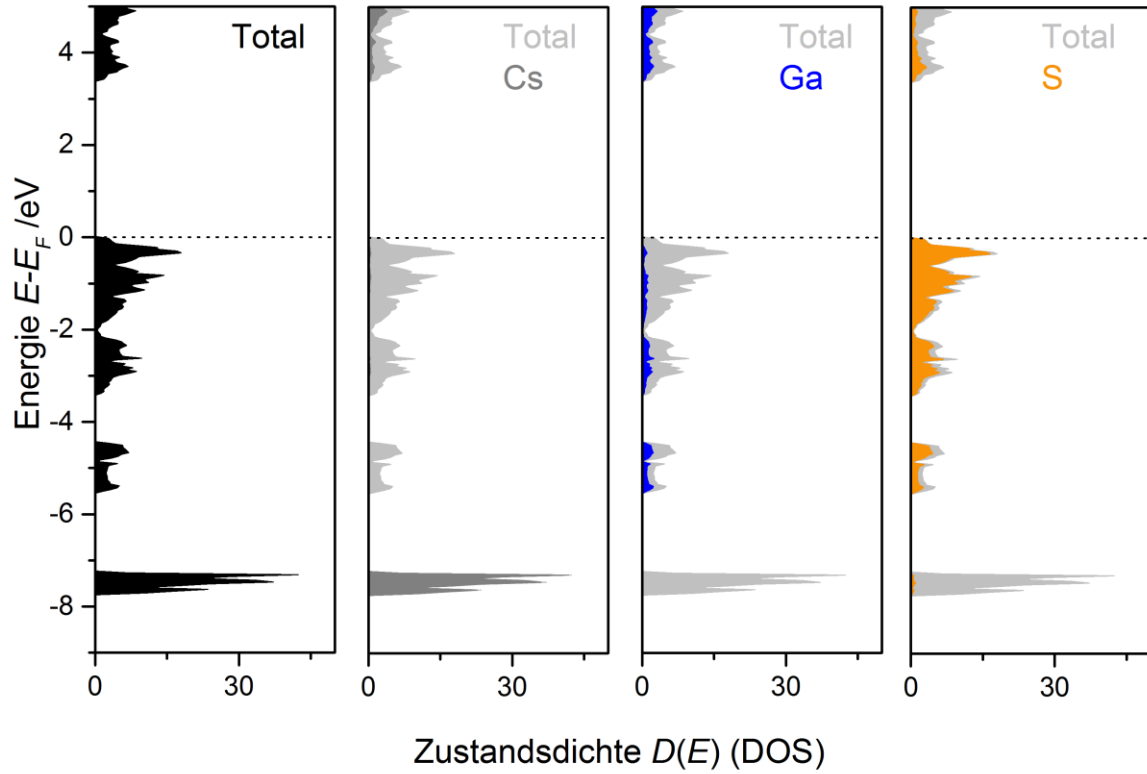


Abbildung 6.27: Totale Zustandsdichte (TDOS) von CsGaS₂-*mC16*, sowie die Anteile der verschiedenen Atomsorten im Bereich von -9 bis +5 eV.

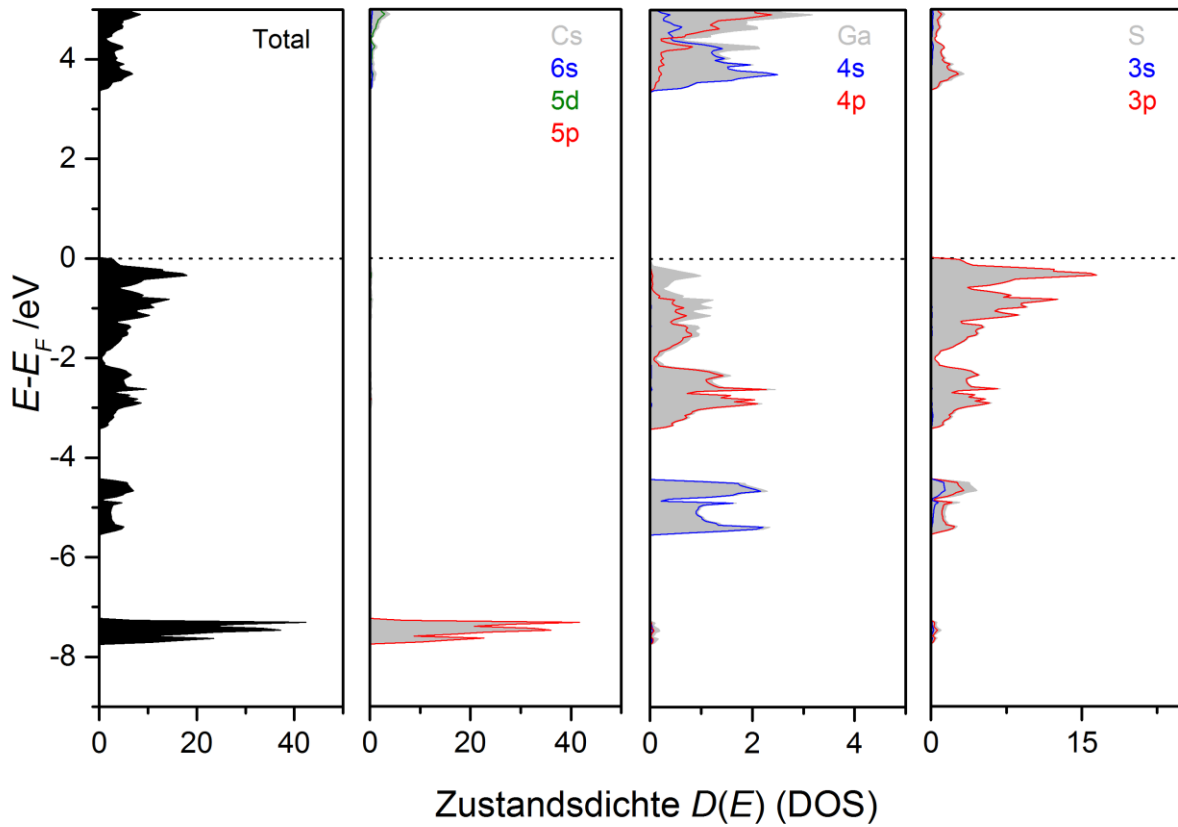


Abbildung 6.28: Totale Zustandsdichte (TDOS) von CsGaS₂-*mC16*, sowie Anteile der Orbitale aller drei Atomlagen im Bereich von -9 bis +5 eV (PDOS).

Eine Analyse der Zustandsdichte von CsGaS₂-*mC64* ergab, dass die Verbindung ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.72 eV ist. Die totale Zustandsdichte (TDOS) mit den Anteilen der einzelnen Atomsorten ist in Abbildung 6.29 abgebildet. Abbildung 6.30 zeigt die Anteile der einzelnen Orbitale aller neun Lagen (PDOS). Die berechnete Bandlücke ist zwar geringfügig kleiner als die experimentell bestimmte Bandlücke, zeigt aber keine so deutliche Diskrepanz wie im Falle von CsGaSe₂-*mC64*. Da die elektronische Struktur von CsGaS₂-*mC64* bislang deutlich besser beschrieben werden kann als die Struktur von CsGaSe₂-*mC64* müssten die Abweichungen dort im Zusammenhang mit der Beschreibung der Chalkogene stehen.

Innerhalb der Thiogallatschicht kommt durch Ga-S Wechselwirkungen zu einer Aufspaltung der Ga-4*s* und Ga-4*p* Zustände in Valenz- und Leitungsband. DOS Maxima der Ga-4*s* Zustände liegen vor allem im Bereich von zwischen -5 und -6 eV im Valenzband und in den energetisch tiefsten Niveaus des Leitungsbandes. Die Bindung zu den Sulfidliganden erfolgt durch die S-3*p* Orbitale. Maxima der S-3*p* Zustände findet man in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und unterhalb der Fermi-Kante (0 bis -3 eV). Die DOS Maxima der S-3*s* Orbitale liegen unterhalb von -12 eV und tragen nicht zur Bindungssituation innerhalb Thiogallatschicht bei. Cäsium innerhalb der Thiogallatschichten liegt, entsprechend der nicht besetzten Cs-6*s* Orbitale, als Cs⁺ vor.

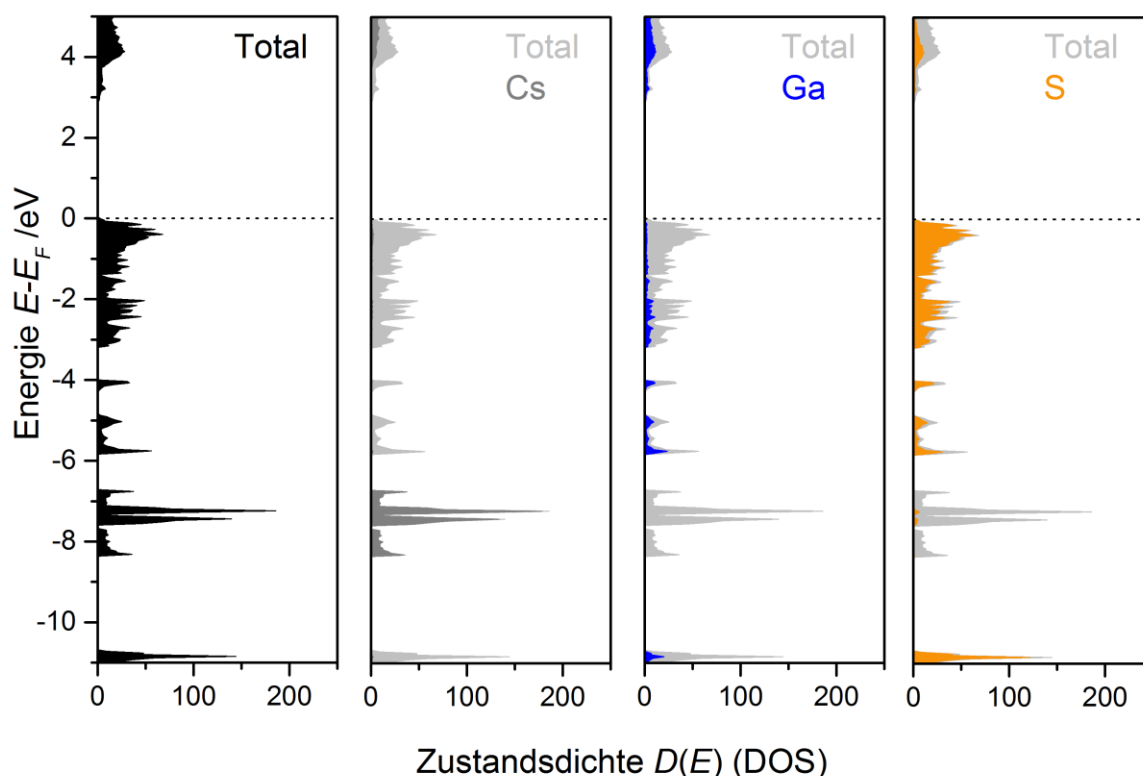


Abbildung 6.29: Totale Zustandsdichte (TDOS) von CsGaS₂-*mC16*, sowie die Anteile der verschiedenen Atomsorten im Bereich von -11 bis +5 eV.

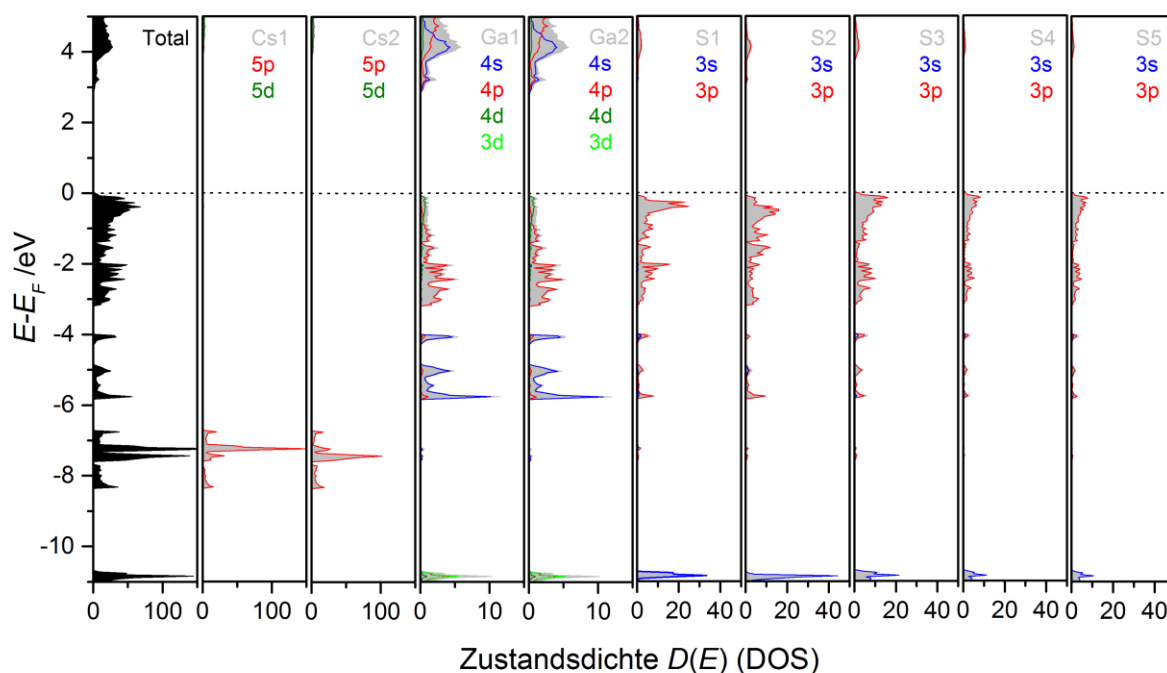


Abbildung 6.30: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$, sowie Anteile der Orbitale aller neun Atomlagen im Bereich von -11 bis +5 eV (PDOS).

6.3.6 Thermoanalyse

Infolge der Entdeckung der neuen Phase $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$ lag die Frage nahe, ab welchen Temperaturen diese Verbindung in das bereits bekannte Polymorph $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ übergeht. Zu diesem Zweck wurde an einer phasenreinen Probe $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$ eine Differential-Thermoanalyse (DTA) durchgeführt (Abbildung 6.31). Hierbei wurde die Probe in einer evakuierten Quarzglasampulle in einem Temperaturbereich von 25 °C – 1000 °C in je zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Die Analyse ergab, dass die Verbindung bei Temperaturen um 610 °C eine Phasenumwandlung zur Hochtemperaturphase $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ durchläuft. Beim Abkühlen der Probe und im gesamten zweiten Zyklus tritt kein weiterer thermischer Effekt auf, weshalb man davon ausgehen kann, dass es sich um eine irreversible Phasenumwandlung handelt.

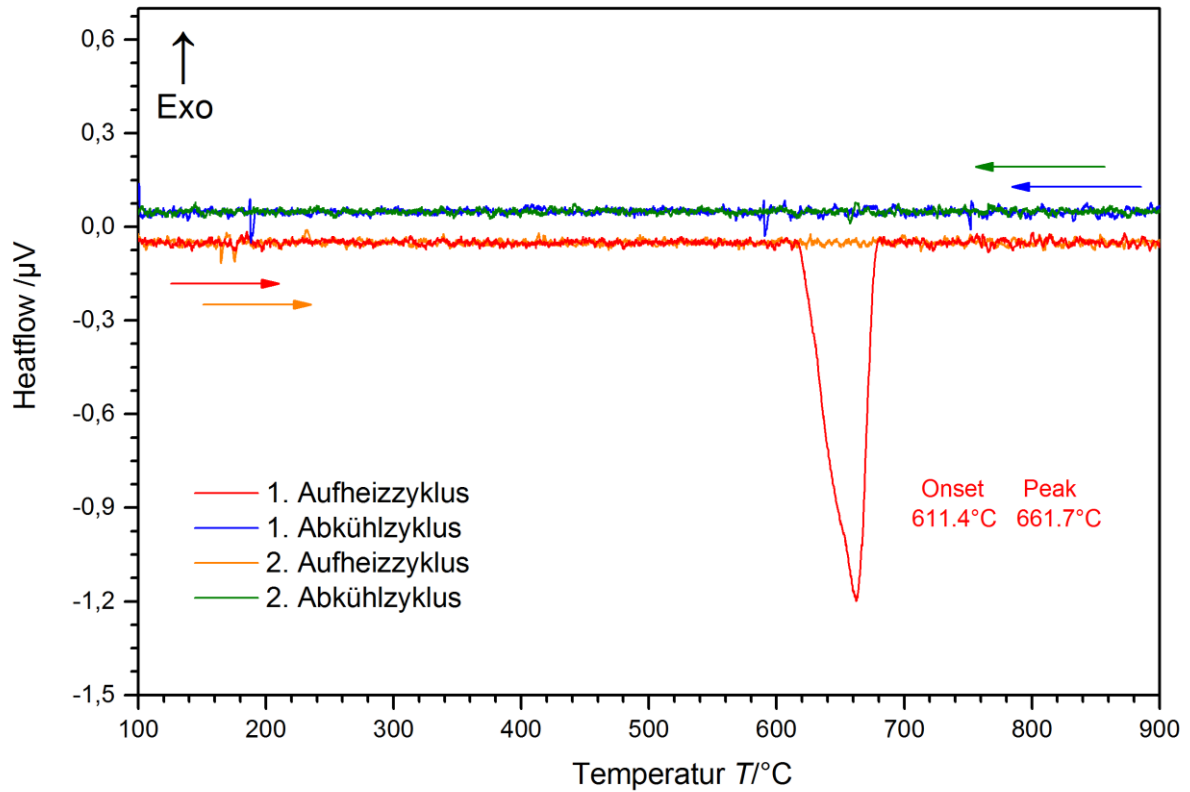


Abbildung 6.31: Thermogramm der Differential-Thermoanalyse von CsGaS₂-*mC64* (2 Zyklen, Aufheiz-/Abkühlrate: 10 °C/min, untergrundkorrigiert).

6.4 Analyse der Kristallisationskinetik während der Phasenumwandlungen

6.4.1 Theorie der Kristallisation von Festkörpern

Damit es zur Bildung von makroskopisch sichtbaren Kristallen kommt, müssen zunächst eine Reihe komplexer physikalischer Vorgänge ablaufen. Die beiden entscheidenden Prozesse für die Kristallisation sind die Bildung und das anschließende Wachstum von Kristallisationskeimen. Studien der Kristallisation sind schwierig, da ein kleiner Nukleus nicht beobachtet werden kann und die Effekte von Keimbildung und Wachstum schwer zu trennen sind. Im Folgenden wird nun kurz auf die Thermodynamik von Kristallkeimbildung und -wachstum und die Kinetik der Kristallisation von Festkörpern eingegangen.

6.4.1.1 Nukleation und Keimwachstum

Unter Nukleation versteht man den ersten Schritt der Bildung einer neuen thermodynamisch stabilen (kristallinen) Phase. Allgemein betrachtet beschreibt die Nukleation den Ablauf eines elementaren Schrittes, ausgelöst durch Fluktuationen innerhalb eines metastabilen Systems, der zur Bildung eines kleinen Aggregats der Produktphase führt. Hierbei handelt es sich um einen stochastischen Prozess, da das Aggregat ebenso wieder zerfallen kann.

Die Nukleationsrate I ist nach einer Definition von *Volmer* (hergeleitet für die Kondensation von Gasen^[169]), eine Funktion aus der Frequenz der Zusammenstöße der kleinen Aggregate und einem exponentiellen Faktor, der die Freie Energie dieser Keim enthält.

$$I = \text{Stoßfrequenz} * \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right) \quad (6.1)$$

Becker und *Döring*^[170] optimierten diese Funktion und stellten eine Gleichung für die Nukleationsrate I als Funktion der gesamten Teilchenzahl N , der Zusammenstoß-Wahrscheinlichkeit q_0 , der Aggregatsgröße n und Oberfläche des kritischen Nukleus O_c .

$$I = \frac{Nq_0O_c}{n_c} \left(\frac{\Delta G_c}{3\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (6.2)$$

Betrachtet man die Gibbs'sche Freie Energie eines kugelförmigen Keims als Funktion des Keimradius r (Abbildung 6.32) ist erkennbar, dass ΔG erst ab einem gewissen kritischen Radius r^* negativ wird und der Keim von selbst weiterwachsen wird. Bei kleinen Radien ist die Freie Energie vom positiven Oberflächenterm dominiert. Erst ab größeren Radien ist der Energiegewinn des negativen Volumenterms ausreichend, dass der Keim thermodynamisch stabil ist und stetig wächst.

$$\Delta G_N = 4\pi r^2 * \Delta G_{\text{Oberfläche}} - \frac{4}{3}\pi r^3 * \Delta G_{\text{Volumen}}$$

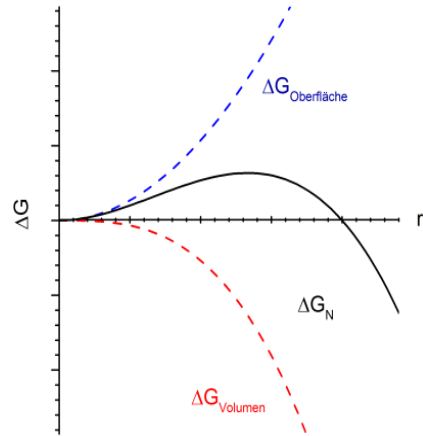


Abbildung 6.32: Gibbssche Freie Energie eines Kristallisationskeimes ΔG_N ausgedrückt durch Oberflächen- und Volumenterm (links), sowie die graphische Darstellung des Verlaufs bei steigendem Radius (rechts).

Günstigere energetische Bedingungen zur Nukleation bestehen an Oberflächen, da die Aktivierungsbarriere zur Bildung eines kritischen Keims ΔG^* stark vom Oberflächenterm abhängt, der durch den Kontakt mit einer Fremdoberfläche energetisch abgesenkt ist. Weiterhin wird bei Festkörperreaktionen Energie durch den Abbau geordneter Kristallgitter gewonnen. Aus den bisherigen Überlegungen ergeben sich zwei unterschiedliche Mechanismen der Nukleation, je nachdem ob bereits Keime der Endphase vorhanden sind (sekundäre Nukleation) oder ob die Urphase frei von Keimen der Endphase ist (primäre Nukleation). Bei der primären Nukleation unterscheidet zusätzlich noch, ob die Kristallbildung an strukturellen Inhomogenitäten wie z.B. Verunreinigungen, Gefäßoberflächen, ... (heterogene Nukleation) oder entfernt von Verunreinigungen homogen in der gesamten Volumenphase abläuft (homogene Nukleation).

6.4.1.2 Mechanismen des Keimwachstums

Der eigentliche Prozess des Wachstums von Kristallen ist bislang noch nicht vollständig aufgeklärt. Dennoch gibt es eine Vielzahl an Theorien, wie der Prozess des Wachstums eines überkritischen Keimes bis zu einem optisch sichtbaren Kristall ablaufen könnte. Ein gemeinsames Merkmal vieler dieser Theorien ist die Ausbildung einer reaktiven Schicht auf der Oberfläche eines Kristalllits. Diese Schicht wird gebildet aus Baugruppen (Atome, Moleküle, Ionen) gebildet, die aus dem umgebenden Medium auf eine Kristallfläche diffundieren (vgl. Abbildung 6.33). Durch Kontakt mit der Oberfläche verlieren diese Baugruppen einen Bewegungsfreiheitsgrad und können nur noch parallel zur Oberfläche bewegt werden. An Orten mit energetisch besonders günstigen attraktiven Kräften können die einzelnen Baugruppen schließlich fest in das endgültige Kristallgitter integriert werden. Der genaue Aufbau einer solchen reaktiven Schicht ist nicht vollständig geklärt. Es wird davon ausgegangen, dass entweder eine Schicht zunächst vollständig ausgebildet wird bevor eine neue darauf entsteht oder der Kristall parallel in mehreren Schichten durch Bindung der Baueinheiten an reaktive Kanten wächst.

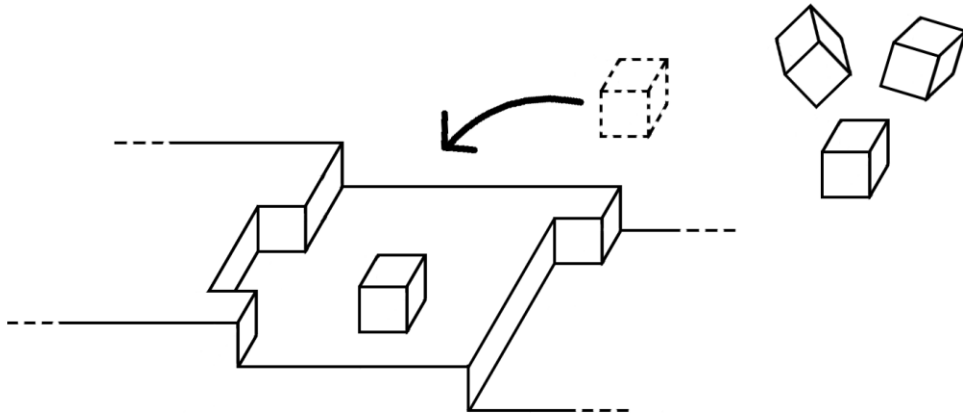


Abbildung 6.33: Schematische Darstellung des schichtweisen Wachstums von Kristalloberflächen.

6.4.1.3 Verhalten von Nukleation und Wachstum unterhalb des Schmelzpunktes

Beim Abkühlen eines reinen Stoffes unterhalb des Schmelzpunktes tritt zunächst keine Kristallisation ein, da innerhalb einer metastabilen Zone zunächst keine Nukleation stattfindet (Abbildung 6.34). Diese Zone beträgt je nach Schmelzpunkt und Komplexität der Substanz bis zu 50 °C und mehr (*Tammanns Regel*^[171]). Bei weiterem Abkühlen tritt ein starker Anstieg der Nukleation ein, da die Freie Energie der Bildung eines kritischen Keimes stärker sinkt als die vorhandene thermische Energie. Nach Durchschreiten eines Maximums sinkt die Nukleationsrate bei weiterem Abkühlen wieder bis auf null ab, da die Hemmung kinetischer Prozesse wie Materiediffusion stärker zu tragen kommt. Aufgrund dieses Verhaltens ist es möglich, nahe des Schmelzpunktes große Einkristalle zu züchten und durch sehr schnelles Abkühlen metastabile Phasen „einzufrieren“.

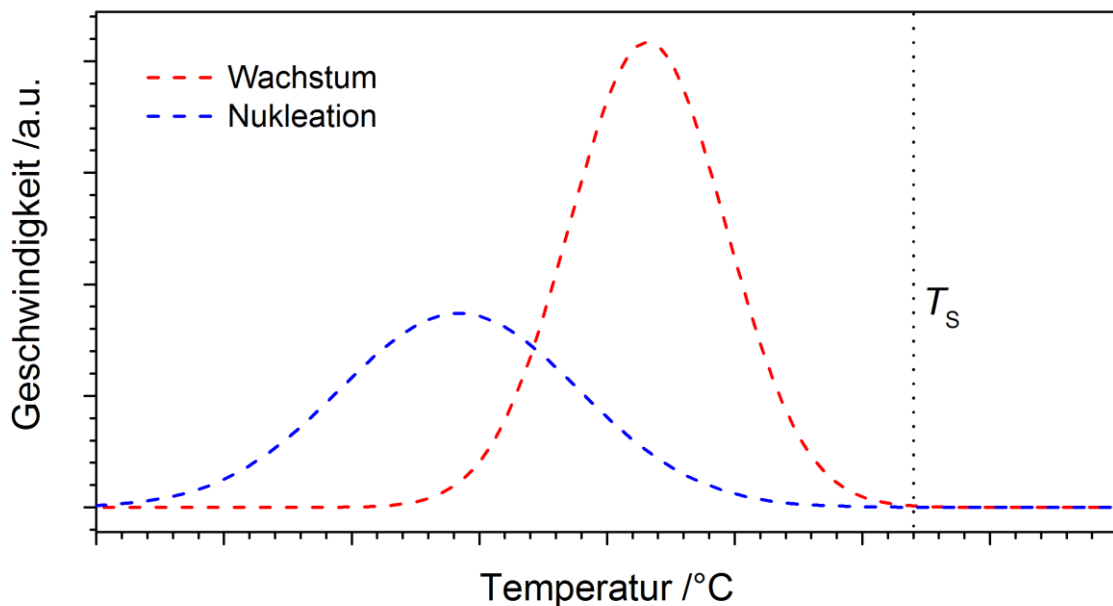


Abbildung 6.34: Verhalten von Kristallwachstums- und Nukleationsgeschwindigkeit unterhalb des Schmelzpunktes T_s .

6.4.1.4 Kinetik des Kristallwachstums

Bei einer homogenen Reaktion ist die Wahrscheinlichkeit der Umwandlung eines unendlich kleinen Volumens innerhalb eines Zeitintervalls im gesamten Volumen V gleich. Das umgewandelte Volumen V_b ist direkt proportional zum restlichen nicht umgewandelten Volumen. Die Lösung der Gleichung ergibt somit einen exponentiellen Anstieg des umgewandelten Volumens mit der Zeit t .

$$\frac{dV_b}{dt} = k(V - V_b) \quad \text{oder} \quad \frac{V_b}{V} = 1 - \exp(-kt) \quad (6.3)$$

Eine komplexere Situation dieses Prozesses liegt in Festkörpern vor, da neben dem Wachstum einer Region zuvor eine Kristallkeimbildung stattfinden muss. Zur Kinetik des Wachstums von Festkörpern wurden einige Modelle vorgestellt, die jeweils auf verschiedenen Spezialfällen beruhen. Die verschiedenen aus der Literatur bekannten Modelle sind in Tabelle 6.13 aufgeführt. Während manche Festkörperreaktionen einer einfachen Exponentialfunktion wie F1 folgen bestehen unter Umständen komplexere Wachstumsmechanismen. Die Gleichungen D₁, D₂ und D₄ beschreiben Diffusionsgleichungen von ein-, zwei- und dreidimensionales Wachstum. D₃ beschreibt ebenfalls ein sphärisches Wachstum, basiert jedoch auf anderen theoretischen Überlegungen als D₄. R₂ und R₃ sind Modelle des Kristallwachstums an Phasengrenzen. Dabei werden zweidimensionale Scheiben bzw. Sphären mit einer konstanten Bewegungsgeschwindigkeit der reagierenden Grenzfläche von der Oberfläche nach innen umgewandelt. Diese phasengrenzenkontrollierten Mechanismen nehmen eine sofortige Nukleation an der Oberfläche der beteiligten Partikel an, wodurch diese komplett bedeckt werden. Nukleation kann aber auch zufällig erfolgen, was *Avrami* im Zusammenhang mit möglichen Zusammenstößen von wachsenden Keimen betrachtet.^[172-174] Dieses Wachstumsmodell ist in den Gleichungen A2, A3 und A4 für ein-, zwei-, bzw. dreidimensionales Wachstum mit konstanter Nukleationsrate beschrieben

Trotz dieser vermeintlichen Vielzahl an Wachstumsmodellen, beschränken sich die meisten nur auf Spezialfälle, da bis heute kein universell gültiger Wachstumsmechanismus bekannt ist. Trotzdem zeigte sich, dass die unabhängig von *M. Avrami*,^[172-174] *Johnson* und *Mehl*^[175] sowie *Kolmogorov*^[176] aufgestellten Gleichungen auf quasi jeden isothermen Kristallisationsvorgang anwendbar sind,^[177-182] weshalb deren Herleitung nun näher betrachtet wird.

Tabelle 6.13: Übersicht bekannter Wachstumsmechanismen mit zugehöriger Wachstumsgleichung in der Form $f(\alpha) = kt$ und $f(\alpha) = k(t/t_{0.5})$.^[183-184]

Modellbezeichnung	Bezeichnung	Wachstumsgleichung $f(\alpha) = kt$	Wachstumsgleichung $f(\alpha) = k(t/t_{0.5})$	Typischer Exponent n
Diffusionkontrolle	D1	$\alpha^2 = (k/x^2)t$ †	$\alpha^2 = 0.25 (t/t_{0.5})$	0.62
	D2	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = (k/r^2)t$ †	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = 0.1534 (t/t_{0.5})$	0.57
	D3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t$ †	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = 0.0426 (t/t_{0.5})$	0.54
	D4	$1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t$ †	$1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = 0.0367 (t/t_{0.5})$	0.57
Phasengrenzenkontrolle	R2	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}] = u/r t$ †	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}] = 0.2929 (t/t_{0.5})$	1.11
	R3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}] = u/r t$ †	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}] = 0.2063 (t/t_{0.5})$	1.07
Erster Ordnung	F1	$[-\ln(1-\alpha)] = kt$	$[-\ln(1-\alpha)] = 0.6931 (t/t_{0.5})$	1
Nukleation & Wachstum	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = 0.8326 (t/t_{0.5})$	2
	A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = 0.8850 (t/t_{0.5})$	3
	A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4} = kt$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4} = 0.9124 (t/t_{0.5})$	4

† 2x: Dicke der reagierenden Grenzschicht; r: Radius des zylindrischen bzw. sphärischen Models; u: konstante Bewegungsgeschwindigkeit einer Grenzfläche.

6.4.1.5 JMAK-Theorie der isothermen Kristallisation

Eine vereinfachte Betrachtung von Kristallisationsvorgängen in Feststoffen erfolgte bereits 1932 durch *Göler* und *Sachs* ^[185]. Unter der Annahme statistisch verteilter Keimbildung ist die Anzahl der gebildeten Keime in einem Feststoff proportional zum umgewandelten Volumen. Das umgewandelte Volumen eines kugelförmigen Keims, der zur Zeit τ entstand, kann zur Zeit t bei konstanter Wachstumsgeschwindigkeit γ durch Gleichung (6.4) ausgedrückt werden.

$$v_\tau = \frac{4}{3}\pi\gamma^3(t - \tau)^3 \quad (6.4)$$

Mit einer Nukleationsrate I kann die Anzahl neugebildeter Regionen (pro Einheitsvolumen) der neuen Phase im Zeitintervall $d\tau$ folglich durch $N = IV_A d\tau$ ausgedrückt werden. Für das gesamte umgewandelte Volumen V_B dieser Regionen gilt Gleichung (6.5).

$$dV_B = v_\tau IV_A d\tau \quad (6.5)$$

Da innerhalb eines kleinen Zeitintervalls das nicht umgewandelte Volumen V_A ungefähr konstant ist und proportional zum Gesamtvolumen V , gilt für das umgewandelte Volumen zur Zeit t .

$$V_B = \frac{4}{3}\pi V \int_{\tau=0}^t I\gamma^3(t - \tau)^3 d\tau \quad (6.6)$$

Eine Integration dieser Gleichung ist jedoch ohne genauere Kenntnis über Eigenschaften der Nukleationsrate unmöglich. Unter der Annahme einer konstanten Nukleationsrate ergibt sich:

$$X_B = \frac{V_B}{V} = \frac{1}{3}\pi I\gamma^3 t^4 \quad (6.7)$$

Die bisherigen Betrachtungen bilden wie zuvor erwähnt jedoch nur eine allgemeine Betrachtung des Ablaufs einer Kristallisation bzw. Phasenumwandlung. Für eine genauere Betrachtung ist es nötig den zwangsläufig eintretenden Fall des Kontakts einzelner Keime zu berücksichtigen. Im Falle eines Kontakts zweier oder mehrerer Wachstumskeime kommt es an der Kontaktfläche zu einem Stopp des Wachstums, das Wachstum in jede andere Richtung findet weiterhin statt. Zur Behandlung dieses Phänomens führte *M. Avrami* das Konzept des „extended volume“ ein ^[172]. Dieses Volumen beschreibt die Summe der Volumina aller wachsenden Keime als würde kein Kontakt stattfinden. Das extended volume ist somit um die Summe aller überlappenden Volumina größer als das tatsächlich umgewandelte Volumen. Zur Herleitung dieses Volumens beschreibt *Avrami* „Phantom“-Keime, welche sich zu Beginn ihres Wachstums bereits im umgewandelten Volumen befinden und somit nicht wachsen können. Im Zeitintervall $d\tau$ entstehen somit neben $N = IV_A d\tau$ Keimen (pro Elementarvolumen) in der Urphase zusätzlich $N' = IV_B d\tau$ Keime in der bereits umgewandelten Phase. Daraus folgt für das „extended volume“

$$dV_B^{EX} = v_\tau I(V_A + V_B)d\tau \quad \text{bzw.} \quad V_B^{EX} = \frac{4}{3}\pi V \int_0^t \gamma^3 I(t - \tau)^3 d\tau \quad (6.8)$$

Zur Beschreibung des tatsächlich kristallisierten Volumens fand *Avrami* einen Zusammenhang zwischen V_B^{EX} und V_B . Unter der Annahme einer zufälligen Nukleation im gesamten Volumen und einer zufälligen Verteilung der Keime folgt für das umgewandelte Volumen (6.9). Beim Einsetzen in das „extended volume“ (6.8) erhält man schließlich (6.10) bzw. bei konstanter Nukleationsrate I (6.11).

$$dV_B = 1 - \frac{V_B}{V} dV_B^{EX} \quad \text{bzw.} \quad V_B^{EX} = -V \ln(1 - \frac{V_B}{V}) \quad (6.9)$$

$$-\ln(1 - \frac{V_B}{V}) = \frac{4}{3}\pi \int_0^t \gamma^3 I(t - \tau)^3 d\tau \quad (6.10)$$

$$X_B = 1 - \exp(-\frac{\pi}{3}\gamma^3 I t^4) \quad (6.11)$$

Generell ist die Annahme einer konstanten Nukleationsrate I unwahrscheinlich, da diese in vielen Fällen mit der Zeit ab- bzw. zunimmt. Zudem erfolgt laut *Avrami* die Nukleation bevorzugt an bestimmten Orten (z.B. Korngrenzen, Versetzungen, ...).^[174] Zu Beginn einer Kristallisation vorhandene Keime N_0 können nun entweder zu aktiven Keimen werden und wachsen (Fluktuationen in freier Energie), oder sie werden von anderen wachsenden Keimen geschluckt und bleiben inaktiv. Für die Anzahl der noch wachsenden Keime nach einem Zeitintervall dt und die Nukleationsrate I folgt demnach mit Wahrscheinlichkeit p :

$$dN(t) = -Npdt \quad \text{bzw.} \quad N(t) = N_0 \exp(-pt) \quad (6.12)$$

$$I = -\frac{dN(t)}{dt} = N_0 p * \exp(-pt) \quad (6.13)$$

Für den umgewandelten Volumenanteil X_B folgt damit durch Einsetzen in (6.10) und teilweise Integration die Gleichung (6.14).

$$X_B = 1 - \exp\left\{8\pi N_0 \frac{\gamma^3}{p^3} \left[\exp(-pt - 1 + pt - \frac{p^2 t^2}{2} + \frac{p^3 t^3}{6})\right]\right\} \quad (6.14)$$

Als Grenzwerte von (6.14) ergeben sich je nach Ausmaß von pt zwei Grenzfälle (6.14a, 6.14b). Für sehr kleine Werte von pt ergibt sich eine zu (6.11) identische Gleichung wenn die Nukleationsrate I als Konstante behandelt wird (6.14a). Große Werte von pt beschreiben einen Fall, bei dem alle vorhandenen Keime sofort zu wachsen beginnen (6.14b).

$$X_B = 1 - \exp(-\frac{\pi}{3}\gamma^3 I t^4) \quad pt \text{ klein} \quad (6.14a)$$

$$X_B = 1 - \exp(-\frac{4\pi}{3}N_0 \gamma^3 t^3) \quad pt \text{ groß} \quad (6.14b)$$

Für die Volumina anderer Partikelformen wie Stäbchen (6.15) und Plättchen (6.16) ergeben sich mit einem Formfaktor δ (Durchmesser bzw. Schichtdicke) folgende Fälle

$$\text{Stäbchen} \quad v_{\tau}'' = \frac{1}{4}\pi\delta^2\gamma(t - \tau) \quad X_B = 1 - \exp(-\frac{\pi}{4}\delta^2\gamma I t^n) \quad 1 < n < 2 \quad (6.15)$$

$$\text{Plättchen} \quad v_{\tau}' = \pi\delta\gamma^2(t - \tau)^2 \quad X_B = 1 - \exp(-\pi\delta\gamma^2 I t^n) \quad 2 < n < 3 \quad (6.16)$$

Aus den Gleichungen (6.14 - 6.16) ergibt sich eine allgemeine Gleichung (6.17), die das Wachstum aller möglichen Partikelformen bei konstanter und abnehmender Nukleationsrate abdeckt. Diese Gleichung wird allgemein auch Avrami- oder JMAK-Gleichung genannt.

$$X_B = 1 - \exp(-(Kt)^n) \quad 1 < n < 4 \quad (6.17)$$

Diese Gleichung enthält nur noch die Variable n und die Geschwindigkeitskonstante K . Diese Geschwindigkeitskonstante ist eine Funktion abhängig von der Partikelform, dem Partikelvolumen, der Nukleationsrate I und der Wachstumsgeschwindigkeit γ . Die Variable n , auch Avrami-Exponent genannt, ist nur von der Dimensionalität der Kristallite und indirekt von der Nukleationsrate I abhängig. Abbildung 6.35 zeigt verschiedene Fälle von Gleichung (6.17) mit ganzzahligem n .

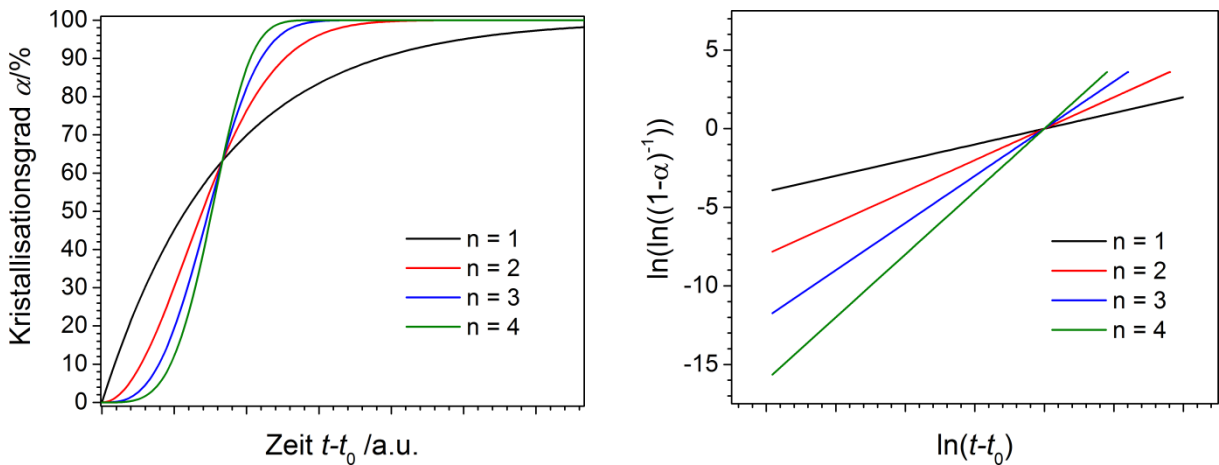


Abbildung 6.35: Links: Verlauf der Avrami-Gleichung (6.17) für verschiedene Fälle von n bei identischer Geschwindigkeitskonstante. Rechts: Sharp-Hancock Plots der jeweiligen Fälle.

Gleichung (6.18) ist die linearisierte Form der Avrami-Gleichung. Die Auftragung von $\ln(\ln(1-X_B)^{-1})$ gegen $\ln(t)$ wird als Sharp-Hancock Plot^[183] bezeichnet und dient der Ermittlung der Variablen n , welche als Steigung dieser linearen Auftragung auftritt. Um auf die Dimensionalität der wachsenden Kristallite zu schließen, empfiehlt sich statt dieser Vorgehensweise besser eine optische Untersuchung des Kristallhabitus mit Hilfe eines Mikroskops.^[172-174]

$$\ln[\ln(1 - X_B)^{-1}] = n \cdot \ln(t) + n \cdot \ln(K) \quad (6.18)$$

6.4.1.6 Vorgehensweise zur Analyse isothermer Kristallisationskurven

Zur Analyse der isothermen Kristallisationskinetik einer Substanz ist es zunächst nötig den zeitlichen Verlauf des Anteils der kristallinen Phase (im Folgenden als α bezeichnet; Entspricht X_B bei den vorherigen Herleitungen) bei konstanter Temperatur zu bestimmen. Zur Bestimmung dieses Anteils kann jede quantitative Analysemethode (Spektrometrie, Kalorimetrie, Röntgen-Pulverdiffraktometrie,...) herangezogen werden.

Zu Beginn ist es zwingend notwendig die individuellen Inkubationszeiten abzuziehen. Die Inkubationszeit in dieser Arbeit ist definiert als die nötige Zeit, bis ein Signal der wachsenden kristallinen Phase zum ersten Mal beobachtet werden kann. Durch eine Auftragung des Anteils der kristallinen Phase α gegen $t/t_{0,5}$ und einem Vergleich mit dem Verlauf der theoretischen Kurven aus Tabelle 6.15 kann der vorherrschende Kristallisationsmechanismus bestimmt werden (vgl. Abbildung 6.36, 6.37).

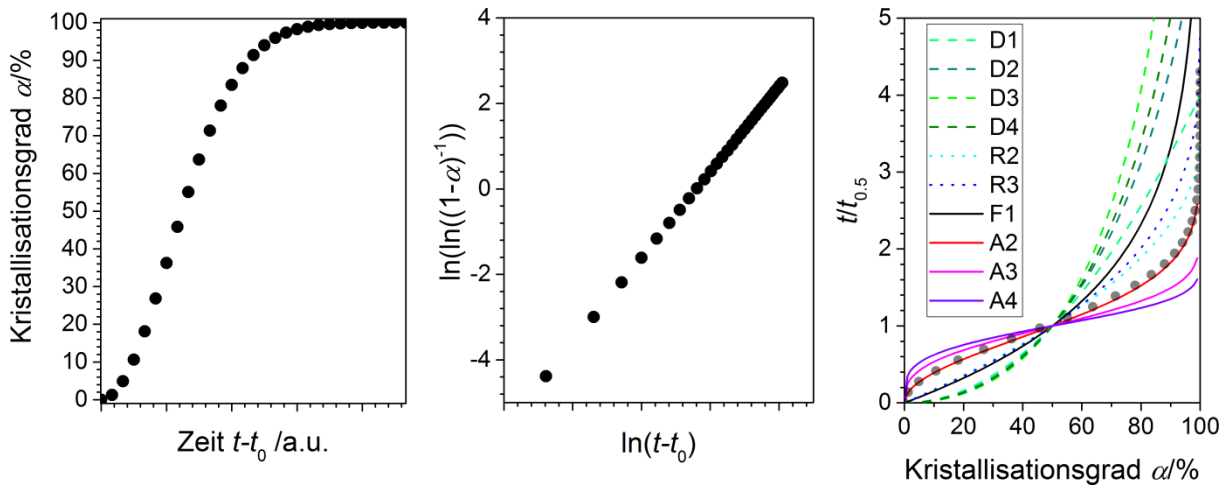


Abbildung 6.36: Links: Fiktiver Kurvenverlauf einer isothermen Kristallisation mit konstantem Kristallisationsmechanismus. Mitte: Sharp-Hancock Plot der Kurve. Rechts: Auftragung zur Bestimmung des Kristallisationsmechanismus.

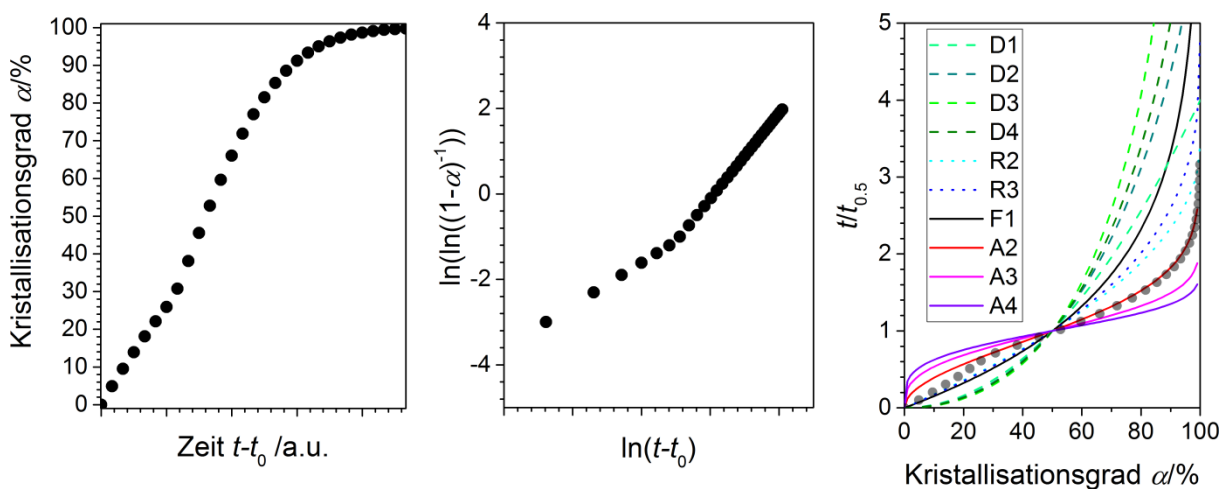


Abbildung 6.37: Links: Fiktiver Kurvenverlauf einer isothermen Kristallisation mit einem Zusammenspiel verschiedener Kristallisationsmechanismen. Mitte: Sharp-Hancock Plot der Kurve. Rechts: Auftragung zur Bestimmung der verschiedenen Kristallisationsmechanismen.

Im Falle einer durch Nukleation und Wachstum dominierten Kristallisation, entsprechend der Beschreibung von *M. Avrami*,^[172-174] wird der Exponent n über die Steigung des Sharp-Hancock Plots (6.18) ermittelt.^[183] Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate hat den Wert $n \cdot \ln(K)$. Treten im Laufe der Kristallisation verschiedene Wachstumsmechanismen auf, so wird dies durch eine zweite Gerade unterschiedlicher Steigung im Sharp-Hancock Plot deutlich.

6.4.1.7 Experimentelle Vorgehensweise der Analyse der Kristallisationskinetik

Für die *in situ* Röntgenbeugungsexperimente wurden die synthetisierten Proben zunächst im Achatmörser zu einem feinen Pulver homogenisiert. Da die Korngrößen der Kristallite einen beträchtlichen Einfluss auf die ablaufende Wachstumskinetik haben, wurde eine Probe mit möglichst schmaler Korngrößenverteilung benötigt. Hierzu wurde die gepulverte Substanz mit einem Analysesieb der Firma Retsch GmbH gesiebt. Für alle Experimente wurde die Fraktion der kleinsten Kristallite mit einer Korngrößenverteilung von 0.02 – 0.04 mm verwendet. Zur Analyse des Einflusses der Korngrößen wurden zusätzlich die Fraktionen mit einer Korngrößenverteilung von 0.04 – 0.08 mm und 0.08 – 0.1 mm benutzt. Diese gepulverten Substanzen wurden in Quarzkapillaren (Außendurchmesser 0.3 mm) gefüllt. Diese Kapillare wurde aufgrund der Luftempfindlichkeit von CsGaSe₂ und um Reaktionen mit der Umgebung bei hohen Temperaturen zu verhindern evakuiert und mit dem Knallgasbrenner luftdicht verschmolzen. Aufgrund der Bauweise der benutzten Hochtemperatureinheit (vgl. Kapitel 2.3.1) musste diese Kapillare in einer 0.5 mm dicken Quarzkapillare platziert werden, die senkrecht im Ofen hing. Alle Experimente wurden mit monochromatisierter Mo- $K\alpha_1$ -Stahlung ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) durchgeführt, wobei jeweils der Bereich von $4.55^\circ \leq 2\theta \leq 23.42^\circ$ betrachtet wurde.

Die Analyse der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der STOE WinX^{POW} Software,^[33] wobei die Reflexprofile durch eine Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben wurden. Die Bestimmung der Phasenanteile durch lineare Regression der Intensitäten der stärksten Reflexe der Polymorphe. Um Verfälschungen der Reflexintensitäten (z. B. Diffraktometergeometrie, Reflexverbreiterung) auszuschließen wurden die integrierten Intensitäten benutzt. Als Inkubationszeit t_0 wurde die Zeit bis zum ersten Auftreten des jeweiligen Reflexes definiert.

Eine Bestimmung der Phasenanteile nach der Methode des Internen Standards wurde verworfen, da selbst die Zugabe kleinster Mengen (< 2% Massenanteil) des Standards (Al₂O₃, Korund) zu einer erheblichen Beschleunigung der Umwandlung führten, was die Messergebnisse verfälscht hätte.

6.4.2 Untersuchung der Phasenumwandlung von CsGaSe₂

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, kristallisiert die Verbindung CsGaSe₂ in zwei Polymorphen, deren Kristallstrukturen sich sowohl in der Dimensionalität der Anionenstruktur als auch in der Polyederverknüpfung deutlich unterscheiden. Da sich die beiden Polymorphe durch eine reversible Phasenumwandlung ineinander umwandeln lassen, bietet die Verbindung ein ideales Modellsystem um das Kristallisationsverhalten zu studieren.

6.4.2.1 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie

Basierend auf den Ergebnissen der Thermoanalyse (Kapitel 6.2.6) konnte der Temperaturbereich der Phasenumwandlungen bereits eingegrenzt werden. Im Anschluss wurde dieser Bereich nun auch mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Hierzu wurde eine phasenreine Probe der Verbindung CsGaSe₂-*mC64* zunächst von Raumtemperatur auf 600 °C erhitzt und anschließend mit einer Heizrate von 1 °C/min weiter auf 650 °C erhitzt. Bei jedem Temperaturschritt wurde nach 2 min Wartezeit ein Diffraktogramm aufgenommen. Um eine vollständige Umwandlung sicherzustellen wurde die Probe anschließend auf 700 °C erhitzt und 1 h getempert. Nach erneutem Abkühlen auf 600 °C wurde die Probe mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 500 °C abgekühlt und analog vermessen. Der Verlauf der Phasenanteile beider Polymorphe zeigt einen sigmoidalen Verlauf (Abbildung 6.38).

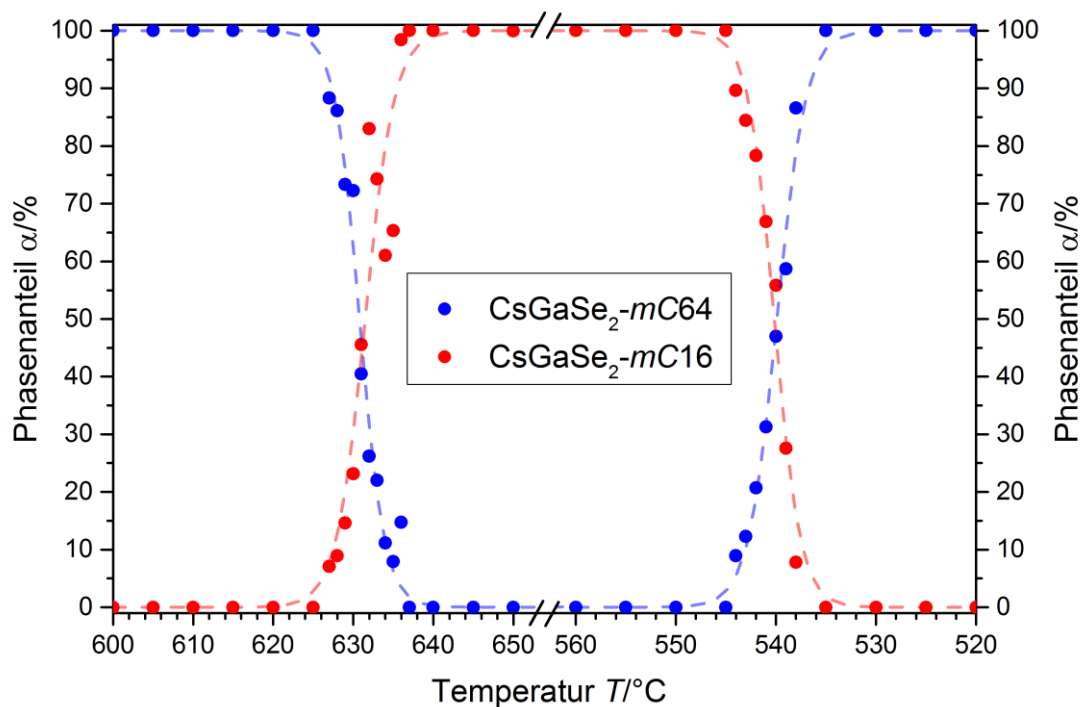


Abbildung 6.38: Verlauf der Phasenanteile α der Polymorphe CsGaSe₂-*mC64* (blau) und CsGaSe₂-*mC16* (rot) während der Phasenumwandlungen.

6.4.2.2 Isotherme Kristallisationskinetik

Zur Analyse der isothermen Kristallisationskinetik der Polymorphe von CsGaSe₂ wurden die Proben mit definierter Korngrößenverteilung (vgl. Kapitel 6.4.1.5) auf eine Temperatur nahe des Umwandlungsbereiches erhitzt (Heizrate: 50 °C/min) und mittels Pulverdiffraktometrie analysiert. Abbildung 6.39 zeigt den typischen Verlauf der Phasenumwandlung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit t .

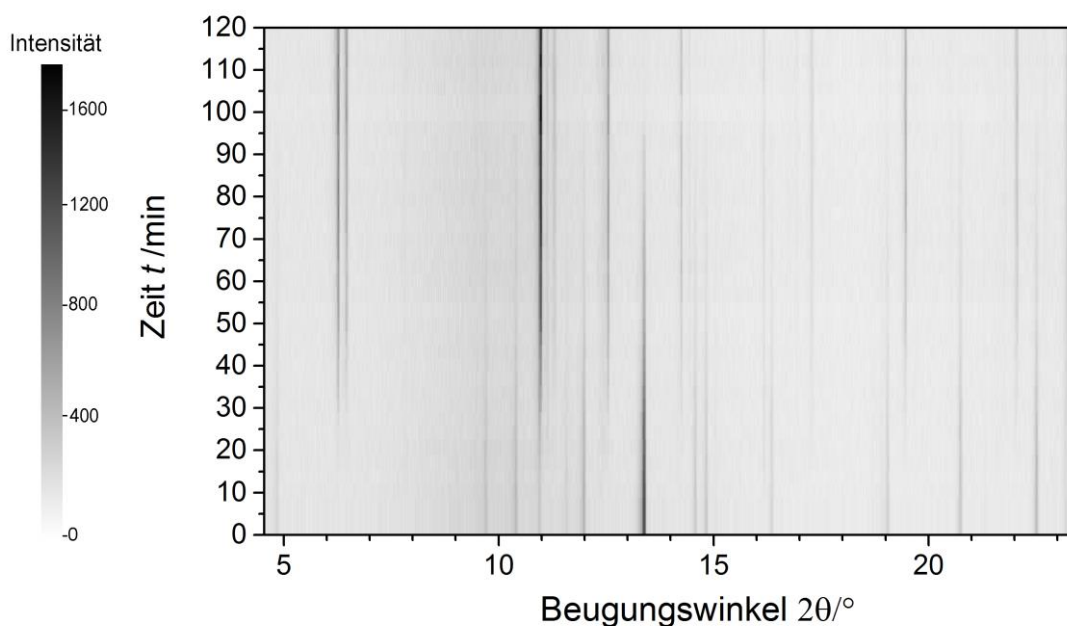


Abbildung 6.39: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung der Phasenumwandlung von CsGaSe₂-*mC64* bei einer konstanten Temperatur von 620 °C im Zeitraum von 120 min (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

Zur Analyse der Kristallisationskinetik von CsGaSe₂-*mC16* während der Phasenumwandlung wurden Proben isotherm bei 620 °C, 625 °C und 630 °C untersucht. Nachdem die Probe auf die Messtemperatur erhitzt wurde, wurden bis zur vollständigen Phasenumwandlung Diffraktogramme mit einer Belichtungszeit von 180 s (pro Diffraktogramm) bei 620 °C und 60 s (pro Diffraktogramm) bei 625 °C und 630 °C aufgenommen. Die aus dem Sharp-Hancock Plot erhaltenen charakteristischen Kinetikparameter n und K , sowie die individuellen Inkubationszeiten t_0 und die nötigen Zeiten für eine 50 %ige Umwandlung $t_{0.5}$ sind in Tabelle 6.14 aufgelistet.

Tabelle 6.14: Ergebnisse der Analyse der Phasenumwandlungskinetik CsGaSe₂-*mC64* → CsGaSe₂-*mC16* mit den durch Sharp-Hancock Plot erhaltenen Avrami-Exponenten n und Ratenkonstanten K .

$T / ^\circ\text{C}$	Korngröße /mm	t_0 / min	$t_{0.5} / \text{min}$	Mechanismus	n	K / min^{-1}
620 ($\alpha < 40$)	0.02 – 0.04	12(3)	42	R2/R3	0.81(9)	$1.6(7) \cdot 10^{-2}$
620 ($\alpha > 40$)				A2	1.47(4)	$1.9(2) \cdot 10^{-2}$
625	0.02 – 0.04	1(1)	3	A2	1.6(1)	$3.0(4) \cdot 10^{-1}$
625	0.04 – 0.08	4(1)	3.5	A2	1.7(3)	$2.7(6) \cdot 10^{-1}$
625	0.08 – 0.1	4(1)	4.5	A2	1.9(1)	$1.9(2) \cdot 10^{-1}$
630	0.02 – 0.04	1(1)	1.5	A1	0.9(3)	$0.4(1) \cdot 10^0$

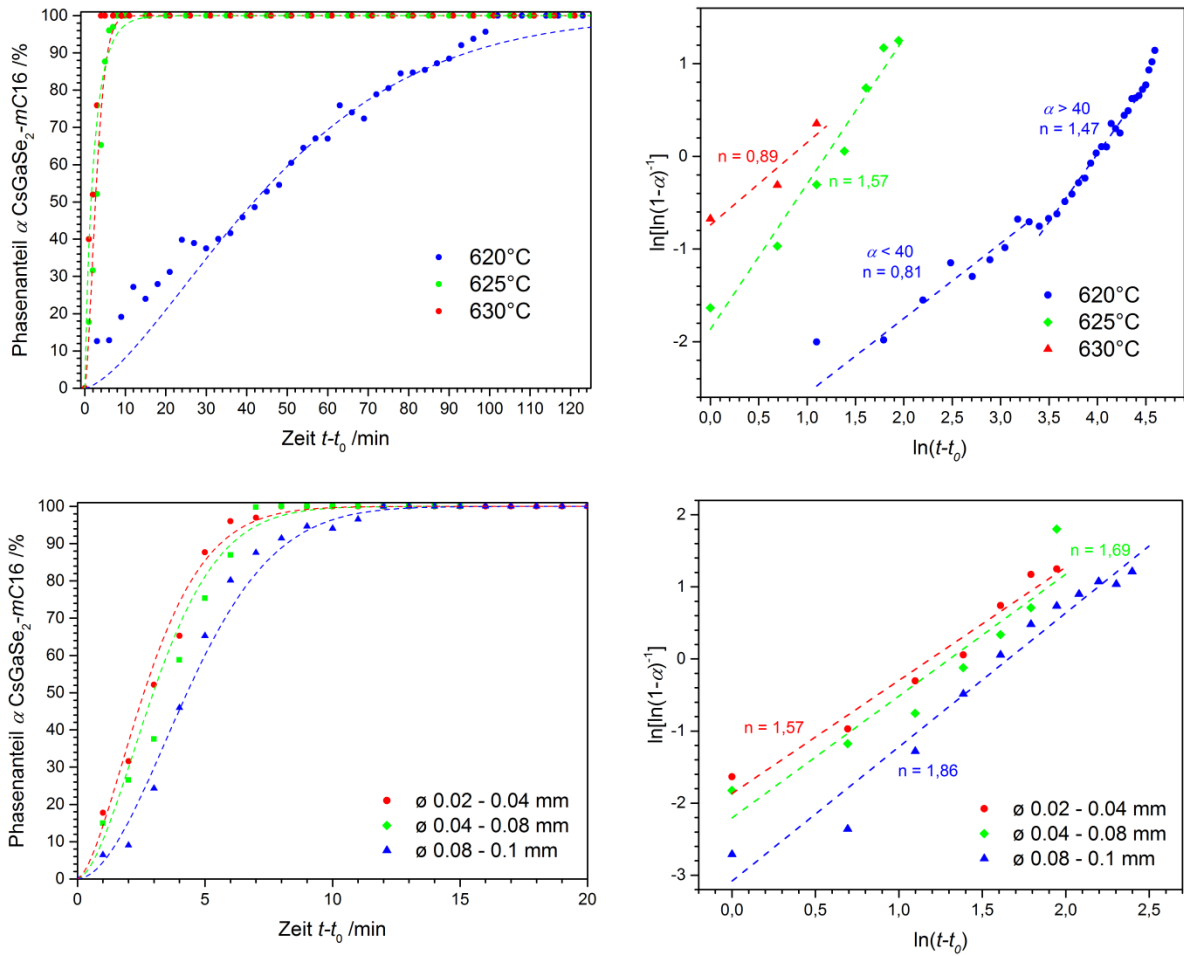


Abbildung 6.40: Links: Zeitlicher Verlauf der isothermen Kristallisation von CsGaSe₂-mC16 bei den untersuchten Temperaturen. Rechts: Zugehörige Sharp-Hancock Plots zur Ermittlung von n und K .

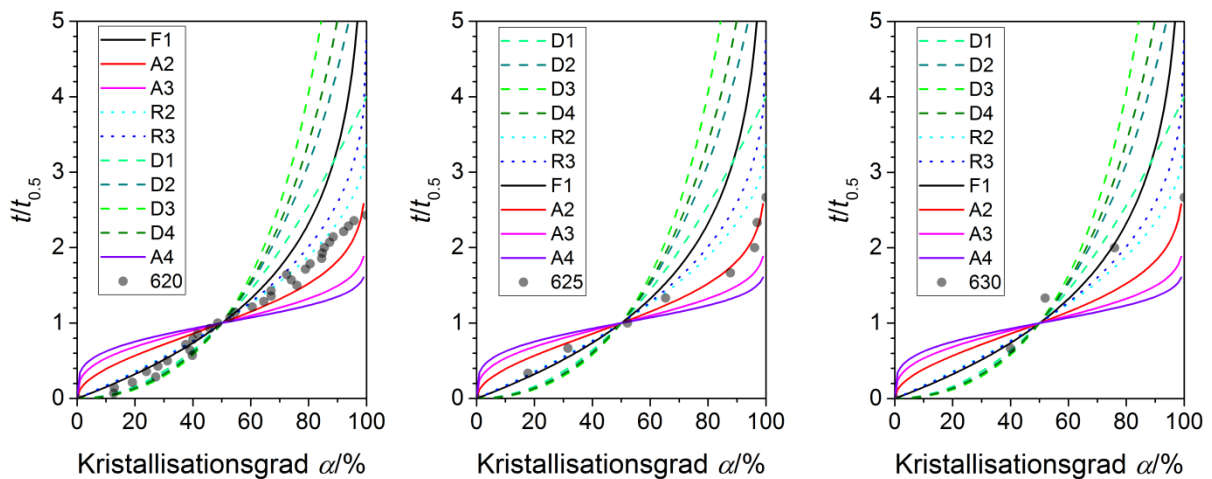


Abbildung 6.41: Auftragung des Kristallisationsgrads α gegen $t/t_{0.5}$ (transparente Punkte) aller untersuchten Temperaturen und Vergleich mit theoretischen Kurven verschiedener Mechanismen.

Eine Auftragung des Phasenanteils von CsGaSe₂-*m*C16 gegen die Zeit $t-t_0$ aller Messungen (Abbildung 6.40) zeigt, dass eine geringere Zeit für eine vollständige Umwandlung bei höheren Temperaturen nötig ist. Weiterhin ist eine Abnahme der Inkubationszeiten von 12 min bei 620 °C zu 1 min bei 630 °C zu beobachten. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit der erhöhten Geschwindigkeit physikalischer Prozesse (z.B. Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen) bei höheren Temperaturen. Die Avrami-Exponenten n im Bereich 0.9(3) bis 1.6(1) deuten auf ein eindimensionales Wachstum der Kristallite mit abnehmender Nukleationsrate als dominanten Wachstums-mechanismus hin. Diese Beobachtung passt sehr gut zu den stäbchenförmigen Kristallen von CsGaSe₂-*m*C16. Der Sharp-Hancock Plot zeigt in den Anfangsstadien des Wachstums bei 620 °C ($\alpha < 40\%$) einen Abfall von n auf 0.81(9), was als zweiter linearer Verlauf in dieser Auftragung erkennbar ist. Zur Bestimmung dieses Mechanismus wurde der Phasenanteil α gegen $t/t_{0.5}$ aufgetragen und mit theoretischen Kurven verschiedener Kristallisationsmechanismen (vgl. Kap. 6.4.1.4) verglichen (Abbildung 6.41). In den Anfangsstadien der Kristallisation ist bei 620 °C eine Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf eines phasengrenzenkontrollierten Wachstums (R2/R3) zu beobachten. In geringerem Maße ist dieses Verhalten auch bei 625 °C zu beobachten. Nach diesen Phasen folgen alle Kurven erneut dem Verlauf einer Kurve entsprechend der JMAK-Theorie. Infolge dieser Beobachtungen kann man darauf schließen, dass die Kristallisation während der Phasenumwandlung von CsGaSe₂-*m*C64 zu CsGaSe₂-*m*C16 zunächst mit einer bevorzugten Nukleation an Korngrenzen verläuft und erst nach einiger Zeit bzw. bei höheren Temperaturen nach einer Nukleations- und Wachstumskinetik (A2) abläuft.

Infolge der Reversibilität dieser Phasenumwandlung wurde auch die Umwandlung der Hochtemperaturphase CsGaSe₂-*m*C16 zurück zu CsGaSe₂-*m*C64 untersucht. Die Analyse erfolgte im Temperaturbereich von 560 °C bis 540 °C mit einer Belichtungszeit von je 180 s (pro Diffraktogramm). Um eine vorzeitige Umwandlung während des Aufheizens auf die Messtemperatur zu verhindern, wurden alle Proben zunächst eine Stunde bei 700 °C getempert und anschließend auf die gewünschte Messtemperatur abgekühlt. Ein signifikantes Sintern der gepulverten Proben konnte dabei nicht beobachtet werden. Die aus dem Sharp-Hancock Plot erhaltenen charakteristischen Kinetikparameter n und K , sowie die individuellen Inkubationszeiten t_0 und die nötigen Zeiten für eine 50 %ige Umwandlung $t_{0.5}$ sind in Tabelle 6.15 aufgelistet.

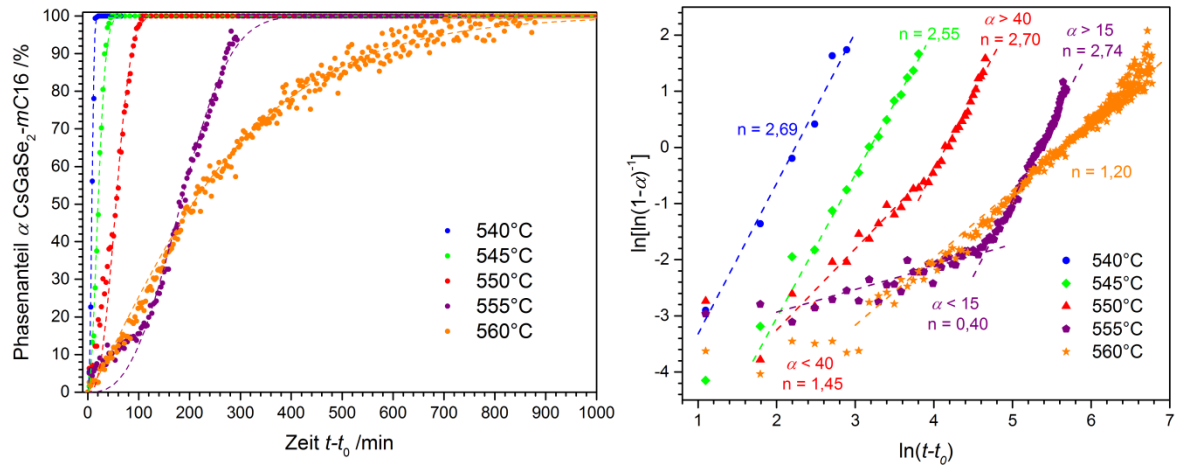


Abbildung 6.42: Links: Zeitlicher Verlauf der isothermen Kristallisation von CsGaSe₂-mC64 bei den untersuchten Temperaturen. Rechts: Zugehörige Sharp-Hancock Plots zur Ermittlung von n und K .

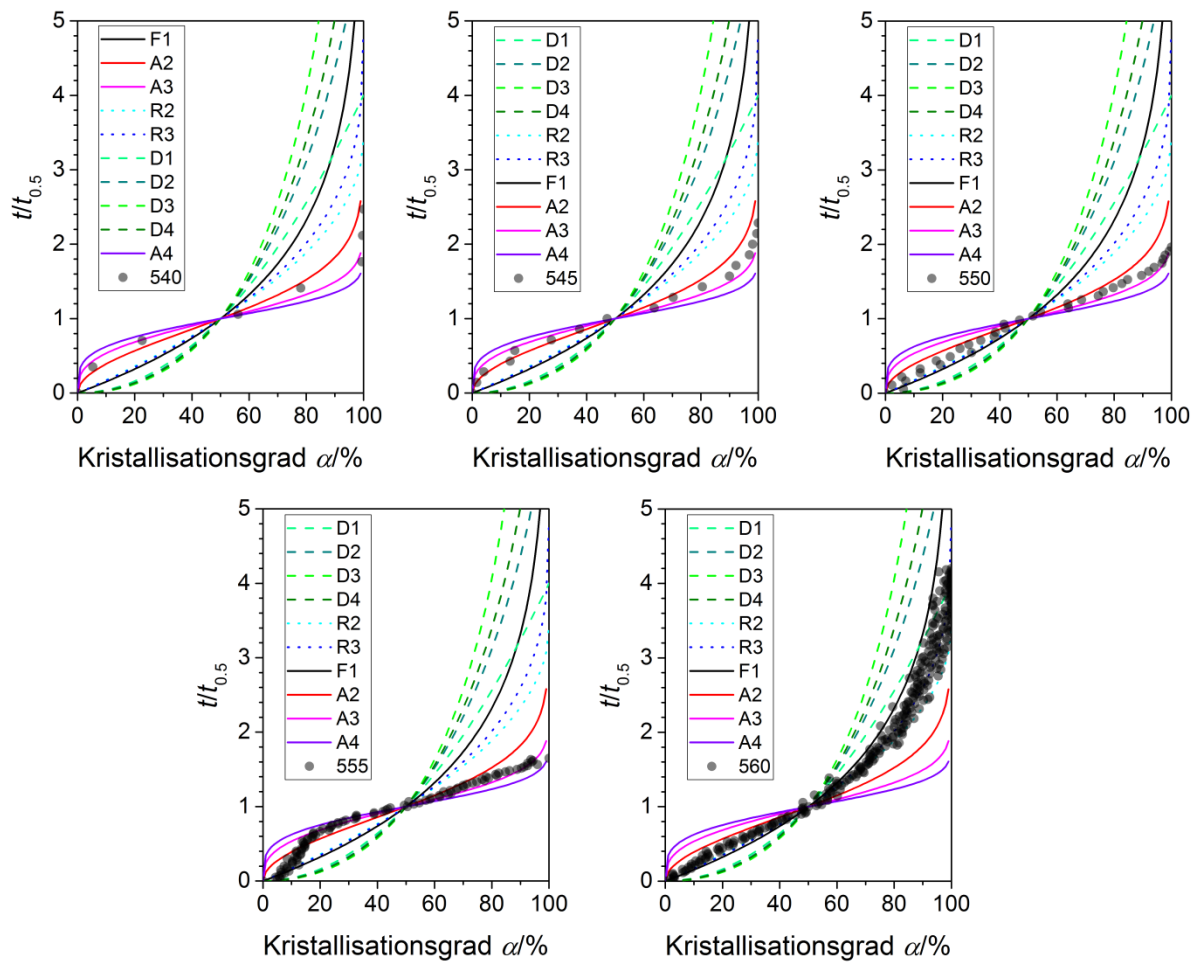


Abbildung 6.43: Auftragung des Kristallisationsgrads α gegen $t/t_{0,5}$ (transparente Punkte) aller untersuchter Temperaturen und Vergleich mit theoretischen Kurven verschiedener Mechanismen.

Tabelle 6.15: Ergebnisse der Analyse der Phasenumwandlungskinetik CsGaSe₂-*mC64* → CsGaSe₂-*mC16* mit den durch Sharp-Hancock plot erhaltenen Avrami-Exponenten n und Ratenkonstanten K .

$T / ^\circ\text{C}$	Korngröße /mm	t_0 /min	$t_{0.5}$ /min	Mechanismus	n	K / min^{-1}
540	0.02 – 0.04	6(3)	8.5	A3	2.7(3)	$1.1(2) \cdot 10^{-1}$
545	0.02 – 0.04	18(3)	21	A3	2.55(5)	$4.1(3) \cdot 10^{-2}$
550 ($\alpha < 40$)	0.02 – 0.04	27(3)	55	R2/R3	1.45(9)	$1.4(3) \cdot 10^{-2}$
550 ($\alpha > 40$)	0.02 – 0.04			A3	2.70(9)	$1.6(2) \cdot 10^{-2}$
555 ($\alpha < 15$)	0.02 – 0.04	246(3)	180	R2/R3	0.40(4)	$0.9(8) \cdot 10^{-2}$
555 ($\alpha > 15$)	0.02 – 0.04			A3	2.74(4)	$4.8(4) \cdot 10^{-6}$
560	0.02 – 0.04	84(3)	210	R2/R3	1.20(1)	$3.6(2) \cdot 10^{-3}$

Die Auftragung des Phasenanteils α von CsGaSe₂-*mC64* gegen die Zeit $t-t_0$ aller Messungen (Abbildung 6.42) zeigt, dass bei höheren Temperaturen eine längere Zeit bis zur vollständigen Umwandlung und eine Zunahme der Inkubationszeit t_0 beobachtet wird. Obwohl dieses Verhalten zunächst verwirrend ist, kann es durch eine stark erhöhte Anzahl an Kristallisationskeimen infolge eines höheren Grades an Unterkühlung bei tieferen Temperaturen erklärt werden. Diese erhöhte Anzahl an Keimen verringert die nötige Zeit bis zur kompletten Umwandlung drastisch, obwohl eine niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit vorliegt. Ein experimenteller Befund für diese Erklärung sind die zu Beginn der Kristallisation deutlich erhöhten Halbwertsbreiten aller Reflexe der wachsenden Phase. Im Verlauf der Kristallisation nehmen diese zunehmend ab, bis sie einen nahezu konstanten Wert annehmen. Ein LeBail fit der erhaltenen Diffraktogramme basierend auf einem Fundamental-parameter-Ansatz in Jana2006 ergab ebenfalls eine Zunahme der Kristallitgröße und einen geringen Abfall des Strain Parameters. Ob es sich bei der Peakverbreiterung nun tatsächlich um einen reinen Beitrag der Kristallitgröße handelt, konnte jedoch nicht vollständig geklärt werden.

Die Avrami-Exponenten n im Bereich von 2.55(5) bis 2.74(4) deuten auf ein zweidimensionales Kristallwachstum mit abnehmender Nukleationsrate als dominanten Wachstumsmechanismus hin. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den plättchenförmigen Kristalliten von CsGaSe₂-*mC64*. Während der Anfangsphasen der Umwandlung ist bei 550 °C und 555 °C ebenfalls ein zweiter linearer Bereich im Sharp-Hancock Plot erkennbar. Zur Ermittlung des Kristallisationsmechanismus wurde ebenfalls der Phasenanteil α gegen $t/t_{0.5}$ aufgetragen und mit theoretischen Kurven verschiedener Kristallisationsmechanismen (vgl. Kap. 6.4.1.4) verglichen (Abbildung 6.43). Auch bei dieser Phasenumwandlung ist in den Anfangsstadien eine Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf eines phasengrenzenkontrollierten Wachstums (R2/R3) erkennbar. Im Verlauf der Kristallisation ist auch hier ein Übergang zu Nukleation und Wachstum zu erkennen. Weiterhin ist zu beobachten, dass der Kurvenverlauf der gesamten Kristallisation bei 560 °C ebenfalls den Kurven R2 bzw. R3 entspricht. Folgerichtig wird für diese Temperatur auch ein signifikant kleinerer Wert von $n = 1.20(1)$ beobachtet. Dieses Verhalten kann ebenfalls durch den Einfluss der Unterkühlung erklärt werden, der bei sinkender Temperatur zunimmt. Als Folge der Betrachtungen kann das

Kristallisationsverhalten während der Phasenumwandlung von CsGaSe₂-*m*C64 mit folgendem Mechanismus beschrieben werden.

Der Nukleationsschritt bei phasengrenzenkontrolliertem Wachstum läuft sehr schnell ab, wobei die gesamte Oberfläche der Probe mit einer Schicht des Produkts bedeckt wird. Dieser Prozess läuft bei genügend starker Unterkühlung in der Probe ungehindert von anderen Einflüssen ab. Bei genügend hoher Temperatur ist die Bildung neuer Keime entsprechend Avramis Theorie möglich. Sobald diese Keime eine kritische Größe überschritten haben wird die Kristallisation der Substanz von Nukleation und Wachstum entsprechend der JMAK-Theorie dominiert.

6.4.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung

Die Aktivierungsenergien der Phasenumwandlung wurden durch den Arrheniusplot von T^{-1} gegen den Logarithmus der Ratenkonstanten $\ln(K)$ aller Messungen erhalten (Abbildung 6.44). Der erhaltene Wert von $E_A = 1.0(6)$ kJ/mol ist hierbei die effektive Aktivierungsenergie von Nukleation und Wachstums.^[186-187]

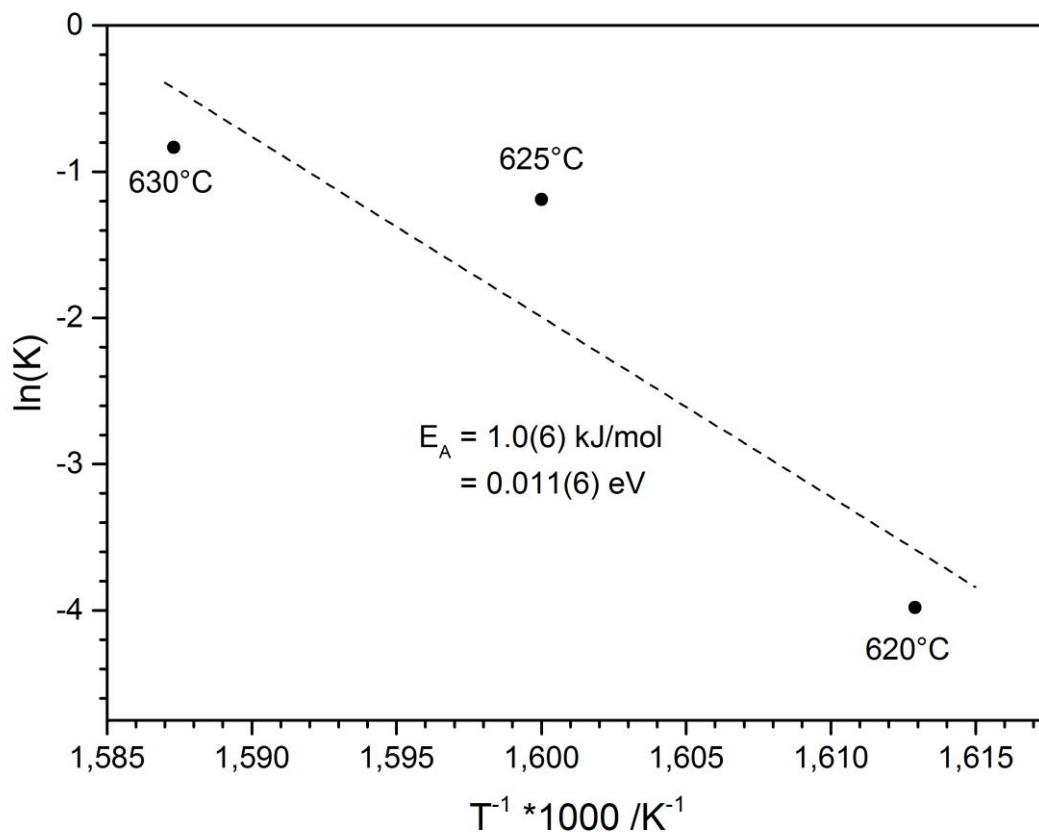


Abbildung 6.44: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung CsGaSe₂-*m*C64 → CsGaSe₂-*m*C16. Die Regressionsgrade (gestrichelte Linie) ist ebenfalls abgebildet.

6.4.3 Untersuchung der Phasenumwandlung von CsGaS_2

Eine analoge Studie der Kristallisationskinetik wurde an der Verbindung $\text{CsGaS}_2\text{-mC64}$ durchgeführt. Da beide Polymorphe isotyp zur Selenverbindung kristallisieren bot es sich an zu untersuchen ob die für CsGaSe_2 erhaltenen Ergebnisse auch auf CsGaS_2 anwendbar sind. Da beim Erhitzen eine irreversible Umwandlung von $\text{CsGaS}_2\text{-mC64}$ abläuft konnte nur diese Umwandlung studiert werden.

6.4.3.1 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie

Auch für die Analyse der Phasenumwandlungskinetik von CsGaS_2 wurde zunächst der durch die Thermoanalyse ermittelte Temperaturbereich der Umwandlung mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu wurde eine phasenreine Probe der Tieftemperaturphase $\text{CsGaS}_2\text{-mC64}$ von Raumtemperatur zunächst auf 550 °C aufgeheizt. Im Anschluss wurde die Probe in Schritten von 1 °C auf 650 °C erhitzt (Heizrate: 1 °C/min), wobei bei jedem Schritt ein Diffraktogramm aufgenommen wurde. Der Verlauf der Phasenanteile der beiden Polymorphe während der Umwandlung zeigt einen sigmoidalen Verlauf (Abbildung 6.45).

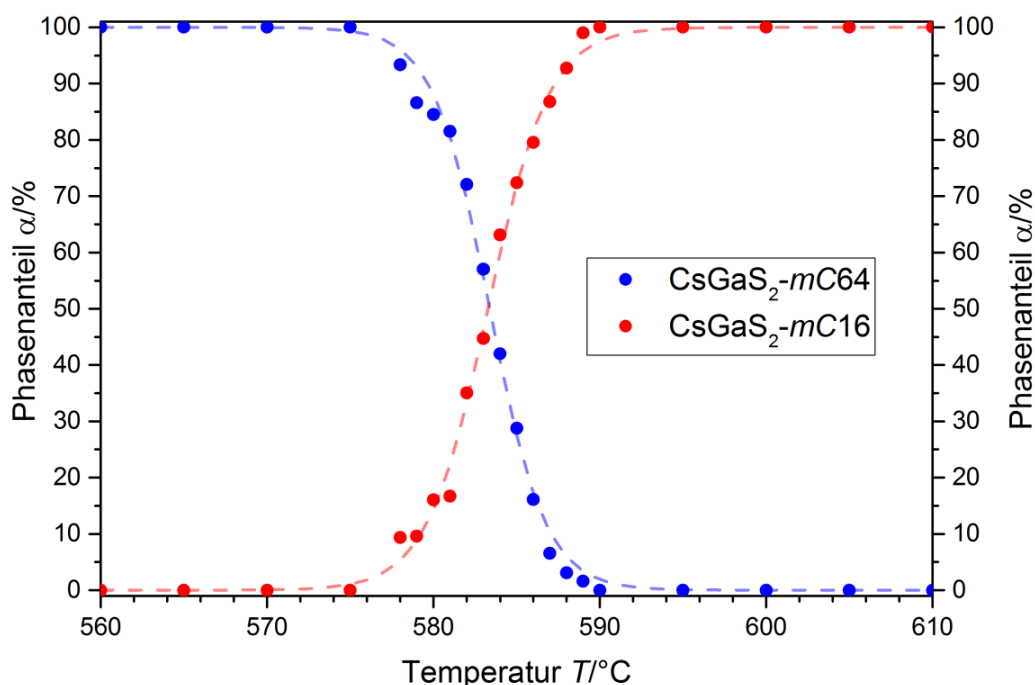


Abbildung 6.45: Verlauf der Phasenanteile der Polymorphe $\text{CsGaS}_2\text{-mC64}$ (blau) und $\text{CsGaS}_2\text{-mC16}$ (rot) während der Phasenumwandlung.

6.4.3.2 Isotherme Kristallisationskinetik

Um die Kristallisationskinetik während der Phasenumwandlung von CsGaS₂ zu studieren wurden Proben mit definierter Korngrößenverteilung (vgl. Kapitel 6.4.1.5) auf eine Temperatur Nahe des Umwandlungsbereichs erhitzt (Heizrate: 50 °C/min). Anschließend wurde die Probe mittels Pulverdiffraktometrie analysiert. Der typische zeitliche Verlauf der Phasenumwandlung bei konstanter Temperatur ist in Abbildung 6.46 abgebildet.

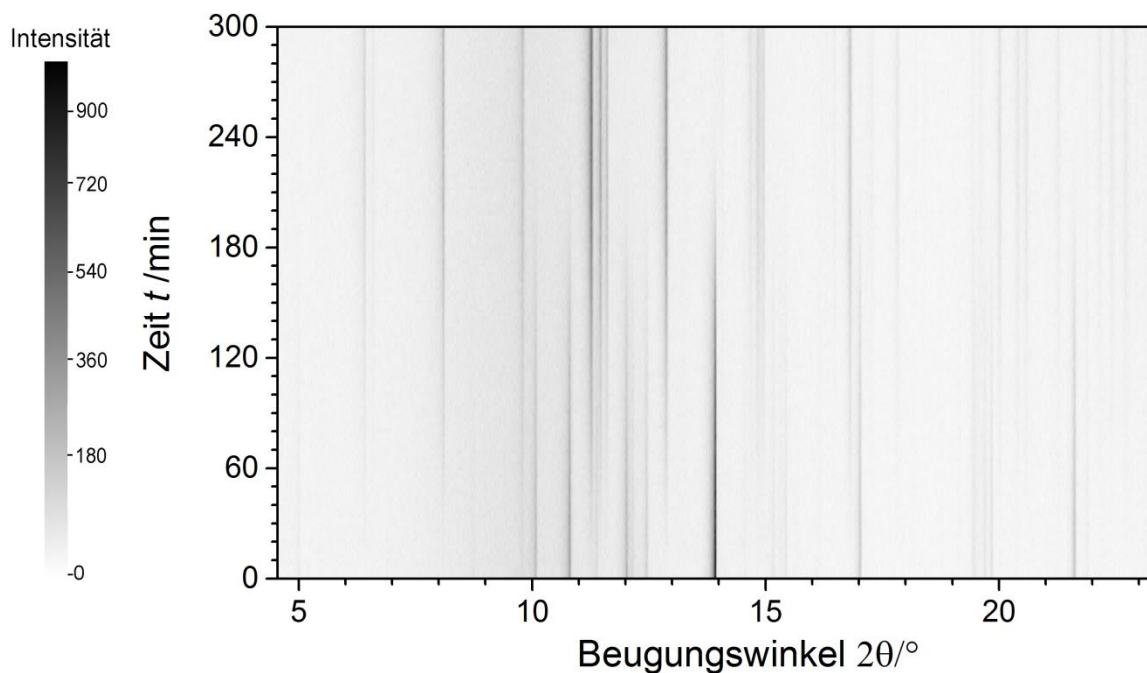


Abbildung 6.46: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung der Phasenumwandlung von CsGaS₂-mC64 bei einer konstanten Temperatur von 585 °C im Zeitraum von 120 min (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

Die isotherme Kristallisationskinetik von CsGaS₂-mC16 wurde bei 580, 585, 590 und 595 °C untersucht. Nach dem Erreichen der Messtemperatur wurde ein Diffraktogramm mit einer Belichtungszeit von 60 s (pro Diffraktogramm) bis zur vollständigen Umwandlung aufgenommen. Die mittels Sharp-Hancock plot erhaltenen Größen n und K , sowie die individuellen Inkubationszeiten t_0 und die nötigen Zeiten für 50 % Umwandlung $t_{0.5}$ sind in Tabelle 6.16 aufgelistet.

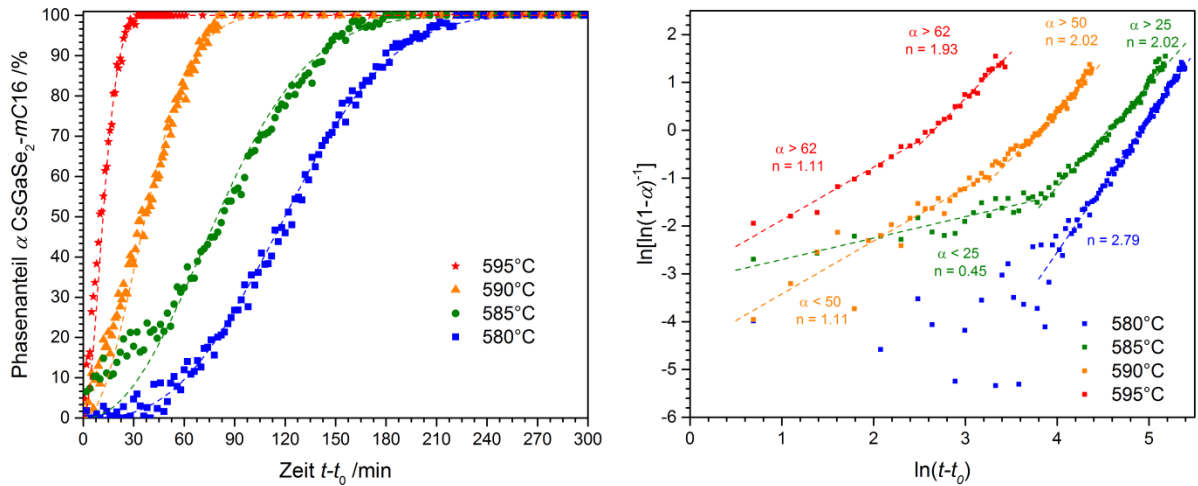


Abbildung 6.47: Links: Zeitlicher Verlauf der isothermen Kristallisation von CsGaS₂-mC16 bei den untersuchten Temperaturen. Rechts: Zugehörige Sharp-Hancock plots zur Ermittlung von n und K .

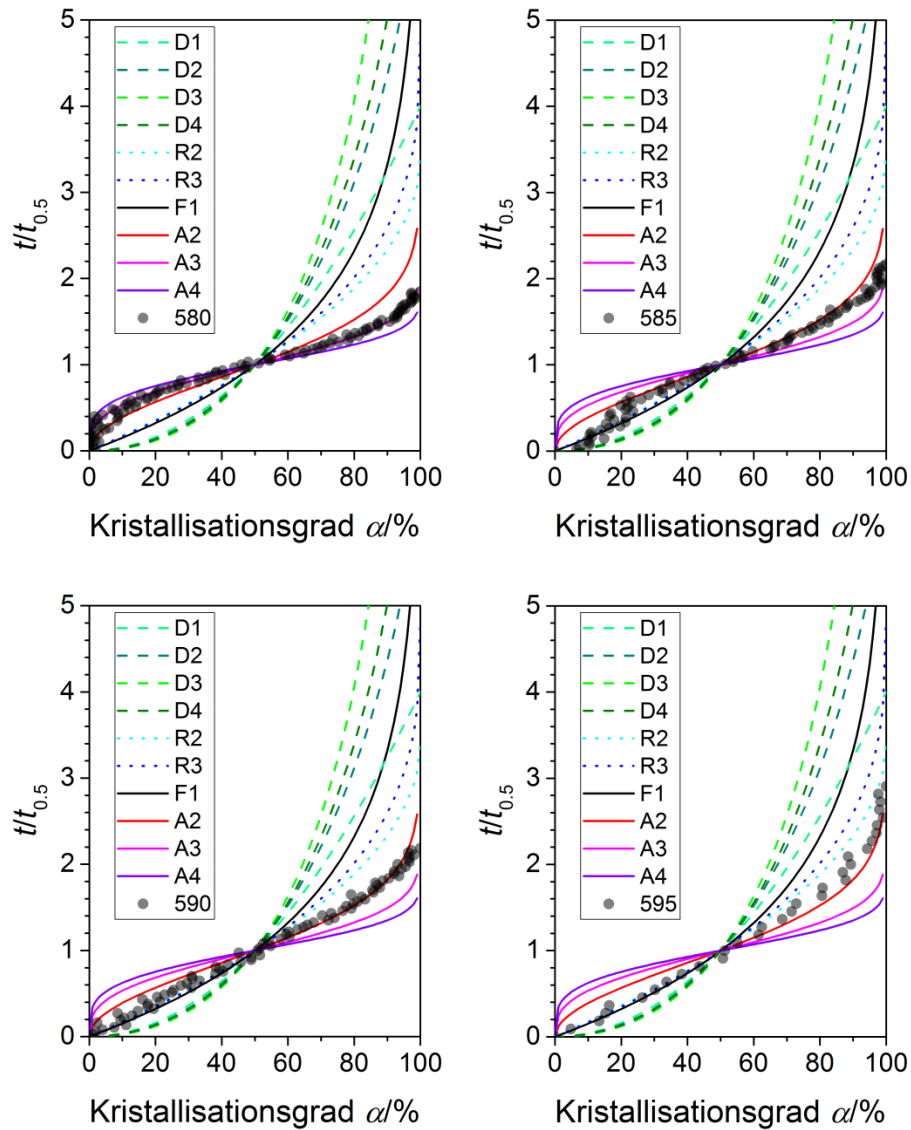


Abbildung 6.48: Auftragung des Kristallisationsgrads α gegen $t/t_{0.5}$ (transparente Punkte) aller untersuchten Temperaturen und Vergleich mit theoretischen Kurven verschiedener Mechanismen.

Tabelle 6.16: Ergebnisse der Analyse der Phasenumwandlungskinetik CsGaS₂-mC64 → CsGaS₂-mC16 mit den durch Sharp-Hancock Plot erhaltenen Avrami-Exponenten n und Ratenkonstanten K .

$T / ^\circ\text{C}$	Korngröße /mm	t_0 /min	$t_{0.5}$ /min	Mechanismus	n	K / min^{-1}
580	0.02 – 0.04	34(1)	109	A3	2.79(3)	$1.1(1) \cdot 10^{-5}$
585 ($\alpha < 25$)	0.02 – 0.04	20(1)	84	R2/R3	0.45(5)	$4.3(6) \cdot 10^{-3}$
585 ($\alpha > 25$)	0.02 – 0.04			A2	2.15(4)	$0.6(1) \cdot 10^{-5}$
590 ($\alpha < 50$)	0.02 – 0.04	7(1)	37	R2/R3	1.11(7)	$1.1(2) \cdot 10^{-2}$
590 ($\alpha > 50$)	0.02 – 0.04			A2	2.02(5)	$4.8(9) \cdot 10^{-4}$
595 ($\alpha < 65$)	0.02 – 0.04	1(1)	17	R2/R3	1.60(9)	$1.1(3) \cdot 10^{-3}$
595 ($\alpha > 65$)	0.02 – 0.04			A2	2.17(8)	$0.7(1) \cdot 10^{-3}$

Bei der Auftragung des Phasenanteils von CsGaS₂-mC16 in Abhängigkeit von der Zeit $t-t_0$ aller Messungen (Abbildung 6.47) wird deutlich, dass bei höheren Temperaturen eine geringere Zeit bis zur vollständigen Umwandlung nötig ist. Die individuellen Inkubationszeiten t_0 nehmen mit steigender Temperatur von 34 min bei 580 °C zu 1 min bei 595 °C ab. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem beobachteten Verhalten von CsGaSe₂-mC16 (vgl. Kapitel 6.4.2.1) und entspricht dem erwarteten physikalischen Verhalten. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Umwandlung von CsGaS₂-mC64 bei vergleichbarer Temperaturdifferenz zum Umwandlungspunkt deutlich langsamer abläuft als die Umwandlung von CsGaSe₂-mC64. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist, dass die Phasenumwandlung von CsGaS₂ etwa 50 °C unterhalb der von CsGaSe₂ abläuft, wodurch alle Prozesse der Kristallisation langsamer ablaufen.

Bei allen untersuchten Temperaturen, mit Ausnahme von 580 °C, sind im Sharp-Hancock Plot zwei lineare Bereiche mit unterschiedlicher Steigung zu beobachten. In den Anfangsphasen der Kristallisation werden Werte von n im Bereich von 0.45(5) bis 1.60(9) beobachtet, während im späteren Stadium der Kristallisation deutlich größere Werte zwischen 2.02(5) und 2.17(8) vorliegen. Dieses Verhalten deutet auf zwei konkurrierende Wachstumsmechanismen hin. Durch eine Auftragung des Phasenanteils α gegen $t/t_{0.5}$ (Abbildung 6.48) wurde ermittelt, dass in der Anfangsphase der Kristallisation erneut ein bevorzugtes Wachstum an den Phasengrenzen vorliegt. Dieser Bereich nimmt mit sinkender Temperatur von bis zu 65 % bei 595 °C auf 25 % bei 585 °C ab. Nach dieser Phase erfolgt das Wachstum bis zur vollständigen Umwandlung entsprechend der JMAK-Theorie durch Nukleation und Wachstum. Der gesamte Kurvenverlauf der Kristallisation bei 580 °C entspricht ebenfalls der JMAK-Theorie. Vergleicht man die Avrami-Exponenten n , so fällt auf, dass bei 585, 590 und 595 °C mit Werten von $n \sim 2.1$ ein Wert entsprechend eindimensionalem Wachstum mit konstanter Nukleationsrate erhalten wird, wohingegen $n = 2.79(3)$ bei 580 °C mehr einem zweidimensionalem Wachstum mit abnehmender Nukleationsrate entspricht.

Der abnehmende Einfluss des bevorzugten Wachstums an Phasengrenzen (R2/R3) mit sinkender Temperatur resultiert vermutlich aus der höheren Aktivierungsenergie dieses Prozesses verglichen mit A2/A3 (vgl. Kapitel 6.4.3.3). Bei geringeren Temperaturen ist

offenbar nicht genügend thermische Energie im System vorhanden um den R2/R3-Prozess zu starten. Folglich kristallisiert die neue Phase entsprechend JMAK-Theorie (A2/A3), da dieser Prozess eine geringere Aktivierungsenergie aufweist.

6.4.3.3 Bestimmung der Aktivierungsenergien der Phasenumwandlung

Die Aktivierungsenergien der Phasenumwandlung wurden durch den Arrheniusplot von T^{-1} gegen den Logarithmus der Ratenkonstanten $\ln(K)$ aller Messungen erhalten (Abbildung 6.49).^[186-187] Da bei höheren Temperaturen offensichtlich zwei Wachstumsmechanismen parallel ablaufen konnte eine Aktivierungsenergie für das phasengrenzenkontrollierte Wachstum von 1.3(3) kJ/mol und für Nukleation und Wachstum entsprechende der JMAK-Theorie von 0.43(7) kJ/mol bestimmt werden. Der letztere Wert passt unter Berücksichtigung der tieferen Umwandlungstemperatur gut zur für CsGaSe₂ bestimmten Aktivierungsenergie.

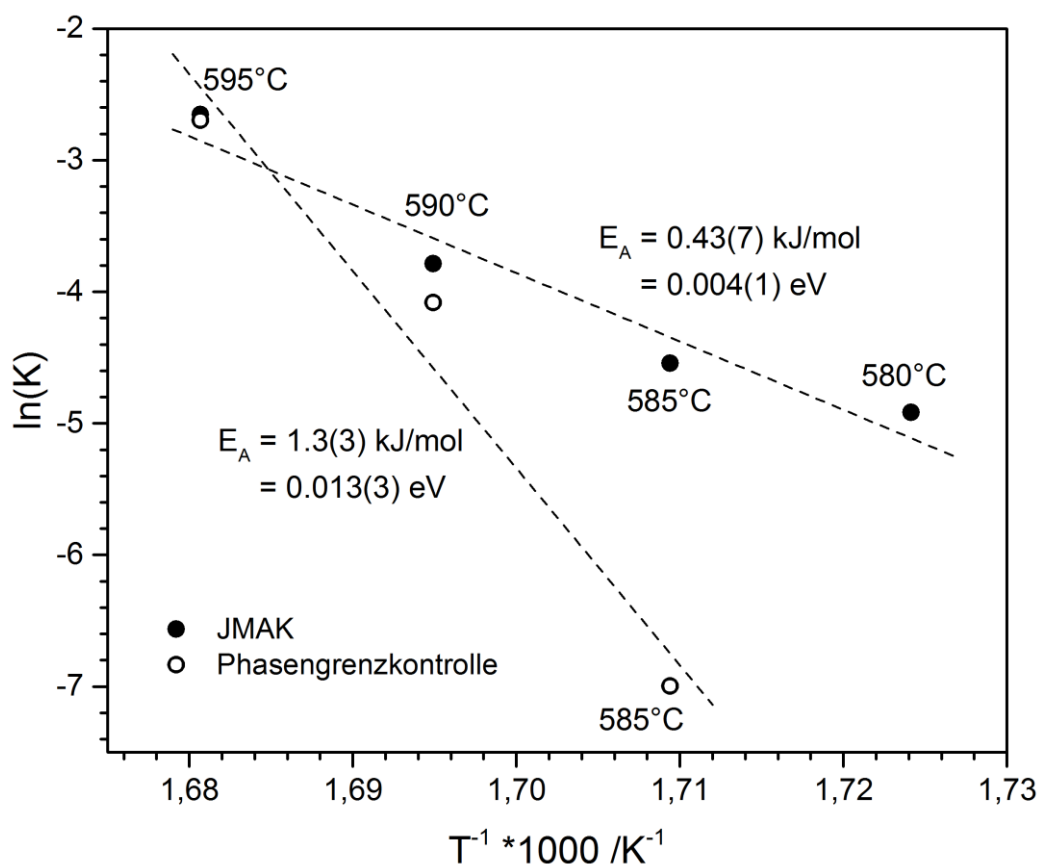


Abbildung 6.49: Arrhenius Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Kristallisationsmechanismen während der Phasenumwandlung CsGaS₂-mC64 → CsGaS₂-mC16. Die Regressionsgraden (gestrichelte Linien) sind ebenfalls abgebildet.

6.4.4 Druckinduzierte Phasenumwandlung in CsGaQ₂ (Q = S, Se)

Betrachtet man die Dichten der Polymorphe der Verbindungen CsGaQ₂ (Q = S, Se), so fällt auf, dass sie sich durchaus drastisch (~10 %) unterscheiden (vgl. Tabelle 6.17). Es ist allgemein bekannt, dass bei Synthesebedingungen unter hohem Druck die Bildung von möglichst dichten Verbindungen bevorzugt ist.^[188] Aus diesem Grund lag es nahe zu testen, ob die Verbindungen CsGaQ₂ (Q = S, Se) auch Phasenumwandlungen unter hohen Drücken durchlaufen.

Tabelle 6.17: Vergleich der kristallographischen Dichten der verschiedenen CsGaQ₂ Polymorphe.

Verbindung	<i>mC64</i>	<i>mC16</i>	Differenz
CsGaS ₂	3.997(1)	3.647(1)	9.6 %
CsGaSe ₂	4.794(1)	4.429(1)	8.2 %

Die Hochdruckversuche erfolgten in einer in Kapitel 2 näher beschriebenen Belt-Apparatur. Als Ausgangsverbindungen wurden die *mC16*-Polymorphe genutzt, da diese die geringeren Dichten aufweisen. Die Druckexperimente wurden im Bereich von 0 – 6 GPa durchgeführt. Zusätzlich konnten die Proben bis über 1000 °C erhitzt werden. Bei der Wahl der Temperatur wurde darauf geachtet, dass die Verbindung CsGaSe₂-*mC16* keine thermisch induzierte Umwandlung zur Tieftemperaturphase durchläuft und sich ausschließlich infolge des angelegten Drucks umwandelt. Die Experimente (Abbildung 6.50, 6.51) zeigten, dass die Verbindung CsGaSe₂-*mC16* bis zu 5.8 GPa und 500 °C keine Phasenumwandlung durchläuft. Da eine weitere Erhöhung der Temperatur vermutlich eine thermisch induzierte Phasenumwandlung ausgelöst hätte, wurde darauf verzichtet. Interessanterweise durchläuft die Verbindung CsGaS₂-*mC16* bei Bedingungen oberhalb von 5.1 GPa und 500 °C eine Phasenumwandlung zurück zur Tieftemperaturphase CsGaS₂-*mC64*. Da diese Phasenumwandlung thermisch irreversibel ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Umwandlung druckinduziert ist. Eine quantitative Umwandlung zur Tieftemperaturphase erfolgt bei 500 °C und 5.8 GPa erst nach mehreren Stunden.

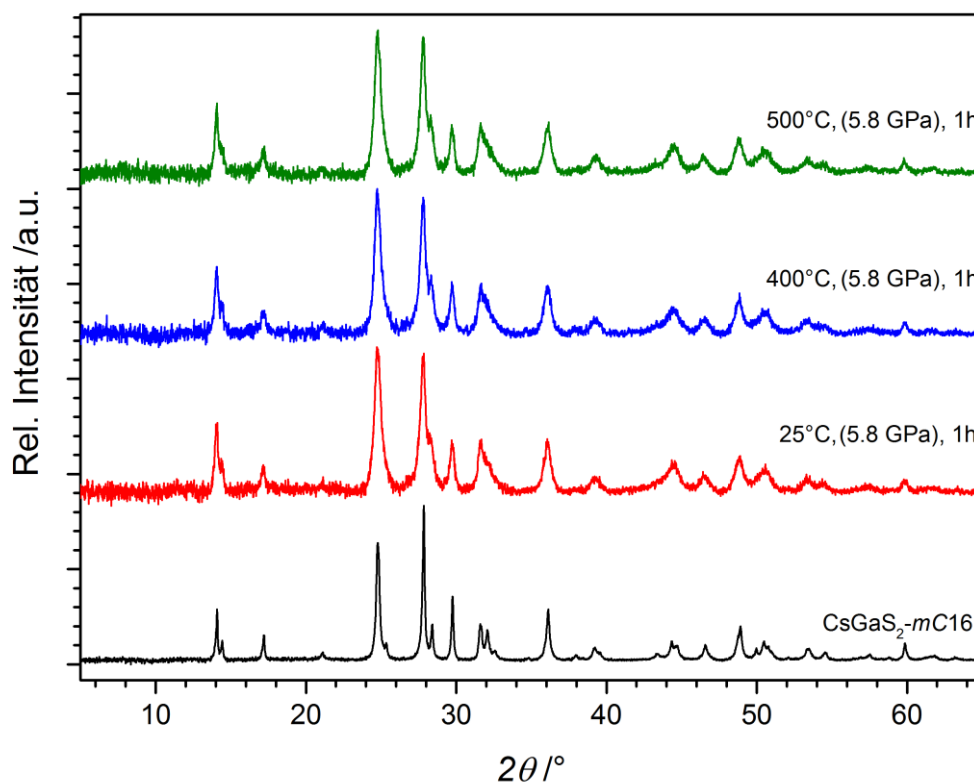


Abbildung 6.50: Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Proben der Hochdruckexperimente von CsGaSe_2 -mC16 bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Ein phasenreines Diffraktogramm der Ausgangsverbindung bei Normalbedingungen ist ebenfalls gezeigt.

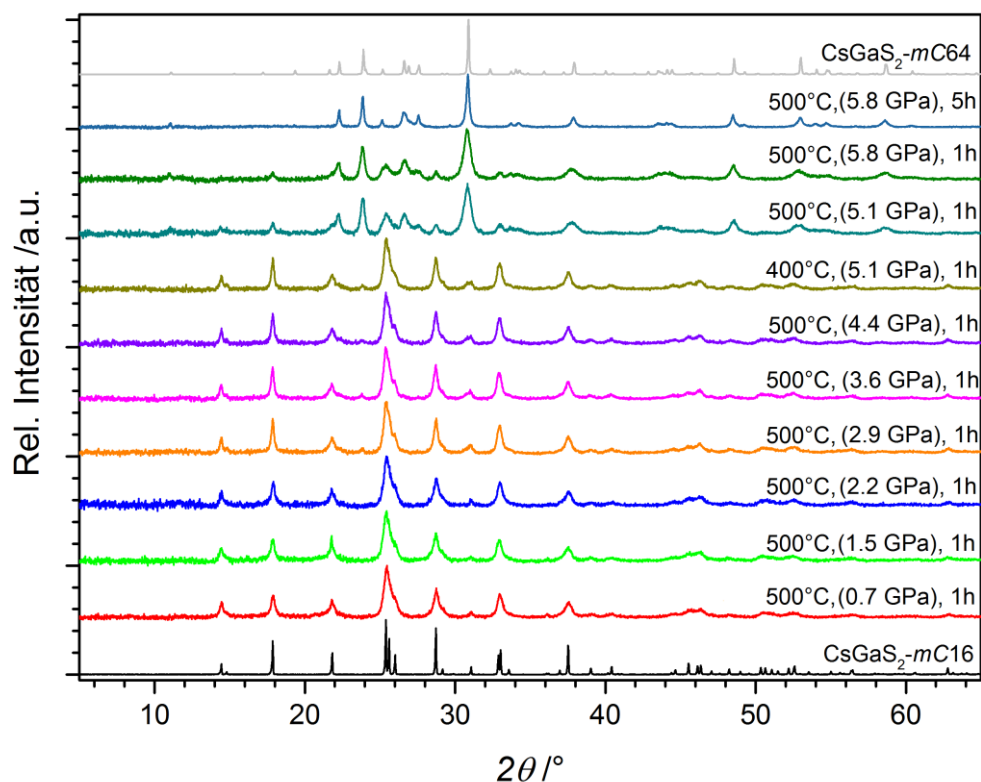


Abbildung 6.51: Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Proben der Hochdruckexperimente von CsGaS_2 -mC16 bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Diffraktogramme der beiden phasenreinen Polymorphe bei Normalbedingungen sind ebenfalls gezeigt.

6.5 Untersuchungen an Mischkristallreihen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (Q = S, Se)

Bei allen bislang strukturell charakterisierten Chalkogenotrielen, die im *KFeS₂-Strukturtyp* kristallisieren, handelt es sich ausschließlich um Cäsiumverbindungen (vgl. Kapitel 3.2). Analoge *MTQ₂*-Verbindungen (*M* = Li, Na, K, Rb; *T* = Al, Ga, In, *Q* = S, Se, Te) kristallisieren in einer Vielzahl verschiedener Strukturtypen, wovon der *TlGaSe₂-Typ* die meisten strukturell charakterisierten Vertreter aufweist (vgl. Kapitel 6.1). Da die Tieftemperaturphasen CsGaQ₂-*mC64* und die isotypen Verbindungen RbGaQ₂ (*Q* = S, Se)^[101] ebenfalls in diesem Strukturtyp kristallisieren, lag es nahe zunächst die Möglichkeit einer Mischkristallbildung in den Systemen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (*Q* = S, Se) zu untersuchen. Durch anschließendes Erhitzen dieser Mischungen wurde versucht, neue quarternäre Verbindungen mit *KFeS₂-Struktur* darzustellen. Als Ausgangspunkt zur Synthese der Mischkristallreihen wurden die ternären Verbindungen CsGaQ₂-*mC64* und RbGaQ₂ (*Q* = S, Se) genutzt. Da bislang keine Lösung der Kristallstruktur von RbGaSe₂ bekannt war, wurde die strukturelle Charakterisierung dieser Verbindung zunächst nachgeholt.

6.5.1 Synthese der Verbindungen RbGaS₂ und RbGaSe₂

Die Verbindungen RbGaS₂ und RbGaSe₂ wurden durch kontrollierte thermische Zersetzung von RbN₃ in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer Galliumquelle (Ga, GaSe, Ga₂S₃) und Schwefel bzw. Selen dargestellt. Die Ampullen mit RbGaS₂ wurde entsprechend der Literaturvorschrift^[101] eine Woche bei 800 °C getempert. RbGaSe₂ wurden ebenfalls eine Woche bei dieser Temperatur getempert. Nach der Entnahme der Ampullen aus dem Ofen wurde in beiden Fällen ein leicht gräulicher gefärbter, polykristalliner Regulus mit quadratischen Kristallplättchen an der Oberfläche erhalten (vgl. Abbildung 6.52). Bei Kontakt mit feuchter Luft zersetzte sich RbGaSe₂ rasch unter H₂Se-Freisetzung zu einem schwarzen Pulver, während RbGaS₂ keine Zersetzung zeigte.



Abbildung 6.52: Links: Ampulle mit gepulvertem RbGaSe₂. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der plättchenförmigen Kristallite von RbGaSe₂.

6.5.2 Strukturaufklärung und Charakterisierung von RbGaSe₂6.5.2.1 Röntgenographische Untersuchungen an RbGaSe₂

Da die Kristallstruktur von RbGaSe₂ in der Literatur bislang nicht berichtet wurde, wurde das an dieser Stelle nachgeholt. RbGaSe₂ bildet farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche quadratische Kristallplättchen. Analog zu den bereits in dieser Arbeit behandelten Vertretern des *TlGaSe₂-Strukturtyps* zeigten alle untersuchten Kristalle von RbGaSe₂ Anzeichen diffuser Streuung entlang der *c**-Achse (vgl. Kapitel 6.2.2.1, Abbildung 6.3). Die Bestimmung der Kristallstruktur von RbGaSe₂ erfolgte mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse. Eine Datensammlung an einem Einkristall erfolgte an einer Rigaku Supernova bei 20 °C. Aufgrund der starken Röntgen-Fluoreszenz von Rubidium und Selen bei der Verwendung von Molybdän-Strahlung,^[189] wurden die Kristalle mit Kupfer-Strahlung untersucht. Die Kristallstruktur wurde anhand von 11049 Reflexen mittels charge flipping Methoden (Superflip^[39], implementiert in Jana2006^[37]) gelöst und anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Volle Matrix gegen F^2) mit Jana2006^[37] verfeinert. Eine anfängliche Verfeinerung mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0676$ und $wR_2 = 0.1358$ (alle Daten) zeigte viele signifikante Restelektronendichte-Maxima ($> 3.0 \text{ e} \cdot \text{\AA}^3$) auf der Differenzfourierkarte, analog zu CsGaSe₂-*mC64*. Mit Hilfe des Programms TwinRotMat des Pakets PLATON^[41] wurde eine Zwillingsmatrix der linearen Form $(-1 \ 0 \ 0, 0 \ -1 \ 0, \frac{1}{2} \ 0 \ 1; \text{ analog zu CsGaSe}_2\text{-mC64})$ gefunden und der Datensatz unter Berücksichtigung der Zwillingskomponente verfeinert. Die finale Strukturverfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0404$ und $wR_2 = 0.0863$ (alle Daten) und einer maximalen Restelektronendichte von $1.26 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bei einem Zwillingsanteil von 26.1 %. Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung, sowie relevante Mess-parameter sind in Tabelle 6.19 angeführt. Lage- und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.18 zu finden. Die anisotropen Auslenkungsparameter, Abstände und Winkel sind tabellarisch zusammengefasst im Anhang zu finden (Tabellen A6.13, A6.14).

Tabelle 6.18: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von RbGaSe₂ (20 °C).

Atom	Wyck.	sof.	x	y	z	U_{eq}
Rb1	8f	1	0.28547(6)	0.06213(6)	0.39285(4)	0.0309(2)
Rb2	8f	1	0.46327(6)	0.31284(6)	0.10456(3)	0.0303(2)
Ga1	8f	1	0.10303(6)	0.18888(5)	0.16726(4)	0.0161(2)
Ga2	8f	1	0.14429(6)	0.43626(5)	0.33276(4)	0.0160(2)
Se1	8f	1	0.04383(6)	0.31266(6)	0.42609(3)	0.0243(2)
Se2	8f	1	0.20663(6)	0.06262(6)	0.07645(3)	0.0217(2)
Se3	8f	1	0.25798(4)	0.31244(7)	0.25020(3)	0.0184(2)
Se4	4e	1	0	0.05457(7)	$\frac{1}{4}$	0.0183(2)
Se5	4e	1	0	0.57039(7)	$\frac{1}{4}$	0.0186(2)

Tabelle 6.19: Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von RbGaSe₂.

Summenformel, Pearson Symbol	RbGaSe ₂ , <i>mC</i> 64
Molare Masse	360.11 g/mol
Form, Farbe	Plättchen, farblos
Kristallgröße	0.24 x 0.04 x 0.02 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>C2/c</i> (Nr. 15)
Zellparameter	$a = 10.9542(6) \text{ \AA}$ $b = 10.9487(6) \text{ \AA}$ $c = 16.0636(8) \text{ \AA}$ $\beta = 99.841(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1898.2(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 16$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.382 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 36.236 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	20(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 55 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 5.59^\circ$ bis $\theta_{\max} = 76.52^\circ$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der gemessenen Reflexe	11049
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2045
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1489
Innerer R -Wert	$R_{\text{int}} = 0.0375$, $R_\sigma = 0.0119$
Vollständigkeit bis $\theta = 75^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Nummerisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.051$, $T_{\max} = 0.616$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Zwillingsgesetz	$-1\ 0\ 0$, $0\ -1\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ 1$
Zwillingsanteil	26.14%
Daten / Restraints / Parameter	2045 / 0 / 76
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.70, 2176
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0298$ $wR_2 = 0.0737$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0404$ $wR_2 = 0.0863$
Extinktionskoeffizient G_{iso}	0.144(1)
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -1.32 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 1.26 \text{ e/\AA}^3$

Zur Reinheitsprüfung der hergestellten Proben von RbGaSe₂ wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 6.53). Ein Vergleich der untersuchten Proben mit einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung und keinerlei Fremdreflexe. Die Reflexintensitäten sind jedoch vermutlich aufgrund von Textureffekten der plättchenförmigen Kristallite leicht abweichend. Im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode konnte von phasenreinen Proben ausgegangen werden. Alle Reflexe konnten mit einer monoklin *C*-zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 10.974(3) \text{ \AA}$, $b = 10.965(3) \text{ \AA}$, $c = 16.084(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.87(1)^\circ$ und $V = 1906.7(9) \text{ \AA}^3$.

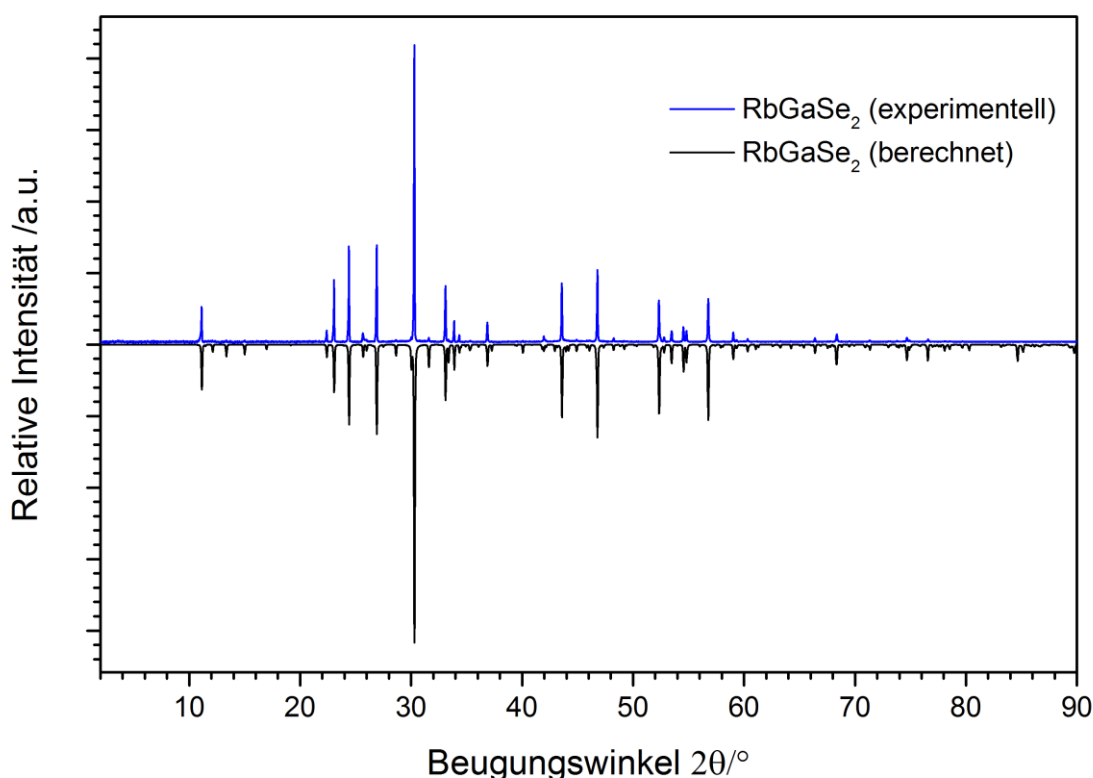


Abbildung 6.53: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von RbGaSe₂ (blau, Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25°C genutzt).

6.5.2.2 Strukturbeschreibung von RbGaSe₂

RbGaSe₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) mit den Zellparametern $a = 10.9542(6)$ Å, $b = 10.9487(6)$ Å, $c = 16.0636(8)$ Å, $\beta = 99.841(4)^\circ$, $V = 1898.2(2)$ Å³ und $Z = 16$ (Einkristalldaten, 20 °C) isotyp zu CsGaSe₂-*mC64* und CsGaS₂-*mC64*, sowie vielen *MTQ*₂-Verbindungen (M = Alkalimetall, T = Trier, Q = Chalkogen) im *TlGaSe₂-Strukturtyp*. Eine ausführliche Beschreibung der Struktur motive ist bei den Betrachtungen zu CsGaSe₂-*mC64* (vgl. Kapitel 6.2.3) zu finden.

Innerhalb der Tetraeder der Anionenschichten ${}^2[\text{Ga}_4\text{Se}_8]^{4-}$ (Abbildung 6.54) liegen die Abstände $d(\text{Ga-Se})$ im Bereich von $d(\text{Ga-Se}) = 2.3883(8)$ Å und $d(\text{Ga-Se}) = 2.4277(8)$ Å mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Ga-Se}) = 2.406(1)$ Å. Die Tetraederwinkel $\angle(\text{Se-Ga-Se})$ befinden sich im Bereich von $106.04(3)^\circ$ und $113.45(3)^\circ$. Die interatomaren Abstände innerhalb der trigonalen RbSe₆ Prismen (Abbildung 6.55) liegen im Bereich von $d(\text{Rb-Se}) = 3.428(1)$ Å bis $d(\text{Rb-Se}) = 3.555(1)$ Å mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Rb-Se}) = 3.507(1)$ Å. Die Abstände zu den überlappenden Atomen sind mit $d(\text{Rb-Se}) = 3.896(1)$ Å bis $d(\text{Rb-Se}) = 3.911(1)$ Å deutlich länger als übliche Rb-Se Bindungen. Der van-der-Waals-Abstand zweier aufeinanderfolgender anionischer Schichten beträgt $3.30(1)$ Å. Innerhalb Schicht liegen die Abstände unterhalb $d(\text{Rb-Rb}) < 5$ Å. Zwischen zwei benachbarten Schichten treten Abstände zwischen $d(\text{Rb-Rb}) = 5.445(1)$ Å und $d(\text{Rb-Rb}) = 5.504(1)$ Å auf.

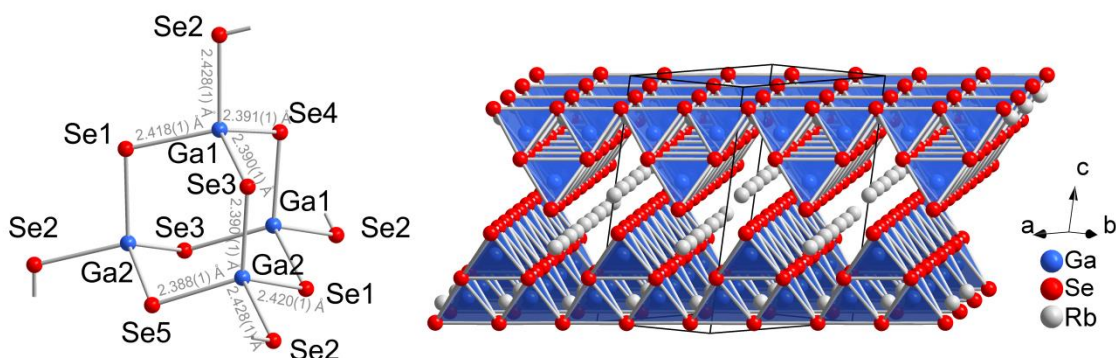


Abbildung 6.54: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von RbGaSe₂ Links: Anionische Supertetraedereinheit Ga₄Se₁₀. Rechts: Darstellung der Elementarzelle mit hervorgehobenen GaSe₄-Tetraedern zur Visualisierung der anionischen Schichten.

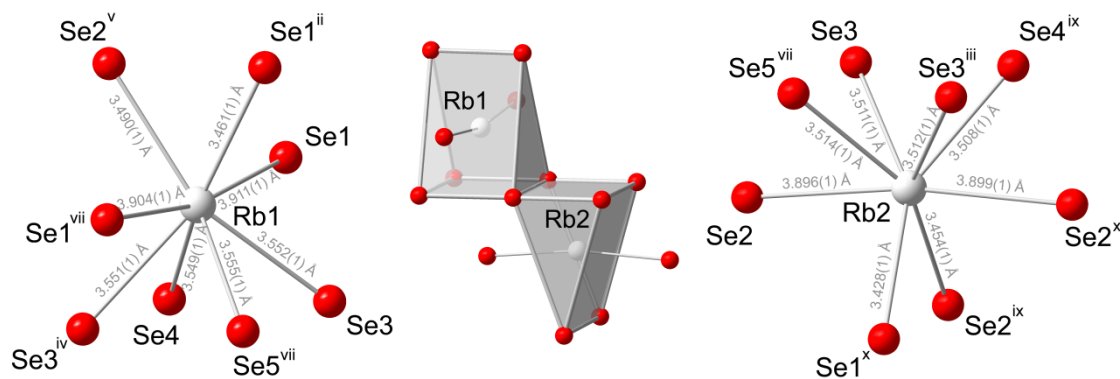


Abbildung 6.55: Koordinationspolyeder der beiden Rubidiumlagen (Rb1 links, Rb2 rechts) in RbGaSe₂. Die Verknüpfung der beiden Polyeder ist in der Mitte dargestellt. Die Symmetriecodes der Selenlagen sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A6.14).

6.5.2.3 Schwingungsspektroskopie

Zur Bestimmung Raman-aktiver Schwingungsmoden der Substanz RbGaSe₂ wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen (Abbildung 6.56). Eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden erfolgte durch einen Vergleich der Raman-Spektren aller Selenogallate dieser Arbeit (vgl. Kapitel 9.2). Das Raman-Spektrum von RbGaSe₂ ist quasi identisch mit dem Spektrum von CsGaSe₂-*mC64* (vgl. Kapitel 6.2.4), was darauf hindeutet, dass in den Raman-Spektren ausschließlich Schwingungen in den polymeren Anionen auftreten.

Die Schwingungsbanden mit einer Raman-Verschiebung von 281, 262 und 235 cm⁻¹ können Ga-Se Valenzschwingungen innerhalb der GaSe₄-Tetraeder zugeordnet werden. Banden mit einer Raman-Verschiebung von 215 und 132 cm⁻¹ resultieren aus Deformationsschwingungen der GaSe₄-Tetraeder in den polymeren Anionen. Alle Schwingungsbanden mit einer Raman-Verschiebung unterhalb von 120 cm⁻¹ stammen vermutlich von Gitterschwingungen.

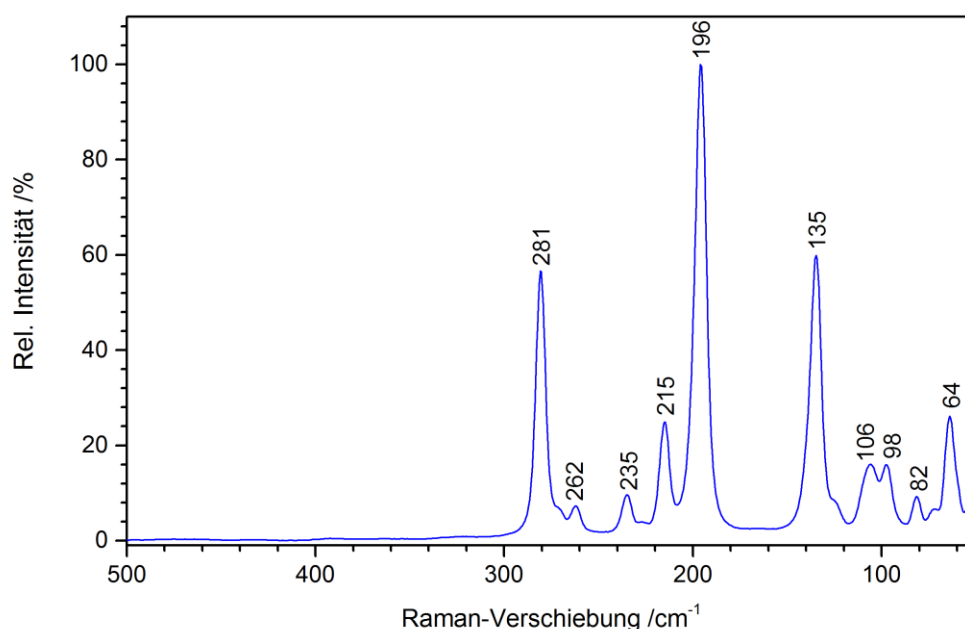


Abbildung 6.56: Raman-Spektrum von RbGaSe₂ im Bereich einer Raman-Verschiebung von 50 – 550 cm⁻¹ (Anregungswellenlänge $\lambda = 532$ nm, 25 °C).

Tabelle 6.20: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden von RbGaSe₂ entsprechend der vergleichenden Betrachtungen von Kapitel 9.2 (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung). Die Schwingungsbanden der isotypen Verbindung CsGaSe₂-*mC64* sind ebenfalls aufgelistet.

$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (RbGaSe ₂)	$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (CsGaSe ₂ - <i>mC64</i>)	Zuordnung
64	55	Gitterschwingung
82	77	Gitterschwingung
98	96	Gitterschwingung
106	105	Gitterschwingung
135	132	$\delta(\text{Ga-Se})$
196	194	$\delta(\text{Ga-Se})$
215	205	$\delta(\text{Ga-Se})$
235	225	$\nu(\text{Ga-Se})$
	255	$\nu(\text{Ga-Se})$
262	262	$\nu(\text{Ga-Se})$
281	276	$\nu(\text{Ga-Se})$

6.5.2.4 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften

Die optische Bandlücke des Halbleiters RbGaSe₂ wurde mittels diffuser Reflexionspektroskopie (vgl. Kap. 2.3.4) ermittelt. Durch die Extrapolation des linear abfallenden Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie (vgl. Abbildung 6.57) wurde eine optische Bandlücke von 3.16 eV für ermittelt, was in guter Übereinstimmung mit der weißen Farbe der gepulverten Substanz ist.

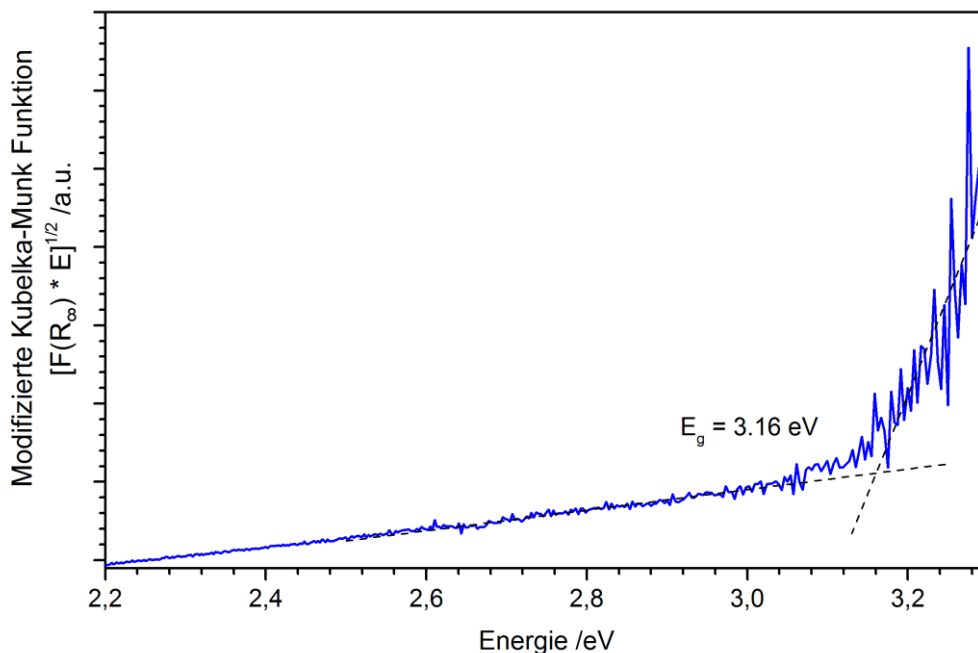


Abbildung 6.57 UV/Vis Spektrum von RbGaSe₂. Die Bandlücke der Verbindung wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie ermittelt (gestrichelte Linien).

Die optische Bandlücke von RbGaSe₂ ist mit 3.16 eV identisch mit der Bandlücke der isotypen Verbindung CsGaSe₂-mC64 (3.17 eV). Dies deutet darauf hin, dass die Substitution des Alkalimetallkations bei identischer Anionenstruktur keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften bzw. die elektronische Struktur nahe der Fermi-Kante hat.

Analog zu diesen Beobachtungen konnte bei den DFT-Rechnungen zu RbGaSe₂, wie im Falle der isotypen Verbindung CsGaSe₂-mC64, kein zufriedenstellendes Ergebnis erhalten werden. Wie schon im Falle der Cäsiumverbindung kam es bei der Verwendung verschiedener Funktionale erneut zu einer massiven Unterschätzung der Bandlücke von RbGaSe₂. Die bislang in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ergeben, dass Substitutionen des Triels bzw. vor allem des Chalkogens einen immensen Einfluss auf die Bandlücke der Chalkogenometallate haben. Da jedoch für die isotype Schwefelverbindung CsGaS₂-mC64 eine akzeptable Bandlücke berechnet wurde und die elektronische Struktur anderer Selenide, wie Cs₂Ga₂Se₅ (vgl. Kapitel 4) oder Cs₄Ga₆Se₁₁ (vgl. Kapitel 7), gut durch DFT-Rechnungen beschrieben werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass ein systematischer Fehler vorliegt. Offensichtlich gelingt es mit den bisherigen DFT-Methoden nicht, die Bindungs-

situation innerhalb und zwischen den Galliumselenidschichten zu beschreiben. Dies könnte unter anderem im Zusammenhang mit dispersiven Wechselwirkungen zwischen den Schichten liegen, die bei den auf Näherungen zur Beschreibung der elektronischen Wechselwirkungen basierenden Funktionalen nicht gut genug beschrieben werden können. Da derartige Rechnungen aber sehr zeit- und ressourcenintensiv sind, wurde an dieser Stelle darauf verzichtet.

Wie bereits im Falle von CsGaSe₂-*mC64* soll nun an dieser Stelle das „beste“ Ergebnis der selbst durchgeführten DFT-Rechnungen betrachtet werden. Bei der Verwendung des FPLO (full-potential local-orbital minimum-basis) codes mit Beschreibung der Austausch- und Korrelationswechselwirkungen entsprechend dem GGA Funktional nach Perdew, Burke und Enzerhof (PBE) ^[49], konnte, basierend auf der experimentellen Kristallstruktur, eine Bandlücke von 1.89 eV erhalten werden. Die maximale Abweichung betrug, bei der Verwendung eines Netzes aus 12 x 12 x 12 *k*-Punkten, $0.88 \cdot 10^{-6}$ Hartree. Abbildung 6.58 zeigt die Beiträge der drei Atomsorten zur totalen Zustandsdichte (TDOS). Die Beiträge der Orbitale aller neun Atomlagen (PDOS) zur Zustandsdichte sind in Abbildung 6.59 dargestellt.

Analog zu allen bislang diskutierten Chalkogenometallaten liegt auch in RbGaSe₂ eine gemischte Bindungssituation vor. Rubidium liegt, entsprechend der nicht besetzten Rb-5s Orbitale, als Rb⁺ vor. Innerhalb der GaSe₄ Tetraeder kommt es zu Ga-Se Wechselwirkungen, die zu einer Aufspaltung der Ga-4s und Ga-4p Zustände in Valenz- und Leitungsband. DOS-Maxima der Ga-4s Orbitale liegen vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und im Bereich von zwischen -4 und -6 eV im Valenzband. Die Bindung der Selenatome erfolgt primär durch die Se-4p Orbitale. An dieser Stelle sei zudem erwähnt, dass die berechneten Zustandsdichten von CsGaSe₂-*mC64* und RbGaSe₂, bei Nichtbetrachtung der Orbitale des Alkalimetalls (die im Falle des Rubidiums erwartungsgemäß energetisch tiefer) liegen, identisch sind. Bedenkt man, dass beide Verbindungen isotyp sind, ist dies zwar nicht weiter verwunderlich, zeigt aber, dass bei identischer Kristallstruktur die Substitution des Alkalimetalls nur einen marginalen Einfluss auf die resultierende Bandlücke bzw. die optischen Eigenschaften der Substanz hat.

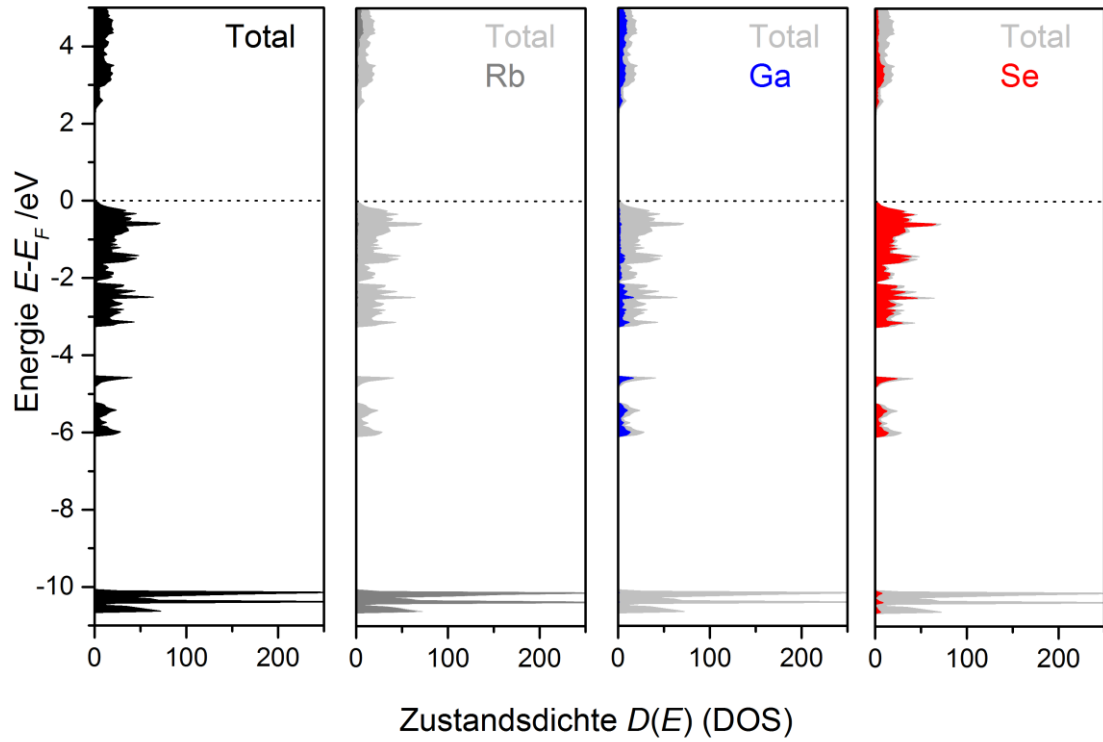


Abbildung 6.58: Totale Zustandsdichte (TDOS) von RbGaSe₂, sowie die Anteile der verschiedenen Atom-sorten im Bereich von -11 bis +5 eV.

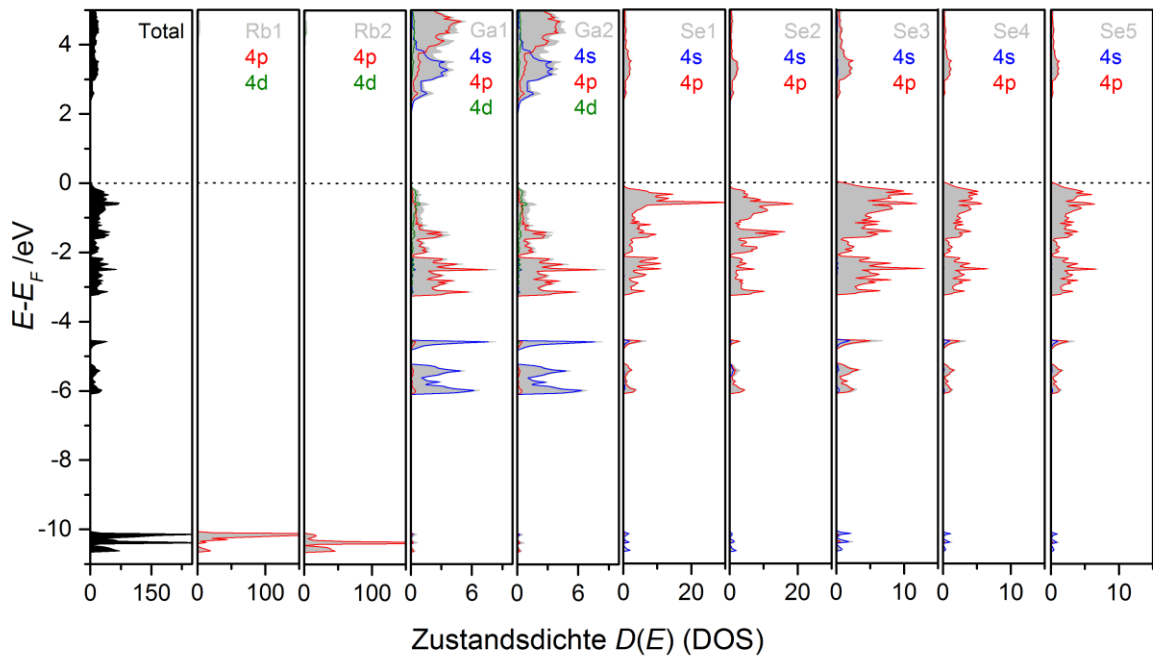


Abbildung 6.59: Totale Zustandsdichte (TDOS) von RbGaSe₂, sowie Anteile der Orbitale aller neun Atomlagen im Bereich von -11 bis +5 eV (PDOS).

6.5.3 Hochtemperaturuntersuchungen an RbGaQ₂ (Q = S, Se)

Da Phasenumwandlungen der Rubidiumphasen die nachfolgenden Untersuchungen an Mischkristallen behindern bzw. obsolet machen würden, mussten RbGaS₂ und RbGaSe₂ zunächst auch auf mögliche Phasenumwandlungen untersucht werden. Da die thermodynamischen Untersuchungen der Cäsiumphasen meist nur sehr schwache Signale lieferten, wurden die Substanzen mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie analysiert.

Die gepulverten Proben wurden in Schritten von 20 °C im Temperaturbereich von 25 – 900 °C untersucht. Die Abbildungen 6.60 und 6.61 zeigen den Verlauf der Diffraktogramme von RbGaS₂ bzw. RbGaSe₂ mit steigender Temperatur. Im untersuchten Temperaturbereich konnte weder in beiden Fällen keine Änderung des Reflexmusters bzw. eine polymorphe Phasenumwandlung beobachtet werden. Da die Rubidiumverbindungen ihrerseits keine Phasenumwandlung durchlaufen, konnte im folgenden Kapitel der Einfluss einer partiellen Substitution des Alkalimetalls in CsGaQ₂-mC64 (Q = S, Se) auf das Hochtemperaturverhalten studiert werden.

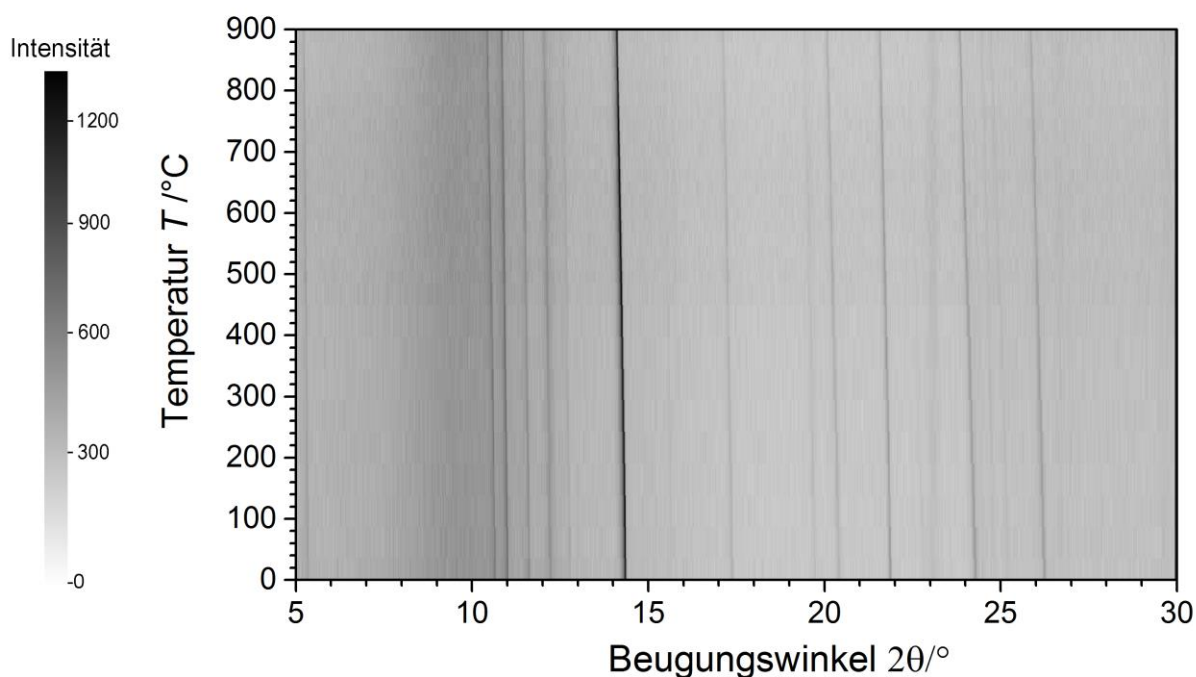


Abbildung 6.60: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von RbGaS₂ im Temperaturbereich von 20 – 900 °C (Mo-Kα₁-Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

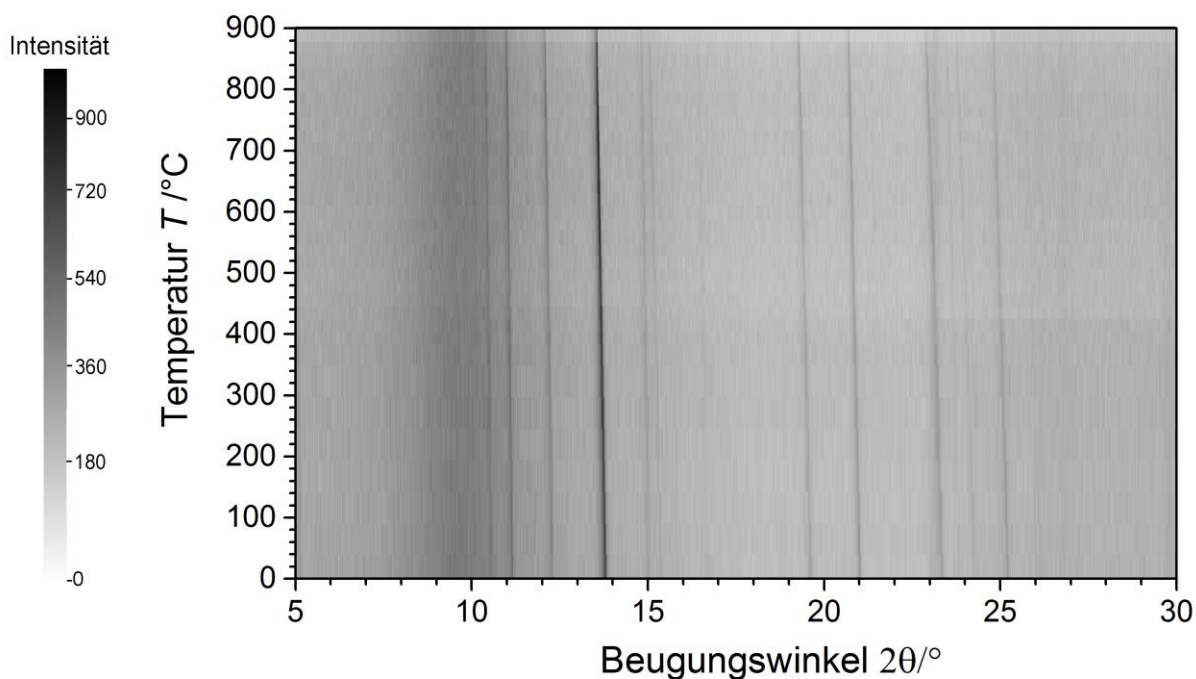


Abbildung 6.61: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von RbGaSe₂ im Temperaturbereich von 20 – 900 °C (Mo-K α_1 -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

6.5.4 Mischkristallbildung im System Rb_{1-x}Cs_xGaQ₂ (Q = S, Se; x = 0 - 1)

6.5.4.1 Pulverröntgenographische Untersuchungen

Für die folgenden Experimente wurden Mischkristallreihen der allgemeinen Zusammensetzung Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (Q = S, Se; x = 0 - 1) untersucht. Soweit aus der Literatur bekannt ist, wurden bislang nur wenige Versuche zur Mischkristallbildung der ternären Chalkogenotriellate berichtet, wobei bislang ausschließlich das Triel substituiert wurde.^[11, 190] Da jedoch eine Vielzahl der MTQ₂ Phasen (M = Alkalimetall, T = Triel, Q = Chalkogen) im *TlGaSe₂-Strukturtyp* (vgl. Kapitel 3) kristallisieren und die zweidimensionale Schichtstruktur für eine kationische Substitution geeignet erscheint, wurde eine Mischkristallbildung als durchaus plausibel betrachtet. Die Mischreihen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (Q = S, Se; x = 0 - 1) sind vor allem interessant, da die reinen Cäsiumverbindungen bei Temperaturen oberhalb von 600 °C eine Phasenumwandlung durchlaufen. Substitutionen der Alkalimetallteilstruktur könnten beim Erhitzen über die Umwandlungstemperatur den Zugang zu anderweitig unzugänglichen *KFeS₂-Typ Phasen* ermöglichen.

Zur Herstellung der quaternären Mischkristallreihen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (Q = S, Se; x = 0 - 1) wurden jeweils die ternären Ausgangsverbindungen RbGaS₂, RbGaSe₂, CsGaS₂-*mC64* und CsGaSe₂-*mC64* in stöchiometrischen Mengen vermischt. Die im Mörser ausgiebig homogenisierten Proben wurden anschließend 7 Tage bei 500 °C im Ofen getempert. Jeden zweiten Tag wurden die Proben abgekühlt und erneut verrieben um eine möglichst homogene Mischung zu erhalten.

Im Anschluss wurden die Proben mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Beim Vergleich der Diffraktogramme der Mischkristallreihen konnte, bis auf eine zunehmende Verschiebung aller Reflexe zu größeren Beugungswinkeln bei höherem Anteil des leichteren Alkalimetalls, keine nennenswerte Veränderung der Reflexmuster beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.63, 6.64). Die Auswertung der Zellparameter aller Mischungen ergab für beide Mischkristallreihen ein Vegardsches Verhalten^[191] der Zellvolumina (vgl. Abbildung 6.62). Die Differenz der Zellvolumina beträgt im Falle von Rb_xCs_{1-x}GaS₂ ($x = 0 - 1$) 6.6 % und im Falle von Rb_xCs_{1-x}GaSe₂ ($x = 0 - 1$) 6.2 %.

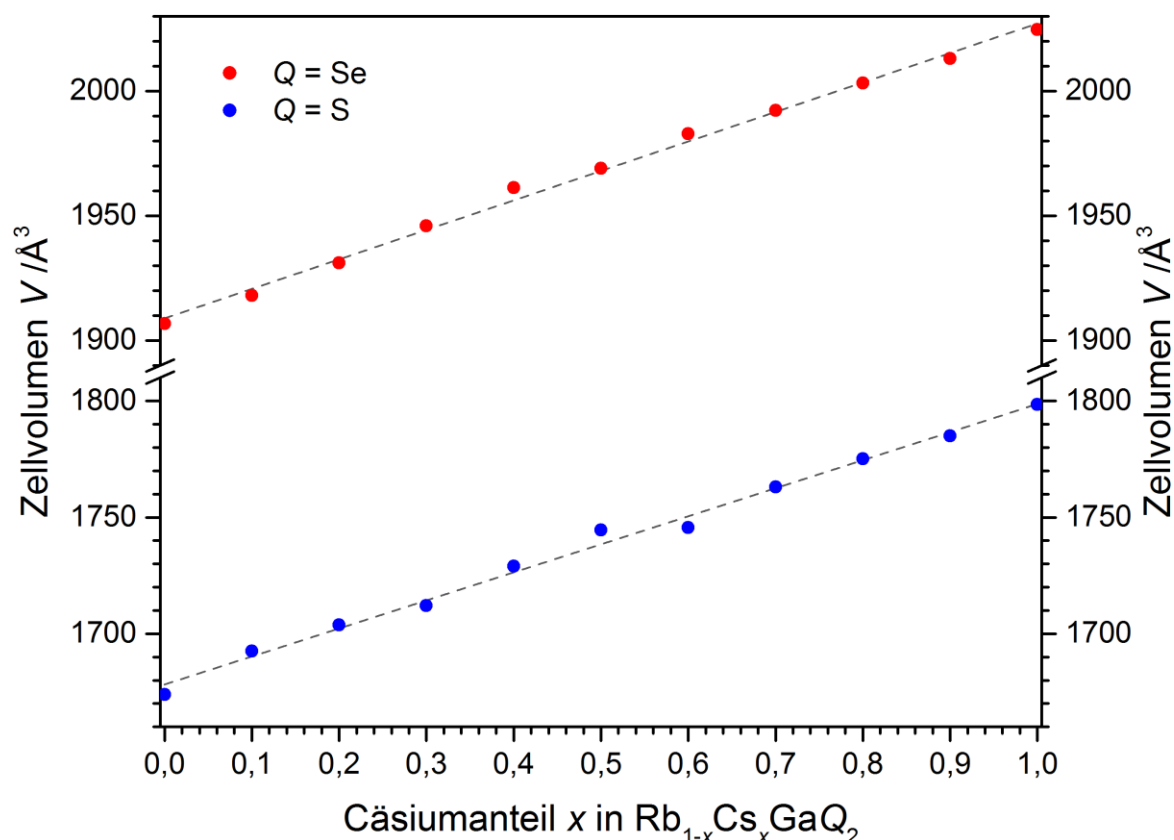


Abbildung 6.62: Rauftragung der Zellvolumina der einzelnen Proben der hergestellten Mischkristallreihen $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{GaQ}_2$ ($x = 0 - 1$; $Q = \text{S}, \text{Se}$).

Bei genauerer Betrachtung der Auftragung der Zellvolumina fällt auf, dass die Randphase RbGaS_2 ein geringeres Zellvolumen als die Trendlinie aufweist. Weiterhin treten im Falle des Sulfids stärkere Abweichungen der Zellvolumina (vor allem im Bereich $0.6 < x(\text{Rb}) < 0.4$) auf. Dies deutet auf eine potentielle Mischungslücke hin. Da die Pulverdiffraktogramme jedoch keinerlei Fremdphasen oder eine anormale Verbreiterung der Reflexe zeigen, konnte eine Entmischung röntgenographisch nicht verifiziert werden.

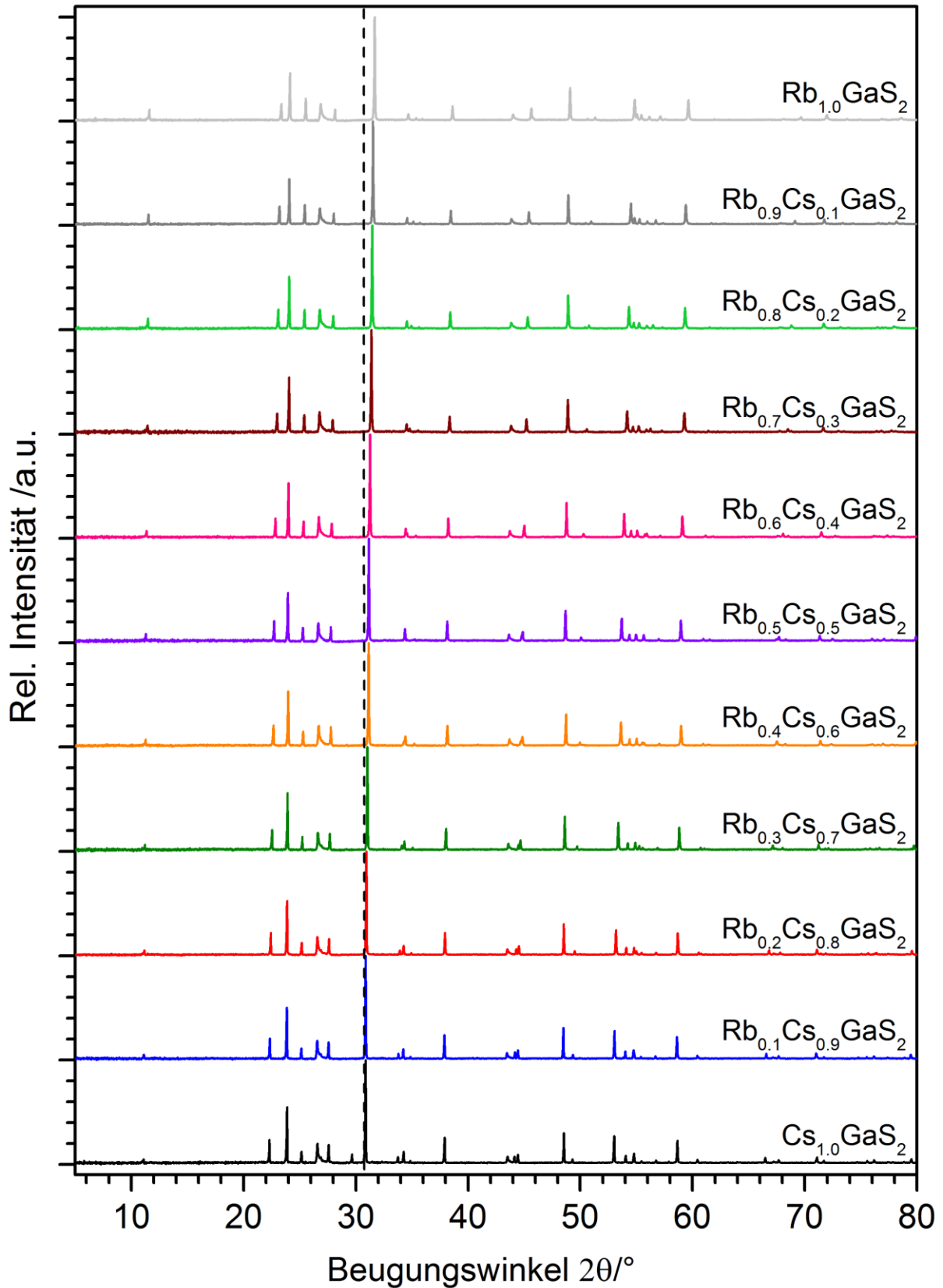


Abbildung 6.63: Röntgen-Pulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C) der dargestellten Mischverhältnisse der Mischkristallreihe $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{GaS}_2$ ($x = 0 - 1$). Um die Kontraktion des Zellvolumens zu veranschaulichen, wurde die Position des Hauptreflexes von CsGaS_2 -mC64 als gestrichelte Linie eingezeichnet.

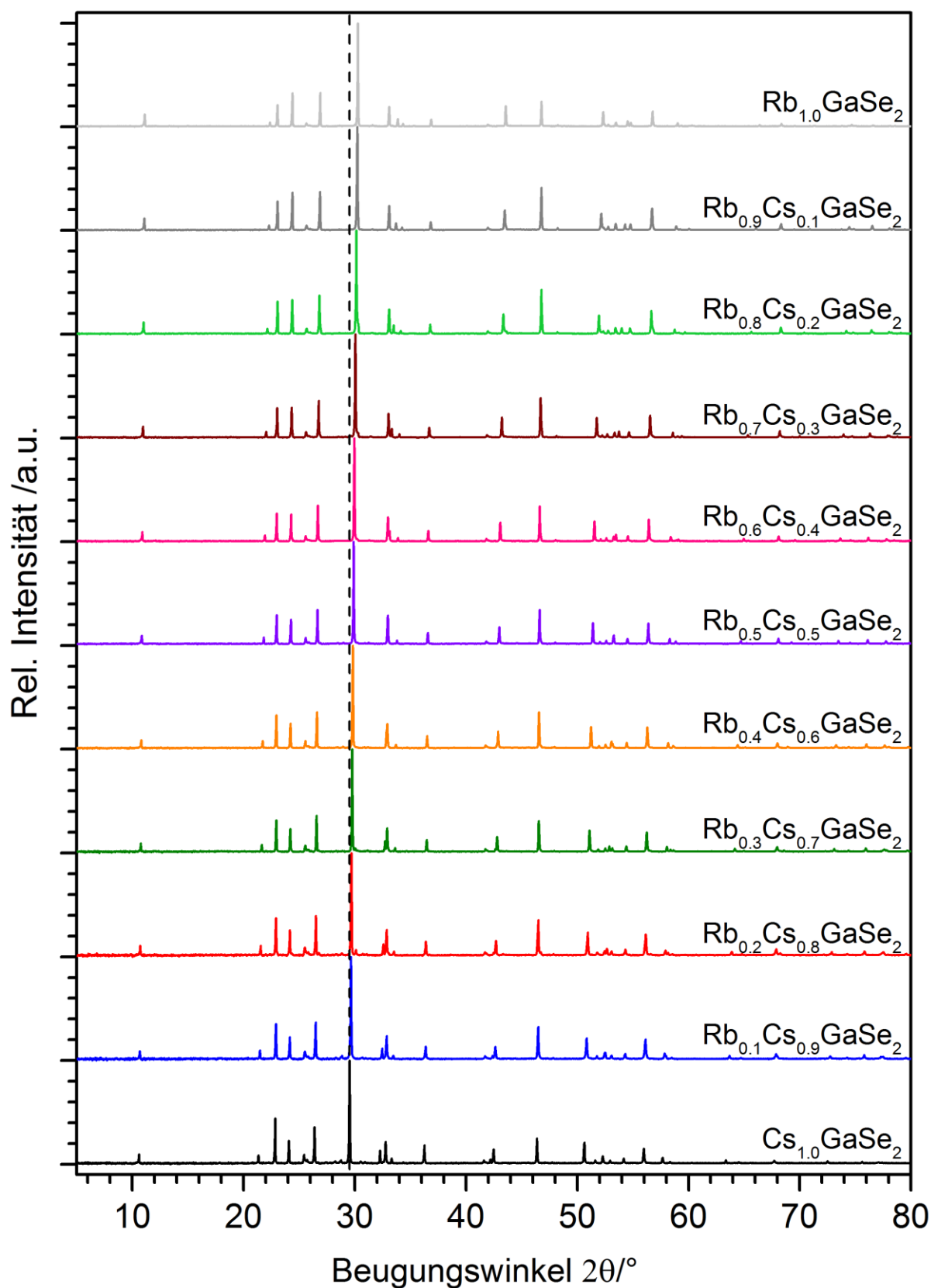


Abbildung 6.64: Röntgen-Pulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25°C) der dargestellten Mischverhältnisse der Mischkristallreihe $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($x = 0 - 1$). Um die Kontraktion des Zellvolumens zu veranschaulichen, wurde die Position des Hauptreflexes von CsGaSe_2 - $m\bar{C}64$ als gestrichelte Linie eingezeichnet.

6.5.4.2 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Zur Detektion potentieller Fremdphasen in röntgenographisch phasenreinen Proben der Mischkristallreihen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ ($Q = \text{S, Se}$; $x = 0 - 1$), wurde die Raman-Spektroskopie herangezogen. Bei der Analyse der Reinphasen CsGaS₂-*mC64* und RbGaS₂ wurden, wie bereits im Falle von RbGaSe₂ und CsGaSe₂-*mC64* (vgl. Kapitel 6.2.5.3), identische Raman-Spektren erhalten. Die marginalen Abweichungen (max. 7 cm⁻¹) können durch die geringeren Bindungsabstände $d(\text{Ga-Q})$ in den Verbindungen RbGaQ₂ erklärt werden.

Auch die einzelnen Mischungen der Mischkristallreihen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ ($Q = \text{S, Se}$; $x = 0 - 1$) weisen zu den Randphasen CsGaQ₂-*mC64* bzw. RbGaQ₂ identische Raman-Spektren auf (vgl. Abbildung 6.65). Im Falle der Mischungen Rb_{0,7}Cs_{0,3}GaS₂, Rb_{0,5}Cs_{0,5}GaS₂ und besonders Rb_{0,4}Cs_{0,6}GaS₂ ist eine zusätzliche Bande bei 235 cm⁻¹ erkennbar, welche von α -Ga₂S₃ stammt (vgl. Kapitel 5; Anhang Abbildung A6.5). Da diese Bande nicht in den zur Synthese genutzten Randphasen RbGaS₂ und CsGaS₂-*mC64* zu beobachten war, konnte davon ausgegangen werden, dass im Bereich von $0.7 < x(\text{Rb}) < 0.4$ wohl keine vollständige Mischung der beiden Phasen stattfindet. Die Spektren der Selenide weisen, bis auf geringfügige Intensitätsunterschiede, keine zusätzlichen Reflexe auf, weshalb tatsächlich von vollständiger Mischbarkeit ausgegangen werden kann.

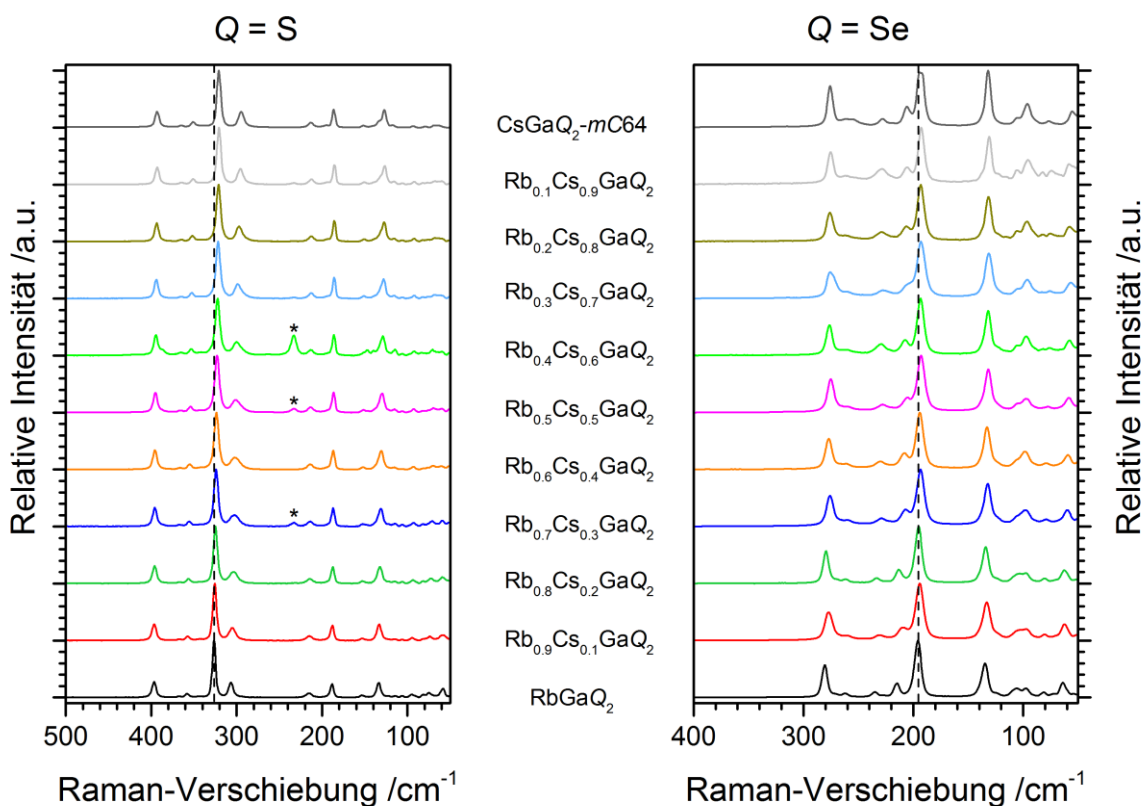


Abbildung 6.65: Raman-Spektren der verschiedenen dargestellten Mischungen der Mischkristallreihen Rb_xCs_{1-x}GaS₂ (links) und Rb_xCs_{1-x}GaSe₂ (rechts) im Bereich von 500 – 50cm⁻¹ (Anregungswellenlänge $\lambda = 532$ nm, 25 °C). Zur Visualisierung der Verschiebung der Schwingungsbanden wurde die Position der intensivsten Bande der Rubidiumverbindungen in allen Spektren eingezeichnet (gestrichelte Linie). Banden der Nebenphase α -Ga₂S₃ wurden mit einem * gekennzeichnet.

Eine bedeutend wichtigere Erkenntnis dieser Raman-Spektren ist, dass sämtliche Banden in Vibrationsspektren der Chalkogenotriehalogenide mit polymerer Anionenstruktur ausschließlich aus Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der TQ_4 Tetraeder (T = Triel, Q = Chalkogen) und Gitterschwingungen resultieren. Dies liegt vermutlich daran, dass innerhalb der TQ_4 Tetraeder kovalente Bindungsanteile vorliegen, was durch die Analysen der elektronischen Strukturen aller Verbindungen dieser Arbeit gestützt wird. Da zwischen den Alkalimetall- und Chalkogenidionen größtenteils ionische Wechselwirkungen vorliegen, können folglich keine M - Q Streck-Schwingungen, wie von *M. G. Kanatzidis* für CsGaSe₃ berichtet,^[88] auftreten. Allerdings gibt es einen indirekten Einfluss der Alkalimetallkationen auf alle Schwingungsbanden, da in den Kristallstrukturen der leichteren Alkalimetalle kürzere Abstände zwischen Triel und Chalkogen vorliegen, was sich in marginalen Verschiebungen aller Banden äußert.

6.5.5 Einfluss der Alkalimetallsubstitution auf die polymorphe Phasenumwandlung

Im nächsten Schritt wurde das Verhalten der Mischkristallreihen $Rb_xCs_{1-x}GaQ_2$ ($Q = S, Se$; $x = 0 - 1$) bei hohen Temperaturen bzw. oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur von CsGaS₂-*mC64* (~ 610 °C) und CsGaSe₂-*mC64* (~ 610 °C) zu untersuchen. Dazu wurden alle Mischungen zunächst mittels Differential-Thermoanalyse im Bereich von 25 – 1000 °C mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 10 °C/min untersucht. Anschließend wurden diese Proben mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. In den meisten Thermogrammen konnte allerdings kein signifikanter thermischer Effekt detektiert werden. Die röntgenographischen Untersuchungen einiger Proben zeigten jedoch, dass sehr wohl eine Phasenumwandlung abgelaufen ist. Dies ist nicht sehr überraschend, da die thermoanalytischen Untersuchungen an reinem CsGaQ₂-*mC64* ($Q = S, Se$) nur relativ schwache Signale lieferten (vgl. Kapitel 6.2.6, 6.3.6). Ein potentieller Trend steigender Phasenumwandlungstemperaturen bei höherem Rubidiumgehalt konnte folglich ebenfalls nicht ermittelt werden.

Um möglichst reine Proben der „Hochtemperaturphasen“ zu erhalten wurden im folgenden Schritt alle Proben in Quarzglasampullen im Ofen auf 900 °C erhitzt und 3 Tage bei dieser Temperatur getempert. Anschließend wurden alle Proben in Eiswasser abgeschreckt um eine mögliche Umwandlung (vor allem der Selenide) zu verhindern. Im Anschluss wurden erneut Diffraktogramme der Substanzen aufgenommen (vgl. Abbildung 6.66).

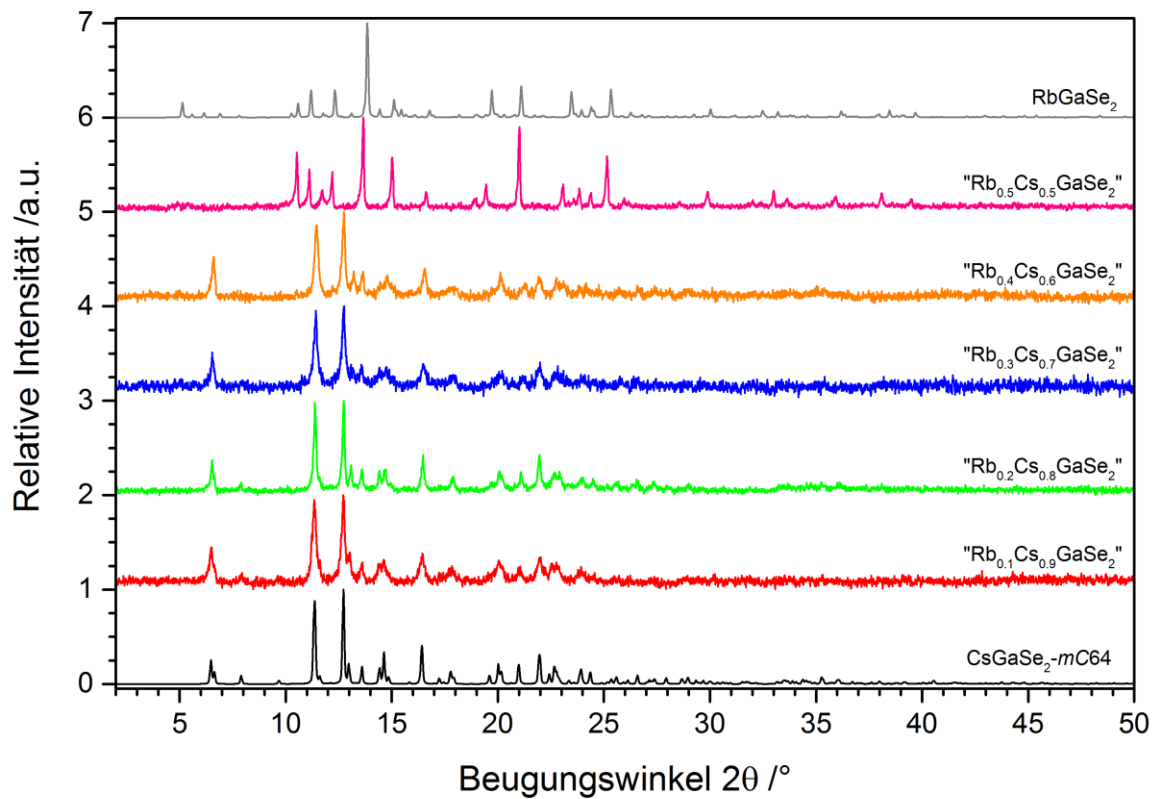
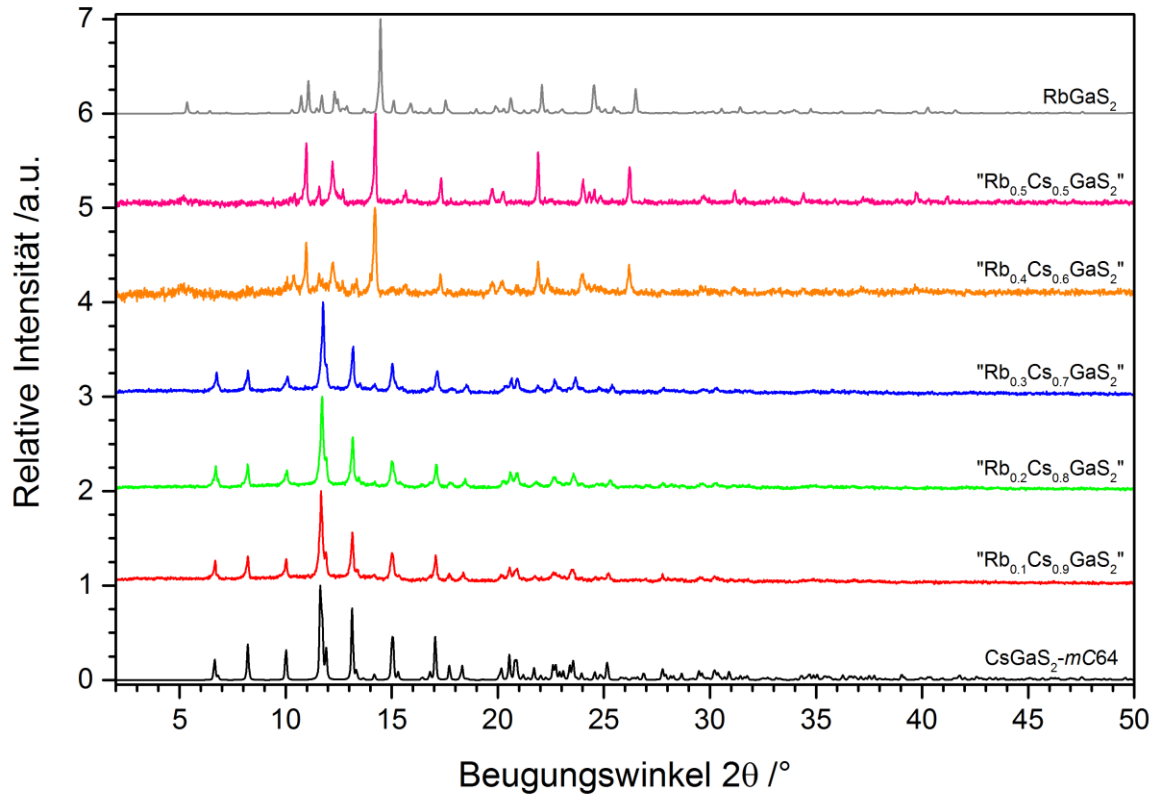


Abbildung 6.66: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C) der Mischkristallreihen $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{GaQ}_2$ ($Q = \text{S, Se}$; $x = 0 - 0.5$) nach dreitägigem Tempern bei 900 °C.

Die röntgenographische Analyse der Substanzen nach dem Erhitzen oberhalb der Umwandlungstemperatur nur teilweise eine Phasenumwandlung durchlaufen (vgl. Abbildung 6.60). Vor allem die Mischungen mit einem geringen Rubidiumanteil $x(\text{Rb}) < 0.5$ wandeln sich dabei in das Hochtemperaturpolymorph um. Im Falle des Selenids können Mischungen bis einschließlich einer Zusammensetzung $\text{Rb}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{GaSe}_2$ -*mC16* erhalten werden, während das Sulfid nur bis $\text{Rb}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}\text{GaS}_2$ -*mC16* (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) phasenrein vorliegt. Bei einer Zusammensetzung von $\text{Rb}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{GaS}_2$ kommt es zu einer Separation in beide Polymorphe. Da die Verbindungen drei Tage weit über dem Umwandlungspunkt ($\sim 610^\circ\text{C}$ für CsGaS_2 -*mC64*; vgl. Kapitel 6.4.3) getempert wurden und die Phasenumwandlung selbst bei dieser Temperatur sehr schnell abläuft, kann davon ausgegangen werden, dass es tatsächlich eine Phasentrennung und keine unvollständige Umwandlung vorliegt. Ab einer Zusammensetzung von $\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{GaQ}_2$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) tritt in beiden Verbindungen keine Phasenumwandlung mehr auf.

Ein Vergleich der Zellvolumina der erhaltenen Polymorphe (vgl. Tabelle 6.21) zeigt, dass die Zellvolumina der Hochtemperaturphasen ebenfalls mit steigendem Rubidiumgehalt abnehmen, was darauf hindeutet, dass tatsächlich eine Substitution des Alkalimetalls in CsGaQ_2 -*mC16* vorliegt. Im Falle von $\text{Rb}_{0.5}\text{Cs}_{0.5}\text{GaQ}_2$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) ist keine Änderung der Zellvolumina vor und nach der Hochtemperaturbehandlung festzustellen, was darauf hinweist, dass tatsächlich keine Phasenumwandlung stattfand.

Tabelle 6.21: Zellvolumina der Mischkristalle $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{GaQ}_2$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$; $x = 0 - 0.5$) vor (*mC64*) und nach der Phasenumwandlung (*mC16*).

<i>Q</i>	Polymorph	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
S	<i>mC64</i>	1798.5(6)	1785.0(4)	1775.2(9)	1763.0(5)	1745.6(9)	1744.5(5)
	<i>mC16</i>	493.8(1)	488.5(1)	486.7(3)	483.5(5)	--	1744.3(2)
Se	<i>mC64</i>	2024.7(3)	2013.0(3)	2003.2(9)	1992.2(8)	1982.9(4)	1969.0(4)
	<i>mC16</i>	544.3(3)	541.8(5)	538.9(4)	535.8(3)	--	1967.3(5)

Eine finale Aussage über die Kristallstrukturen kann nur durch die Untersuchung geeigneter Einkristalle bzw. durch eine Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme getroffen werden. Eine Rietveld-Verfeinerung gelang bislang jedoch ausschließlich im Falle der Zusammensetzungen „ $\text{Rb}_{0.1}\text{Cs}_{0.9}\text{GaS}_2$ -*mC16*“ und „ $\text{Rb}_{0.2}\text{Cs}_{0.8}\text{GaS}_2$ -*mC16*“. Da jedoch noch signifikante Intensitätsunterschiede in den Differenzplots der Verfeinerungen auftraten und die Selenide ein zu schlechtes Verhältnis von Signal zu Rauschen aufwiesen, konnte keine zufriedenstellende Lösung der Hochtemperaturstrukturen erhalten werden. Weiterhin wurden in allen Ansätzen bislang keine geeigneten Einkristalle, sondern ausschließlich polykristalline Pulver erhalten.

6.6 Zusammenfassung von Kapitel 6

Durch eine Optimierung der Synthesebedingungen gelang die Synthese von Einkristallen zweier Polymorphe der Verbindung CsGaSe₂. Anhand dieser Kristalle konnten die Kristallstrukturen dieser bereits in den 1980er Jahren von A. Kyras und H. J. Deiseroth berichteten Polymorphe^[6, 166] letztendlich bestimmt werden. Die beiden Polymorphe kristallisieren zwar in im selben Raumgruppentyp (C2/c, Nr. 15), dennoch bildet die Tieftemperatur-phase CsGaSe₂-mC64 eine zweidimensionale Schichtstruktur, während in der Hoch-temperaturphase CsGaSe₂-mC16 eindimensionale SiS₂ analoge anionische Ketten vorliegen.

Im Laufe der weiteren Syntheseexperimente dieser Arbeit wurde zusätzlich ein zu CsGaSe₂-mC64 isotypes Polymorph der Verbindung CsGaS₂ erhalten. Da die Verbindung CsGaS₂-mC64 eine irreversible Phasenumwandlung bei hohen Temperaturen durchläuft, wurde dieses Polymorph bei den bislang in der Literatur berichteten Hochtemperatursynthesen^[80] übersehen. Durch den Einsatz von hohen Drücken (bis 6 GPa) gelang es jedoch die Hochtemperaturphase zurück in die dichtere Tieftemperaturphase umzuwandeln.

Durch den Einsatz von Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde eine ausführliche Analyse der isothermen Kristallisationskinetik während der Phasenumwandlungen durchgeführt. Die Analysen ergaben, dass die Kristallisation der beiden Polymorphe durch Nukleation und Wachstum entsprechend der JMAK-Theorie verläuft. Hierbei wurde ein eindimensionaler Wachstumsmechanismus für CsGaQ₂-mC16 (Q = S, Se) und ein zweidimensionaler Wachstumsmechanismus für CsGaSe₂-mC64 ermittelt. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den stäbchen- bzw. plättchenförmigen Kristalliten der einzelnen Polymorphe.

Im Anschluss an die Charakterisierung der neuen Verbindung RbGaSe₂ wurde eine potentielle Mischkristallbildung in den Systemen Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (Q = S, Se; x = 0 – 1) untersucht. Die binären Mischungen aus RbGaQ₂ und CsGaQ₂-mC64 (Q = S, Se) zeigten dabei eine vollständige Mischbarkeit. Beim Erhitzen dieser Mischungen oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur der Cäsiumphasen wurde festgestellt, dass die Phasenumwandlung ab einem Substitutionsgrad von mehr als 40 % keine Phasenumwandlung mehr abläuft. Bei geringerem Rubidiumgehalt kam es vermutlich zur Bildung neuer Rb_xCs_{1-x}GaQ₂ (Q = S, Se; x = 0 – 0.4) Phasen.

7 Anionenstränge ${}^1[\text{Ga}_4\text{Q}_{11}]^{4-}$ der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

7.1 Die Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$

7.1.1 Darstellung

Die Synthese von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ erfolgte durch kontrollierte thermische Zersetzung von CsN_3 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Gallium-Precursors (Ga , GaSe , Ga_2Se_3) und Selen. Eine Ampulle wurde in einem Röhrenofen mehrere Tage bei 600 °C getempert. Im Verlauf des Temperns bildete sich in der Ampulle ein ockerfarbener kristalliner Regulus, an dessen Oberfläche sich einige farblose stäbchenförmige Kristalle befanden. Bei Kontakt mit feuchter Luft zersetzte sich das Produkt rasch unter H_2Se -Freisetzung zu einem schwarzen Pulver.

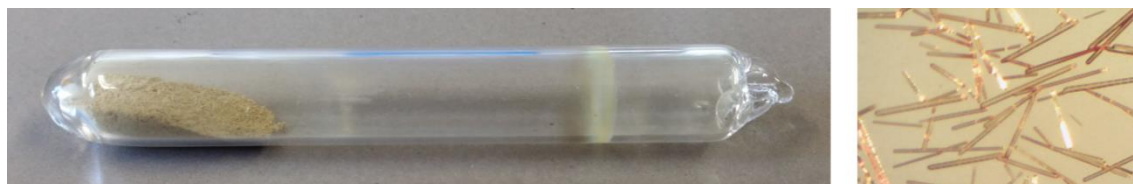


Abbildung 7.1: Links: Ampulle mit ockerfarbenem, gepulvertem $\text{Cs}_4\text{Ga}_5\text{Se}_{11}$. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der leicht gelblichen Kristallstäbchen von $\text{Cs}_4\text{Ga}_5\text{Se}_{11}$..

7.1.2 Röntgenographische Untersuchungen

7.1.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ bildet farblose luft- und feuchtigkeitsempfindliche stäbchenförmige Kristalle. Die Kristallstruktur der Verbindung wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Die Datensammlung an einem Einkristall erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) bei 20 °C. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 16712 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip,^[39] implementiert in Jana 2006^[37] und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Volle Matrix gegen F^2) mit dem Programm Jana 2006.^[37] Eine anfängliche Verfeinerung mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0487$ und $wR_2 = 0.0854$ (alle Daten) zeigte allerdings noch zwei signifikante Restelektronendichte-Maxima ($4.40 \text{ e} \cdot \text{\AA}^3$) auf der Differenzfourierkarte nahe der Lage Se3. Der Abstand dieser beiden Maxima ist mit $2.43(1) \text{ \AA}$ dem einer Selenidhantel Se_2^{2-} sehr ähnlich, weshalb dieses Problem durch die Einführung zusätzlicher Selenlagen ($\text{Se}3'$ und $\text{Se}3''$) und eine Verknüpfung der Besetzungsfaktoren zur Erhaltung der Elektroneutralität gelöst wurde. Die finale Strukturverfeinerung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0409$ und $wR_2 = 0.0648$ mit einer Mischbesetzung aus 92.9 % Se^{2-} und 7.1 % Se_2^{2-} . Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung, sowie relevanten Messparameter sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.2 zu finden. Anisotrope Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind im Anhang (Tabellen A7.1, A7.3) tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$.

Summenformel, Pearson Symbol	$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$, $aP42$
Molare Masse	1818.5 g/mol
Form, Farbe	Stäbchen, Farblos
Kristallgröße	0.15 x 0.04 x 0.01 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 9.7007(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 76.465(4)^\circ$ $b = 9.8825(5) \text{ \AA}$ $\beta = 77.097(4)^\circ$ $c = 16.7472(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 60.904(6)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1363.6(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 2$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.465 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 25.984 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	20 °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 50 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 2.86^\circ$ bis $\theta_{\max} = 26.37^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der gemessenen Reflexe	16712
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5522
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	4363
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0477$, $R_\sigma = 0.0428$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.188$, $T_{\max} = 0.741$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Daten / Restraints / Parameter	5522 / 2 ^{a)} / 209
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.11, 1565
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0281$ $wR_2 = 0.0584$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0409$ $wR_2 = 0.0648$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.80 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 1.05 \text{ e/\AA}^3$

^{a)} Zur Anpassung der Besetzungsfaktoren wurden Restriktionen bei der Verfeinerung in Jana2006 verwandt: $\text{ai}[\text{Se}3^{''}] = \text{ai}[\text{Se}3']$; $\text{ai}[\text{Se}3] = 1 - \text{ai}[\text{Se}3']$.

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (20 °C).

Atom	Wyck.	sof.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cs1	2i	1	0.69244(6)	0.45974(6)	0.11401(3)	0.0317(2)
Cs2	2i	1	0.22847(5)	0.04505(6)	0.04771(3)	0.0335(2)
Cs3	2i	1	0.30594(6)	0.46894(6)	0.44355(3)	0.0376(3)
Cs4	2i	1	0.91325(6)	0.01698(6)	0.36703(3)	0.0361(3)
Ga1	2i	1	0.59352(8)	0.07057(8)	0.18130(5)	0.0177(3)
Ga2	2i	1	0.01348(8)	0.25290(9)	0.81595(5)	0.0197(3)
Ga3	2i	1	0.23820(8)	0.42520(9)	0.14972(5)	0.0198(3)
Ga4	2i	1	0.40837(8)	0.27591(8)	0.69259(5)	0.0187(3)
Ga5	2i	1	0.06258(8)	0.58561(8)	0.66453(5)	0.0165(3)
Ga6	2i	1	0.29166(8)	0.10815(8)	0.35380(5)	0.0186(3)
Se1	2i	1	0.46920(8)	0.26775(8)	0.06787(4)	0.0236(3)
Se2	2i	1	0.86808(8)	0.02180(8)	0.14610(5)	0.0225(3)
Se3*	2i	0.929(2)	0.25649(9)	0.60787(9)	0.21438(5)	0.0255(4)
Se3''*	2i	0.071	0.344(1)	0.477(1)	0.247(1)	0.020(5)
Se3'''*	2i	0.071	0.230(1)	0.754(1)	0.203(1)	0.034(5)
Se4	2i	1	0.00431(8)	0.60032(8)	0.08387(5)	0.0247(3)
Se5	2i	1	0.51679(8)	0.15357(9)	0.31416(5)	0.0234(3)
Se6	2i	1	0.45121(8)	0.14240(8)	0.82902(5)	0.0219(3)
Se7	2i	1	0.14514(8)	0.30689(8)	0.67410(4)	0.0187(3)
Se8	2i	1	0.13078(8)	0.24465(8)	0.23577(4)	0.0186(3)
Se9	2i	1	0.63725(8)	0.16050(8)	0.59450(5)	0.0276(3)
Se10	2i	1	0.67720(8)	0.44507(8)	0.33606(5)	0.0220(3)
Se11	2i	1	0.07687(8)	0.26116(8)	0.45182(4)	0.0220(3)

* Zur Anpassung der Besetzungsfaktoren wurden Restriktionen bei der Verfeinerung in Jana2006 verwandt: $\text{ai}[\text{Se3}^{\prime\prime}] = \text{ai}[\text{Se3}^{\prime}]$; $\text{ai}[\text{Se3}] = 1 - \text{ai}[\text{Se3}^{\prime}]$.

7.1.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Um die Reinheit der hergestellten Proben von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ zu prüfen wurde von den fein gepulverten Substanzen Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 7.2). Aufgrund der relativ großen Elementarzelle, der niedrigen Symmetrie und der Komplexität der Kristallstruktur wurden in den Diffraktogrammen sehr viele Reflexe beobachtet. Um möglichst genaue Zellparameter zu erhalten, wurden die Diffraktogramme mit monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Alle Reflexe konnten mit einer triklin primitiven Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 9.707(1) \text{ \AA}$, $b = 9.888(1) \text{ \AA}$, $c = 16.780(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.425(6)^\circ$, $\beta = 77.076(6)^\circ$, $\gamma = 60.876(5)^\circ$ und $V = 1356.3(3) \text{ \AA}^3$. Die untersuchten Proben zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm. Da keine Fremdreﬂexe festzustellen sind, kann von (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) phasenreinen Proben ausgegangen werden.

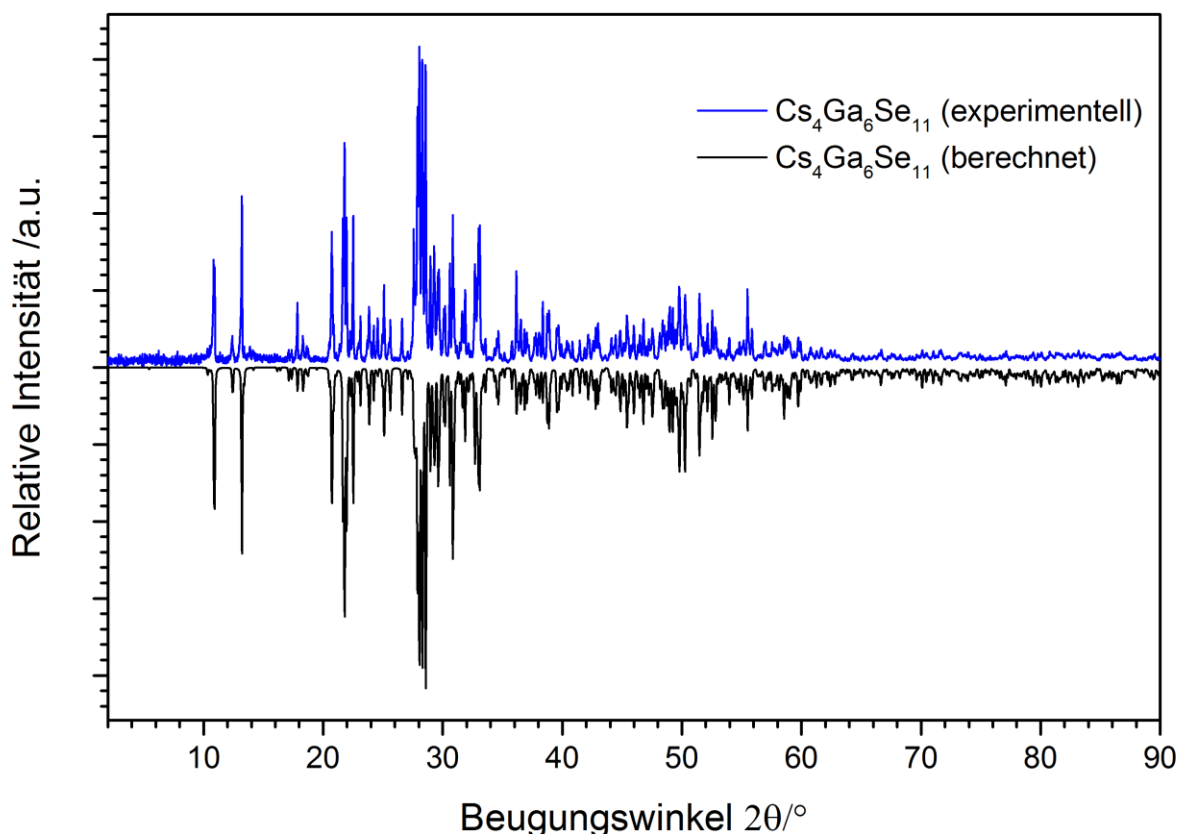
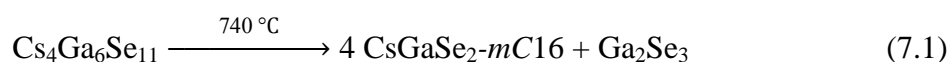


Abbildung 7.2: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25°C genutzt).

Zur Analyse des thermischen Verhaltens der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ wurde eine gepulverte Probe im Temperaturbereich von 20 – 800 °C mittels *in situ* Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme bei hohen Temperaturen wurden mit monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Abbildung 7.3 zeigt den Verlauf der Diffraktogramme mit ansteigender Temperatur. Aufgrund des starken Überlapps der Reflexe und des zusätzlichen Auftretens von Röntgen-Fluoreszenz durch Selen konnte keine zufriedenstellende Verfeinerung der Zellparameter vorgenommen werden. Das Ergebnis der Hochtemperatur-Untersuchungen wird folglich nur qualitativ beschrieben.

Beim Erhitzen der Substanz $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ fällt zunächst nichts auf, bis auf die offensichtliche Zunahme des Zellvolumens (Verschiebung aller Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln). Bei Temperaturen über 740 ± 5 °C fällt jedoch auf, dass sich die Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ zu CsGaSe_2 -*mC16* zersetzt hatte. Beim Abkühlen der Probe trat keine erneute Bildung von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ auf. Da keine Selen-Abscheidungen in der Kapillare beobachtet werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass Ga_2Se_3 entsprechend Gleichung (7.1) als weiteres Zersetzungsprodukt vorliegen musste. Allerdings konnte in den Diffraktogrammen nach der Zersetzung kein deutlicher Reflex von Ga_2Se_3 beobachtet werden.



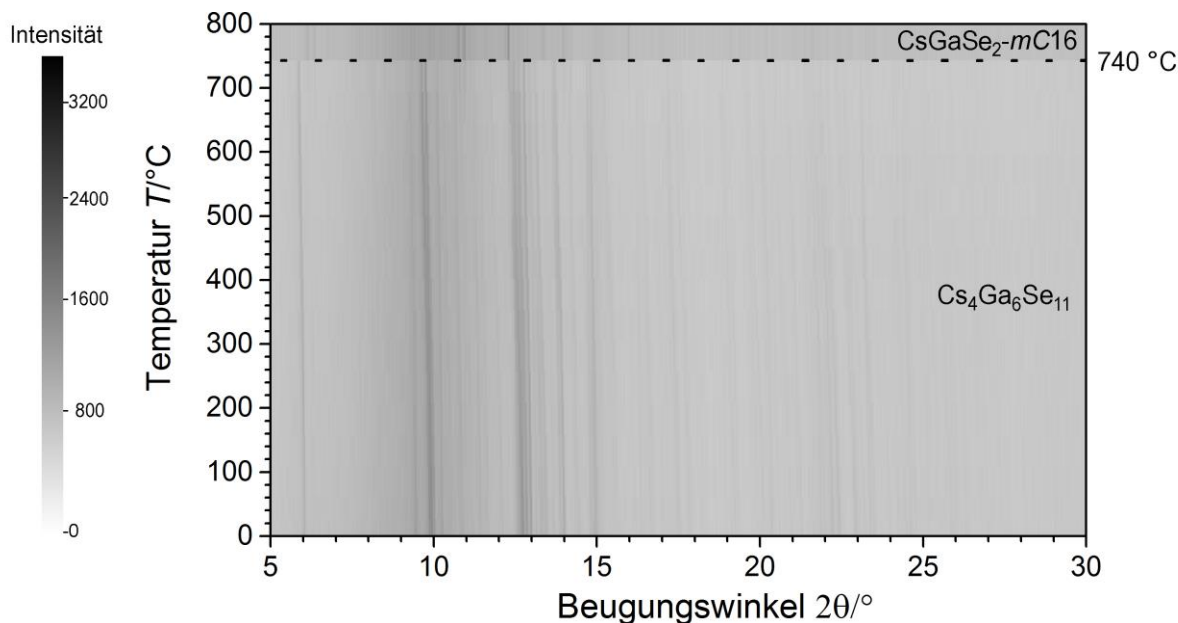


Abbildung 7.3: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ im Temperaturbereich von 20 – 800 °C (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

7.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$

$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Zellkonstanten $a = 19.7007(5)$ Å, $b = 9.8825(5)$ Å, $c = 16.7472(7)$ Å, $\alpha = 76.465(4)^\circ$, $\beta = 77.097(4)^\circ$, $\gamma = 60.904(6)^\circ$, $V = 1363.6(1)$ Å³ und $Z = 2$ (Einkristalldaten, 20 °C). Das anionische Strukturmerkmal dieser Verbindung sind komplexe, entlang $[1\bar{1}0]$ verlaufende, eindimensionale Stränge ${}^1[\text{Ga}_6\text{Se}_{11}]^{4-}$ welche aus zwei kondensierten Ketten bestehen (Abbildung 7.4). Bei den folgenden strukturellen Betrachtungen wird von der idealisierten Struktur ohne Mischbesetzung auf der Se3-Lage ausgegangen.

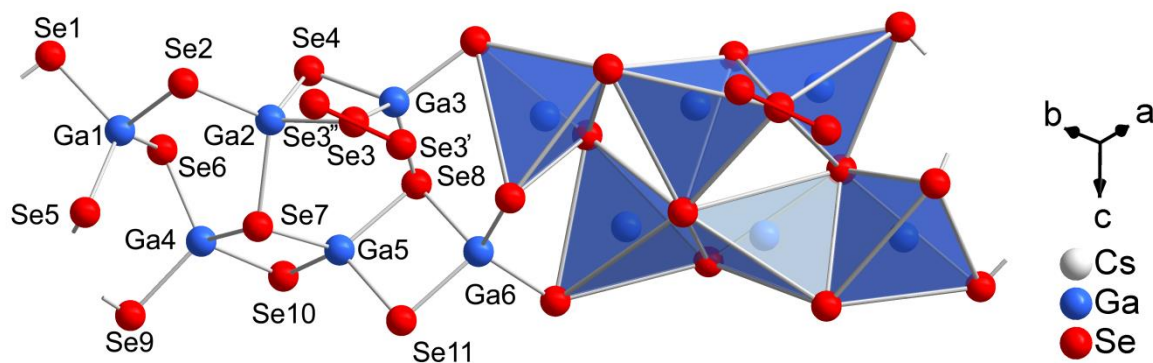


Abbildung 7.4: Ausschnitt der polymeren Selenogallatkette ${}^1[\text{Ga}_6\text{Se}_{11}]^{4-}$ in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben. Die Mischbesetzung auf der Se3 Lage und die Symmetriecodes der Selenlagen (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.2) sind ebenfalls abgebildet.

Alle sechs kristallographisch unabhängigen Galliumlagen sind tetraedrisch von vier Selenatomen umgeben. Die Abstände zwischen Zentralatom und den Liganden liegen dabei im Bereich von $d(\text{Ga-Se}) = 2.357(1) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Ga-Se}) = 2.506(1) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Ga-Se}) = 2.416(1) \text{ \AA}$. Jeweils drei dieser Tetraeder bilden eine Einzelkette des ${}^1[\text{Ga}_6\text{Se}_{11}]^{4-}$ Doppelstrangs. Eine Kette ${}^1[\text{Ga}_3\text{Se}_8]^{7-}$ besteht aus GaSe_4 Tetraedern und Ga_2Se_6 Doppeltetraedern, die abwechselnd über eine gemeinsame Ecke verbunden sind. Die andere Kette ${}^1[\text{Ga}_3\text{Se}_7]^{5-}$ besteht aus *trans*-eckenverknüpften Ga_3Se_8 Tetraedertripeln. Diese beiden Ketten sind über vier gemeinsame Chalkogenidecken zu den chiralen Doppelsträngen ${}^1[\text{Ga}_6\text{Se}_{11}]^{4-}$ verbunden. Aufgrund dieser komplexen Verknüpfung innerhalb der Kette kommt es teilweise zu einer starken Deformation der GaSe_4 -Tetraeder. Eine ausführliche Diskussion der Tetraederdeformation erfolgt in Kapitel 7.3.

Die vier kristallographisch unabhängigen Cs-Lagen sind innerhalb einer Koordinationssphäre von 5.0 \AA unregelmäßig zehnfach von Selen umgeben (vgl. Abbildung 7.5). Die Abstände zwischen den zentralen Cs-Atomen und den Se-Atomen liegen im Bereich von $d(\text{Cs-Se}) = 3.569(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cs-Se}) = 4.957(1) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs-Se}) = 3.922(1) \text{ \AA}$. Diese Polyeder sind mehr oder weniger gleich stark deformiert, was an den quasi identischen mittleren Bindungsabständen von $\bar{d}(\text{Cs1-Se}) = 3.912(1) \text{ \AA}$, $\bar{d}(\text{Cs2-Se}) = 3.956(1) \text{ \AA}$, $\bar{d}(\text{Cs3-Se}) = 3.896(1) \text{ \AA}$ und $\bar{d}(\text{Cs4-Se}) = 3.924(1) \text{ \AA}$ ersichtlich wird.

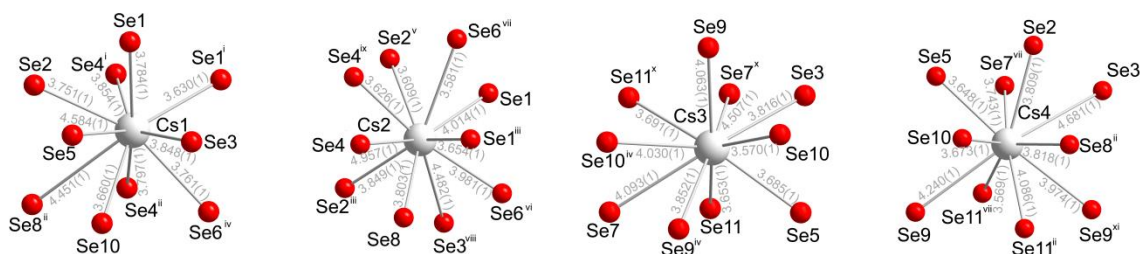


Abbildung 7.5: Koordinationspolyeder der vier Cäsiumlagen (Cs1 links, Cs2 rechts) in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$. Die Symmetriecodes der Selenlagen sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A7.3).

Die Cäsiumatome bilden miteinander ein komplexes kationisches Netzwerk mit Abständen im Bereich von $d(\text{Cs-Cs}) = 4.842(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cs-Cs}) = 5.587(1) \text{ \AA}$. In den Hohlräumen dieses Netzwerks verlaufen die anionischen Ketten ${}^1[\text{Ga}_6\text{Se}_{11}]^{4-}$ entlang $[1\bar{1}0]$ und bilden untereinander eine hexagonale Stabpackung aus (vgl. Abbildung 7.6).

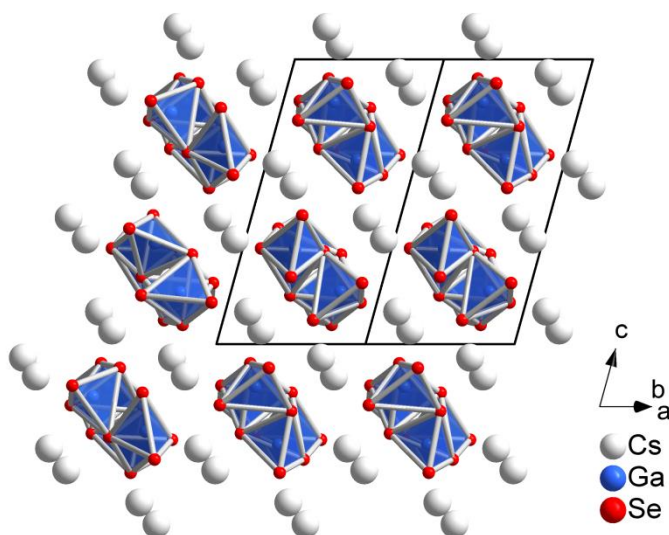


Abbildung 7.6: Hexagonale Stabpackung der anionischen Stränge in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$.

7.1.4 Schwingungsspektroskopie

Zur Bestimmung Raman-aktiver Schwingungsmoden von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ wurde von der phasenreinen Probe ein Raman-Spektrum aufgenommen (vgl. Abbildung 7.7). Eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden erfolgte durch einen Vergleich der Raman-Spektren aller Selenogallate dieser Arbeit (vgl. Kapitel 9.2)

Im Raman-Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ sind zwei deutlich getrennte Bereiche mit einer Raman-Verschiebung von $299 - 180 \text{ cm}^{-1}$ und $< 133 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Bei den Schwingungsbanden bei $299, 280, 262, 245$ und 222 cm^{-1} handelt es sich um Ga-Se Valenzschwingungen, während die Banden bei $202, 190, 180$ und 133 cm^{-1} aus Deformationsschwingungen der polymeren Anionen resultierten. Alle Schwingungsbanden mit einer geringeren Raman-Verschiebung stammen von Gitterschwingungen. Das Vorliegen von Diselenid-Hanteln Se_2^{2-} in der Verbindung konnte mittels Raman-Spektroskopie nicht eindeutig belegt werden. Mögliche Se-Se Schwingungen treten im Bereich von $200 - 250 \text{ cm}^{-1}$ auf (vgl. $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, Kap. 4.2.4; CsGaSe_3 ^[88]). Da der Bereich von $180 - 260 \text{ cm}^{-1}$ jedoch von sehr intensiven Ga-Se Banden dominiert wird und die Se-Se Banden in vergleichbaren Verbindungen nur wenig Intensität aufweisen (vgl. $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$, Kap. 4.2.4; CsGaSe_3 ^[88]), konnten Diselenid-Hanteln nicht eindeutig nachgewiesen werden.

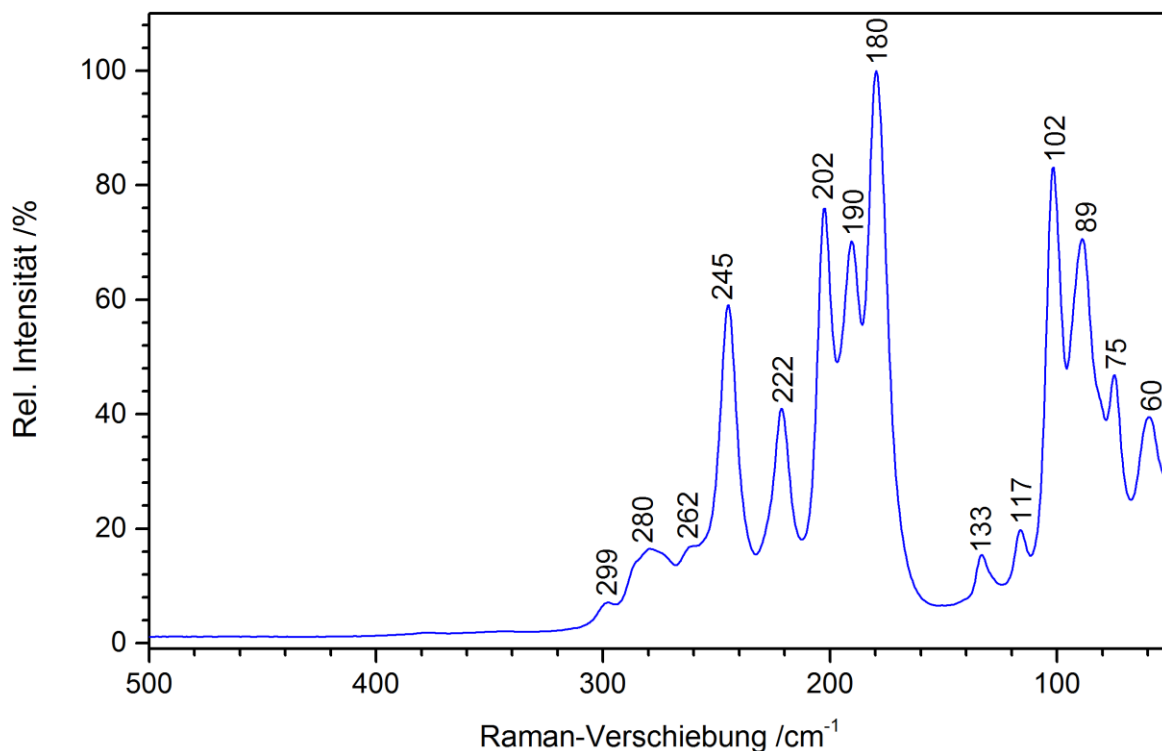


Abbildung 7.7: Raman-Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ im Bereich einer Raman-Verschiebung von 50 – 500 cm^{-1} (Anregungswellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$, 25 °C).

Tabelle 7.3: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ entsprechend der vergleichenden Betrachtungen von Kapitel 9.2 (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung).

$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
60	Gitterschwingung
75	Gitterschwingung
89	Gitterschwingung
102	Gitterschwingung
117	Gitterschwingung
133	$\delta(\text{Ga-Se})$
180	$\delta(\text{Ga-Se})$
190	$\delta(\text{Ga-Se})$
202	$\delta(\text{Ga-Se})$
222	$\nu(\text{Ga-Se})$
245	$\nu(\text{Ga-Se})$
262	$\nu(\text{Ga-Se})$
280	$\nu(\text{Ga-Se})$
299	$\nu(\text{Ga-Se})$

7.1.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften

Die Ermittlung der optischen Bandlücke des Halbleiters $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ erfolgte mittels diffuser Reflexionsspektroskopie (vgl. Kap. 2.3.4). Durch eine Extrapolation des linearen Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie (vgl. Abbildung 7.8) wurde eine optische Bandlücke von 2.41 eV erhalten. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der schwach gelblichen gepulverten Substanz.

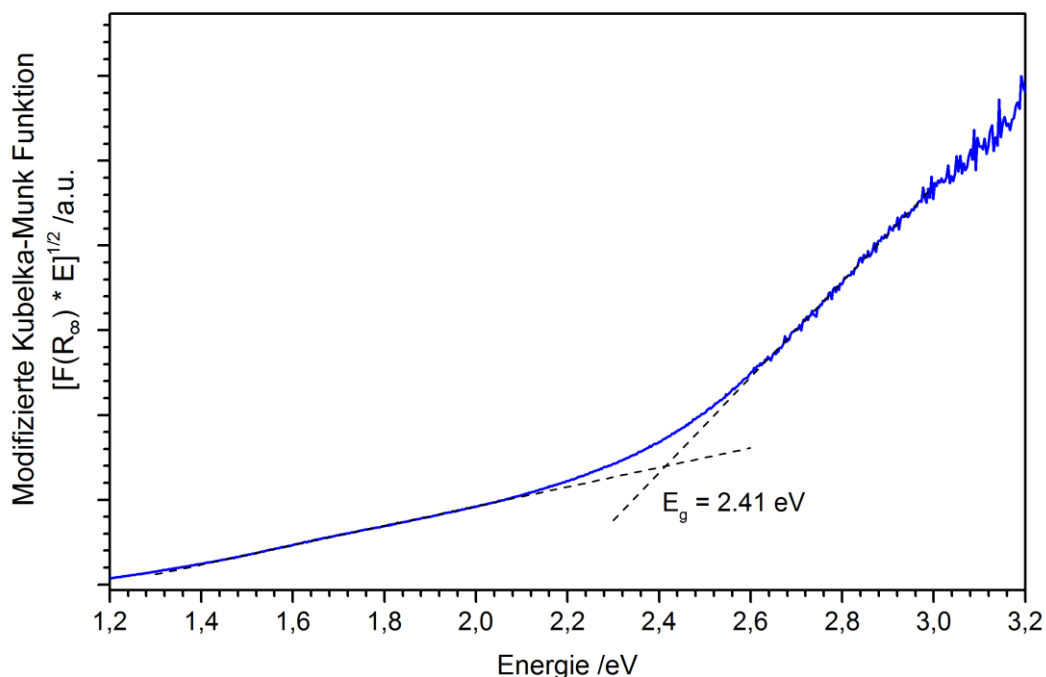


Abbildung 7.8: UV/Vis Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$. Die Bandlücke der Verbindung wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils auf die Grundlinie ermittelt.

Für eine detaillierte Analyse der elektronischen Struktur und Bindungssituation in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ wurden DFT-Rechnungen mit Hilfe des FPLO (full-potential local-orbital minimum-basis) codes durchgeführt.^[48] Zur Beschreibung der Austausch- und Korrelationswechselwirkungen wurde das GGA-Funktional nach Perdew Burke und Enzerhof (PBE) verwendet. Als Ausgangspunkt dienten die experimentell bestimmten Kristallstrukturen. Die Rechnung konvergierte unter Verwendung eines Netzes aus $8 \times 8 \times 8$ k Punkten mit einer maximalen Abweichung von $0.79 \cdot 10^{-6}$ Hartree.

Die Analyse der Zustandsdichte ergab, dass es sich bei $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.31 eV handelt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Bandlücke von 2.41 eV. Die totale Zustandsdichte (TDOS), sowie die Beiträge der drei Atomsorten sind in Abbildung 7.9 abgebildet. Eine ausführliche Betrachtung der Beiträge der Orbitale aller 21 Atomlagen (PDOS) ist in Abbildung 7.10 zu finden.

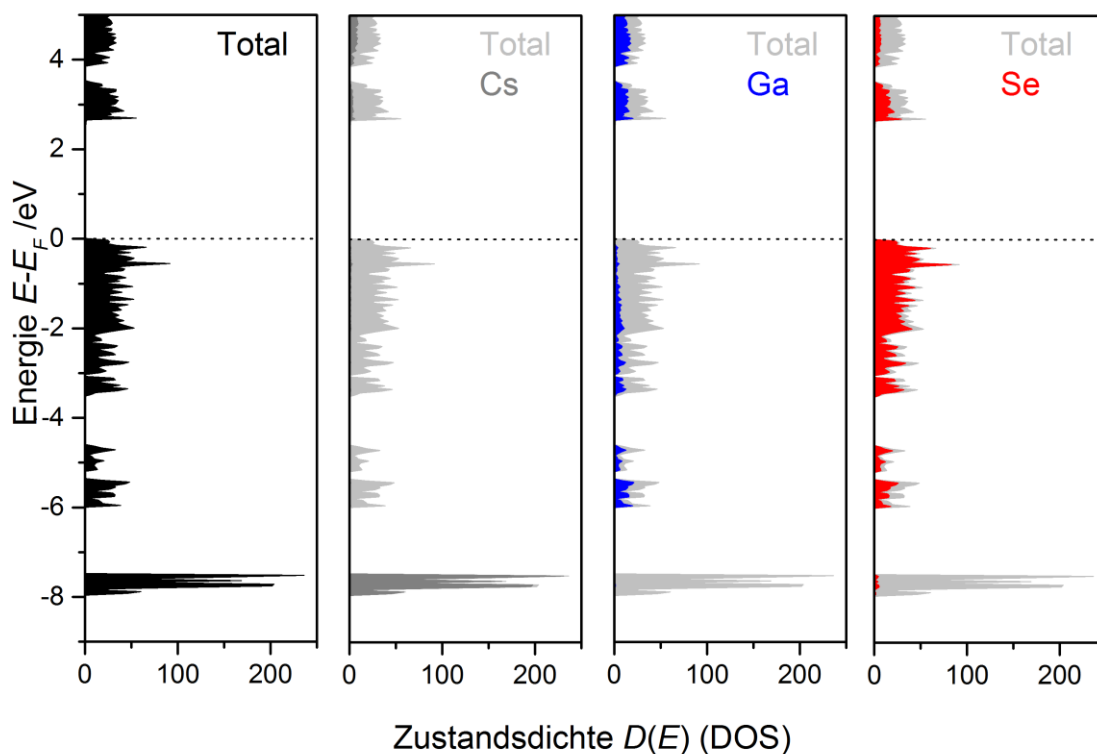


Abbildung 7.9: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$, sowie Anteile der verschiedenen Atomsorten im Bereich von -9 bis +5 eV.

Wie bereits in den bisherigen Chalkogenogallaten beobachtet, liegen auch in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ verschiedene Bindungssituationen der drei Atomsorten vor. Aufgrund der nicht besetzten Cs-6s Orbitale liegt Cäsium als Cs^+ vor. Die höchsten besetzten Cs-5p Orbitale liegen bei -7.5 eV und tragen nicht zur Bindung innerhalb der polymeren Anionenstruktur bei. Ga-Se Wechselwirkungen innerhalb des polymeren Anionenstrangs führen zu einer Aufspaltung der Ga-4s und Ga-4p Zustände in Valenz- und Leitungsband. Die Ga-4s Maxima liegen vor allem im Bereich von zwischen -5 und -6 eV im Valenzband und in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes. Die Bindung zu den Selenidliganden erfolgt primär über die Se-4p Orbitale. Anteile der Se-4p Orbitale findet man vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und unterhalb der Fermi-Kante (0 bis -4 eV). Die DOS Maxima der Se-4s Orbitale liegen bei unterhalb von -11 eV und tragen nicht zur Bindung innerhalb der polymeren Anionen bei.

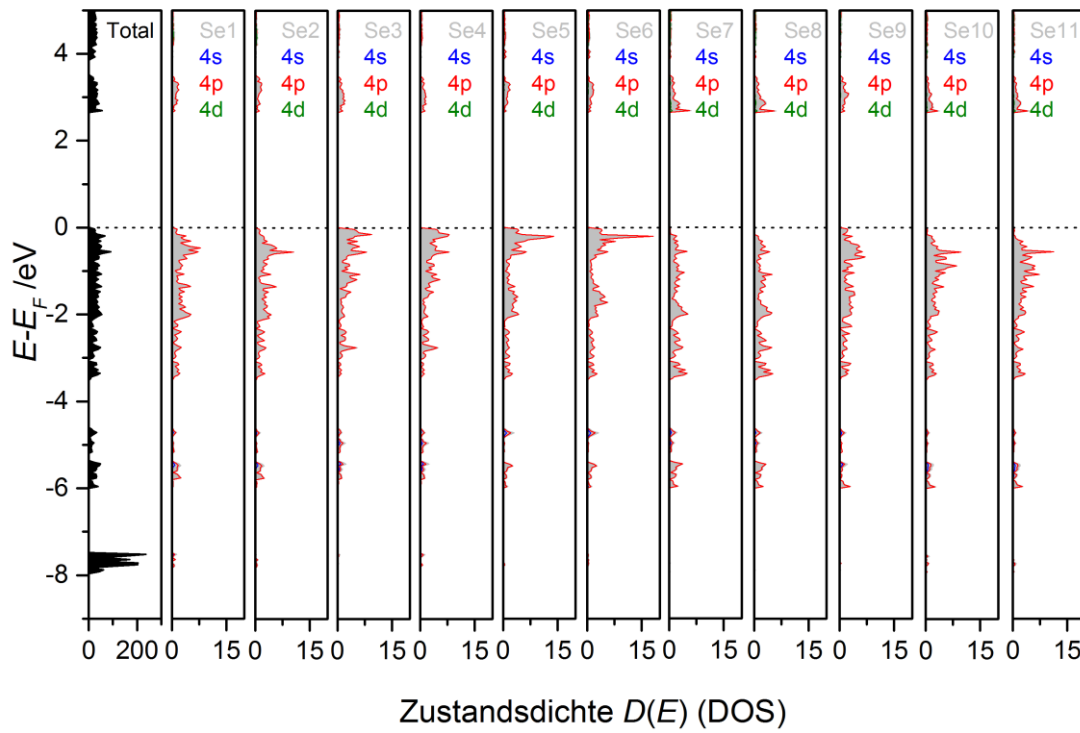
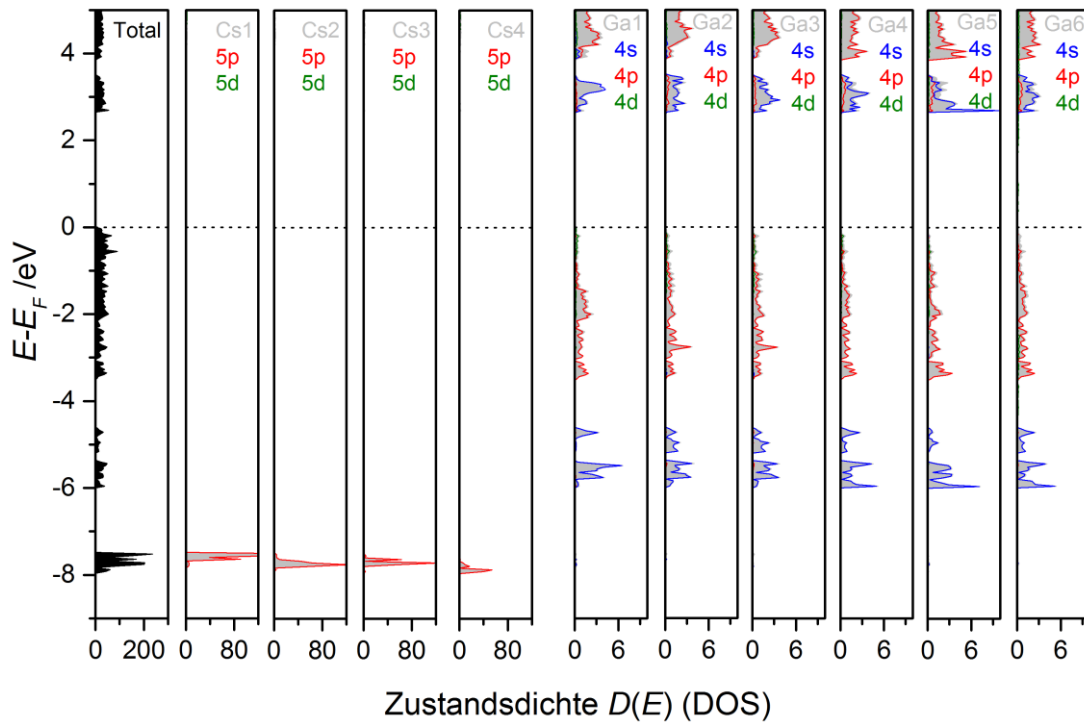


Abbildung 7.10: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$, sowie Anteile der Orbitale aller 21 Atom-lagen im Bereich von -9 bis 5 eV (PDOS).

7.2 Die Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$

7.2.1 Darstellung

Die Synthese von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ erfolgte durch kontrollierte thermische Zersetzung von CsN_3 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Gallium-Precursors (Ga , GaS , Ga_2S_3) und Schwefel. Eine Ampulle wurde in einem Röhrenofen mehrere Tage bei 750 °C getempert. Im Verlauf des Temperns bildete sich in der Ampulle ein ockerfarbener kristalliner Regulus, an dessen Oberfläche sich einige farblose stäbchenförmige Kristalle befanden.



Abbildung 7.11: Links: Ampulle mit weißem, gepulvertem $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der farblosen Kristallstäbchen von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$.

7.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

7.2.2.1 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ bildet farblose luft- und feuchtigkeitsstabile Kristallstäbchen. Die Kristallstruktur der Verbindung wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Eine Datensammlung an einem Einkristall erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) bei 20 °C. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte anhand von 22458 Reflexen mittels charge flipping Methoden mit dem Programm Superflip,^[39] implementiert in Jana2006,^[37] und anschließender Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Volle Matrix gegen F^2) mit dem Programm Jana2006.^[37]

Die finale Verfeinerung der Struktur konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0485$ $wR_2 = 0.0642$ (alle Daten) und einer maximalen Restelektronendichte von $0.73 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Details der finalen Strukturlösung und -verfeinerung und Parameter der Messung sind in Tabelle 7.4 angeführt. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.5 angeführt. Anisotrope Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel sind tabellarisch zusammengefasst im Anhang zu finden (Tabelle A7.2, A7.4).

Tabelle 7.4: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$.

Summenformel, Pearson Symbol	$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$, <i>aP42</i>
Molare Masse	1302.6 g/mol
Form, Farbe	Stäbchen, farblos
Kristallgröße	0.11 x 0.04 x 0.02 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 9.3753(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.799(4)^\circ$ $b = 9.5545(5) \text{ \AA}$ $\beta = 76.592(4)^\circ$ $c = 16.2503(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 60.275(5)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1214.9(1)$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 2$
Berechnete Dichte	$\rho = 3.561 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 13.395 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	20(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 50 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 2.98^\circ$ bis $\theta_{\max} = 28.83^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	22458
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5662
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	4224
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0597$, $R_\sigma = 0.0503$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.316$, $T_{\max} = 0.825$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Daten / Restraints / Parameter	5662 / 0 / 191
GOOF an F^2 , $F(000)$	1.00, 1164
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0292$ $wR_2 = 0.0558$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0485$ $wR_2 = 0.0642$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.84 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 0.73 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 7.5: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$.

Atom	Wyck.	Sof.	x	y	z	U_{eq}
Cs1	2i	1	0.6921(1)	0.4628(1)	0.1150(1)	0.0300(1)
Cs2	2i	1	0.2295(1)	0.0407(1)	0.0514(1)	0.0312(1)
Cs3	2i	1	0.3051(1)	0.4743(1)	0.4383(1)	0.0338(1)
Cs4	2i	1	0.9028(1)	0.0187(1)	0.3694(1)	0.0336(1)
Ga1	2i	1	0.5929(1)	0.0727(1)	0.1812(1)	0.0170(2)
Ga2	2i	1	0.0170(1)	0.2517(1)	0.8163(1)	0.0185(3)
Ga3	2i	1	0.2366(1)	0.4267(1)	0.1494(1)	0.0185(3)
Ga4	2i	1	0.4075(1)	0.2724(1)	0.6924(1)	0.0178(3)
Ga5	2i	1	0.0624(1)	0.5829(1)	0.6647(1)	0.0166(2)
Ga6	2i	1	0.2912(1)	0.1107(1)	0.3525(1)	0.0177(2)
S1	2i	1	0.4667(1)	0.2691(1)	0.0710(1)	0.0226(6)
S2	2i	1	0.8648(1)	0.0196(1)	0.1470(1)	0.0218(6)
S3	2i	1	0.2509(1)	0.6084(1)	0.2116(1)	0.0263(6)
S4	2i	1	0.0051(1)	0.6033(1)	0.0855(1)	0.0232(6)
S5	2i	1	0.5121(1)	0.1554(1)	0.3113(1)	0.0212(6)
S6	2i	1	0.4476(1)	0.1395(1)	0.8261(1)	0.0209(6)
S7	2i	1	0.1451(1)	0.3076(1)	0.6761(1)	0.0174(6)
S8	2i	1	0.1302(1)	0.2503(1)	0.2373(1)	0.0180(6)
S9	2i	1	0.6350(1)	0.1553(1)	0.5972(1)	0.0256(6)
S10	2i	1	0.6801(1)	0.4513(1)	0.3371(1)	0.0215(6)
S11	2i	1	0.0784(1)	0.2629(1)	0.4481(1)	0.0215(6)

7.2.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Prüfung der Reinheit der hergestellten Proben von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ wurde von den fein gepulverten Substanzen Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 7.12). Ähnlich der isotypen Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ wurde aufgrund der hohen Reflexanzahl monochromatisierte Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung genutzt um möglichst genaue Zellparameter zu erhalten. Die Diffraktogramme der untersuchten Proben zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm. Aufgrund der guten Übereinstimmung und der Abwesenheit von Fremdreflexen konnte davon ausgegangen werden, dass die Proben (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) phasenrein waren. Alle Reflexe konnten mit einer triklin primitiven Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 9.366(1) \text{ \AA}$, $b = 9.536(1) \text{ \AA}$, $c = 16.232(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.775(6)^\circ$, $\beta = 76.556(6)^\circ$, $\gamma = 60.266(5)^\circ$ und $V = 1209.7(3) \text{ \AA}^3$.

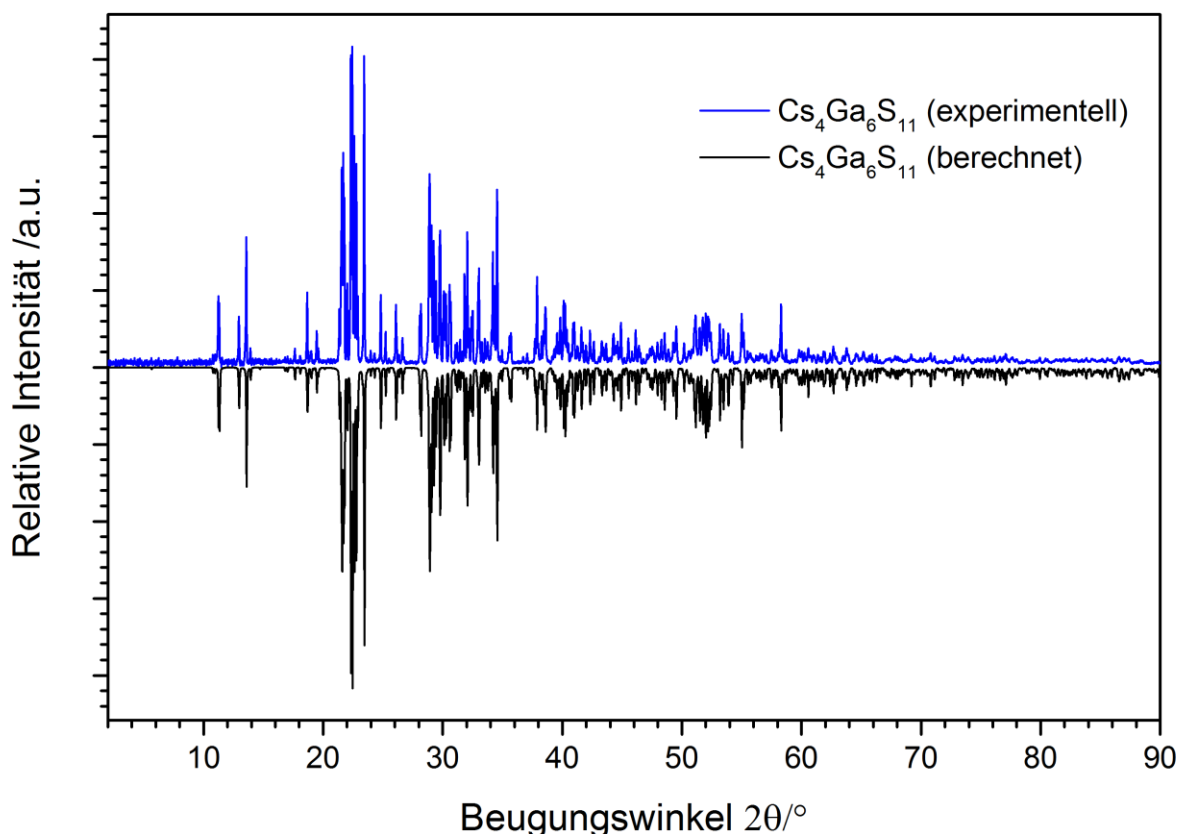
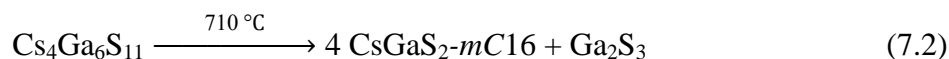


Abbildung 7.12: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25°C genutzt).

Das thermische Verhalten von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ wurde mittels in situ Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Hierzu wurde eine gepulverte Probe im Temperaturbereich von 20 – 800 °C untersucht. Der Verlauf der Diffraktogramme mit ansteigender Temperatur ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Wie bereits bei $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ wird das Ergebnis nur qualitativ beschrieben, da keine zufriedenstellende Verfeinerung der Zellparameter aufgrund des starken Überlapps der Reflexe erzielt werden konnte.

Analog zu $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ zerfällt die Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ bei Temperaturen über 710 ± 5 °C entsprechend Gleichung (7.2) zu CsGaS_2 -*m*C16. Beim Abkühlen der Probe konnte ebenfalls keine erneute Bildung von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ beobachtet werden. Das Zersetzungsprodukt Ga_2S_3 konnte auch in diesem Fall nicht detektiert werden.



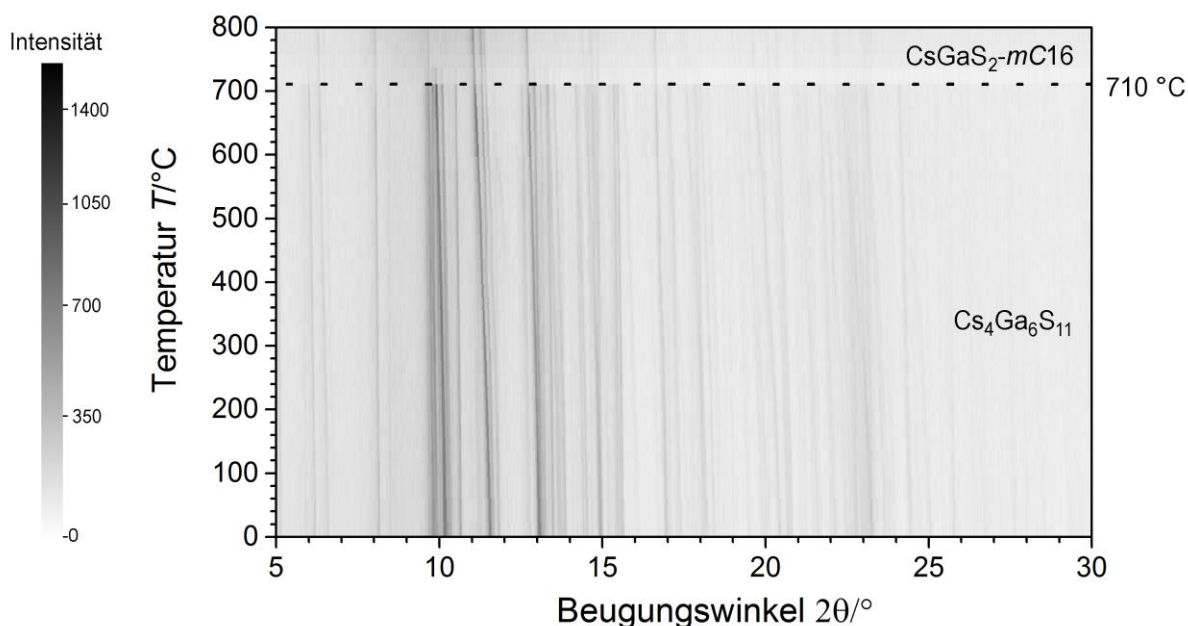


Abbildung 7.13: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ im Temperaturbereich von 20 – 800 °C (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

7.2.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$

$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Zellkonstanten $a = 9.3753(4)$ Å, $b = 9.5545(5)$ Å, $c = 16.2503(7)$ Å, $\alpha = 75.799(4)^\circ$, $\beta = 76.592(4)^\circ$, $\gamma = 60.275(5)^\circ$, $V = 1214.9(1)$ Å³ und $Z = 2$ (Einkristalldaten, 20 °C). Die Kristallstruktur der Verbindung ist isotyp zu $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$. Das anionische Strukturmerkmal dieser Verbindung sind komplexe, entlang $[1\bar{1}0]$ verlaufende, eindimensionale Stränge ${}^1[\text{Ga}_6\text{S}_{11}]^{4-}$ (vgl. Abbildung 7.14).

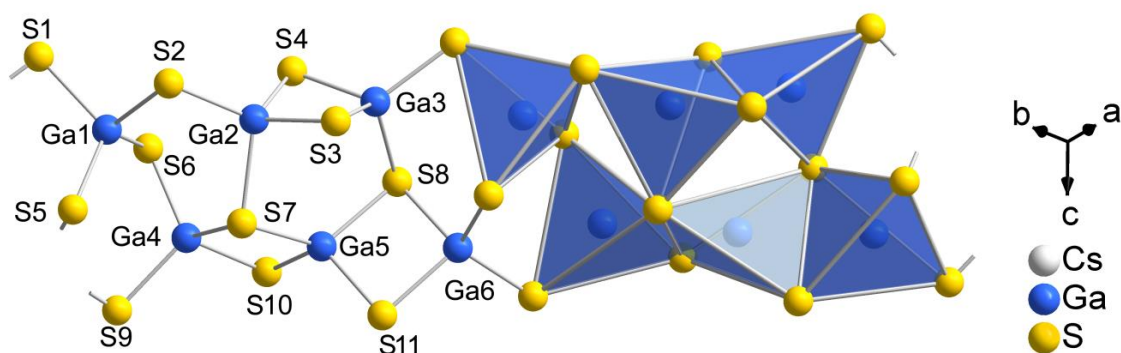


Abbildung 7.14: Ausschnitt der polymeren Thiogallatkette ${}^1[\text{Ga}_6\text{S}_{11}]^{4-}$ in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$. Zur Veranschaulichung der Polyederverknüpfung sind die Koordinationspolyeder hervorgehoben. Die Symmetriecodes der Schwefellagen (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A4.2) sind ebenfalls abgebildet.

Da die Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ isotyp sind, wird an dieser Stelle nicht näher auf die strukturellen Merkmale der Struktur eingegangen und auf Kapitel 7.1.3 verwiesen. Die Abstände zwischen den Liganden und Zentralatom liegen in den sechs GaS_4 Tetraedern liegen im Bereich von $d(\text{Ga-S}) = 2.235(2) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Ga-S}) = 2.381(3) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Ga-S}) = 2.291(1) \text{ \AA}$.

Die vier kristallographisch unabhängigen Cs-Lagen sind innerhalb einer Koordinationssphäre von 5.0 \AA unregelmäßig, zehnfach von Schwefel umgeben (vgl. Abbildung 7.15). Die Abstände zwischen den Zentralatomen und Schwefel liegen im Bereich von $d(\text{Cs-S}) = 3.427(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cs-Se}) = 4.796(3) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.788(1) \text{ \AA}$. An den quasi identischen mittleren Bindungslängen von $d(\text{Cs1-Se}) = 3.773(1) \text{ \AA}$, $d(\text{Cs2-Se}) = 3.823(1) \text{ \AA}$, $d(\text{Cs3-Se}) = 3.759(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cs4-Se}) = 3.796(1) \text{ \AA}$ erkennt man, dass die Polyeder mehr oder weniger gleich stark deformiert sind.

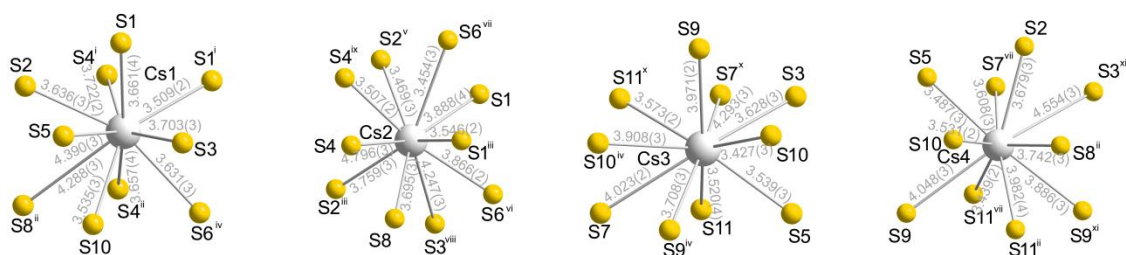


Abbildung 7.15: Koordinationspolyeder der vier Cäsiumlagen (Cs1 links, Cs2 rechts) in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$. Die Symmetriecodes der Schwefellagen sind ebenfalls abgebildet (Römische Ziffern, vgl. Anhang Tabelle A7.4).

Untereinander bilden die Cäsiumatome ein komplexes kationisches Netzwerk mit Abständen im Bereich von $d(\text{Cs-Cs}) = 4.647(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{Cs-Cs}) = 5.433(1) \text{ \AA}$. Die anionischen Stränge ${}^1[\text{Ga}_6\text{S}_{11}]^{4-}$ verlaufen in den Kanälen dieses Netzwerks entlang $[1\bar{1}0]$ und bilden untereinander eine hexagonale Stabpackung aus (vgl. Abbildung 7.16).

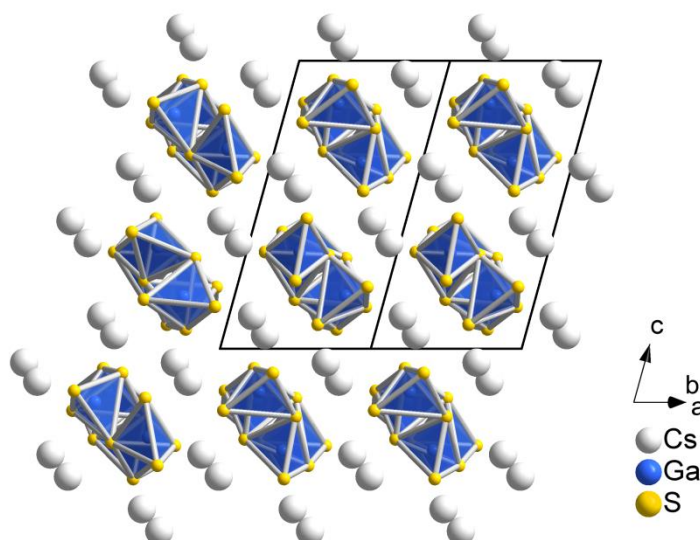


Abbildung 7.16: Hexagonale Stabpackung der anionischen Stränge in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$.

7.2.4 Schwingungsspektroskopie

Zur Bestimmung Raman-aktiver Schwingungsmoden von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ wurde von der phasenreinen Probe ein Raman-Spektrum aufgenommen (vgl. Abbildung 7.17). Die Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden erfolgte durch einen Vergleich der Raman-Spektren aller Thiogallate dieser Arbeit (vgl. Kapitel 9.2).

Wie bereits beim Raman-Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (vgl. Kap. 7.1.4) beobachtet, zeigt auch das Raman-Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ zwei deutlich getrennte Bereiche der Raman-Banden. Den Schwingungsbanden im Bereich einer Raman-Verschiebung von $408 - 266 \text{ cm}^{-1}$ können Ga-S Streckschwingungen innerhalb der GaS_4 Tetraeder zugeordnet werden. Bei den Schwingungsbanden bei 192 und 124 cm^{-1} handelt es sich vermutlich um Deformations-schwingungen der polymeren Anionen. Alle Banden mit einer geringeren Raman-Verschiebung stammen von Gitterschwingungen.

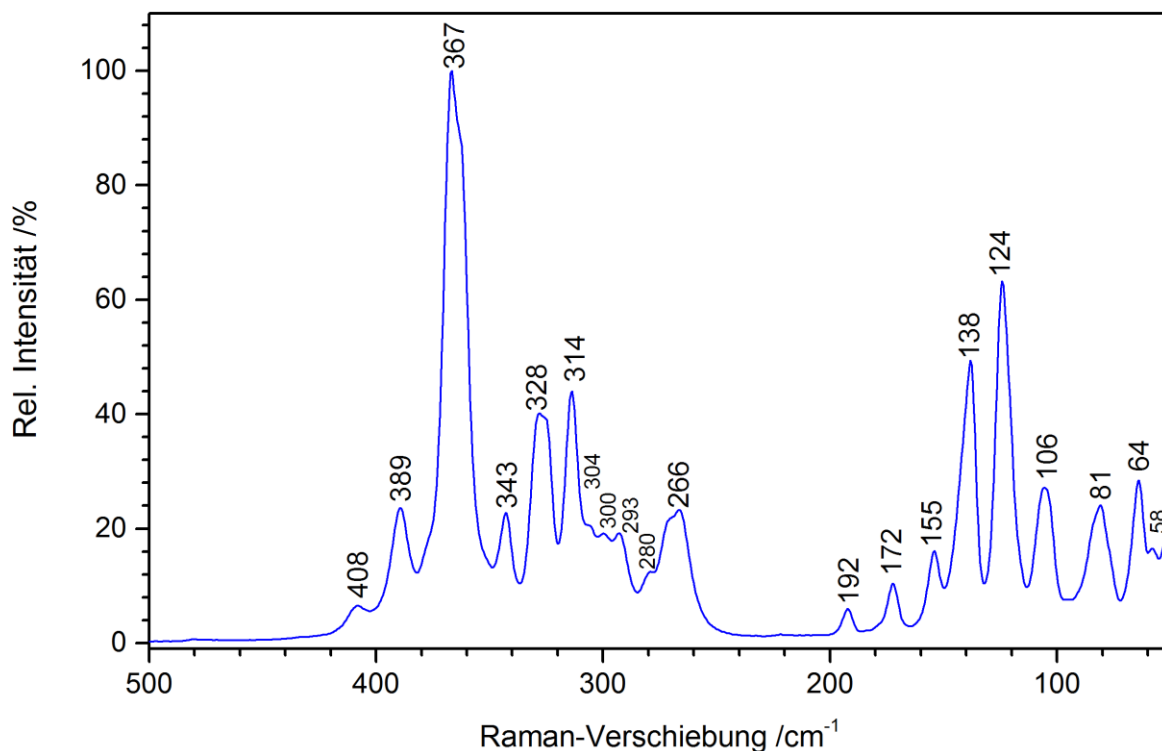


Abbildung 7.17: Raman-Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ (blau) im Bereich einer Raman-Verschiebung von $50 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (Anregungswellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$, 25°C).

Tabelle 7.6: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ entsprechend der vergleichenden Betrachtungen von Kapitel 9.2 (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung).

$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
58	Gitterschwingung
64	Gitterschwingung
81	Gitterschwingung
106	Gitterschwingung
124	$\delta(\text{Ga-S})$
138	$\delta(\text{Ga-S})$
155	$\delta(\text{Ga-S})$
172	$\delta(\text{Ga-S})$
192	$\delta(\text{Ga-S})$
266	$\nu(\text{Ga-S})$
280	$\nu(\text{Ga-S})$
293	$\nu(\text{Ga-S})$
300	$\nu(\text{Ga-S})$
304	$\nu(\text{Ga-S})$
314	$\nu(\text{Ga-S})$
328	$\nu(\text{Ga-S})$
343	$\nu(\text{Ga-S})$
367	$\nu(\text{Ga-S})$
389	$\nu(\text{Ga-S})$
408	$\nu(\text{Ga-S})$

7.2.5 UV/Vis-Spektroskopie – Elektronische Eigenschaften

Die Ermittlung der optischen Bandlücke des Halbleiters $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ erfolgte mittels diffuser Reflexionsspektroskopie (vgl. Kap. 2.3.4). Durch eine Extrapolation des linearen Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion auf die Grundlinie (vgl. Abbildung 7.18) wurde eine optische Bandlücke von 3.14 eV erhalten. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der weißen gepulverten Substanz.

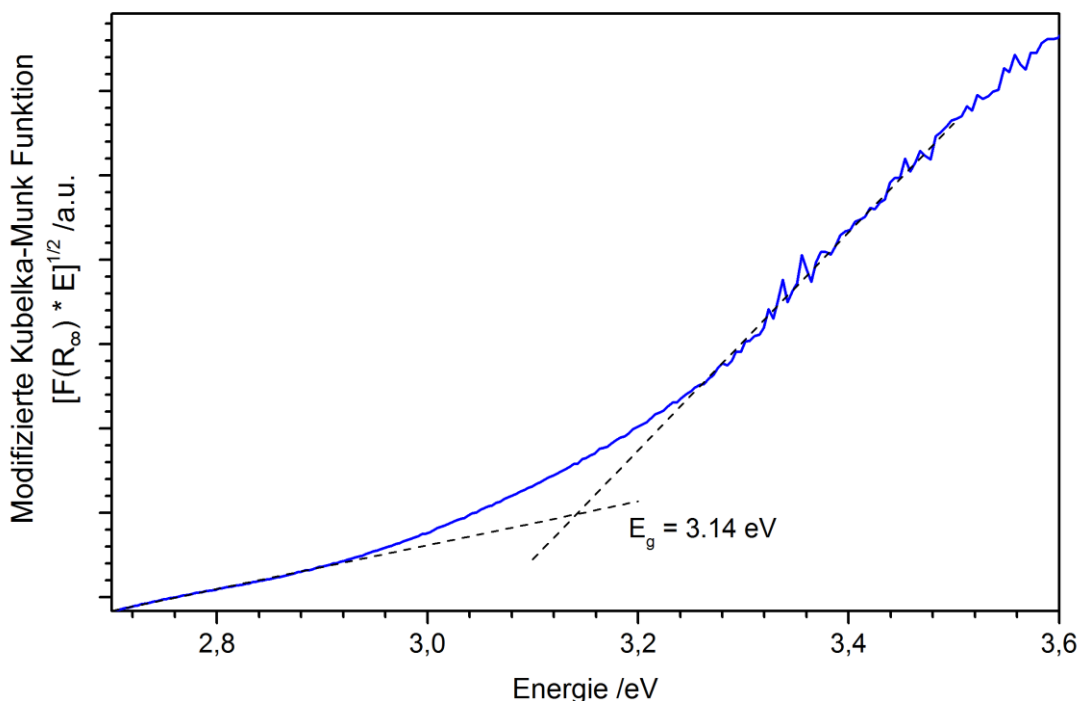


Abbildung 7.18: UV/Vis Spektren von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ (blau). Die Bandlücken der Verbindungen wurden durch Extrapolation des linear abfallenden Teils auf die Grundlinie ermittelt.

Zur Analyse der elektronischen Struktur und Bindungssituation in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ wurden DFT-Rechnungen unter Nutzung des FPLO (full-potential local-orbital minimum-basis) codes durchgeführt.^[48] Die Beschreibung der Austausch- und Korrelationswechselwirkungen erfolgte unter Zuhilfenahme des GGA-Funktional nach Perdew, Burke und Enzerhof (PBE^[49]). Ausgegangen von der experimentell bestimmten Struktur, konvergierte die Rechnung unter Verwendung eines Netzes aus $8 \times 8 \times 8$ k -Punkten mit einer maximalen Abweichung von $0.91 \cdot 10^{-6}$ Hartree.

Eine Analyse der Zustandsdichte ergab, dass $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.03 eV ist, was mit der experimentell bestimmten Bandlücke von 3.14 eV im Einklang ist. Abbildung 7.19 zeigt die totale Zustandsdichte (TDOS), sowie Beiträge der drei Atomsorten. Eine ausführliche Betrachtung der Beiträge der Orbitale aller 21 Atomlagen (PDOS) ist in Abbildung 7.20 zu finden.

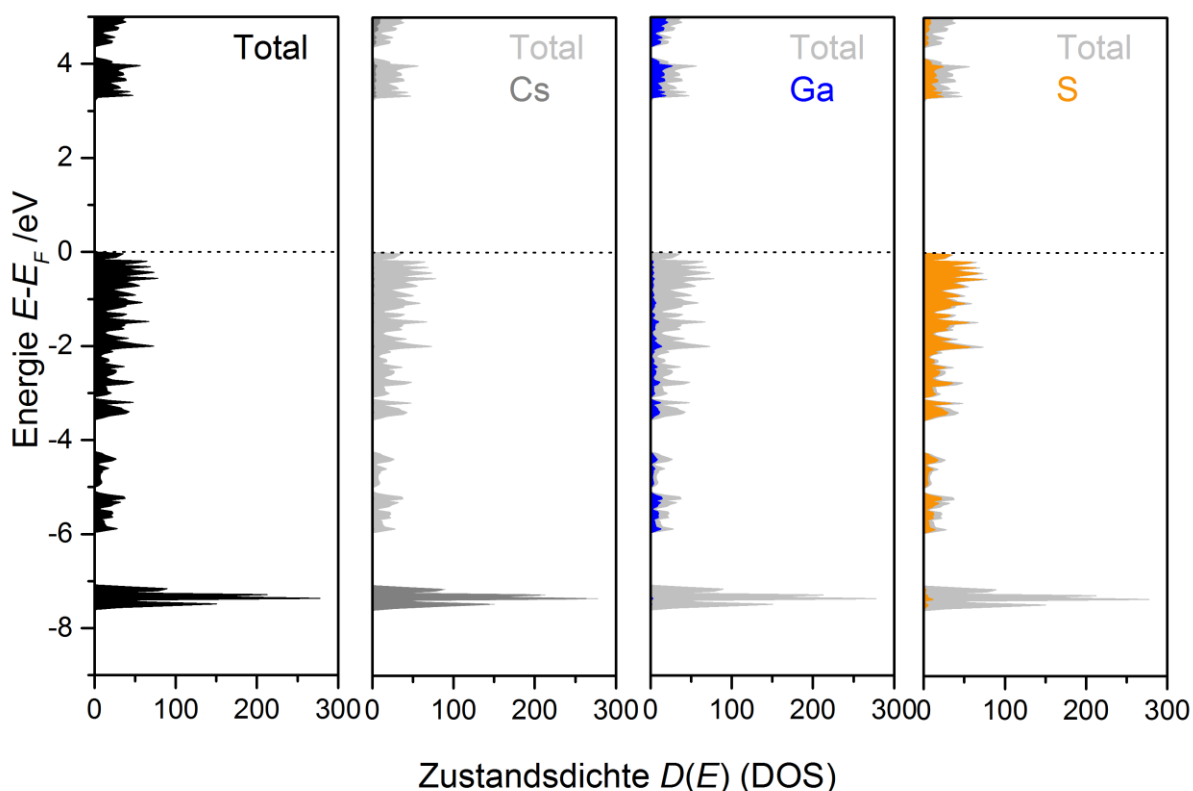


Abbildung 7.19: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$, sowie Anteile der verschiedenen Atomsorten im Bereich von -9 bis +5 eV.

Analog zu allen bislang betrachteten Chalkogenogallaten liegen auch in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ unterschiedliche Bindungssituationen der drei Atomsorten vor. Cäsium liegt als Cs^+ vor, was aus den nicht besetzten Cs-6s Orbitalen ersichtlich ist. Die energetisch höchsten, besetzten Cs-5p Orbitale liegen bei -7.5 eV. Ga-S Wechselwirkungen innerhalb der anionischen Thio-gallatkette führen zu einer Aufspaltung der Ga-4s und Ga-4p Zustände in Valenz- und Leitungsband. Ga-4s Maxima liegen vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und im Bereich von zwischen -4.5 und -6 eV im Valenzband. Die Bindung zu den Sulfidliganden erfolgt primär über die S-3p Orbitale. Anteile der S-3p Orbitale findet man vor allem in den tiefsten Niveaus des Leitungsbandes und unterhalb der Fermi-Kante (0 bis -4 eV). Die DOS Maxima der S-3s Orbitale liegen bei unterhalb von -12 eV und tragen nicht zur Bindung innerhalb der polymeren Anionen-kette bei.

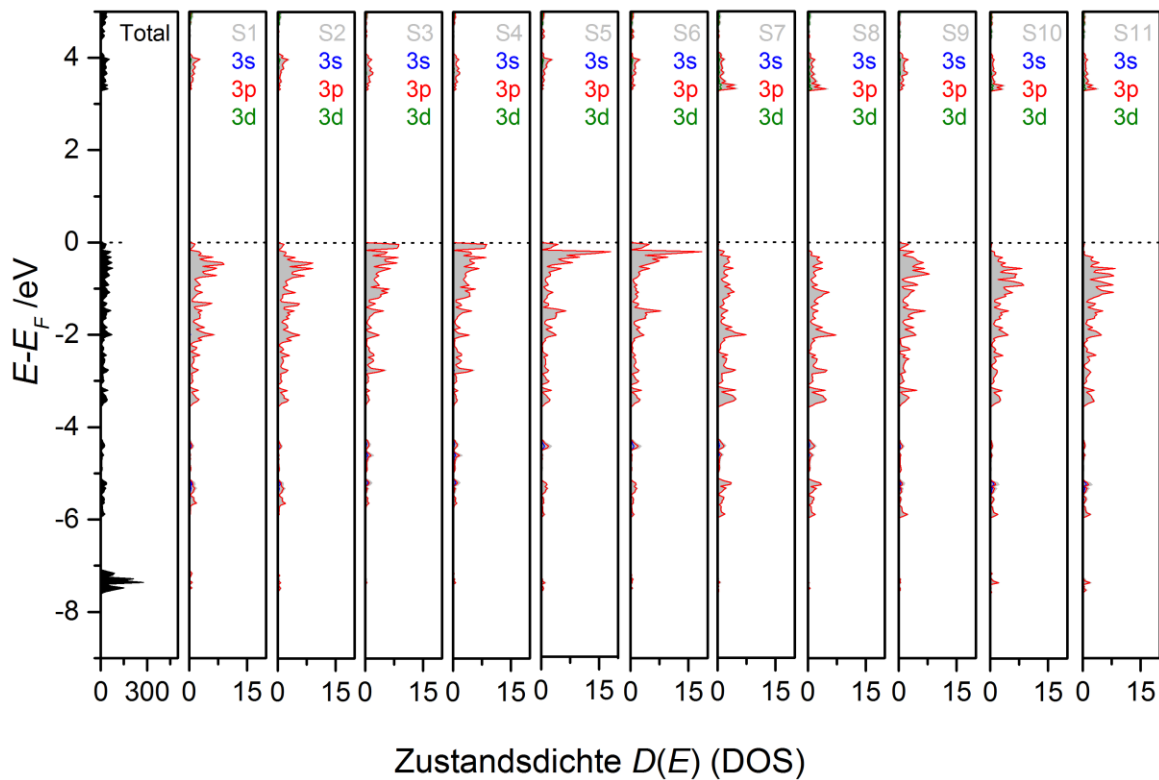
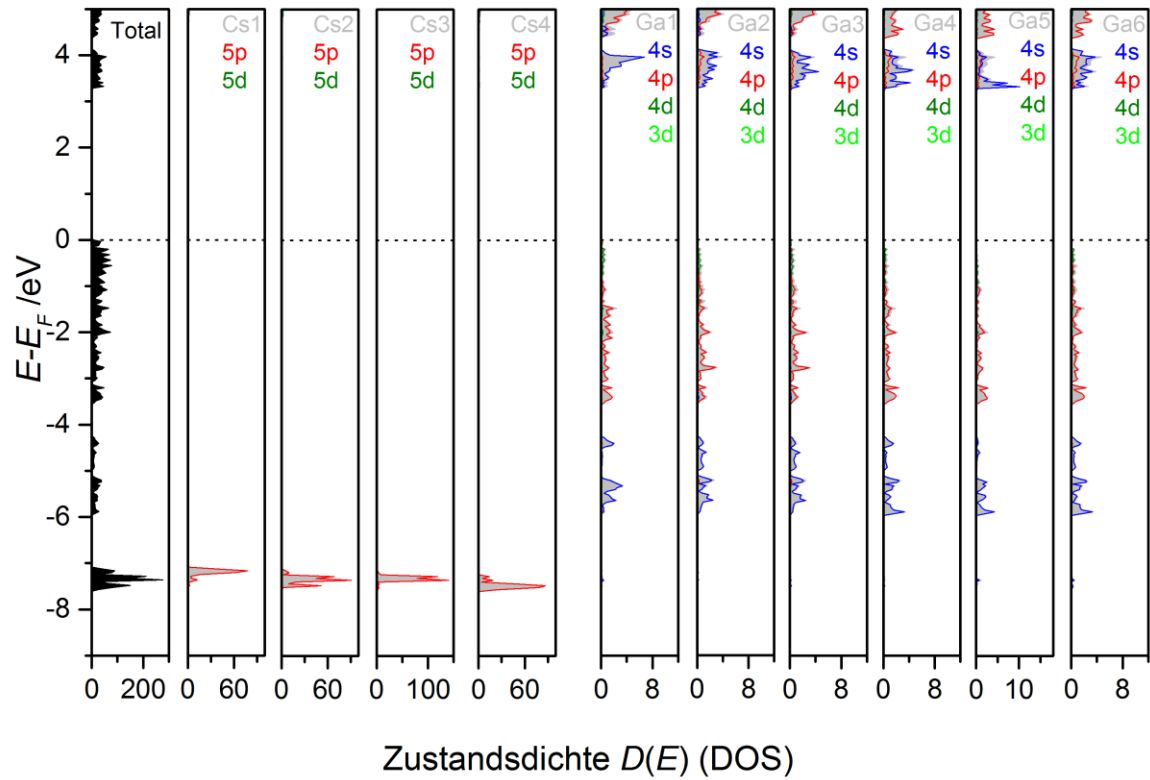


Abbildung 7.20: Totale Zustandsdichte (TDOS) von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$, sowie Anteile der Orbitale aller 21 Atomlagen im Bereich von -9 bis +5 eV (PDOS).

7.3 Betrachtung der Tetraederdeformation innerhalb der Chalkogenogallatstränge

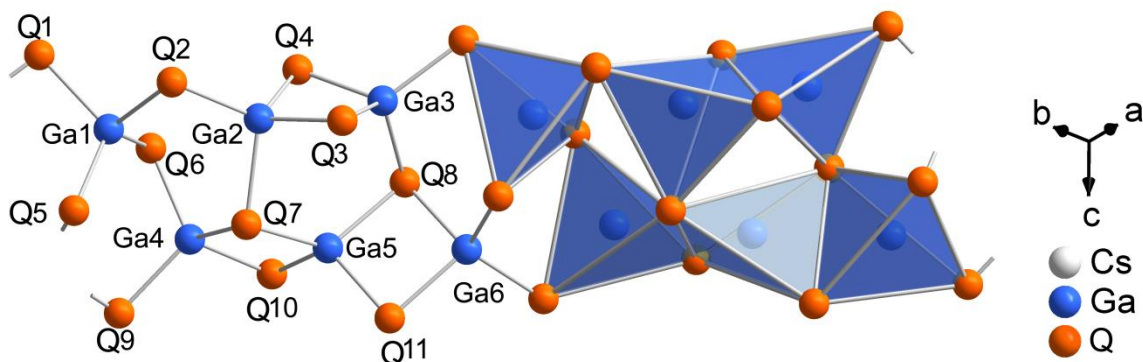


Abbildung 7.21: Anionischer Strang ${}^1[\text{Ga}_6\text{Q}_{11}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) mit Darstellung der Polyederverknüpfung. Die Mischbesetzung auf der Se3 Lage von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ wurde bei den folgenden Betrachtungen ignoriert.

Tabelle 7.7: Vergleich der realen und idealen Tetraedervolumina aller GaSe_4 Tetraeder in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ mit Angabe der prozentualen Abweichung ΔV und Abweichung der Tetraedermittelpunkte Δd . Die Standardabweichung der Ga-Se Abstände $\sigma d(\text{Ga-Se})$ ist ebenfalls angegeben.

	Ga1	Ga2	Ga3	Ga4	Ga5	Ga6
$V_{\text{real}} / \text{\AA}^3$	7.03(1)	6.99(1)	6.95(1)	6.98(1)	6.84(1)	6.96(1)
ΔV	0.016	0.029	0.039	0.038	0.058	0.036
$\Delta d_{\text{Mitte}} / \text{\AA}$	0.127(1)	0.188(1)	0.202(1)	0.179(1)	0.052(1)	0.186(1)
$\sigma d(\text{Ga-Se})$	0.0174	0.0623	0.0632	0.0582	0.0298	0.0604

Tabelle 7.8: Vergleich der realen und idealen Tetraedervolumina aller GaS_4 Tetraeder in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ mit Angabe der prozentualen Abweichung ΔV und Abweichung der Tetraedermittelpunkte Δd . Die Standardabweichung der Ga-S Abstände $\sigma d(\text{Ga-S})$ ist ebenfalls angegeben.

	Ga1	Ga2	Ga3	Ga4	Ga5	Ga6
$V_{\text{real}} / \text{\AA}^3$	6.07(1)	6.00(1)	5.98(1)	5.97(1)	5.85(1)	5.95(1)
ΔV	0.010	0.033	0.040	0.047	0.057	0.043
$\Delta d_{\text{Mitte}} / \text{\AA}$	0.101(1)	0.186(1)	0.193(1)	0.179(1)	0.037(1)	0.184(1)
$\sigma d(\text{Ga-S})$	0.0122	0.0624	0.0618	0.0594	0.0301	0.0602

Tabelle 7.9: Vergleich der Q-Ga-Q Winkel der verknüpften GaQ_4 -Tetraeder in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

Ga2-Ga3		Ga4-Ga5		Ga5-Ga6	
Ga2-Se4-Ga3	77.97(4)	Ga4-Se7-Ga5	83.74(4)	Ga5-Se8-Ga6	84.21(4)
Ga2-Se3-Ga3	77.70(4)	Ga4-Se10-Ga5	86.63(4)	Ga5-Se11-Ga6	86.88(4)
Se3-Ga3-Se4	99.32(4)	Se7-Ga4-Se10	93.20(4)	Se8-Ga5-Se11	95.12(4)
Se3-Ga2-Se4	99.63(4)	Se7-Ga5-Se10	95.51(4)	Se8-Ga6-Se11	92.85(4)
Ga2-S4-Ga3	79.08(5)	Ga4-S7-Ga5	84.48(5)	Ga5-S8-Ga6	84.78(5)
Ga2-S3-Ga3	78.78(5)	Ga4-S10-Ga5	87.61(5)	Ga5-S11-Ga6	87.81(6)
S3-Ga3-S4	98.10(6)	S7-Ga4-S10	92.20(6)	S8-Ga5-S11	94.48(6)
S3-Ga2-S4	98.35(7)	S7-Ga5-S10	94.86(6)	S8-Ga6-S11	92.11(5)

Da in den meisten Kristallstrukturen keine idealen Polyeder vorliegen ist es nötig auftretende Abweichungen (Deformation) von idealen Bindungsabständen und -winkeln zu betrachten bzw. zu erklären. Der anionische Strang in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) bietet durch die sechs auftretenden GaQ_4 Tetraeder mit unterschiedlichen Verknüpfungsmustern ein interessantes Studienobjekt um verschiedene Einflüsse auf die Tetraederverzerrung zu betrachten. Da es keine allgemeingültige Beschreibungsweise eines Deformationsgrades gibt wurde die Verzerrung in dieser Arbeit auf verschiedene Arten betrachtet. Zunächst wird mit Hilfe der Paulingschen Regeln zur Polyederverknüpfung und geometrischer Betrachtungen versucht zu erklären, welche Deformationen theoretisch auftreten sollten. Im Anschluss erfolgt eine mathematische Analyse der Abweichungen der Bindungslängen, -winkel und Tetraedervolumina. Zum Abschluss wurde noch der Einfluss der unterschiedlichen Chalkogene Schwefel und Selen auf die Deformation betrachtet.

Betrachtet man zunächst die Verknüpfung der Polyeder, so fällt auf, dass drei unterschiedliche Bindungssituationen vorliegen. Während der Tetraeder um Ga1 nur über gemeinsame Ecken mit seinen Nachbarn verbunden ist liegt bei Ga2, Ga3, Ga4 und Ga6 auch eine Verknüpfung über eine gemeinsame Kante vor. Der Tetraeder um Ga5 ist sogar über zwei gemeinsame Kanten mit seinen Nachbarn verknüpft. Da es durch Kondensation zweier Tetraeder über eine gemeinsame Kante zu einer deutlich stärkeren elektrostatischen Abstoßung der Zentralatome kommt ist davon auszugehen, dass der rein eckenverknüpfte Ga1Q_4 -Tetraeder die geringste Verzerrung ausweist. Bei kantenverknüpften Tetraedern würde eine positive Partialladung am Zentralatom entstehen, was durch eine Auslenkung weg von der verknüpfenden Kante kompensiert wird (3. Paulingsche Regel^[192]). Dies ist bei den Tetraedern um Ga2, Ga3, Ga4 und Ga6 zu beobachten. Eine Auslenkung des Zentralatoms im Tetraeder um Ga5 sollte analog zu kantenverknüpften Tetraederketten wie SiS_2 nicht auftreten. Vielmehr sollte der Tetraeder regelmäßig entlang der Kette gestreckt sein. In den Ga_2Q_2 -Vierringen sind folglich Winkel im Bereich um 90° zu beobachten, wobei aufgrund der Tetraederverknüpfung stumpfere Winkel am Gallium (näher am idealen Tetraederwinkel) und spitzere Winkel am Chalkogen auftreten. Entsprechend der bisherigen Betrachtungen wird in beiden Verbindungen eine sehr starke entgegengesetzte Auslenkung der Zentralatome in Ga2Q_4 , Ga3Q_4 , Ga4Q_4 und Ga6Q_4 beobachtet. Eine deutlich geringere Auslenkung ist in Ga5Q_4 zu beobachten, wobei Ga1Q_4 die mit Abstand geringste Auslenkung zeigt. Entsprechend der elektrostatischen Valenzregel (2. Paulingsche Regel^[192]) ist die Stöchiometrie $\text{Ga}_6\text{Q}_{11}^{4-}$ nur realisierbar wenn die lokale Koordination am Chalkogenatom zwei bzw. drei im Verhältnis von 9 : 2 beträgt. Von den 11 Chalkogenlagen im Chalkogenogallatstrang sind nur die Lagen Se7 und Se8 dreifach von Gallium umgeben. Entsprechend der höheren Koordinationszahl müssen auch die Abstände $d(\text{Ga-Q})$ deutlich länger als alle andern Abstände $d(\text{Ga-Q})$ ausfallen. Dies trifft auch auf beide Verbindungen zu, da jeweils die sechs längsten Abstände $d(\text{Ga-Q})$ von Q7 und Q8 ausgehen.

Die auftretende Varianz der Bindungsabstände $\sigma d(\text{Ga}-\text{Q})$ ist im Tetraeder um Ga1 am geringsten und in den Tetraedern um Ga2, Ga3, Ga4 und Ga6 am größten. Im Tetraeder um Ga5 liegt eine Abweichung zwischen den beiden Fällen vor. Diese Unterschiede sind leicht durch die vorherigen Betrachtungen bezüglich der Auslenkung der Zentralatome erklärbar. Da aufgrund der Kantenverknüpfung in Ga_2Q_4 , Ga_3Q_4 , Ga_4Q_4 und Ga_5Q_4 eine stärkere Auslenkung der Zentralatome auftritt müssen auch die Bindungslängen $d(\text{Ga}-\text{Q})$ stärker variieren.

Die Volumina aller sechs Tetraeder unterscheiden sich grundsätzlich nicht sehr stark voneinander. Festzustellen ist dass der Ga_1Q_4 Tetraeder jeweils das größte und der Ga_5Q_4 Tetraeder das kleinste Volumen aufweist. Bei allen anderen Tetraedern werden quasi identische Volumina beobachtet. Die beobachtete Volumenverzerrung (ΔV bzw. Δd_{Mitte}) zeigt bei Ga_1Q_4 den mit Abstand geringsten Wert. Bei Ga2, Ga3, Ga4 und Ga6 treten relativ ähnliche Werte auf, wobei die Verzerrung im Tetraeder um Ga2 in beiden Verbindungen jeweils leicht kleiner ausfällt. Die mit Abstand stärkste Volumendeformation tritt in Ga5 auf. Diese hohe Abweichung hat vermutlich weniger mit der tatsächlichen Verzerrung als mit der Definition von Balic-Zunic zu tun.^[43] Da der Tetraeder Ga_5Q_4 eigentlich nur in die Länge gestreckt ist entsteht eine höhere Diskrepanz zwischen tatsächlichem Volumen und dem Volumen des idealen Tetraeders, welches in den Umkreis um Ga_5Q_4 eingepasst wird. Eine Anordnung der Tetraeder nach ihrer Deformation sollte aufgrund aller vorigen Betrachtungen wie folgt aussehen.

(Geringe Verzerrung) $\text{Ga}_1 < \text{Ga}_5 < \text{Ga}_2, \text{Ga}_3, \text{Ga}_4, \text{Ga}_6$ (Starke Verzerrung)

Beim Vergleich der Deformationen innerhalb des Thiogallat- und des Selenogallat-Strangs ist theoretisch davon auszugehen, dass die auftretenden Verzerrungen aufgrund höherer Elektronegativität und geringerem Ionenradius in der Schwefelverbindung deutlich stärker ausfallen müssten. Allerdings ist weder bei der Auslenkung der Zentralatome und Varianz der Bindungslängen der Windungslängen noch bei der Volumenverzerrung ein deutlicher Unterschied festzustellen. Der einzige festzustellende Unterschied ist, dass die Bindungswinkel am Gallium in den Ga_2Q_2 Vierringen der kantenverknüpften Tetraeder in der Selenverbindung stumpfer, also näher am Tetraederwinkel, als in der Schwefelverbindung sind.

7.4 Festkörper-NMR Untersuchungen an $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$

In Kooperation mit dem Lehrstuhl *Prof. Dr. Jürgen Senker* der Universität Bayreuth wurden Festkörper-NMR Untersuchungen an den Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) durchgeführt. Hierbei war vor allem eine Untersuchung der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ interessant, da die Kristallstruktur ein komplexes Verknüpfungsmuster (21 Atomlagen) von drei NMR-aktiven Kernen (${}^{133}\text{Cs}$, ${}^{71}\text{Ga}$, ${}^{77}\text{Se}$) aufweist. Die exakten Ergebnisse werden in einer dieser Arbeit folgenden Publikation präsentiert. An dieser Stelle sollen nur die vorläufigen Ergebnisse präsentiert werden.

Entsprechend der vier kristallographisch unabhängigen Cäsiumlagen, sind in den ${}^{133}\text{Cs}$ Spektren der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) vier Signale zu erwarten. Aufgrund der geringen Quadrupolkopplung sollten diese Signale gut aufgelöst werden können. Da die lokale Koordination dieser Lagen relativ ähnlich ist, sollten diese Signale zudem eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen. Während im ${}^{133}\text{Cs}$ -MAS-NMR Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ vier Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 241, 261, 266$ und 281 ppm auftreten, sind im Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ nur drei Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 264, 284$ und 310 ppm zu beobachten (vgl. Abbildung 7.21). Da das Verhältnis der integrierten Signalintensitäten im Spektrum von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ $1 : 2 : 1$ beträgt, treten in beiden Spektren jeweils vier ${}^{133}\text{Cs}$ Resonanzen auf, die den vier kristallographisch unabhängigen Cäsiumlagen der Verbindungen zugeordnet werden können.

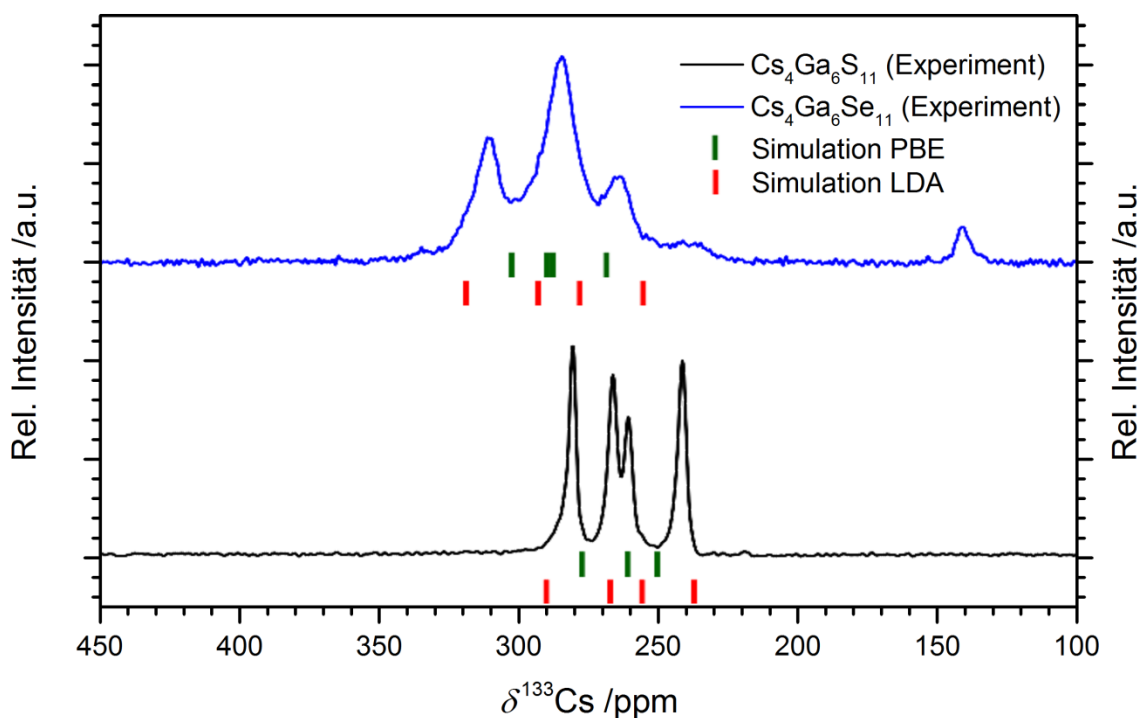


Abbildung 7.21: ${}^{133}\text{Cs}$ -MAS-NMR Spektren von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ (schwarz) und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (blau). Die theoretisch berechneten chemischen Verschiebungen der vier Cäsiumlagen nach dem GGA- (grün) und dem LDA-Funktional (rot) sind ebenfalls abgebildet.

Zur Interpretation der Spektren wurden DFT Simulationen durchgeführt. Die Korrektur relativistischer Effekte erfolgte dabei mit Hilfe des LDA-^[50] bzw. des GGA-Funktional nach Perdew, Burke und Enzerhof (PBE^[49]) durchgeführt. Die Zellparameter zeigten nur geringe Änderungen (vgl. Tabelle 7.10) und die bestimmten chemischen Verschiebungen sind im Einklang mit den experimentellen Werten. Bei Verwendung des GGA-Funktional kommt es, aufgrund der unvollständigen relativistischen Betrachtung und daraus resultierender, längerer Bindungsabstände, zu einer schwächeren Signalaufspaltung. Die bei Verwendung des LDA-Funktional erhaltenen chemischen Verschiebungen zeigen grundsätzlich eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Quadrupolkopplungen liegen bei beiden Verbindungen bei < 0.44 MHz und sind zu klein um ermittelt zu werden.

Tabelle 7.10: Vergleich der experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen der ${}^{133}\text{Cs}$ Kerne mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen unter Verwendung des LDA- und GGA(PBE)-Funktional.

$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$					
	Volumen $V/\text{\AA}^3$	Chemische Verschiebung δ/ppm			
Experiment	1198.8(1)	241	261	266	281
LDA	-6.2 %	250	261	277	
GGA.PBE	+8.1 %	237	256	267	290

$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$					
	Volumen $V/\text{\AA}^3$	Chemische Verschiebung δ/ppm			
Experiment	1349.9(1)	264		284	310
LDA	-6.9 %	273	283	288	305
GGA.PBE	+8.1 %	255	278	293	319

Zur weiteren Charakterisierung wurden ${}^{71}\text{Ga}$ Spektren aufgenommen. Aufgrund der hohen Quadrupolkopplung der ${}^{71}\text{Ga}$ Kerne (Kernspin $-3/2$) kommt es zu sehr breiten Signalen, die sich über einen breiten Bereich der chemischen Verschiebung erstrecken. Da die Galliumkerne zudem eine ähnliche Umgebung in den Kristallstrukturen aufweisen, müssten die Signale eine ähnliche chemische Verschiebung zeigen. Folglich kommt es zu einer Überlagerung der sechs Signale, was zu komplexen Spektren (vgl. Abbildung 7.22) führt. Da diese Spektren nicht ohne weiteres ausgewertet werden konnten, wurden zur weiterführenden Analyse zusätzliche 2D Spektren aufgenommen, die an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden.

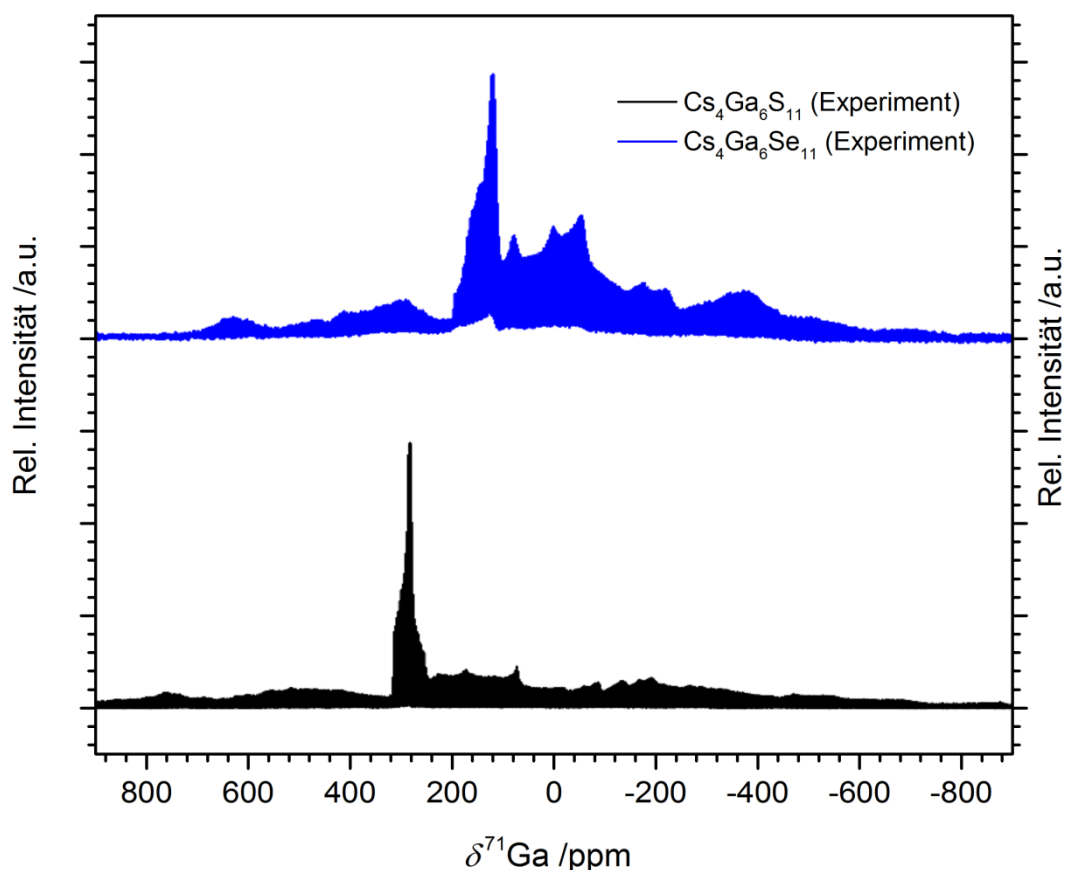


Abbildung 7.22: 1D- ${}^{71}\text{Ga}$ -NMR Spektren von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ (schwarz) und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (blau).

7.5 Zusammenfassung von Kapitel 7

Im Gegensatz zu den bislang in dieser Arbeit diskutierten Chalkogenotrielen mit relativ simplen Anionenstrukturen, liegt in den anionischen Strängen ${}^1[\text{Ga}_6\text{Q}_{11}]^{4-}$ der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) ein deutlich komplexeres Verknüpfungsmuster vor. Während diese komplexen anionischen Stränge zu Beginn dieser Arbeit noch sehr exotisch waren, konnten im Laufe dieser Arbeit, vor allem von *P. Vaqueiro et al.* und *S. Dehnen et al.*, vergleichbare Anionen durch den Einsatz strukturdirigierender organischer Kationen erhalten werden.^[127, 130]

Da die Verbindungen relativ viele kristallographisch unabhängige Atomlagen (vier Cäsiumlagen, sechs Galliumlagen und elf Chalkogenlagen) zeigen, boten diese Strukturen ein Modellsystem um den Einfluss verschiedener Verknüpfungsmuster auf die Verzerrung der Tetraeder zu studieren. Weiterhin wurden von diesen Verbindungen Festkörper-NMR Spektren der ${}^{133}\text{Cs}$ - und ${}^{71}\text{Ga}$ -Kerne aufgenommen, die allerdings aufgrund der großen Quadrupolkopplungen und der relativ ähnlichen tetraedrischen Koordination, konnten die ${}^{71}\text{Ga}$ Spektren bislang nicht ausgewertet werden konnten.

8 Sonstiges

8.1 Neubestimmung der Kristallstruktur von Cs_2S_6

Wie bereits in früheren Kapiteln beschrieben (vgl. Kap. 4, Kap. 5), scheinen Alkalimetallpolysulfide eine wichtige Rolle bei der Bildung der Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaS_3 zu spielen. Im Rahmen der Charakterisierung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ (vgl. Kapitel 4.1) bzw. bei den Syntheseversuchen in Polysulfidschmelzen (vgl. Kapitel 5) wurde die Verbindung Cs_2S_6 zudem schwingungsspektroskopisch untersucht. Literaturrecherchen bezüglich Cs_2S_6 zeigten, dass die einzig bekannte Kristallstrukturbestimmung der Verbindung bereits über 60 Jahre zurückliegt^[154], weshalb beschlossen wurde diese Struktur mit modernen Analysemethoden erneut zu bestimmen.

Ein dunkelroter, lattenförmiger Einkristall von Cs_2S_6 konnte wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben durch die solvothermale Synthese von Cs_2CO_3 und Schwefel in Ethanol bei 120 °C erhalten werden. Die Datensammlung erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Supernova, Mo- $K\alpha$ -Strahlung) bei 20 °C. Die Strukturlösung erfolgte anhand von 5008 Reflexen unter Verwendung des Programmes Superflip^[39] (implementiert in Jana2006^[37]) mittels charge flipping Methoden. Eine anschließende Verfeinerung des erhaltenen Strukturmodells erfolgte mit dem Programm Jana2006^[37] durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) und konvergierte mit den Gütefaktoren $R_1 = 0.0326$ und $wR_2 = 0.0647$ (alle Daten). Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Anisotrope Auslenkungsparameter, sowie interatomare Abstände und Winkel sind im Anhang zu finden (Tabelle A8.1, A8.2). Details der finalen Strukturlösung und Verfeinerung, sowie relevante Messparameter sind in Tabelle 8.2 zu finden.

Tabelle 8.1: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{\AA}^2$ von Cs_2S_6 (20 °C).

<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>Sof.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Cs1	2i	1	0.9486(1)	0.6740(1)	0.0966(1)	0.0318(1)
Cs2	2i	1	0.8980(1)	0.3092(1)	0.3863(1)	0.0291(1)
S1	2i	1	0.0470(1)	0.3448(2)	0.1475(1)	0.0271(5)
S2	2i	1	0.4982(3)	0.1347(2)	0.1031(1)	0.0318(5)
S3	2i	1	0.2034(3)	0.0108(2)	0.2097(1)	0.0316(5)
S4	2i	1	0.3584(3)	0.9690(2)	0.3714(1)	0.0297(5)
S5	2i	1	0.6362(3)	0.7922(2)	0.3655(1)	0.0269(5)
S6	2i	1	0.4156(3)	0.6145(2)	0.3314(1)	0.0275(5)

Tabelle 8.2: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von Cs₂S₆.

Summenformel, Pearson Symbol	Cs ₂ S ₆ , <i>aP16</i>
Molare Masse	458.21 g/mol
Form, Farbe	Latte, rot
Kristallgröße /mm ³	0.77 x 0.14 x 0.04 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellparameter	$a = 4.658(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.842(8)^\circ$ $b = 9.174(1) \text{ \AA}$ $\beta = 84.810(7)^\circ$ $c = 11.537(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 89.240(8)^\circ$
Zellvolumen	$V = 488.99(8) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 2$
Berechnete Dichte	$\rho = 3.1108 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.643 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Rigaku Supernova
Temperatur	20(1) °C
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messmodus, Detektorabstand	ω -Scans, $d = 45 \text{ mm}$
Messbereich	$\theta_{\min} = 2.97^\circ$ bis $\theta_{\max} = 26.62^\circ$
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 5, -10 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 14$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5008
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1721
Anzahl der Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1481
Innerer <i>R</i> -Wert	$R_{\text{int}} = 0.0438, R_\sigma = 0.0385$
Vollständigkeit bis $\theta = 25^\circ$	94.8 %
Absorptionskorrektur	Analytisch, CrysAlisPro ^[38]
Transmission	$T_{\min} = 0.097, T_{\max} = 0.730$
Strukturlösung	Charge flipping, Superflip ^[39]
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate gegen F^2 , Jana2006 ^[37]
Daten / Restraints / Parameter	1727 / 0 / 74
GOOF an $F^2, F(000)$	1.21, 412
Gütefaktoren [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0278, wR_2 = 0.0612$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0326, wR_2 = 0.0647$
Extinktionskoeffizient G_{iso}	0.146(5)
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.50 \text{ e/\AA}^3$ bis $\rho_{\max} = 0.63 \text{ e/\AA}^3$

Zur Prüfung der Reinheit der hergestellten pulverförmigen Proben von Cs_2S_6 (vgl. Kapitel 2.1.2) wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 8.1). Die Diffraktogramme der untersuchten Proben zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit einem auf Basis der gemessenen Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung und der Abwesenheit von Fremdreflexen konnte (im Rahmen der Nachweisgenauigkeit dieser Methode) von phasenreinen Proben ausgegangen werden.

Alle Reflexe konnten mit einer triklin primitiven Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 4.674(2) \text{ \AA}$, $b = 9.210(3) \text{ \AA}$, $c = 11.557(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.69(2)^\circ$, $\beta = 84.85(2)^\circ$, $\gamma = 89.17(2)^\circ$ und $V = 493.4(4) \text{ \AA}^3$. Diese Zellparameter stimmen sehr gut mit den Einkristalldaten bzw. den in den von *Hordvik et al.* berichteten Zellparametern überein.

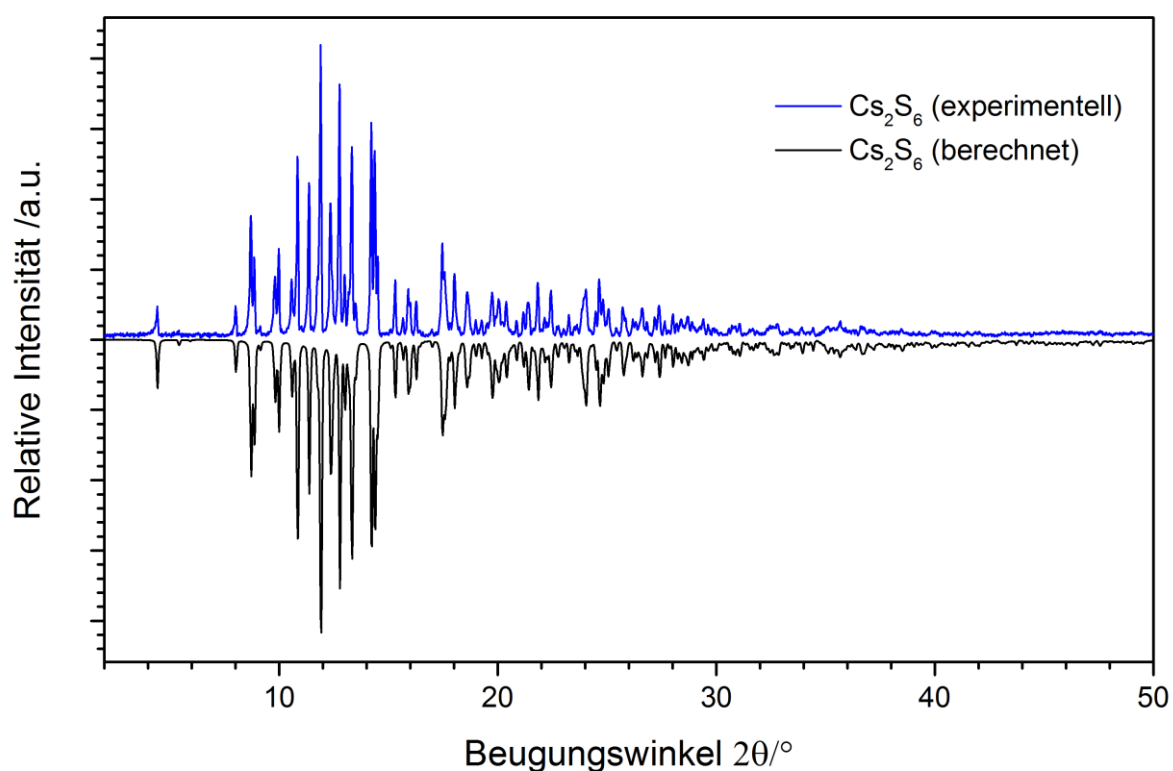


Abbildung 8.1: Vergleich eines gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms von Cs_2S_6 (blau, $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25°C) mit einem auf Basis der gemessenen Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm (schwarz).

Cs_2S_6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 4.658(1) \text{ \AA}$, $b = 9.174(1) \text{ \AA}$, $c = 11.537(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.842(8)^\circ$, $\beta = 84.810(7)^\circ$, $\gamma = 89.240(8)^\circ$, $V = 488.99(8) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$ (Einkristalldaten, 20°C). Die Kristallstruktur von Cs_2S_6 zeigt, analog zu allen Alkalimetallpolysulfiden, ein nichtplanares, kettenförmiges, unverzweigtes Hexasulfidanion S_6^{2-} (Abbildung 8.2) bestehend aus sechs kristallographisch unabhängigen Schwefellagen. Die intramolekularen S-S Bindungslängen betragen $d(\text{S1-S2}) = 2.037(2) \text{ \AA}$, $d(\text{S2-S3}) = 2.043(2) \text{ \AA}$, $d(\text{S3-S4}) = 2.063(2) \text{ \AA}$, $d(\text{S4-S5}) = 2.064(2) \text{ \AA}$, $d(\text{S5-S6}) = 2.025(2) \text{ \AA}$. Alternierende Bindungslängen, wie von *Hordvik et al.* beobachtet,^[154] konnten bei dieser Strukturlösung nicht beobachtet werden. Die Bindungswinkel $\angle(\text{S-S-S})$ sind nahezu identisch und weichen mit Werten im Bereich von $\angle(\text{S-S-S}) = 108.5(1)^\circ$ bis $\angle(\text{S-S-S}) = 109.0(1)^\circ$ nur geringfügig voneinander ab. Die Diederwinkel innerhalb der Kette betragen $\tau(\text{S1-S2-S3-S4}) = -76.5(1)^\circ$, $\tau(\text{S2-S3-S4-S5}) = 82.9(1)^\circ$ und $\tau(\text{S3-S4-S5-S6}) = -62.2(2)^\circ$. Aufgrund dieser Unterschiede weicht die S_6^{2-} -Kette deutlich von der idealen Molekülsymmetrie C_2 ab. Die beiden kristallographisch unabhängigen Cäsiumlagen sind zehnfach (Cs1) bzw. elffach (Cs2) von Schwefel koordiniert und bilden unregelmäßige Polyeder. Die Abstände zwischen Cs1 und den Sulfidliganden liegen im Bereich von $d(\text{Cs1-S}) = 3.515(2) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs1-S}) = 3.886(1) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.666(1) \text{ \AA}$. Entsprechend der höheren Koordinationszahl der Lage Cs2 treten längere Abstände im Bereich von $d(\text{Cs1-S}) = 3.537(2) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs1-S}) = 4.059(1) \text{ \AA}$ mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.714(1) \text{ \AA}$ auf. Alle Abstände befinden sich im Bereich vergleichbarer Alkalimetallpolysulfide Cs_2S_x ($x = 1, 2, 3, 5$).^[157, 159-161] Eine Tendenz kürzerer Abstände zu zentralen oder terminalen S-Atomen der S_6^{2-} -Kette ist nicht zu beobachten.

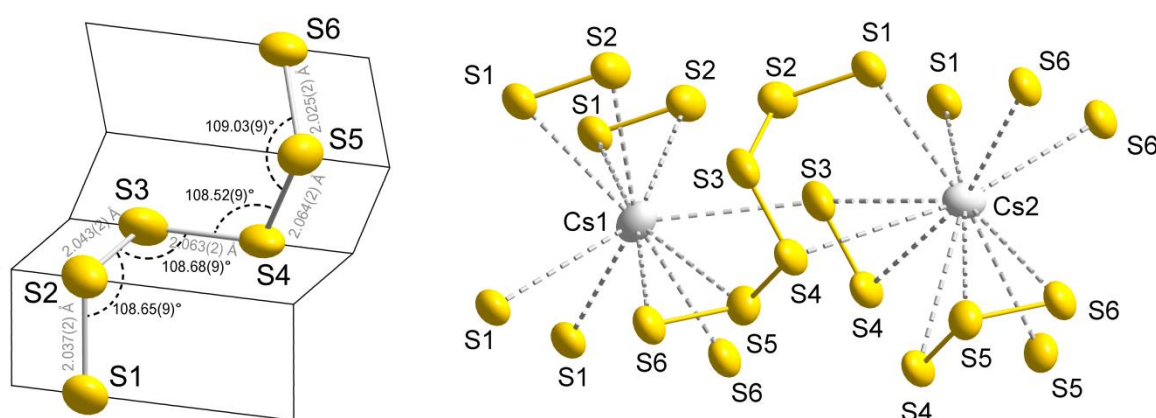


Abbildung 8.2: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von Cs_2S_6 (Schwingeellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Links: Konformation der S_6^{2-} -Kette. Rechts: Lokale Koordination der beiden Cäsiumlagen mit hervorgehobenen Bindungen innerhalb der Polysulfidketten. Eine S_6^{2-} -Kette wurde der Anschaulichkeit halber vervollständigt.

Im Vorfeld der Hochtemperatur-Raman Untersuchungen an Polysulfidschmelzen (Kapitel 5) wurden zum Vergleich Infrarot-, FIR- und Raman-Spektren von Cs_2S_6 aufgenommen (Abbildung 8.3). Die erhaltenen Schwingungsbanden (vgl. Tabelle 8.3) sind in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von Cs_2S_6 ^[133] bzw. den von *R. Steudel et al.* berechneten Werten eines S_6^{2-} Anions.^[193]

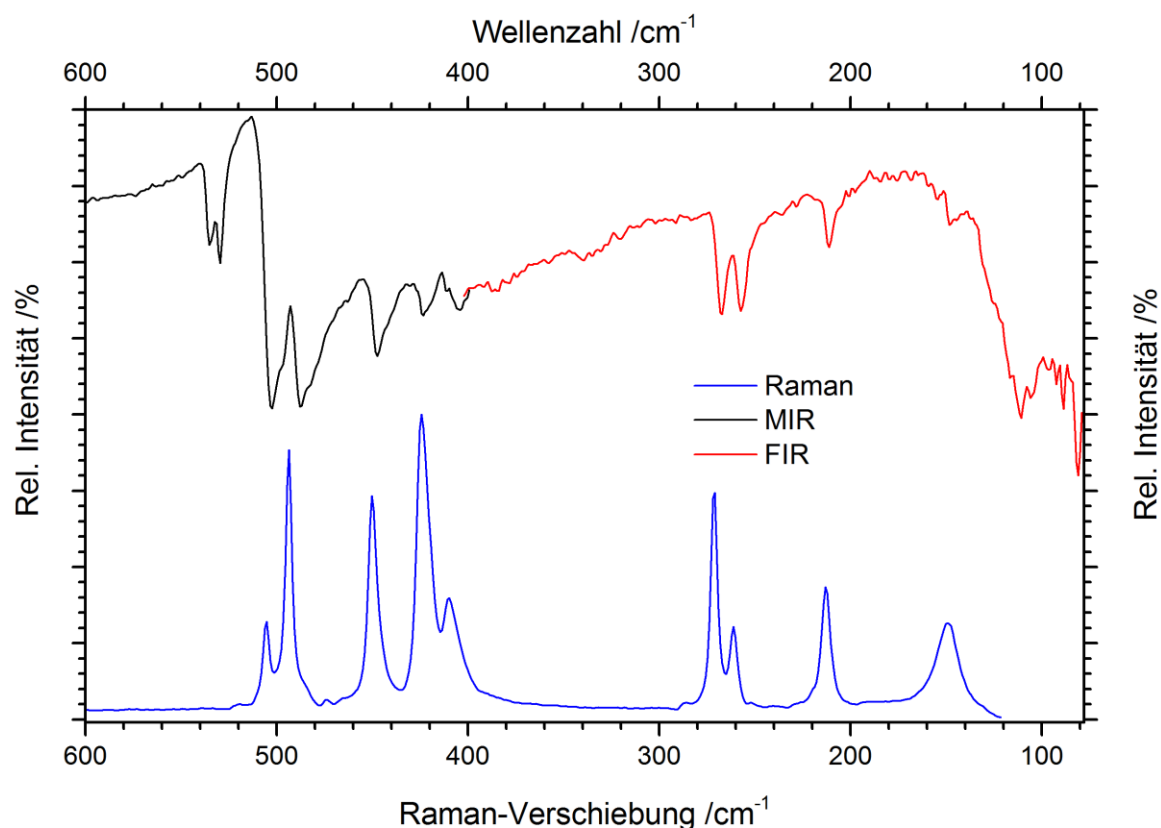


Abbildung 8.3: Infrarot- (schwarz, 400 – 600 cm^{-1}), FIR- (rot, 80 – 400 cm^{-1}) und Raman-Spektrum (blau, 120 – 600 cm^{-1} , Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$, 25 °C) von Cs_2S_6 .

Tabelle 8.4: Zuordnung der Schwingungsbanden von Cs_2S_6 und Vergleich mit den in der Literatur berichteten Werten^[133, 193] (ν = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung).

$\nu_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Infrarot}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Literatur}}^{[133]} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Rechnung}}^{[193]} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
	80		72	Gitterschwingung
	88	89		Gitterschwingung
	110	111		Gitterschwingung
		126	120	Torsionsschwingung
151	148	146	162	$\delta(\text{S-S})$
214	211	212		$\delta(\text{S-S})$
		218	232	$\delta(\text{S-S})$
261	257	259	267	$\delta(\text{S-S})$
272	268	270	283	$\delta(\text{S-S})$
410	403	408		$\nu(\text{S-S})$
424	421	423	425	$\nu(\text{S-S})$
450	445	449	447	$\nu(\text{S-S})$
			478	$\nu(\text{S-S})$
494	488	493	497	$\nu(\text{S-S})$
505	502	503	501	$\nu(\text{S-S})$

8.2 Ergebnisse der Solvothermalsynthesen

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Ergebnissen durchgeführter Solvothermalsynthesen. Durch die Nutzung eines Lösungsmittels zur Synthese ergaben sich Möglichkeiten statt der Alkalimetallkationen neue kationische Gruppen (z.B. Organische Kationen, komplexierte Metalle, ... vgl. Kapitel 3.5) in die Strukturen einzubauen. Weiterhin bietet die Solvothermalsynthese eine im Vergleich zur klassischen Festkörperreaktion deutlich schnellere Diffusion gelöster Spezies in einem Lösungsmittel geringer Viskosität. Durch Variation der Eigenschaften des Lösungsmittels (Polarität, chem. Härte, Elektronen-Donor/-Akzeptorfähigkeit, Viskosität, ...) kann zusätzlich auch das Transportverhalten gelöster Teilchen beeinflusst werden.

8.2.1 Solvothermalsynthese bekannter Alkalimetall-Chalkogenotriolate

Die Synthese von Alkalimetall-Chalkogenotriolaten wurde zunächst in Anlehnung an die von *W. Sheldrick et al.* durchgeführten Methanolothermalsynthesen von Alkalimetall-Chalkogenometallaten der Gruppe 14 und 15 Elemente versucht.^[194-198] Wie von *W. Sheldrick et al.* gezeigt wurde, scheinen in überkritischem Methanol gelöste Alkalimetallcarbonate hervorragend zur Lösung von Chalkogeniden der Gruppe 14 und 15 geeignet zu sein. Weiterhin bot Methanol eine niedrigere kritische Temperatur (240 °C) als Wasser (374.1 °C),^[198] weshalb eine hohe Diffusion im Lösungsmittel bereits bei relativ geringer Temperatur möglich ist. Aufgrund der geringen Größe und der geringen Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, zeigt Methanol quasi keine Tendenz zur Einlagerung in Kristallstrukturen. Die Kristallisation von Chalkogenometallaten in Lösung erfolgt laut *W. Sheldrick et al.* zunächst durch die Bildung kleinerer Baueinheiten in Lösung welche sich durch Kondensation an einem Kristallisationsort zu komplexeren Anionen zusammenlagern.^[198] Zusätzlich wurde beobachtet, dass die gelösten Chalkogene zur Disproportionierung in Polychalkogenidanionen neigen, was unter anderem zu exotischen Cäsiumseleniden wie Cs₄Se₁₆ führte.^[199]

Die Synthese der im Folgenden beschriebenen Alkalimetall-Chalkogenotriolate erfolgte durch Reaktion von in Methanol gelöstem Cäsiumcarbonat mit elementarem Triel und Chalkogen in einer evakuierten Quarzglasampulle im Stahlautoklaven unter erhöhter Temperatur. Die erhaltenen Substanzen wurden unter Schutzgas geöffnet und das Lösungsmittel am Vakuum abgedampft, da sich in der Ampulle infolge der Reaktion eine größere Menge von giftigem H₂Q (Q = S, Se, Te) gebildet hatte. Die erhaltenen Substanzen wurden anschließend mit Methanol und Ether gereinigt und zur weiteren Verwendung unter Luftausschluss aufbewahrt.

Methanolothermale Synthese von CsGaSe_3

Bei den anfänglichen methanolothermalen Synthesen zur Darstellung neuer Selenogallate wurden die Ausgangssubstanzen Cs_2CO_3 , GaSe und Selen im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 : 2 eingewogen. Nach siebentägigem Tempern bei 140 °C wurde ein tiefroter, kristalliner Niederschlag in der Quarzampulle erhalten. Unter dem Lichtmikroskop konnten rote stäbchenförmige Kristalle entdeckt werden, die mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. Abbildung 8.4) als CsGaSe_3 identifiziert wurden. Die Reflexe konnten mit einer monoklin C-zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind mit $a = 7.665(2) \text{ \AA}$, $b = 12.989(5) \text{ \AA}$, $c = 6.702(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106.00(3)^\circ$ und $V = 641.3(6) \text{ \AA}^3$ in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von CsGaSe_3 .^[88]

Die Synthese von phasenreinem CsGaSe_3 konnte durch eine Anpassung der Einwaage entsprechend der Stöchiometrie CsGaSe_3 erzielt werden. Alternativ gelang die Darstellung von CsGaSe_3 unter identischen Temperaturen ebenfalls in Ethanol, Propanol und Butanol, jedoch mit sinkender Ausbeute bei längerer Alkylkette. Die Synthese und Charakterisierung dieser Verbindung durch Festkörperreaktion wurde bereits zuvor von *M. G. Kanatzidis et al.* beschrieben^[88]. Die Darstellung mittels Solvothermalsynthese war allerdings bislang nicht bekannt.

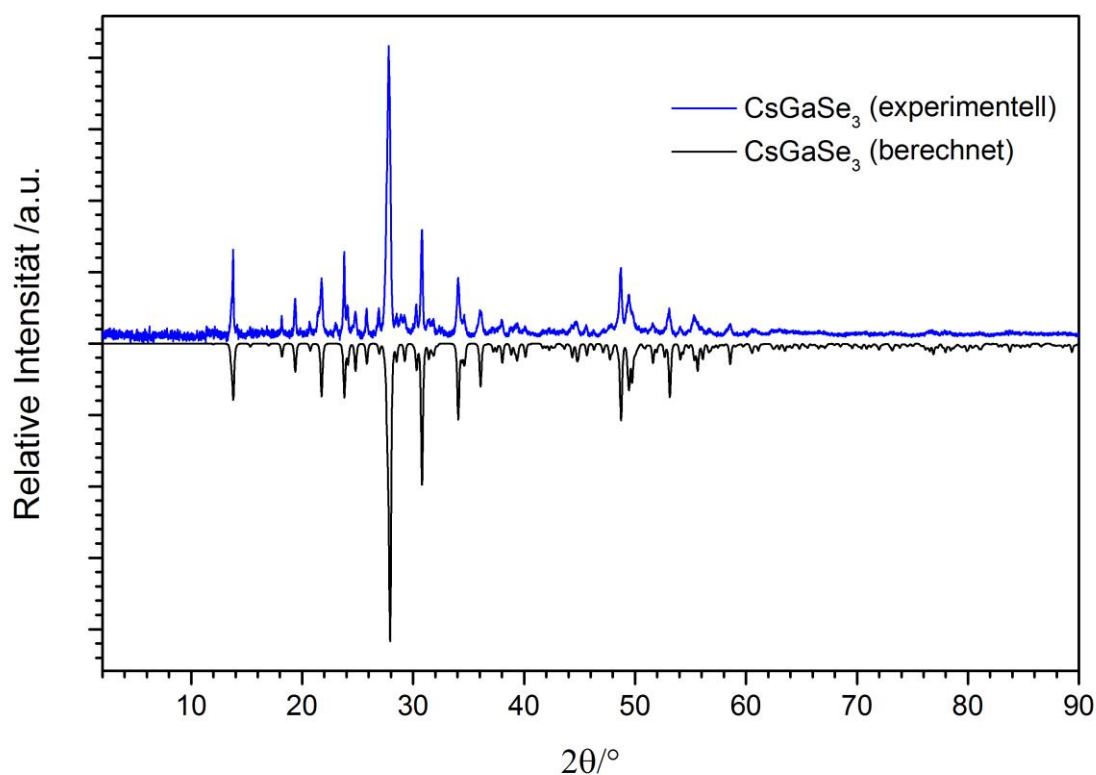


Abbildung 8.4: Vergleich eines gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms von CsGaSe_3 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C) mit einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm (schwarz).

Methanolothermale Synthese von CsInSe₂

Im ternären System Cs-In-Se wurden ebenfalls mehrere Ansätze mit unterschiedlichen stöchiometrischen Einwaagen von Cs₂CO₃, einer Indiumquelle (In, γ -In₂Se₃, InSe) und Selen durchgeführt. Als Lösungsmittel diente wieder Methanol, wobei die Proben im Temperaturbereich von 130 – 200 °C jeweils 7 Tage im Stahlautoklaven gelagert wurden. Die erhaltenen Proben sahen nach dem Tempern optisch meistens sehr ähnlich aus. In der klaren Lösung bildete sich immer eine leicht graue bis ockerfarbene kristalline Substanz und dicke schwarze Stäbchen aus elementarem Selen. Von der gräulichen Substanz wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen (vgl. Abbildung 8.5). Das Reflexmuster zeigte große Ähnlichkeiten zu Verbindungen des TlGaSe₂-Strukturtyps, wie CsGaSe₂-*mC64*, CsGaS₂-*mC64* und RbGaSe₂ (vgl. Kapitel 6). Die Reflexe konnten mit einer monoklin C-zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 11.527(8) \text{ \AA}$, $b = 11.486(9) \text{ \AA}$, $c = 17.046(6) \text{ \AA}$, $\beta = 99.36(5)^\circ$ und $V = 2226.8(3) \text{ \AA}^3$.

Da jedoch keine geeigneten Kristalle von CsInSe₂ erhalten werden konnten und die Kristallstruktur 2014 von *James Ibers et al.*^[11] bei Substitutionen an Selenogermanaten strukturell bestimmt wurde, wurden keine weiteren Untersuchungen unternommen.

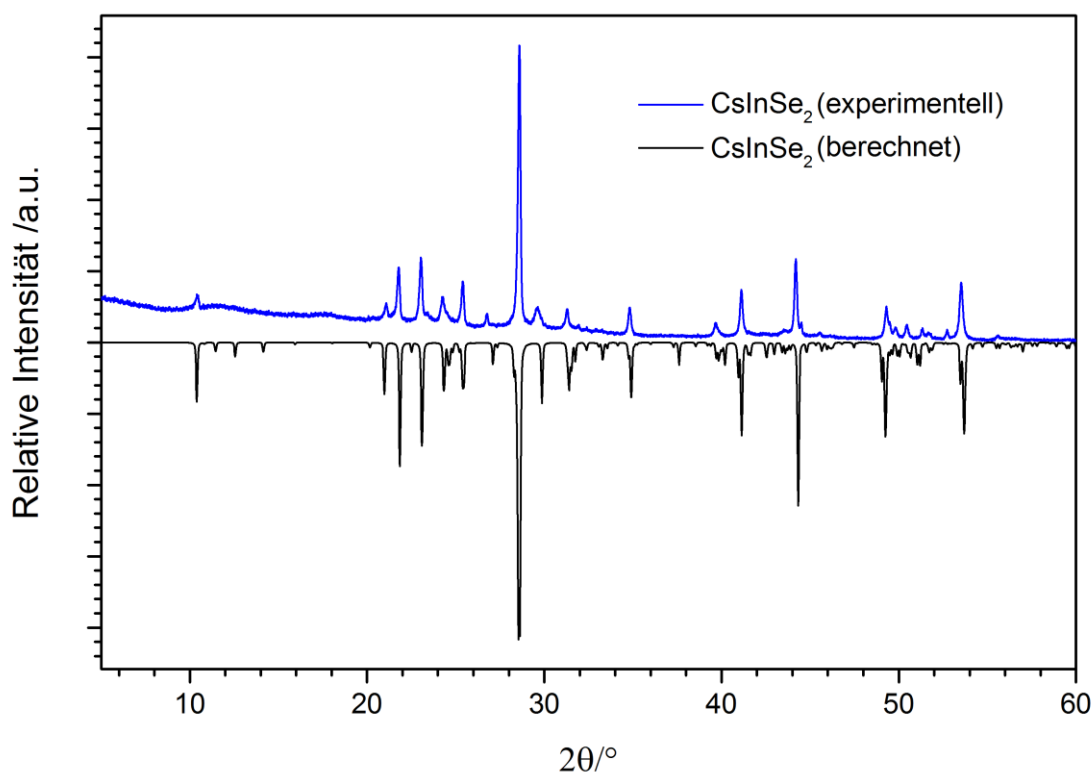


Abbildung 8.5: Vergleich eines gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Produkts der Solvothermalynthese (blau, Cu-K_{α1}-Strahlung, 25 °C) mit einem auf Basis der Einkristallstrukturdaten von CsInSe₂^[11] berechneten Diffraktogramm (schwarz).

8.2.2 Solvothermale Synthese von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$

Beim Versuch der Darstellung neuer Ammonium-Chalkogenotriellate wurde die zu dieser Zeit neue Verbindung $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ erhalten. Die Synthese dieser Verbindung erfolgte dabei in Anlehnung an die Synthese der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ ^[9] durch solvothermale Reaktion von Indium und Selen in Dipropylamin bei 200 °C in einer Quarzglasampulle im Stahlautoklaven. Nach dem Tempern befand sich in der Ampulle ein gelbes pulveriges Produkt mit einigen stark verwachsenen quadratischen Kristallen (vgl. Abbildung 8.6). Infolge der thermischen Zersetzung von Dipropylamin kam es zur Bildung von Ammoniak bzw. Ammoniumionen, welche die Rolle der Alkalimetallkationen in der Verbindung einnahmen. Infolge dieser Erkenntnis wurde versucht das Lösungsmittel durch eine konzentrierte Ammoniak-Lösung zu ersetzen. Nach einigen Tagen bei 200 °C konnte auch in diesen Ansätzen das Wachstum gelber Kristalle beobachtet werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Waschen mit Wasser und Ether wurde nach Trocknen der Verbindung über P_2O_5 in einem Vakuum-Exsikkator ein gelbes Pulver erhalten.



Abbildung 8.6: Links: Ampulle zur Synthese von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ in Dipropylamin. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der gelben Substanz zeigt stark verwachsene Plättchen bzw. Würfel.

Zur Charakterisierung der dargestellten Substanz wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abbildung 8.7). Das Reflexmuster zeigte Ähnlichkeiten zu Verbindungen des TlGaSe_2 -Strukturtyps. Dementsprechend konnten auch alle Reflexe mit einer monoklin C-zentrierten Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Zellparameter sind $a = 11.432(2) \text{ \AA}$, $b = 11.424(3) \text{ \AA}$, $c = 16.116(4) \text{ \AA}$, $\beta = 100.67(2)^\circ$ und $V = 2071(1) \text{ \AA}^3$. Entsprechend dieser Beobachtungen konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei der dargestellten Substanz um NH_4InSe_2 handeln musste.

Auch durch Veränderung der Synthesebedingungen konnten keine geeigneten Einkristalle zur Strukturlösung erhalten werden. Zusätzlich wurde 2013 von *Vaqueiro et al.*^[83] sowohl die Kristallstruktur der hier dargestellten Verbindung $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$, als auch die Struktur eines weiteren Polymorphs $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}t\text{I16}$, publiziert. Die Synthese erfolgte hierbei analog zur zuvor beschriebenen Vorgehensweise, wobei die Verbindung zunächst durch Zersetzung eines organischen Amins (*trans*-1,4-diaminocyclohexan) und anschließend ebenfalls durch eine Ammoniak-Lösung erhalten wurde. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Untersuchungen an der Verbindung durchgeführt. Die bis dahin erhaltenen Resultate werden dennoch kurz besprochen und mit den Ergebnissen von *S. J. Ewing* verglichen.^[83, 200]

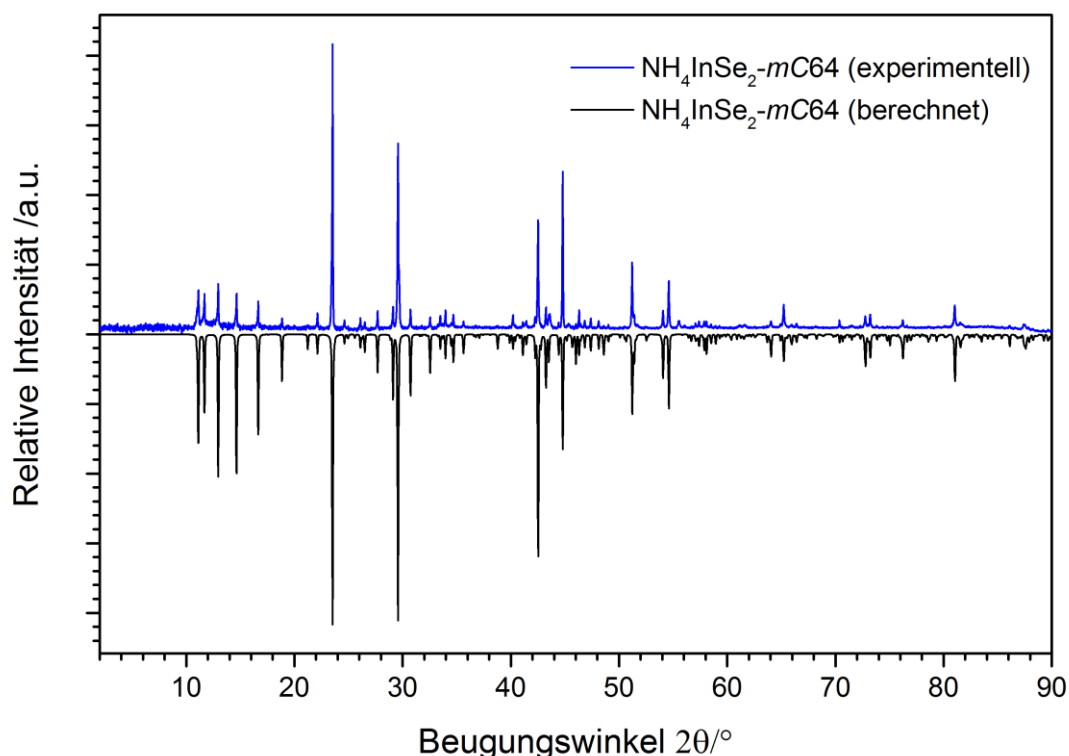


Abbildung 8.7: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten^[83] berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten bei 25°C genutzt). Aufgrund der ausgeprägten Anisotropie der Kristallite kommt es zu erheblichen texturbedingten Intensitätsunterschieden.

Thermogravimetrische Untersuchungen (Abbildung 8.8) ergab, dass sich $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ bei hohen Temperaturen zersetzt. Diese Zersetzung beginnt ab ~200 °C und läuft in drei Stufen ab, wobei insgesamt 57.8 % der ursprünglichen Masse verloren gehen. Dieser Massenverlust ist in guter Übereinstimmung mit dem Verlust eines Äquivalents „ NH_4Se_2 “ (theoretischer Verlust von 60.5 %). Demnach sind bei sehr hohen Temperaturen alle volatilen Bestandteile der Verbindung (Ammoniak, Selen) verdampft und elementares Indium bleibt zurück. Während die letzte Zersetzungsstufe mit 28.6% Gewichtsverlust quasi dem Verlust eines Selenatoms entspricht (~27.2%), entsprechen die erste und zweite Stufe weder dem Verlust von einem Äquivalent NH_3 (~6%) noch von einem Äquivalent Se (~27%). Der relativ lange Zeitraum bis zum Verlust des Selen-Äquivalents in der letzten Zersetzungsstufe kann durch den relativ hohen Siedepunkt Selen ($T_{\text{vap.}} = 680$ °C) erklärt werden. Diese Diskrepanzen führen jedoch zu dem Schluss, dass die thermische Zersetzung von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ komplexer ist als zunächst vermutet.

Entsprechend den Ergebnissen von S. J. Ewing beginnt ab 220 °C die Zersetzung von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ zu In_2Se_3 , was einem Massenverlust von ~20 % entspricht. Bei Temperaturen über 670 °C findet eine weitere Zersetzung zu In_6Se_7 statt. Die Unterschiede der beobachteten Zersetzungstemperaturen resultieren vermutlich aus den verschiedenen Heizraten (10 °C/min in dieser Arbeit, 5 °C/min in^[200]).

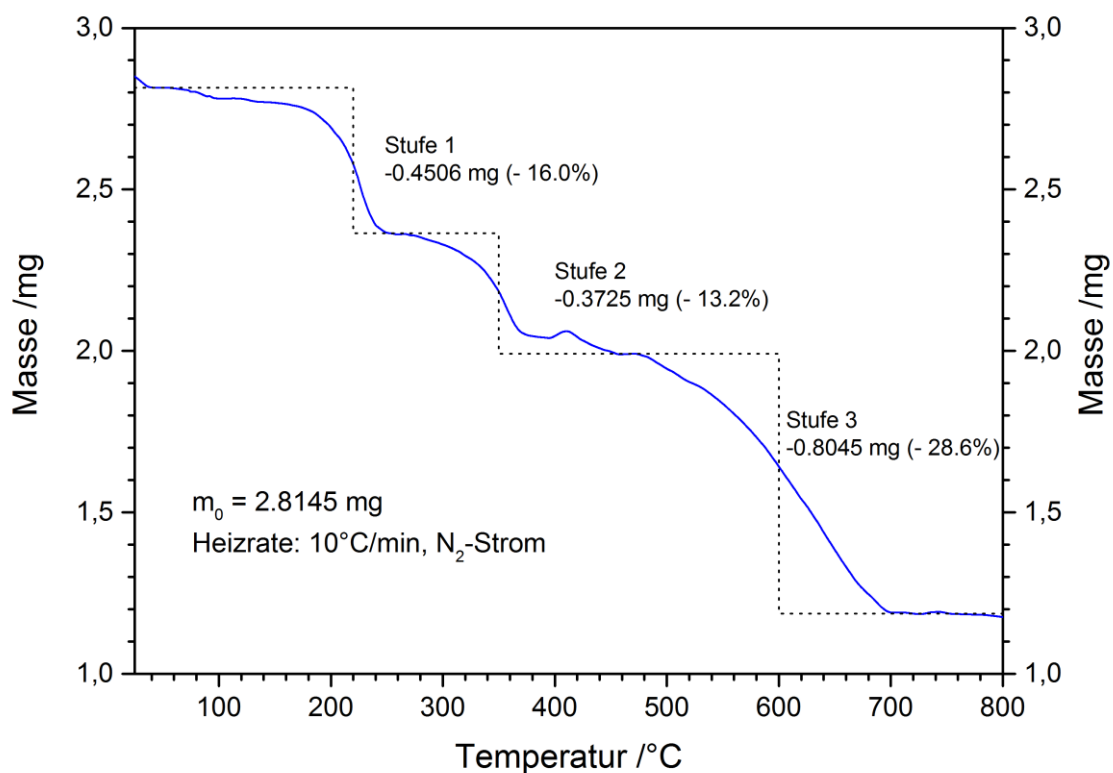


Abbildung 8.8: Thermogravimetrische Aufnahme von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ im Temperaturbereich von 25 – 800 °C (Heizrate: 10 °C/min)

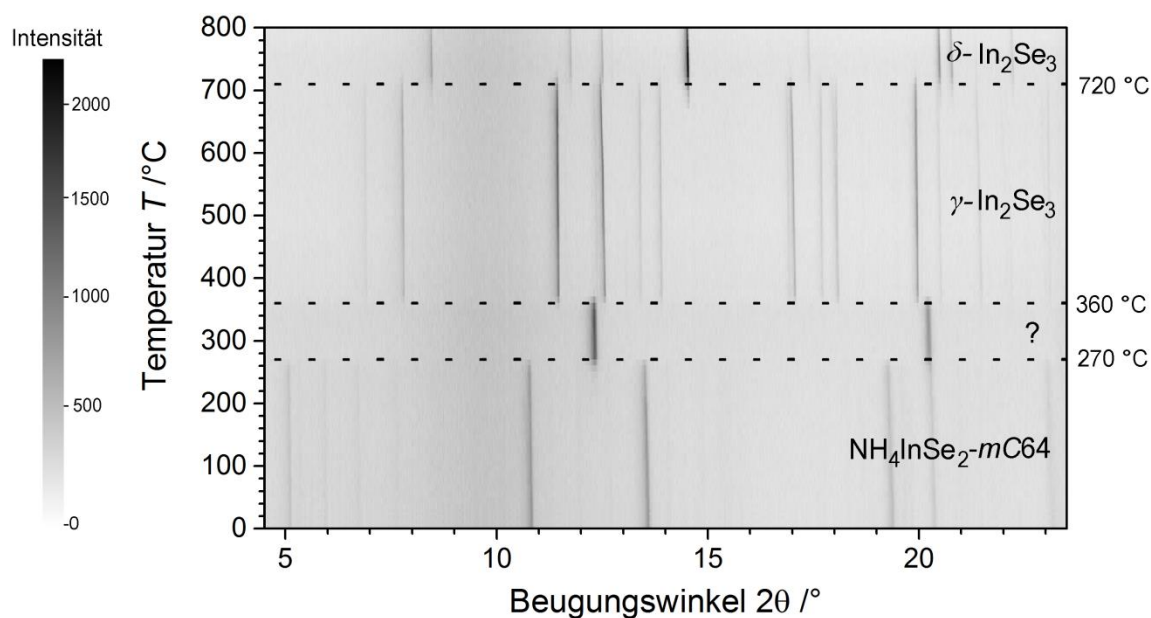


Abbildung 8.9: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ im Temperaturbereich von 20 – 800 °C (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

Zur näheren Untersuchung der kristallinen Phasen, die im Laufe der Zersetzung von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ auftreten, wurde die Substanz mittels *in situ* Hochtemperatur-Röntgen-Pulver-diffraktometrie untersucht (Abbildung 8.9). Um die Bedingungen der Thermogravimetrischen Untersuchung möglichst exakt zu reproduzieren, wurden die röntgenographischen Experimente in einer mit Argon gefüllten Quarzglas Kapillare durchgeführt. Zur Verhinderung von Oxidationsreaktionen wurde die Kapillare in einer Argon-Glovebox befüllt und mit Fett bzw. Knetmasse verschlossen. Durch den Aufbau des Ofens wird nur ein kleiner Bereich der Kapillare erhitzt, während der Großteil des Innenvolumens quasi Raumtemperatur hat. Dieser kalte Bereich dient zur Kondensation evaporierender Gase während des Erhitzens. Die Röntgenuntersuchungen wurden im Temperaturbereich von 25 – 800 °C durchgeführt (Heizrate 50 °C/min), wobei in Schritten von 10 °C jeweils ein Diffraktogramm ($4.5^\circ < 2\theta < 23.5^\circ$; Belichtungszeit je 600s) aufgenommen wurde.

Im Laufe der Zersetzung von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ treten, neben der Ausgangsphase, drei weitere kristalline Phasen auf. Bei Temperaturen über 250 °C zersetzt sich die Verbindung schlagartig zu einer bislang nicht näher identifizierten, vermutlich hochsymmetrischen, Verbindung (Kubisch, $a = 5.758 \text{ \AA}$). Diese unbekannte Phase zerfällt bei Temperaturen über 340 °C in $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$, was bei Temperaturen über 710 °C eine polymorphe Phasenumwandlung zu $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ durchläuft. Die beobachteten Umwandlungstemperaturen sind relativ gut im Einklang mit den Zersetzungsstufen der thermogravimetrischen Analyse. Die Tatsache, dass In_2Se_3 zwar schon ab 340 °C vorliegt, ein deutlicher Massenverlust aber erst nach einiger Zeit eintritt, kann wie bereits zuvor angemerkt, durch den hohen Siedepunkt von Selen erklärt werden. Allerdings ergab die thermogravimetrische Analyse einen zu hohen Gewichtsverlust, welcher nicht durch den Verlust eines Äquivalents „ $\text{NH}_4\text{Se}_{0.5}$ “ bzgl. der Summenformel NH_4InSe_2 erklärt werden kann. Die Hochtemperaturanalysen von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ konnten zwar den Zersetzungsprozess etwas aufklären, dennoch sind noch einige Unklarheiten, wie z.B. die unbekannte kristalline Phase im Temperaturbereich von 250 – 330 °C, näher zu untersuchen.

Abbildung 8.10 zeigt das Infrarot- und Raman-Spektrum von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$. Die Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden ist in Tabelle 8.5 zu finden. Das Infrarot-Spektrum stimmt mit dem von S. J. Ewing^[200] gemessenen Spektrum überein, ein Vergleichsspektrum zum Raman-Spektrum existiert hingegen nicht. Ein charakteristisches Merkmal fester Ammoniumverbindungen sind die sehr breiten N-H Valenzschwingungen im Bereich von $3300\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ ^[201], die auch im Falle von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ zu beobachten sind. Das Raman-Spektrum wird von den In-Se Streckschwingungen mit einer Raman-Verschiebung von 234 und 173 cm^{-1} dominiert. Diese Werte passen gut zu den Werten von α - und $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$.^[202] Die N-H Schwingungen bei vergleichbarer Raman-Verschiebung zum Infrarot-Spektrum erkennbar. Durch die deutlich stärkeren In-Se Streckschwingungen sind die N-H Schwingungen allerdings nur bei starker Vergrößerung deutlich erkennbar.

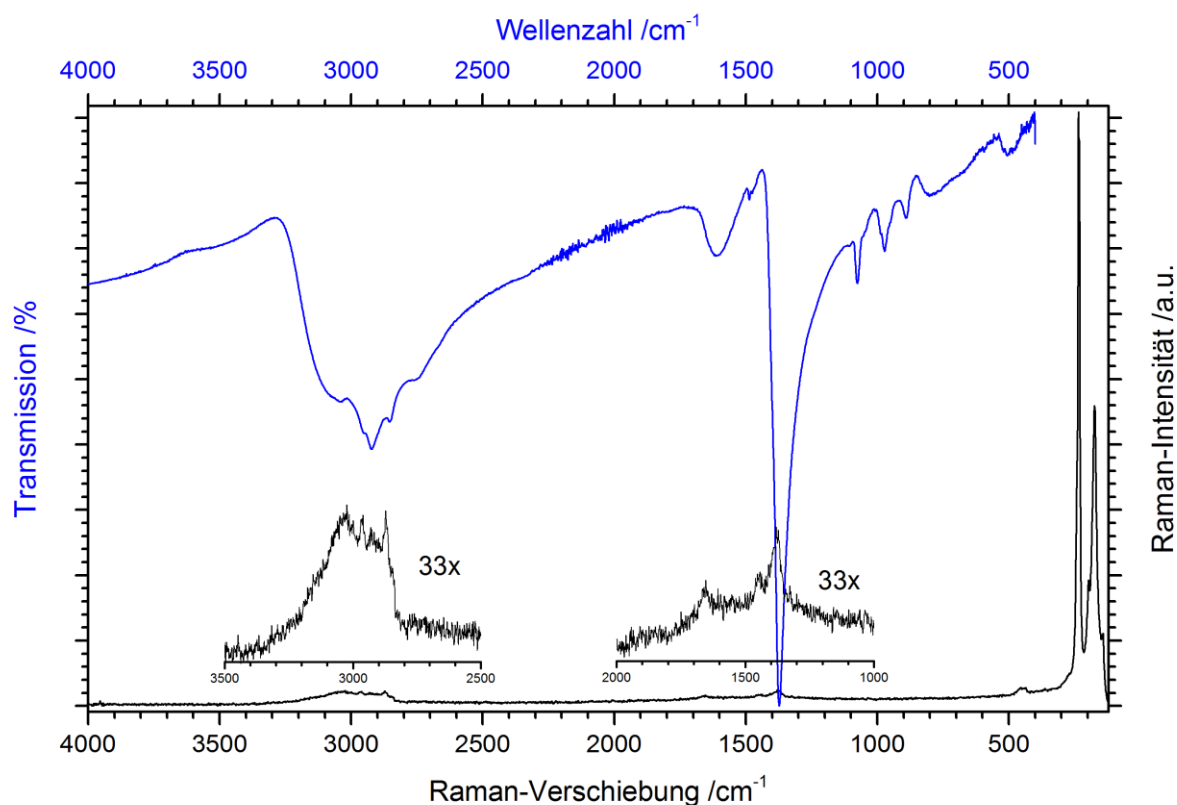


Abbildung 8.10: Infrarot- (blau, $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) und Raman-Spektrum (schwarz, $120 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$, 25°C) von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$. Eine Vergrößerung der N-H Schwingungen im Raman-Spektrum im Bereich von $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ und $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ist ebenfalls dargestellt.

Tabelle 8.5: Vergleich der erhaltenen Schwingungsbanden der Infrarot- und Raman-Spektren von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ mit einer Zuordnung der Banden. (ν = Streckschwingung, δ = Deformationschwingung)

$\nu_{\text{Infrarot}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
	173	$\nu(\text{In-Se})$
	234	$\nu(\text{In-Se})$
489	454	
893		
971		
1074		
1373	1381	$\delta(\text{N-H})$
1475	1443	$\delta(\text{N-H})$
1602	1654	$\delta(\text{N-H})$
2750		$\nu(\text{N-H})$
2850	2872	$\nu(\text{N-H})$
2928	2960	$\nu(\text{N-H})$
3074	3024	$\nu(\text{N-H})$

Die experimentell bestimmte Bandlücke von NH_4InSe_2 (vgl. Abbildung 8.11) ist mit 2.67 eV deutlich größer als der von *S. J. Ewing*^[200] bestimmte Wert von 2.44 eV. Dieser Unterschied resultiert vermutlich aus Verwendung der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion^[47] in dieser Arbeit, wurde aber aufgrund der bereits vorliegenden Daten^[83] nicht näher verfolgt. Die gemessene Bandlücke von 2.67 eV ist dennoch in guter Übereinstimmung mit der gelben Farbe der gepulverten Substanz.

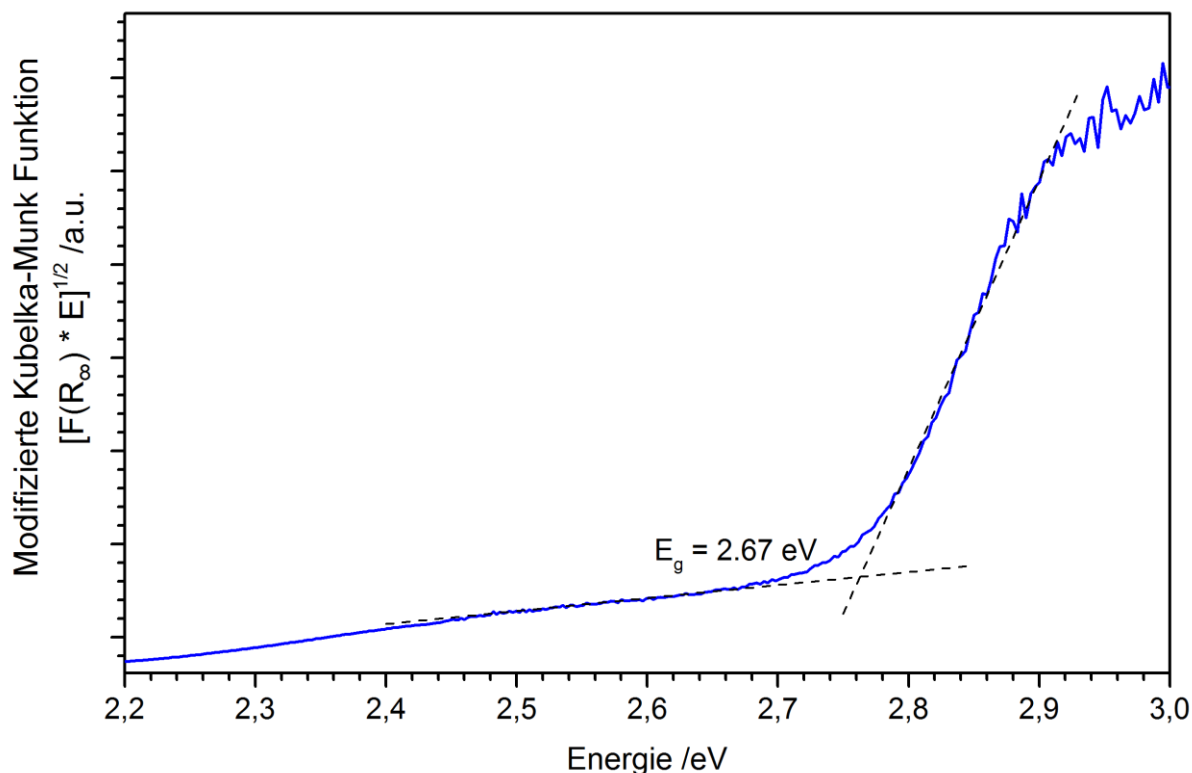


Abbildung 8.11: UV/Vis Spektrum von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ (blau). Die Bandlücke der Verbindungen wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils auf die Grundlinie ermittelt.

8.2.3 Solvothermale Synthese einer unbekannten Verbindung „CHNOInSe“

Als weiteres Produkt bei der Synthese neuer Ammonium-Chalkogenotriehalide ist, meistens als Nebenphase zu $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$, eine weitere Verbindung entdeckt worden. Bei der Synthese von Indiumseleniden in Dipropylamin unter Zugabe geringer Mengen von Wasser wurden bei unterschiedlichen stöchiometrischen Einwaagen von In bzw. In_2Se_3 und Selen neben gelben Kristallen von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ auch rote Kristalle erhalten (vgl. Abbildung 8.12). Unter dem Lichtmikroskop konnten Nadelbüschel beobachtet werden, deren Aussehen stark an „Farfalle-Nudeln“ erinnerten. Zur weiteren Charakterisierung wurde die rote kristalline Substanz unter dem Lichtmikroskop abgetrennt, mit Ether gereinigt und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

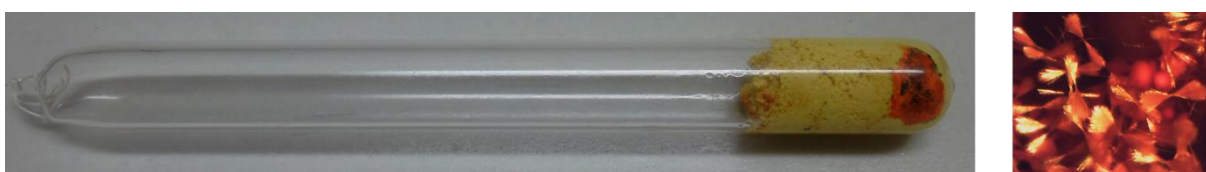


Abbildung 8.12: Links: Erhaltene Ampulle zur Synthese von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ bei Zugabe geringer Mengen an Wasser. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung der roten Kristallnadelbüschel.

Die Analyse dieser Kristalle erwies sich als schwierig, da unter den unzähligen, winzigen Kristallnadeln nur drei groß genug für eine zufriedenstellende Kristallstrukturanalyse waren. Im Anschluss an eine Datensammlung an einem Vierkreisdiffraktometer (Rigaku Mo- $K\alpha$ -Strahlung, 20°C) konnte eine hexagonal *P*-zentrierte Zelle mit den Gitterparametern $a = 12.896(1) \text{ \AA}$, $b = 12.904(1) \text{ \AA}$, $c = 8.140(1) \text{ \AA}$ und $V = 1173.2(1) \text{ \AA}^3$ ermittelt werden. Mit dieser Zelle konnten allerdings viele schwache Reflexe nicht beschrieben werden. Da zudem eine orthorhombisch *C*-zentrierte Zelle mit $b = \sqrt{3} \cdot a$ gefunden wurde, kristallisiert die Verbindung vermutlich systematisch als orthorhombischer Drilling. Aufgrund dieser Problematik konnte die Kristallstruktur der Verbindung bislang nicht gelöst werden. Als wahrscheinlichste Raumgruppe wurde *Cmca* (Nr. 64) ermittelt. Alle Versuche der Strukturlösung deuteten bislang auf eine dreidimensionale Netzwerkverbindung hin. Weiterhin konnten die enthaltenen Elemente (vor allem Sauerstoff) bislang nicht zweifelsfrei bestimmt werden, da in allen Fällen inhomogene Syntheseprodukte mit den Nebenphasen $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ und Se erhalten wurden.

Eine thermogravimetrische Aufnahme der unbekannten Verbindung zeigte, dass mindestens drei Zersetzungsreaktionen im Bereich von 25 – 800 °C ablaufen (vgl. Abbildung 8.13). Als Endprodukt der Zersetzung konnte $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ identifiziert werden. Der letzte Zersetzungsschritt mit dem größten Massenverlust stellt vermutlich die Verdampfung von enthaltenem Selen dar. Da jedoch die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz nicht bekannt ist, ist eine genaue Identifikation der einzelnen Zersetzungsschritte nicht möglich.

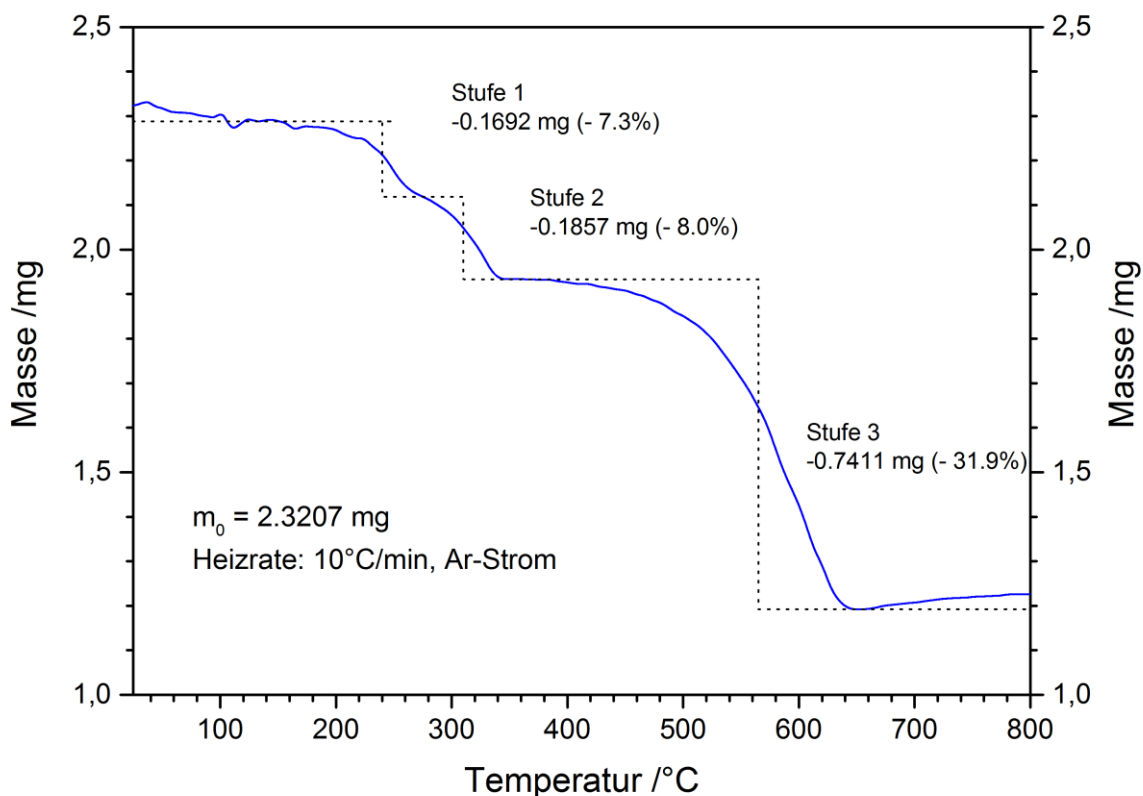


Abbildung 8.13: Thermogravimetrische Aufnahme von „CHNOInSe“ im Temperaturbereich von 25 – 800 °C (Heizrate: 10°C/min).

Zur Identifizierung der auftretenden kristallinen Phasen, die im Laufe der Zersetzung auftreten, wurde die *in situ* Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie eingesetzt (Abbildung 8.14). Analog zu den Untersuchungen an $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$, wurden die Untersuchungen in einer mit Argon gefüllten und luftdicht verschlossenen Quarzglaskapillare durchgeführt. Im kälteren Bereich der Ampulle konnten gasförmige Produkte während der Messung kondensieren, wodurch die Bedingungen der thermogravimetrischen Analyse möglichst genau reproduziert wurden. Die Röntgenuntersuchungen wurden im Temperaturbereich von 25 – 800 °C durchgeführt (Heizrate 50°C/min), wobei in Schritten von 10°C je ein Diffraktogramm ($4.5^\circ < 2\theta < 23.5^\circ$; Belichtungszeit je 600s) aufgenommen wurde.

Wie im Falle von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ treten im Laufe der Zersetzung von „CHNOInSe“ drei weitere kristalline Phasen auf. Bei den letzten beiden Phasen handelt es sich erneut um die polymorphe Phasenumwandlung von $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ in $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ bei Temperaturen über 700 °C. Die Verbindung „CHNOInSe“ zersetzt sich bei Temperaturen über 260 °C in eine, aufgrund der schlechten Qualität der Diffraktogramme, nicht identifizierbare kristalline Phase. Diese neue Phase ist bis 370 °C stabil und zerfällt bei höheren Temperaturen in $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$. Da unter anderem die Struktur bzw. die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz nicht bekannt ist, und die Analyse der Zersetzung von $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-mC64}$ noch unklar ist, sollen die durchgeführten Experimente nur als Ausgangspunkt zukünftiger Analysen dienen.

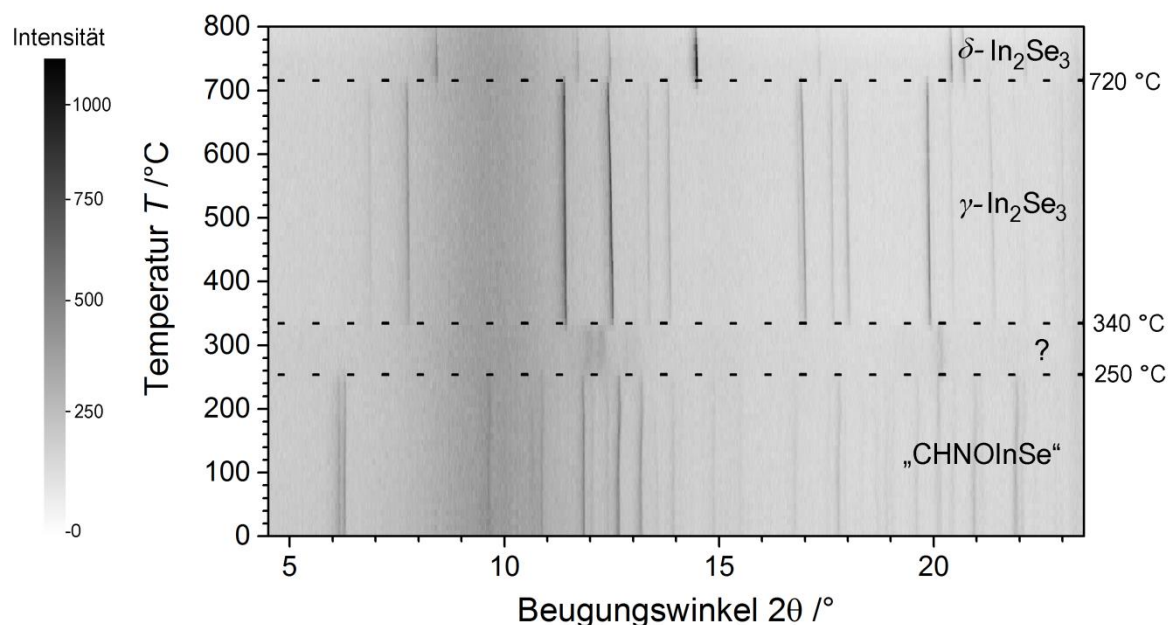


Abbildung 8.14: Röntgen-pulverdiffraktometrische Untersuchung von „CHNOInSe“ im Temperaturbereich von 20 – 800 °C (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Die Reflexintensitäten sind über den Schwärzungsgrad definiert (vgl. Skala).

Die gemessenen Infrarot- und Raman-Spektren der unbekannten Verbindung sind in Abbildung 8.15 dargestellt. Eine Zuordnung der erhaltenen Schwingungsbanden ist in Tabelle 8.6 zu finden. Ähnlich zu $\text{NH}_4\text{InSe}_2\text{-}m\text{C64}$ (Kapitel 9.2.2) zeigen die Vibrationsspektren der unbekannten Verbindung sehr breite Schwingungsbanden eines Amins bzw. einer Ammoniumeinheit im Bereich von $3300 - 2700 \text{ cm}^{-1}$. Die sehr breite, wenig intensive Bande bei 3371 cm^{-1} könnte zwar auch einer N-H Streckschwingung zugeordnet werden, da jedoch in dieser Position im Raman-Spektrum keine Bande angedeutet ist, ist es wahrscheinlicher, dass diese Bande aus einer O-H Streckschwingung resultiert. Da eventuelle C-H Valenzschwingungen ebenfalls im Bereich der sehr breiten N-H Schwingungen liegen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass organische Anteile in der kationischen Struktur vorliegen. Im Raman-Spektrum sind vor allem die sehr intensiven In-Se Valenzschwingungen im Bereich einer Raman-Verschiebung von $> 237 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, während Schwingungen des (evtl. organischen) Ammoniumkations nur bei starker Vergrößerung erkennbar sind.

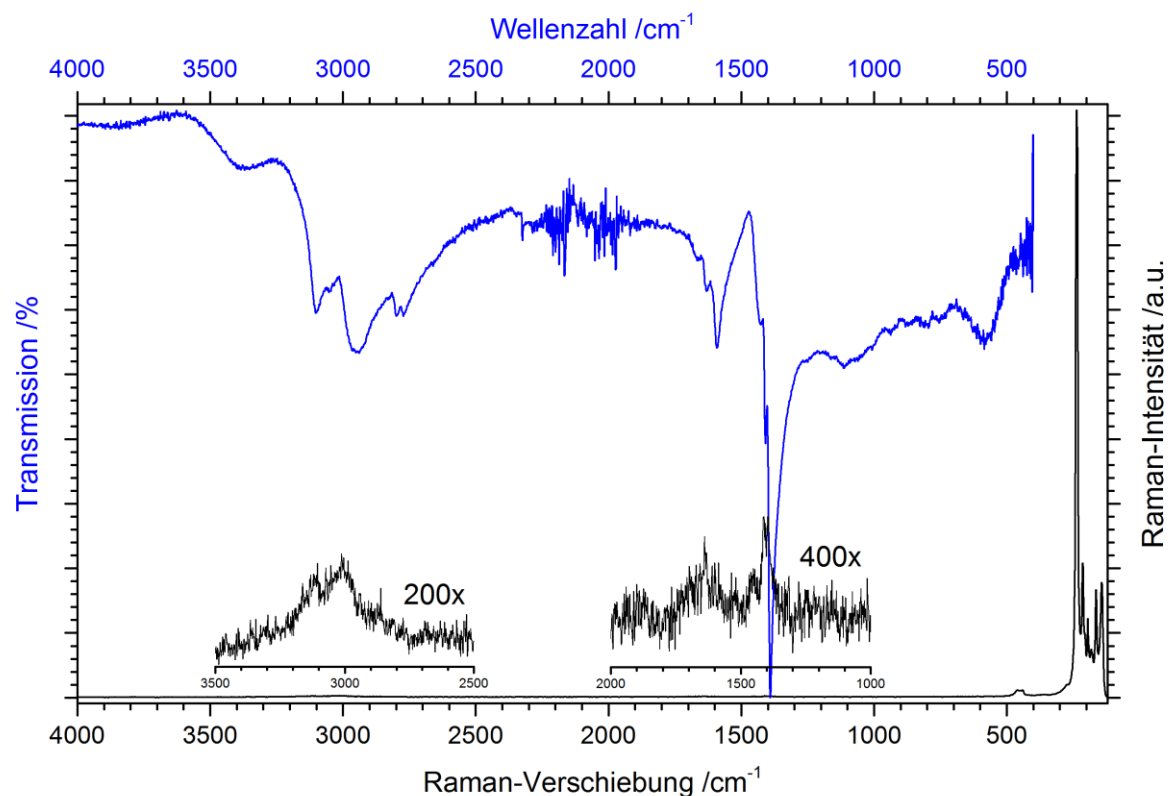


Abbildung 8.15: Infrarot (blau, 400 – 4000 cm^{-1}) und Raman-Spektrum (schwarz, 120 – 4000 cm^{-1} , Anregungswellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$, 25 °C) von „CHNOInSe“. Eine Vergrößerung der N-H Schwingungen im Raman-Spektrum im Bereich von 2500 – 3500 cm^{-1} und 1000 – 2000 cm^{-1} ist ebenfalls dargestellt.

Tabelle 8.6: Vergleich der erhaltenen Schwingungsbanden der Infrarot- und Raman-Spektren von „CHNOInSe“ mit einer Zuordnung der Banden. (ν = Streckschwingung, δ = Deformationschwingung)

$\nu_{\text{Infrarot}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
	143	$\nu(\text{In-Se})$
	164	$\nu(\text{In-Se})$
	182	$\nu(\text{In-Se})$
	195	$\nu(\text{In-Se})$
	214	$\nu(\text{In-Se})$
	237	$\nu(\text{In-Se})$
	452	
584		
1115		
1391	1408	$\delta(\text{N-H})$
	1451	$\delta(\text{N-H})$
1592		$\delta(\text{N-H})$
1630	1638	$\delta(\text{N-H})$
1664		$\delta(\text{N-H})$
2772		$\nu(\text{N-H})$
2799		$\nu(\text{N-H})$
2949	2872	$\nu(\text{N-H})$
3052	3002	$\nu(\text{N-H})$
3102	3116	$\nu(\text{N-H})$
3371		$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{O-H})$

Die optische Bandlücke der Verbindung wurde mittels diffuser Reflexionsspektroskopie (vgl. Kap. 2.3.4) ermittelt. Die Extrapolation des linear abfallenden Teils der modifizierten Kubelka-Munk Funktion^[47] auf die Grundlinie (vgl. Abbildung 8.16) ergab eine optische Bandlücke von 1.77 eV, was in guter Übereinstimmung mit der roten Substanz ist.

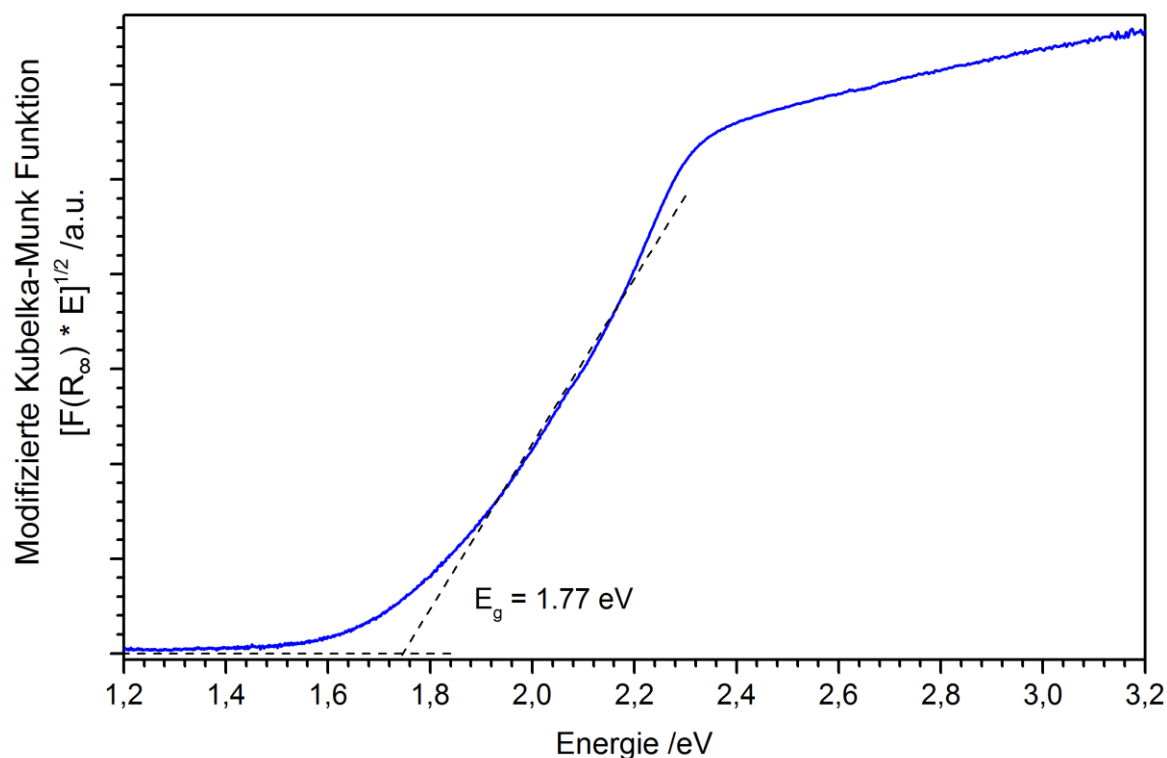


Abbildung 8.16: UV/Vis Spektrum von „CHNOInSe“. Die Bandlücke der Verbindung wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils auf die Grundlinie ermittelt.

9 Vergleichende Betrachtungen

9.1 Aktualisierte Phasendiagramme der Systeme $\text{Cs}_2\text{Q}-\text{Ga}_2\text{Q}_3$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Zum Abschluss der Kapitel über die Chalkogenogallate des Cäsiums wurde das bereits 1983 von *H. J. Deiseroth* angefertigte Phasendiagramm des binären Systems $\text{Cs}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ^[203] mit den neuen Verbindungen $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$,^[6] $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (vgl. Kapitel 7.1) ergänzt und aktualisiert. Eine Übersicht der bekannten Phasen im System $\text{Cs}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ist in Tabelle 9.1 angeführt.

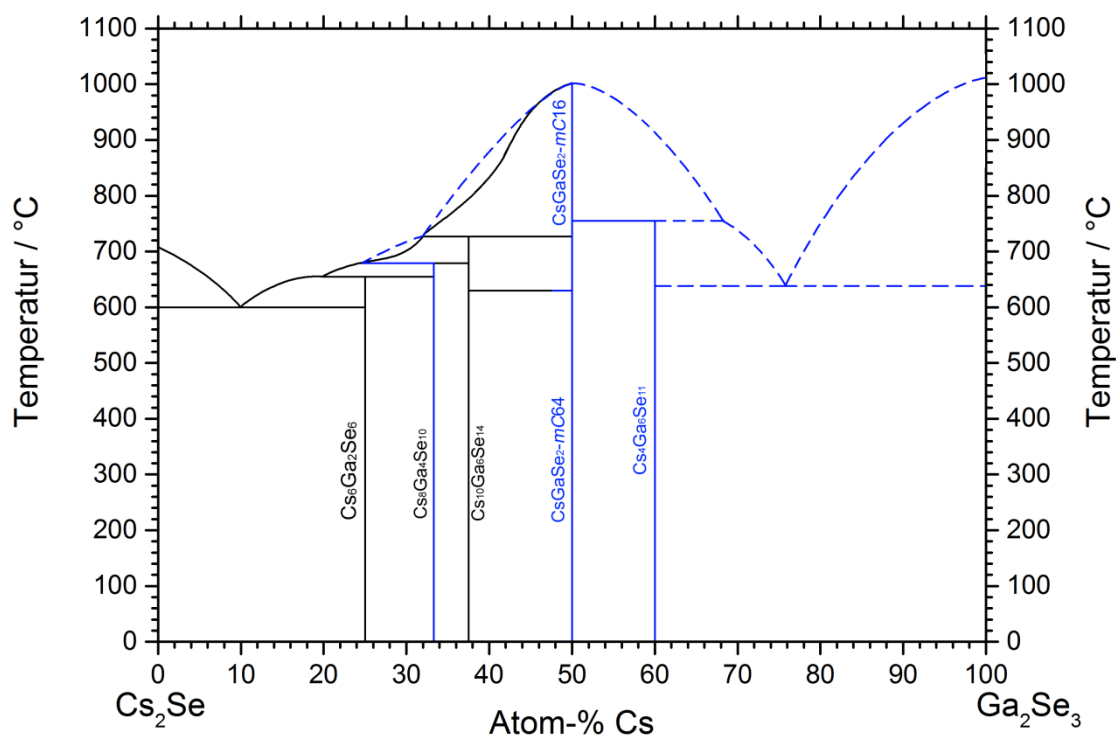


Abbildung 9.1: Aktualisiertes binäres Phasendiagramm des Systems $\text{Cs}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$. Die von Deiseroth^[203] übernommenen Daten sind schwarz, die eigenen Ergänzungen sind blau dargestellt. Die gestrichelten Kurven basieren nicht auf tatsächlichen Messergebnissen und wurden nur der Vollständigkeit halber hinzugefügt.

Tabelle 9.1: Verbindungen im binären System $\text{Cs}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ mit Angabe der Zusammensetzung und des Schmelzpunktes (Daten, die nicht aus dieser Arbeit stammen sind mit einem Literaturbeleg gekennzeichnet).

Verbindung	Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Se} : \text{Ga}_2\text{Se}_3$	Smp. / °C	Kommentar
Cs_2Se	1 : 0	770 ± 70 ^[204]	
$\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$	3 : 1	655 ^[203]	
$\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$	4 : 2	685 ^[6]	
$\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$	5 : 3	727 ^[203]	
$\text{CsGaSe}_2\text{-mC64}$	1 : 1	- - -	Reversible Phasenumwandlung zu $\text{CsGaSe}_2\text{-mC16}$ ab 610 °C
$\text{CsGaSe}_2\text{-mC16}$	1 : 1	1024	Schmelzpunkt mittels DTA ermittelt (vgl. Anhang Abbildung A9.1)
$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$	2 : 3	- - -	Zersetzung zu $\text{CsGaSe}_2\text{-mC16}$ ab 750 °C
Ga_2Se_3	0 : 1	1010 ^[205]	

Im Vorfeld dieser Arbeit waren im binären System Cs_2S - Ga_2S_3 nur die ternären Phasen CsGaS_2 -*mC16* und CsGa_3S_5 bekannt. Im Laufe dieser Arbeit wurden in dem System zusätzlich die Phasen CsGaS_2 -*mC64* (vgl. Kapitel 6.3) und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ (vgl. Kapitel 7.2) isoliert und charakterisiert. Da die beiden binären Systeme viele identische Verbindungen mit ähnlichem thermischem Verhalten zeigen und vom binären System Cs_2S - Ga_2S_3 noch kein Phasendiagramm existiert, wurde dieses nun angefertigt. Der exakte Verlauf der Schmelzkurven konnte nicht ermittelt werden und wurde deshalb nicht eingezeichnet.

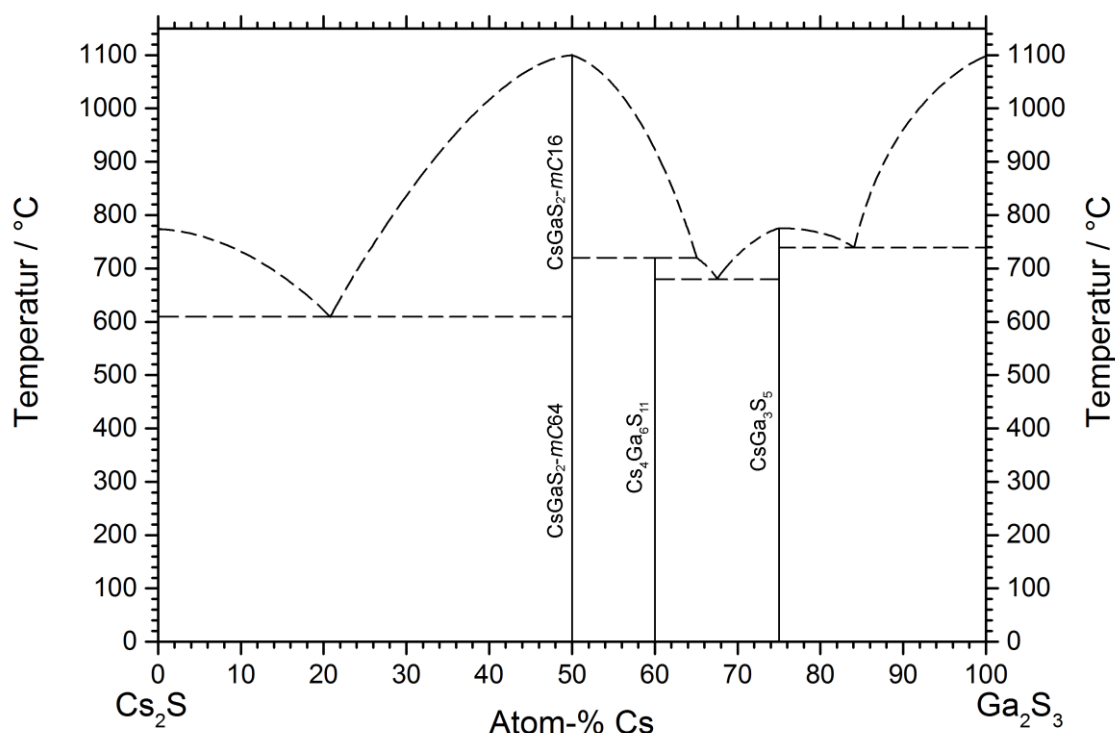


Abbildung 9.2: Unvollständiges binäres Phasendiagramm des Systems Cs_2S – Ga_2S_3 . Die gestrichelten Kurven basieren nicht auf tatsächlichen Messergebnissen und wurden nur der Vollständigkeit halber hinzugefügt.

Tabelle 9.2: Verbindungen im binären System Cs_2S - Ga_2S_3 mit Angabe der Zusammensetzung und des Schmelzpunktes (Daten, die nicht aus dieser Arbeit stammen sind mit einem Literaturbeleg gekennzeichnet).

Verbindung	Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{S} : \text{Ga}_2\text{S}_3$	Smp. /°C	Kommentar
Cs_2S	1 : 0	750 ± 200 ^[151]	
CsGaS_2 - <i>mC64</i>	1 : 1	---	Reversible Phasenumwandlung zu CsGaS_2 - <i>mC16</i> ab 610 °C
CsGaS_2 - <i>mC16</i>	1 : 1	1100	Schmelzpunkt mittels DTA ermittelt (vgl. Anhang Abbildung A9.2)
$\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$	2 : 3	---	Zersetzung zu CsGaS_2 - <i>mC16</i> ab 720 °C
CsGa_3S_5	1 : 3	775 ^[206]	
Ga_2S_3	0 : 1	1100 ^[207]	

9.2 Raman-Spektroskopie

Von den zahlreichen bislang bekannten Chalkogenotrielen (vgl. Kapitel 3) wurden bislang abgesehen von CsGaS_3 und CsGaSe_3 keinerlei Schwingungsspektren publiziert.^[87-88] Aufgrund der geringen Daten konnten die in dieser Arbeit abgebildeten Raman-Spektren zunächst nur durch einen Vergleich mit binären Phasen verglichen werden. Da jedoch im Laufe dieser Arbeit zwölf Raman-Spektren neuer und bekannter Chalkogenogallate gemessen wurden, konnte der Versuch einer Schwingungszuordnung nur anhand dieser Spektren unternommen werden.

Bereits in Kapitel 6 wurde im Zusammenhang mit den ramanspektroskopischen Untersuchungen an den isotypen Verbindungen RbGaSe_2 und CsGaSe_2 -*mC64* festgestellt, dass die beiden Verbindungen quasi identische Raman-Spektren zeigen (vgl. Kapitel 6.5.4.2). Diese Erkenntnis führte zum Schluss, dass in den Schwingungsspektren der Chalkogenotrielen mit polymeren Anionen ausschließlich *T-Q* Schwingungen (*T* = Triel, *Q* = Chalkogen) auftreten. Dies liegt am kovalenteren Bindungscharakter innerhalb der polymeren anionischen Struktur.

Bei einer Gegenüberstellung der Raman-Spektren von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$, CsGaQ_2 -*mC16*, CsGaQ_2 -*mC64*, $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$, RbGaQ_2 und CsGaQ_3 (*Q* = S, Se) sind mehr oder weniger klare Bereiche mit Schwingungsbanden erkennbar (vgl. Abbildung 9.3, Tabelle 9.3). Diese ermittelten Bereiche sind allerdings nur ein erster Zuordnungsversuch, da nur die Spektren relativ ähnlicher Verbindungen in dieser Arbeit gemessen wurden. Durch die schwingungsspektroskopische Charakterisierung weiterer analoger Verbindungen sollte es in Zukunft möglich sein, eine immer genauere Zuordnung der Schwingungsbanden zu erreichen.

Tabelle 9.3: Vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsmoden der Chalkogenogallate $M_x\text{Ga}_y\text{Q}_z$ (*M* = Alkalimetall, *Q* = S, Se) durch Vergleich aller Raman-Spektren der Verbindungen in dieser Arbeit (*v* = Streckschwingung, *δ* = Deformationsschwingung).

Verbindungen	$\nu(\text{Ga-Q}) / \text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{Ga-Q}) / \text{cm}^{-1}$	Gitterschwingungen / cm^{-1}
$M_x\text{Ga}_y\text{S}_z$	240 – 420	120 – 240	0 – 120
$M_x\text{Ga}_y\text{Se}_z$	220 – 310	120 – 220	0 – 120

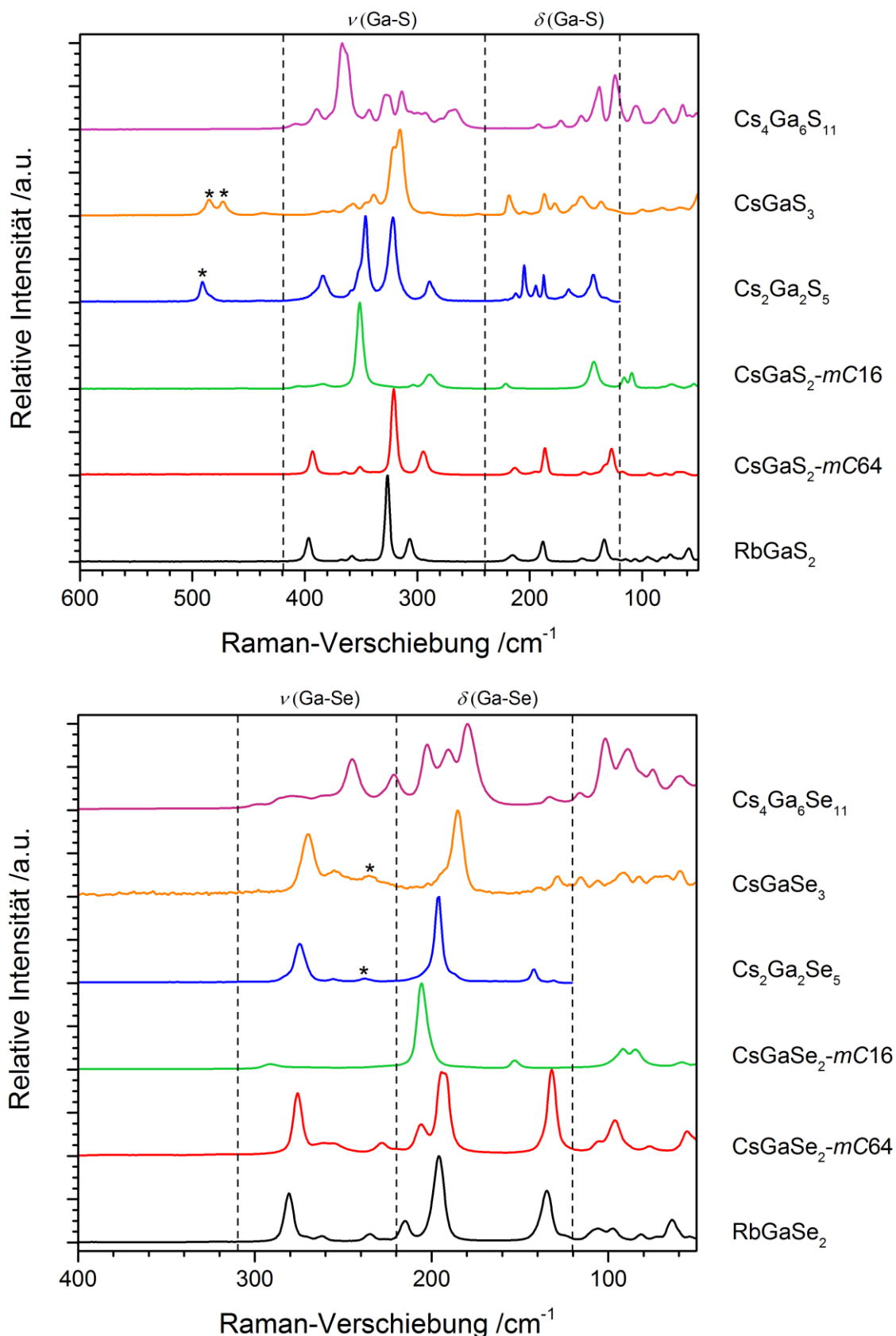


Abbildung 9.3: Raman-Spektren aller neuen Chalkogenogallate dieser Arbeit (Cs₂Ga₂Q₅, CsGaQ₂-mC16, CsGaQ₂-mC64, Cs₄Ga₆Q₁₁) inklusive RbGaQ₂ und CsGaQ₃ (Q = S, Se) (Anregungswellenlänge $\lambda = 532$ nm, 25 °C). Die gestrichelten Linien markieren die ermittelten Bereiche der Deformations- und Valenzschwingungen innerhalb der GaQ₄-Tetraeder. Die Schwingungsbanden der Dichalkogenideinheiten sind mit einem * gekennzeichnet.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit neuen Verbindungen aus der Klasse der Chalkogenometallate der Gruppe 13 Metalle in Kombination mit den schweren Alkalimetallen. Im Laufe der Experimente dieser Arbeit wurden zehn neue Verbindungen strukturell charakterisiert, und bezüglich ihrer halbleitenden Eigenschaften untersucht. Die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) stellen dabei zudem zwei bislang in den ternären Systemen Alkalimetall – Triel – Chalkogen nicht bekannte stöchiometrische Zusammensetzungen dar (vgl. Abbildung 10.1). Analog zu den bereits bekannten Vertretern dieser Substanzklasse, bestehen auch all diese Verbindungen aus zu polymeren anionischen Strukturen kondensierten TQ_4^{5-} - Tetraedern ($\text{T} = \text{Triel}, \text{Q} = \text{Chalkogen}$). Weiterhin wurden das thermische Verhalten bzw. die Entstehungsbedingungen dieser Chalkogenogallate mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie bzw. Hochtemperatur-Raman-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse in dieser Arbeit können in vier große Teile unterteilt werden.

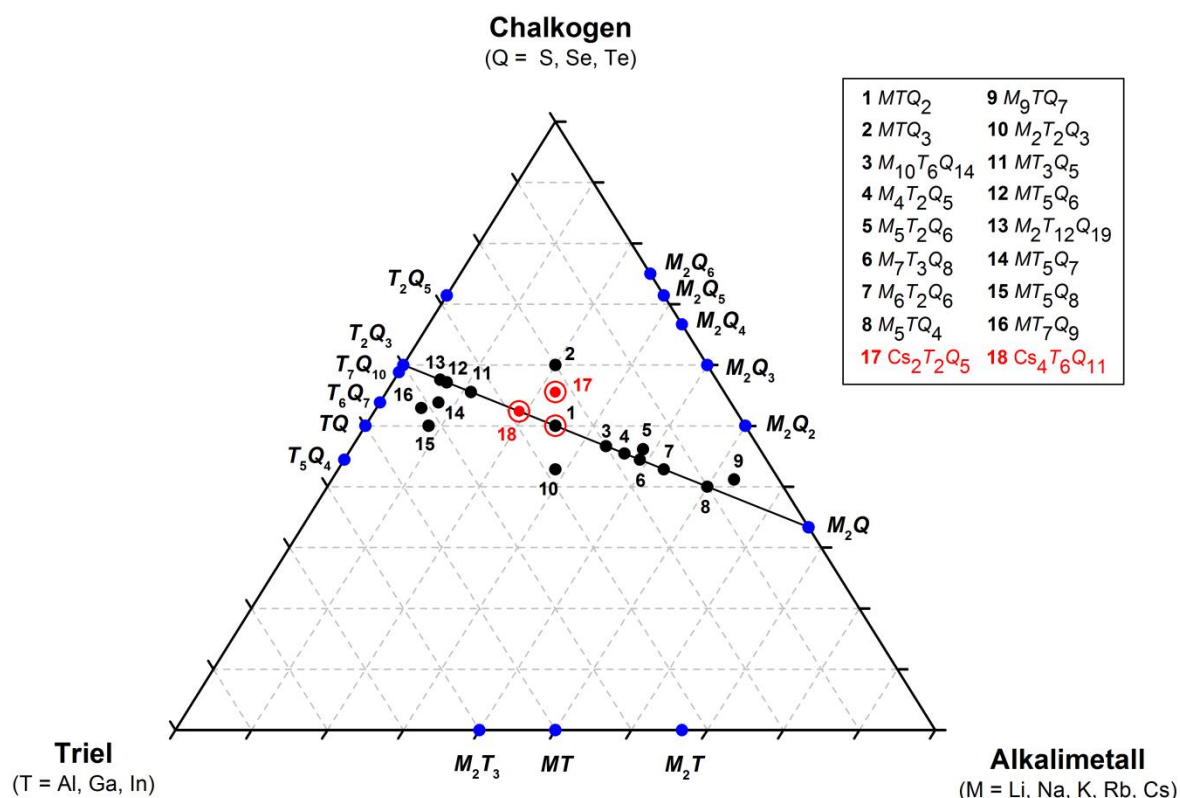


Abbildung 10.1: Ternäres Phasendiagramm Alkalimetall – Triel – Chalkogen mit den wichtigsten binären Phasen (blaue Punkte) und den zu Beginn dieser Arbeit bekannten ternären Verbindungen (schwarze Punkte). Die in dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen wurden durch einen roten Kreis markiert. Neue stöchiometrische Zusammensetzungen sind durch rote Punkte hervorgehoben. Die Konode $\text{M}_2\text{Q}-\text{T}_2\text{Q}_3$ ist ebenfalls hervorgehoben.

Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung der neuen Verbindungen $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), sowie den strukturell eng verwandten Verbindungen CsGaQ_3 und $\text{CsGaQ}_{2-m}\text{C16}$. Die Kristallstrukturen von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ beinhalten anionische, polymere Ketten, die neben Chalkogenidionen Q^{2-} auch Dichalkogenidhanteln Q_2^{2-} enthalten. Durch Substitution von Q_2^{2-} bzw. Q^{2-} Anionen lassen sich die kettenförmigen polymeren Anionen entsprechend der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cs}_2[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, x = 0, 1, 2$) ineinander überführen. Untersuchungen der optischen Eigenschaften im Zusammenhang mit DFT Rechnungen ergab, dass der Einbau von Dichalkogenidionen Q_2^{2-} den größten Einfluss auf die Bandlücke und somit halbleitende Eigenschaften hat. Entsprechend diesen Ergebnissen konnte ein Trend abnehmender Bandlücken von $\text{CsGaQ}_3 > \text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5 > \text{CsGaQ}_{2-m}\text{C16}$ festgestellt werden. Eine potentielle Maßschneidung der Bandlücke durch geringfügige Substitution mit Q_2^{2-} was jedoch nicht möglich, da diese Systeme keine Phasenbreite $\text{Cs}_2[\text{Ga}_2(\text{Q}_2)_{2-x}\text{Q}_{2+x}^{2-}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, x = 0 - 2$) aufweisen und zum Zerfall in die stöchiometrischen Randphasen CsGaQ_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und CsGaQ_2 tendieren. Bei der Untersuchung des Verhaltens der Verbindungen mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde ermittelt, dass beim Erhitzen eine direkte Umwandlung der Verbindung CsGaS_3 über $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ zu $\text{CsGaS}_{2-m}\text{C16}$ stattfindet, wobei jeweils eine äquivalent von gasförmigem Schwefel austritt. Die Verbindung CsGaSe_3 zeigte hingegen kein derartiges Verhalten bis zum Schmelzpunkt. Beim Erhitzen von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ hingegen kann ebenfalls die Entstehung von gasförmigem Selen beobachtet werden. Allerdings treten im Laufe des Abbaus von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ zu $\text{CsGaSe}_{2-m}\text{C16}$ mehrere bislang unbekannte kristalline Zwischenphasen auf, deren Strukturen bislang nicht aufgeklärt werden konnten. Eine zukünftige Analyse dieses Abbauprozesses mit Hilfe von Synchrotron-Strahlung ist jedoch bereits in Planung.

Ausgehend von der Beobachtung, dass in allen Ansätzen zur Synthese von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ geringe Mengen vom Polysulfid Cs_2S_6 enthalten waren, wurde im nächsten Schritt das Potential von Alkalimetall-Polysulfidschmelzen zur Synthese neuer Chalkogenotriehalogenide untersucht. Bei systematischen Syntheseversuchen unter Verwendung von Cs_2S_6 und Ga_2S_3 konnten reproduzierbare Synthesewege zur Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und CsGaS_3 ermittelt werden. Dabei wurde erkannt, dass es möglich ist zu beeinflussen, welches der beiden Produkte gebildet wird. Je nach stöchiometrischer Zusammensetzung der Polysulfidschmelzen konnte dabei ausgehend von binären oder ternären Vorstufen entweder $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ oder CsGaS_3 als Produkt erhalten werden. Die entscheidende Größe war dabei das Verhältnis $\text{Cs}_2\text{S}/\text{S}$, was ein Maß für die Basizität bzw. die Länge der in den Schmelzen vorliegenden Polysulfidketten darstellt. In Kombination mit dem zuvor ermittelten Hochtemperaturverhalten von CsGaS_3 und $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ konnten die Verbindungen CsGaS_3 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ und $\text{CsGaS}_{2-m}\text{C16}$ beliebig ineinander umgewandelt werden. Weiterhin konnte die Produktbildung innerhalb der Polysulfidschmelze mittels Hochtemperatur-Raman-Spektroskopie verfolgt werden.

Der umfangreichste Teil dieser Arbeit handelt von Untersuchungen zur Polymorphie der MTQ_2 Phasen (M = Alkalimetall, T = Triel, Q = Chalkogen). Hierbei konnte unter anderem die Kristallstruktur der beiden Polymorphe von $CsGaSe_2$, mehr als 30 Jahre nach dem ersten Bericht von *Deiseroth et al.*, mittels Einkristallstrukturanalyse geklärt werden. Im Laufe der experimentellen Arbeit dieser Dissertation konnte zudem noch ein bislang unbekanntes Polymorph von $CsGaS_2$ charakterisiert werden, welches isotyp zur Tieftemperaturphase $CsGaSe_2$ -*mC64* kristallisiert. Durch thermoanalytische Methoden konnte ermittelt werden, dass die Selenverbindung eine reversible Phasenumwandlung oberhalb von ~ 600 °C durchläuft, während das Sulfid irreversibel in das Hochtemperaturpolymorph übergeht. Durch den Einsatz hoher Drücke konnte allerdings aus der Hochtemperaturmodifikation $CsGaS_2$ -*mC16* wieder die Tieftemperaturmodifikation $CsGaS_2$ -*mC64* erhalten werden. Mittels Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde schlussendlich eine ausführliche Studie zur Kinetik der Kristallisation während der Phasenumwandlungen beider Verbindungen durchgeführt. Unter Verwendung der JMAK-Theorie konnten vergleichbare Ergebnisse für das isotherme Kristallwachstum beider Verbindungen erhalten werden. Entsprechend der plättchenförmigen Kristallite von $CsGaSe_2$ -*mC64* wurde ein zweidimensionales Wachstum ermittelt, während für die stäbchenförmigen Kristallite von $CsGaQ_2$ -*mC16* ein eindimensionales Wachstum festzustellen war. Weiterhin wurde ausgehend von der neuen Rubidiumverbindung $RbGaSe_2$ untersucht, ob eine mögliche Mischkristallbildung der Verbindungen des $TlGaSe_2$ Typs möglich ist. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zeigten, dass bei einer Mischkristallbildung $Rb_xCs_{1-x}GaQ_2$ ($Q = S, Se$; $x = 0 - 1$) erfolgreich war. Bei einem großen Substitutionsgrad der Cäsiumverbindungen wurde zudem festgestellt, dass die Phasenumwandlung bei hohen Temperaturen nicht mehr abläuft. Im Falle einer geringen Substitution mit Rubidium konnten vermutlich neue Mischkristalle mit *KFeS₂-Struktur* dargestellt werden.

Die exotischste Anionenstruktur der Verbindungen dieser Arbeit liegt in den komplexen anionischen Strängen $^{1-}_{\infty}[Ga_6Q_{11}^{4-}]$ der Verbindungen $Cs_4Ga_6Q_{11}$ ($Q = S, Se$) vor. Zu Beginn dieser Arbeit war eine derartige Verknüpfungsweise in Chalkogenometallaten vollkommen unbekannt. Im Laufe dieser Arbeit gelang es jedoch vor allem *P. Vaqueiro et al.* und *S. Dehnen et al.* durch den Einsatz strukturdirigierender organischer Kationen, derartige komplexe polymere Anionen zu stabilisieren. Anhand dieser Strukturen wurden zusätzliche Festkörper-NMR Untersuchungen am Lehrstuhl Prof. Dr. Senker von der Universität Bayreuth durchgeführt. Während die Cs-Spektren relativ gut auszuwerten waren, konnten die Ga-Spektren allerdings aufgrund der Komplexität der Signale durch die große Quadrupolkopplung nicht ausgewertet werden.

Zuletzt wurde noch das Potential von Solvothermalsynthesen zur Synthese neuartiger Alkalimetall-Chalkogenotriellate bzw. organischer Hybridmaterialien untersucht. Durch die methanolothermale Synthese unter Verwendung von Cs_2CO_3 als Alkalimetallquelle gelang es

zwar nicht eine neue Verbindung darzustellen, dennoch wurde bewiesen, dass es auf diese Weise möglich ist bereits bekannte Verbindungen wie CsGaSe_3 oder CsInSe_2 darzustellen. Beim Einsatz organischer Verbindungen als potentielle strukturdirigierende Kationen konnte unter anderem ein Polymorph der im Laufe dieser Arbeit von *P. Vaqueiro* publizierten Verbindung NH_4InSe_2 dargestellt werden.

11 Literaturverzeichnis

- [1] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, A. Merkulov, J. J. Zondy, V. Petrov, "LiGaTe₂: A New Highly Nonlinear Chalcopyrite Optical Crystal for the Mid-IR" *Crystal Growth & Design* **2005**, 5, 1325-1329.
- [2] J. Androulakis, S. C. Peter, H. Li, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, B. W. Wessels, J.-H. Song, H. Jin, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, "Dimensional Reduction: A Design Tool for New Radiation Detection Materials" *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4163-4167.
- [3] B. Krebs, "Thio- und Selenoverbindungen von Hauptgruppenelementen - neue anorganische Oligomere und Polymere" *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113-134.
- [4] L. Kienle, V. Duppel, A. Simon, H. J. Deiseroth, "Ordnungsvarianten in ternären Chalkogeniden mit aufgefüllter β -Manganstruktur" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 443-453.
- [5] C. Reiner, H.-J. Deiseroth, M. Schlosser, L. Kienle, "Die neuen gemischtvalenten Chalkogenoindate MIn₇X₉ (M=Rb, Cs; X=S, Se): Strukturchemie, Röntgen- und HRTEM-Untersuchungen" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 249-257.
- [6] H. J. Deiseroth, "Ungewöhnliche lineare, oligomere Anionen (Ga_nSe_{2n+2})⁽ⁿ⁺⁴⁾⁻ (n = 2, 4, 6) in festen Selenogallaten des Cäsiums" *Z. Kristallogr.* **1984**, 166, 283-295.
- [7] B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler, "Na₅InTe₄ und Na₅In₂Te₆ - Erste Beispiele fuer Neso- sowie Ditelluro-verbrueckte Inotelluroindate" *Z. Naturforsch.* **1990**, 45B, 8-14.
- [8] S. S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, "Syntheses and characterization of the new homoleptic indium-polysulfide complexes [In₂S₂₇]⁴⁻, [In₂S₁₄]²⁻, and [In₂S₁₆]²⁻" *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3300-3305.
- [9] L. Kienle, M. Schlosser, M. J. Manos, C. D. Malliakas, V. Duppel, C. Reiner, H.-J. Deiseroth, M. G. Kanatzidis, K. Kelm, A. Simon, "Ordering Phenomena in Complex Chalcogenides – the Showcase of A₂In₁₂Q₁₉ (A = K, Tl, NH₄; Q = Se, Te) and Pseudobinary In₂Q₃" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 367-378.
- [10] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS₂ and RbInSe₂" *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2128-2132.
- [11] M. D. Ward, E. A. Pozzi, R. P. Van Duyne, J. A. Ibers, "Syntheses, structures, and optical properties of the indium/germanium selenides Cs₄In₈GeSe₁₆, CsInSe₂, and CsInGeSe₄" *J. Solid State Chem.* **2014**, 212, 191-196.
- [12] H. J. Deiseroth, C. Reiner, "KIn₅S₆ und MIn₅S₇ (M = Na, K): Drei neue gemischtvalente Thioindate der Alkalimetalle und ihre kristallchemischen Beziehungen" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1839-1845.
- [13] H. J. Deiseroth, L. Kienle, H. Günther, M. Hartung, "M₂Ga₆Te₁₀ (M: Li, Na): Two New Non-metallic Filled β -Manganese Phases – X-ray and NMR Studies" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 302-308.
- [14] D. Friedrich, Unveröffentlichte Bachelorarbeit, Regensburg, **2012**.

- [15] J. D. Burton, F. Culkin, J. P. Riley, "The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials" *Geochim. Cosmochim. Acta* **1959**, *16*, 151-180.
- [16] T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero, G. S. Pérez, "Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ Alloys" *Phys. Status Solidi A* **1991**, *124*, 427-434.
- [17] P. Von Dollen, S. Pimputkar, J. S. Speck, "Es werde Licht – mit Galliumnitrid: der Nobelpreis für Physik 2014" *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14198-14200.
- [18] U. Zachwieja, "Einkristallzüchtung und Strukturverfeinerung von RbAu und CsAu" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1095-1097.
- [19] U. Zachwieja, "Einkristallzüchtung und Strukturverfeinerung von NaAu₂ — ein neuer Syntheseweg für Alkalimetall-Gold-Verbindungen" *J. Alloys Compd.* **1993**, *196*, 171-172.
- [20] U. Zachwieja, "Einkristallzüchtung und Strukturverfeinerung von KAu₅ und RbAu₅" *J. Alloys Compd.* **1993**, *196*, 187-190.
- [21] G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, "Investigation of electronic properties of gallium sulfide single crystals grown by iodine chemical transport" *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 138-142.
- [22] H. Hahn, W. Klingler, "Über die Kristallstrukturen von Ga₂S₃, Ga₂Se₃ und Ga₂Te₃" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, *259*, 135-142.
- [23] T. Ishii, N. Kambe, "GaSe single crystal growth by iodine vapor transport" *J. Cryst. Growth* **1986**, *76*, 489-493.
- [24] A. M. Mancini, C. Manfredotti, A. Rizzo, G. Micocci, "Vapour growth of GaTe single crystals" *J. Cryst. Growth* **1974**, *21*, 187-190.
- [25] A. Pfitzner, H. D. Lutz, "Redetermination of the crystal structure of γ -In₂Se₃ by twin crystal x-ray method" *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 305-308.
- [26] M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, R. Haiges, K. O. Christe, "Improved Synthesis of CsN₃" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 909-910.
- [27] N. Hofman-Bang, "Preparation of Lithium azide" *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 581-582.
- [28] M. W. Miller, L. F. Audrieth, "Inorganic syntheses. 40. Potassium azide (sodium azide)" *Inorg. Syntheses II* **1946**, 139-141.
- [29] W. A. Noyes, in *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2003**.
- [30] R. Suhrmann, K. Clusius, "Über die Reindarstellung der Alkalimetalle" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *152*, 52-58.
- [31] H. D. Fair, R. F. Walker, *Energetic Materials 1 - Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*, Springer US, **1977**.
- [32] K.-J. Range, R. Leeb, in *Z. Naturforsch., Vol. 30B*, **1975**, pp. 889-895.
- [33] "STOE WinX^{POW}, Version 1.08, STOE & Cie GmbH, Darmstadt" **2000**.

- [34] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, "TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries" *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367-370.
- [35] J. Visser, "A fully automatic program for finding the unit cell from powder data" *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89-95.
- [36] A. Boultif, D. Louer, "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method" *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987-993.
- [37] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, "Crystallographic Computing System JANA2006: General features" *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345.
- [38] "CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.38.37b."
- [39] L. Palatinus, G. Chapuis, "SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions" *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786-790.
- [40] G. Sheldrick, "A short history of SHELX" *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112-122.
- [41] A. Spek, "Single-crystal structure validation with the program PLATON" *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [42] "Endeavour, Version 1.7e, Crystal Impact GbR, Bonn" **2010**.
- [43] T. Balic Zunic, I. Vickovic, "IVTON - program for the calculation of geometrical aspects of crystal structures and some crystal chemical applications" *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 305-306.
- [44] "Varian Resolutions Pro Software, Molecular Spectroscopy Solutions, Version 5.2.0, Varian Inc" **2006**.
- [45] P. Kubelka, F. Munk, *Z. tech. Phys.* **1931**, 593.
- [46] "OMEGA Programm zur Steuerung der Spektralphotometer der OMEGA-Serie, Version 5.50.0, Bruins Instruments, Puchheim" **2006**.
- [47] H. Kisch, "Semiconductor Photocatalysis—Mechanistic and Synthetic Aspects" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 812-847.
- [48] K. Koepernik, H. Eschrig, "Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme" *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1743-1757.
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple" *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- [50] J. W. Negele, "Structure of Finite Nuclei in the Local-Density Approximation" *Phys. Rev. C* **1970**, 1, 1260-1321.
- [51] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, N. C. Nielsen, "Sensitivity-Enhanced Quadrupolar-Echo NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. Magnitudes and Relative Orientation of Chemical Shielding and Quadrupolar Coupling Tensors" *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8597-8606.
- [52] J. Clark Stewart, D. Segall Matthew, J. Pickard Chris, J. Hasnip Phil, I. J. Probert Matt, K. Refson, C. Payne Mike, in *Z. Kristallogr.*, Vol. 220, **2005**, p. 567.

- [53] J. R. Yates, C. J. Pickard, F. Mauri, "Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials" *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 024401.
- [54] C. J. Pickard, F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts" *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 245101.
- [55] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, **1960**.
- [56] M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, "Nitridosilicate und Oxonitridosilicate: von keramischen Materialien zu struktureller und funktioneller Diversität" *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7898-7920.
- [57] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of pentasodium tetrathioindate(III), Na_5InS_4 " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 169-170.
- [58] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of pentapotassium tetraselenidogallate(III), K_5GaSe_4 " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 163-164.
- [59] P. Müller, W. Bronger, in *Z. Naturforsch., Vol. 34B*, **1979**, p. 1264.
- [60] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexapotassium di- μ -selenido-bis(diselenidoaluminate), $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 173-174.
- [61] A. P. Brown, B. S. Tani, "Powder X-ray diffraction identification of some new phases in the $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$ system" *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1029-1037.
- [62] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexasodium di- μ -thio-bis(dithioaluminate) – HT, $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 161-162.
- [63] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexasodium di- μ -selenido-bis(diselenidoaluminate), $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 141-142.
- [64] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexasodium di- μ -tellurido-bis(ditelluridoaluminate), $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 139-140.
- [65] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexasodium di- μ -thio-bis(dithiogallate) – I, $\text{Na}_6\text{Ga}_2\text{S}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 143-144.
- [66] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexasodium di- μ -thio-bis(dithiogallate) – II, $\text{Na}_6\text{Ga}_2\text{S}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 147-148.
- [67] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexasodium di- μ -selenido-bis(diselenidogallate), $\text{Na}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 149-150.
- [68] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexasodium di- μ -thio-bis(dithioindate), $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 151-152.
- [69] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexapotassium di- μ -tellurido-bis(ditelluridoaluminate), $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 157-158.
- [70] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexapotassium di- μ -thio-bis(dithiogallate), $\text{K}_6\text{Ga}_2\text{S}_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 155-156.

- [71] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexapotassium di- μ -selenido-bis(diselenidogallate), $K_6Ga_2Se_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 153-154.
- [72] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of hexapotassium di- μ -tellurido-bis(ditelluridogallate), $K_6Ga_2Te_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 145-146.
- [73] H. J. Deiseroth, " $Rb_6In_2S_6$ und $Rb_4In_2S_5$, zwei neue Thioindate mit isolierten und verknüpften $(In_2S_6)^{6-}$ -Anionen" *Z. Naturforsch.* **1980**, 35B, 953-958.
- [74] V. Winkler, "Synthese und strukturelle Charakterisierung neuartiger Thio- und Selenometallate des Rubidiums und Cäsiums" *Dissertation, Universität Regensburg* **2015**.
- [75] B. Eisenmann, J. Jäger, "Crystal structure of hexacaesium di- μ -telluro-bis(ditelluroaluminate), $Cs_6Al_2Te_6$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 253-254.
- [76] H. J. Deiseroth, H. R. Fu-Son, " $Cs_6Ga_2Se_6$, ein ternäres Selenogallat(III) mit isolierten $(Ga_2Se_6)^{6-}$ -Ionen" *Z. Naturforsch.* **1983**, 38B, 181-182.
- [77] H.-J. Deiseroth, H. Fu-Son, " $[Ga_6Se_{14}]^{10-}$: Ein 1900 pm langes, hexameres Anion" *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1011-1012.
- [78] J. W. Boon, C. H. Mac Gillavry, "The crystal structure of potassium thioferrite $KFeS_2$ and sodium thiochromite $NaCrS_2$ " *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1942**, 61, 910-920.
- [79] J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel, D. Polder, in *Z. Kristallogr.*, Vol. 101, **1939**, p. 396.
- [80] D. Schmitz, W. Bronger, "Die Kristallstruktur von $CsGaS_2$ " *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 491-493.
- [81] J. Weis, R. Schaefer, G. Schoen, "Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe" *Z. Naturforsch.* **1976**, 31B, 1336-1340.
- [82] K. J. Range, G. Mahlberg, "High pressure transformations of the alkali thioindates potassium thioindate, rubidium thioindate, and cesium thioindate" *Z. Naturforsch.* **1975**, 30B, 81-87.
- [83] S. J. Ewing, D. I. Woodward, A. V. Powell, P. Vaqueiro, "Polymorphism and optical properties in $[NH_4][InSe_2]$ " *J. Solid State Chem.* **2013**, 204, 159-165.
- [84] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, "One Dimensional Inorganic Polymers: Synthesis and Structural Characterization of the Main Group Metal Polymers $K_2HgSnTe_4$, $(Et_4N)_2HgSnTe_4$, $(Ph_4P)GeInTe_4$, and $RbInTe_2$ " *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2376-2381.
- [85] V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner, "Synthesis and Crystal Structures of $Rb_4Al_2S_5$ and $Cs_4In_2S_5$ " *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 549-556.
- [86] B. Eisenmann, J. Jäger, "Crystal structure of caesium catena-tritelluroaluminate, $CsAlTe_3$ " *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 251-252.
- [87] M. Suseela Devi, K. Vidyasagar, "Molten flux synthesis, single crystal X-ray structure and ion-exchange property of the first polythiogallate, $CsGaS_3$ " *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4751-4754.

- [88] J. Do, M. G. Kanatzidis, "The One-dimensional Polyselenide Compound CsGaSe₃" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 621-624.
- [89] A. Lindemann, J. Küper, W. Hamann, J. Kuchinke, C. Köster, B. Krebs, "Syntheses, Crystal Structures, and Properties of the Three Novel Perselenoborates RbBSe₃, CsBSe₃, and TlBSe₃ with Polymeric Chain Anions" *J. Solid State Chem.* **2001**, 157, 206-212.
- [90] A. Hammerschmidt, J. Küper, L. Stork, B. Krebs, "Na₂B₂Se₇, K₂B₂S₇ und K₂B₂Se₇: Drei Perchalkogenoborate mit neuem polymeren Anionengerüst" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1898-1904.
- [91] A. Lindemann, J. Küper, C. Jansen, J. Kuchinke, C. Köster, A. Hammerschmidt, M. Döch, T. Pruß, B. Krebs, "Syntheses and Crystal Structures of Rb₂B₂Se₇, Tl₂B₂Se₇, Cs₃B₃Se₁₀, and Tl₃B₃Se₁₀: New Perseleno-selenoborates with Polymeric Anionic Chains" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 419-425.
- [92] C. Püttmann, F. Hiltmann, W. Hamann, C. Brendel, B. Krebs, "Die Perthioborate RbBS₃, TlBS₃ und Tl₃B₃S₁₀" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 109-116.
- [93] K. O. Klepp, "Darstellung und Kristallstruktur von Na₄Ga₂S₅. Ein Thiogallat mit (Ga₂S₅)⁴⁻ - Zweier-Doppelketten" *Z. Naturforsch.* **1992**, 47B, 937-941.
- [94] D. Müller, E. Poltmann Franz, H. Hahn, in *Z. Naturforsch.*, Vol. 29, **1974**, p. 117.
- [95] E. B., H. A., "Crystal structure of sodium phyllo-diselenidoaluminate" *Z. Kristallogr* **1991**, 197, 171-172.
- [96] J. Kim, T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults: KM₂Q₂ (M=Al, Ga; Q=Se, Te)" *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 242-251.
- [97] P. Lemoine, D. Carre, M. Guittard, "Structure du sulfure de gallium et de potassium, KGaS₂" *Acta Cryst. C* **1984**, 40, 910-912.
- [98] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, Y. Wu, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe₂" *Solid State Sciences* **2012**, 14, 1152-1156.
- [99] B. Eisenmann, A. Hofmann, "Crystal structure of potassium phyllo-dithioindate(III), KInS₂" *Z. Kristallogr.* **1991**, 195, 318.
- [100] P. Wang, X.-Y. Huang, Y.-L. Liu, J. Li, H.-Y. Guo, "Solid state synthesis at intermediate temperature and structural characterization of KInSe₂" *Huaxue Xuebao* **2000**, 58, 1005-1008.
- [101] A. Kumari, K. Vidyasagar, "Rubidium thiogallate" *Acta Cryst. E* **2005**, 61, i193-i195.
- [102] E. J. Wu, M. A. Pell, T. M. Fuelberth, J. A. Ibers, "Crystal structure of cesium gallium ditelluride, CsGaTe₂" *Z. Kristallogr* **1997**, 212, 91.
- [103] H.-Y. Zeng, F.-K. Zheng, R.-P. Chen, Z.-C. Dong, G.-C. Guo, J.-S. Huang, "Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of AInS₂ (A = Rb, Cs)" *J. Alloys Compd.* **2007**, 432, 69-73.

- [104] H. Lin, J.-N. Shen, L. Chen, L.-M. Wu, "Quaternary Supertetrahedra-Layered Telluride CsMnInTe₃: Why Does This Type of Chalcogenide Tilt?" *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10726-10728.
- [105] R. Hoppe, W. Lidecke, F.-C. Frorath, "Zur Kenntnis von NaInS₂ und NaInSe₂" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 49-54.
- [106] H. J. Beister, S. Ves, W. Hönle, K. Syassen, G. Kühn, "Structural phase transitions and optical absorption of LiInSe₂ under pressure" *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 9635-9642.
- [107] M. Schlosser, V. Frettlöh, H.-J. Deiseroth, "RbGa₃S₅ und CsGa₃S₅ – Zwei neue Strukturtypen" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 94-98.
- [108] C. Reiner, H. J. Deiseroth, "Crystal structure of cesium heptaindium nonasulfide, CsIn₇S₉" *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 13.
- [109] C. L. Burdick, J. H. Ellis, "THE CRYSTAL STRUCTURE OF CHALCOPYRITE DETERMINED BY X-RAYS" *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 2518-2525.
- [110] E. F. Bertaut, A. Delapalme, G. Bassi, "Structure magnétique de β -FeNaO₂ et affinement des positions atomiques" *J. Phys. France* **1964**, 25, 545-549.
- [111] J. Kim, T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe₂, α -LiAlTe₂, and β -LiAlTe₂" *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3092-3097.
- [112] W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann, "Die Kristallstruktur von LiInTe₂" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 150-156.
- [113] E. E. Hellstrom, R. A. Huggins, "A study of the systems metal sulfide-aluminum sulfide, M = lithium, sodium, potassium; preparation, phase study and electrical conductivity" *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 881-889.
- [114] J. Leal-Gonzalez, S. A. Melibary, A. J. Smith, "Structure of lithium gallium sulfide, LiGaS₂" *Acta Cryst. C* **1990**, 46, 2017-2019.
- [115] K. Kuriyama, T. Nozaki, "Single-crystal growth and characterization of lithium gallium selenide (LiGaSe₂)" *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 6441-6443.
- [116] T. Kamijoh, K. Kuriyama, "Single crystal growth of LiInS₂" *J. Cryst. Growth* **1979**, 46, 801-803.
- [117] W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann, "Die Kristallstruktur von LiInSe₂" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 161-168.
- [118] J. Huster, "Darstellung und Kristallstruktur der Alkalithiochromate (III), ACr₅S₈ (A = Cs, Rb und K)" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 447, 89-96.
- [119] D. Carré, M.-P. Pardo, "Structure de l'octasulfure de pentaindium et de potassium, In₅KS₈" *Acta Cryst. C* **1983**, 39, 822-824.
- [120] H. J. Deiseroth, "Splitpositionen für Alkalimetallkationen in den Thioindaten MIn₅S₈ (M = K, Rb, Cs)?" *Z. Kristallogr.* **1986**, 177, 307-314.

- [121] H. J. Deiseroth, C. Reiner, M. Schlosser, L. Kienle, "MIn₃S₅ (M = Rb, Cs), a New Structure Type based on a Joint ccp Arrangement of S²⁻ and M⁺: Structure, Microstructure, and Twinning" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1641-1647.
- [122] H.-Y. Zeng, M.-J. Zhang, B.-W. Liu, N. Ye, Z.-Y. Zhao, F.-K. Zheng, G.-C. Guo, J.-S. Huang, "NaIn₃S₅, a new compound from the CaS–In₂S₃/NaBr system" *J. Alloys Compd.* **2015**, 624, 279-283.
- [123] P. Vaqueiro, "From One-Dimensional Chains to Three-Dimensional Networks: Solvothermal Synthesis of Thiogallates in Ethylenediamine" *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4150-4156.
- [124] P. Vaqueiro, M. L. Romero, "catena-Poly[piperazinium di-[mu]-sulfido-gallium]" *Acta Cryst. E* **2007**, 63, m1700.
- [125] P. Vaqueiro, "Solvothermal synthesis and characterisation of new one-dimensional indium and gallium sulphides: [C₁₀N₄H₂₆]_{0.5}[InS₂] and [C₁₀N₄H₂₆]_{0.5}[GaS₂]" *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 302-307.
- [126] J. Zhou, G.-Q. Bian, Y. Zhang, Q.-Y. Zhu, C.-Y. Li, J. Dai, "One-Dimensional Indium Sulfides with Transition Metal Complexes of Polyamines" *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6347-6352.
- [127] J. Heine, S. Santner, S. Dehnen, "Synthesis of Complex Polymeric Telluridoindates from KInTe₂" *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4424-4430.
- [128] H.-G. Yao, M. Ji, S.-H. Ji, Y.-L. An, "Solvothermal Synthesis and Characterization of One-dimensional Indium Polyselenides with Transition Metal Complexes" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 683-687.
- [129] X. Zhang, Z.-X. Lei, W. Luo, W.-Q. Mu, X. Zhang, Q.-Y. Zhu, J. Dai, "1-D Selenidoindates {[In₂Se₅]}_∞ Directed by Chiral Metal Complex Cations of 1,10-Phenanthroline" *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10872-10877.
- [130] S. J. Ewing, P. Vaqueiro, "Structural complexity in indium selenides prepared using bicyclic amines as structure-directing agents" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2015**, 44, 1592-1600.
- [131] D. Friedrich, A. Pfitzner, M. Schlosser, "The Crystal Structure of Cs₂Ga₂S₅" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1572.
- [132] R. Streudel, *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*, 1. ed., Springer-Verlag, **2003**.
- [133] H. Ziemann, W. Buss, "Schwingungsspektren fester, flüssiger und gelöster Metallpolysulfide. II. Polysulfide Rb₂S_n und Cs₂S_n (n > 4) sowie Na₂S₄" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 455, 69-87.
- [134] P. Paufler, "International tables for crystallography. Vol. A. 5th edition. " *Acta Crystallographica Section A* **2004**, 60, 641-642.
- [135] A. Rabenau, "The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry" *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 1026-1040.

- [136] J. Czochralski, "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle" *Z. phys. Chemie.* **1918**, 92, 219-221.
- [137] D. C. Stockbarger, "The Production of Large Single Crystals of Lithium Fluoride" *Rev. Sci. Instrum.* **1936**, 7, 133-136.
- [138] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry" *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123-150.
- [139] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, "The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6996-7023.
- [140] D. P. Shoemaker, D. Y. Chung, J. F. Mitchell, T. H. Bray, L. Soderholm, P. J. Chupas, M. G. Kanatzidis, "Understanding fluxes as media for directed synthesis: *in situ* local structure of molten potassium polysulfides" *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9456-9463.
- [141] H. J. Scheel, "Crystallization of sulfides from alkali polysulfide fluxes" *J. Cryst. Growth* **1974**, 24/25, 669-673.
- [142] Y. Wu, W. Bensch, "Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties of RbBaTaS₄ and K₂BaTa₂S₁₁" *Z. Naturforsch.* **2010**, 65B, 1219-1228.
- [143] G. A. Marking, M. Evain, V. Petricek, M. G. Kanatzidis, "New Layered Compounds through Polysulfide Flux Synthesis; A₂Sn₄S₉ (A=K, Rb, Cs) Present a New Form of the [Sn₄S₉]²⁻ Network" *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 17-28.
- [144] R. Tillinski, C. Nather, W. Bensch, "RbCu₂VS₄" *Acta Cryst. C* **2001**, C57, 333-334.
- [145] T. J. McCarthy, X. Zhang, M. G. Kanatzidis, "Synthesis of cesium copper sulfide CsCuS₆, and Cs₆Cu₂(TeS₃)₂(S₆)₂ in molten cesium sulfide telluride, Cs₂S_xTe_y, salts. Novel compounds containing polychalcogenide ligands" *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2944-2948.
- [146] C. Rumpf, C. Näther, W. Bensch, "Synthesis and Crystal Structure of the New Quaternary Polysulfide Na₈Cu₄Nb₂S₂₁ Containing S²⁻, S₃²⁻, and S₅²⁻ Anions in Different Bridging Modes" *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4612-4614.
- [147] P. Dürichen, W. Bensch, "Reactions in molten alkali metal polychalcogenides: What happens in the melt? A study of the reactions in the system K-Nb-S using differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, and X-ray powder diffraction" *Z. Naturforsch.* **2002**, 57, 1382-1386.
- [148] O. Palchik, G. M. Marking, M. G. Kanatzidis, "Exploratory Synthesis in Molten Salts: Role of Flux Basicity in the Stabilization of the Complex Thiogermanates Cs₄Pb₄Ge₅S₁₆, K₂PbGe₂S₆, and K₄Sn₃Ge₃S₁₄" *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4151-4153.
- [149] M. G. Kanatzidis, "Molten alkali-metal polychalcogenides as reagents and solvents for the synthesis of new chalcogenide materials" *Chem. Mater.* **1990**, 2, 353-363.
- [150] J. Sangster, A. Pelton, "The Rb-S (Rubidium-Sulfur) system" *Journal of Phase Equilibria* **1997**, 18, 97-100.
- [151] J. Sangster, A. Pelton, "The Cs-S (Cesium-Sulfur) system" *Journal of Phase Equilibria* **1997**, 18, 78-81.

- [152] M. Meier, "Beiträge zur Synthese- und Kristallchemie neuer Chalkogenidometallate in flüssigem Ammoniak" *Dissertation, Universität Regensburg* **2016**.
- [153] M. Meier, N. Korber, "Synthesis and Crystal Structure of Rubidium Tetrasulfide-Ammonia(3), $\text{Rb}(18\text{-crown-6})\text{RbS}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ " *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 764-767.
- [154] S. C. Abrahams, E. Grison, "The crystal structure of cesium hexasulfide" *Acta Cryst.* **1953**, 6, 206-213.
- [155] K. May, in *Z. Kristallogr., Vol. 94*, **1936**, p. 412.
- [156] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, "Zur Kenntnis der Dialkalimetallchalkogenide $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$, K_2S_2 , $\alpha\text{-Rb}_2\text{S}_2$, $\beta\text{-Rb}_2\text{S}_2$, K_2Se_2 , Rb_2Se_2 , $\alpha\text{-K}_2\text{Te}_2$, $\beta\text{-K}_2\text{Te}_2$ und Rb_2Te_2 " *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 476-488.
- [157] P. Böttcher, "Darstellung und Kristallstruktur der Dialkalimetalltrichalkogenide Rb_2S_3 , Rb_2Se_3 , Cs_2S_3 und Cs_2Se_3 " *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 13-21.
- [158] P. Boettcher, "Synthesis and crystal structure of the dirubidium pentachalcogenides Rb_2S_5 and Rb_2Se_5 " *Z. Kristallogr* **1979**, 150, 65-73.
- [159] H. Sommer, R. Hoppe, "Die Kristallstruktur von Cs_2S . mit einer Bemerkung über Cs_2Se , Cs_2Te , Rb_2Se und Rb_2Te " *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 118-130.
- [160] P. Böttcher, "Zur synthese und struktur von Cs_2S_2 " *J. Less-Common Met.* **1979**, 63, 99-103.
- [161] P. Boettcher, K. Kruse, "Preparation and crystal structure of dicesium pentasulfide (Cs_2S_5)" *J. Less-Common Met.* **1982**, 83, 115-125.
- [162] T. K. Bera, M. G. Kanatzidis, " $\text{Na}_2\text{EuAs}_2\text{S}_5$, NaEuAsS_4 , and $\text{Na}_4\text{Eu}(\text{AsS}_4)_2$: Controlling the Valency of Arsenic in Polysulfide Fluxes" *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4293-4299.
- [163] S. L. Nguyen, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, " $(\text{Ag}_2\text{TeS}_3)_2 \cdot \text{A}_2\text{S}_6$ (A = Rb, Cs): Layers of Silver Thiotellurite Intergrown with Alkali-Metal Polysulfides" *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9098-9100.
- [164] R. Niewa, G. V. Vajenine, F. J. DiSalvo, "Synthesis and Crystal Structure of Ternary Sulfides A_3MS_4 with A=Na, Rb and M=Nb, Ta" *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 404-411.
- [165] "Andor SOLIS for Imaging, Andor Technology, Version 4.9.3, Belfast."
- [166] A. Kyas, "Struktur und magnetische Eigenschaften von Alkalimetallselenoferraten und -gallaten" *Dissertation, RWTH* **1981**.
- [167] L. Kienle, V. Duppel, A. Simon, M. Schlosser, O. Jarchow, "Real structure of KInS_2 polytypes" *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 6-16.
- [168] Richard Weihrich, Volker Eyert, *Private Communications* **2015, 2016**.
- [169] M. Volmer, A. Weber, "Tröpfchenbildung in Dämpfen" *Z. Phys. Chem.* **1926**, 119, 227.

- [170] R. Becker, W. Döring, "Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen" *Ann. Phys.* **1935**, 416, 719-752.
- [171] D. Tammann, *Lehrbuch der Metallkunde*, 4. ed., Verlag Voss, **1929**.
- [172] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory" *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103-1112.
- [173] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212-224.
- [174] M. Avrami, "Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III" *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177-184.
- [175] W. A. Johnson, R. F. Mehl, "Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth" *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **1939**, 135, 416-458.
- [176] A. N. Kolmogorov, "Statistical theory of crystallization of metals. (in russisch)" *Izvestia Akademia Nauk SSSR Ser. Mathematica* **1937**, 1, 355-359.
- [177] M. Wendt, L. K. Mahnke, N. Heidenreich, W. Bensch, "Nucleation and Crystal Growth of a $\{V_{14}Sb_8O_{42}\}$ Cluster from a $\{V_{15}Sb_6O_{42}\}$ Polyoxovanadate: In Situ XRD Studies" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 5393-5398.
- [178] Y. Zhou, E. Antonova, W. Bensch, G. R. Patzke, "In situ X-ray diffraction study of the hydrothermal crystallization of hierarchical Bi_2WO_6 nanostructures" *Nanoscale* **2010**, 2, 2412-2417.
- [179] R. Kiebach, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, "In-situ energy dispersive X-ray diffraction studies of the crystallization of $(1,2-DAPH_2)_2Ge_9(OH)_4O_{18} \cdot 2H_2O$ under solvothermal conditions" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 369-374.
- [180] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, "In Situ X-ray Diffraction Studies of the Crystallization of Layered Manganese Thioantimonates(III) under Hydrothermal Conditions" *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1383-1390.
- [181] G. Zhang, L. Gao, Z. Zhang, L. Wang, M. Shao, "Heating-induced phase transition of bupropion hydrobromide polymorphs" *J. Pharm. Sci.* **2012**, 101, 3091-3095.
- [182] M. Rehan, G. M. Kale, X. Lai, "An in situ EDXRD kinetic and mechanistic study of the hydrothermal crystallization of TiO_2 nanoparticles from nitric acid peptized sol-gel" *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, 17, 2013-2020.
- [183] J. D. Hancock, J. H. Sharp, "Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and $BaCO_3$ " *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 74-77.
- [184] J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. N. Achar, "Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations" *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, 49, 379-382.
- [185] F. Göler, G. Sachs, "Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen" *Z. Phys.* **1932**, 77, 281-286.

- [186] A. T. W. Kempen, F. Sommer, E. J. Mittemeijer, "Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth" *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 1321-1332.
- [187] F. Liu, F. Sommer, C. Bos, E. J. Mittemeijer, "Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes" *Int. Mater. Rev.* **2007**, 52, 193-212.
- [188] U. Mueller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.
- [189] J. A. Bearden, A. F. Burr, "Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels" *Rev. Mod. Phys.* **1967**, 39, 125-142.
- [190] S. J. Ewing, M. L. Romero, J. Hutchinson, A. V. Powell, P. Vaqueiro, "Solvothetmal Synthesis of One-dimensional Chalcogenides Containing Group 13 Elements" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2526-2531.
- [191] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome" *Z. Phys.* **1921**, 5, 17-26.
- [192] L. Pauling, "The principles determining the structure of complex ionic crystals" *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010-1026.
- [193] R. Steudel, F. Schuster, in *Z. Naturforsch.*, Vol. 32A, **1977**, p. 1313.
- [194] A. Kromm, W. S. Sheldrick, "Cs₃Se₂₂, a Selenium-rich Caesium Polyselenide containing Se₈ Crowns and 3∞[Se₆³⁻] Anions with Radical Character" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 191-194.
- [195] A. Kromm, W. S. Sheldrick, "Synthesis and Structure of the Novel Pentaselenidoarsenate(I,II) Cluster Anion [As₆Se₅]²⁻" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 820-822.
- [196] A. Kromm, T. van Almsick, W. S. Sheldrick, "Solvothetmal synthesis and structure of chalcogenidoarsenate anions" *Z. Naturforsch.* **2010**, 65, 918-936.
- [197] W. S. Sheldrick, H. J. Haeusler, "Preparation and crystal structure of cesium antimony chalcogenides (Cs₃Sb₅X₉, X = S, Se)" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 561, 149-156.
- [198] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, "Solvothetmale Synthese von Chalkogenidometallaten" *Angew. Chem.* **1997**, 109, 214-234.
- [199] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, "Preparation and crystal structure of cesium polyselenide, Cs₄Se₁₆" *Z. Naturforsch.* **1989**, 44, 1397-1401.
- [200] S. J. Ewing, "Synthesis, Crystal structures and Properties of Novel Group 13 Selenides" *Dissertation, Heriot-Watt University Edinburgh* **2014**.
- [201] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. ed., Thieme, **2005**.
- [202] K. Kambas, C. Julien, M. Jouanne, A. Likforman, M. Guittard, "Raman Spectra of α- and γ-In₂Se₃" *Phys. Status Solidi B* **1984**, 124, K105-K108.
- [203] H. J. Deiseroth, F. S. Han, "New ternary compounds in the cesium-gallium-selenium system" *Stud. Inorg. Chem.* **1983**, 3, 655-658.

- [204] J. Sangster, A. Pelton, "The Cs-Se(Cesium-Selenium)system" *Journal of Phase Equilibria* **1997**, 18, 173-176.
- [205] H. Okamoto, "Ga-Se (Gallium-Selenium)" *J. Phs. Equil. and Diff.* **2009**, 30, 658-658.
- [206] V. Frettlöh, "CsGa₃S₅ und RbGa₃S₅ zwei neue Verbindungen auf dem quasibinären Schnitt M₂S - Ga₂S₃ (M = Rb, Cs)" *Bachelorarbeit, Universität Siegen* **2007**.
- [207] M. P. Pardo, M. Guittard, A. Chilouet, A. Tomas, "Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides" *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 423-433.

12 Anhang

12.1 Anhang zu Kapitel 2

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von NaN_3 -hR4 (β - NaN_3)

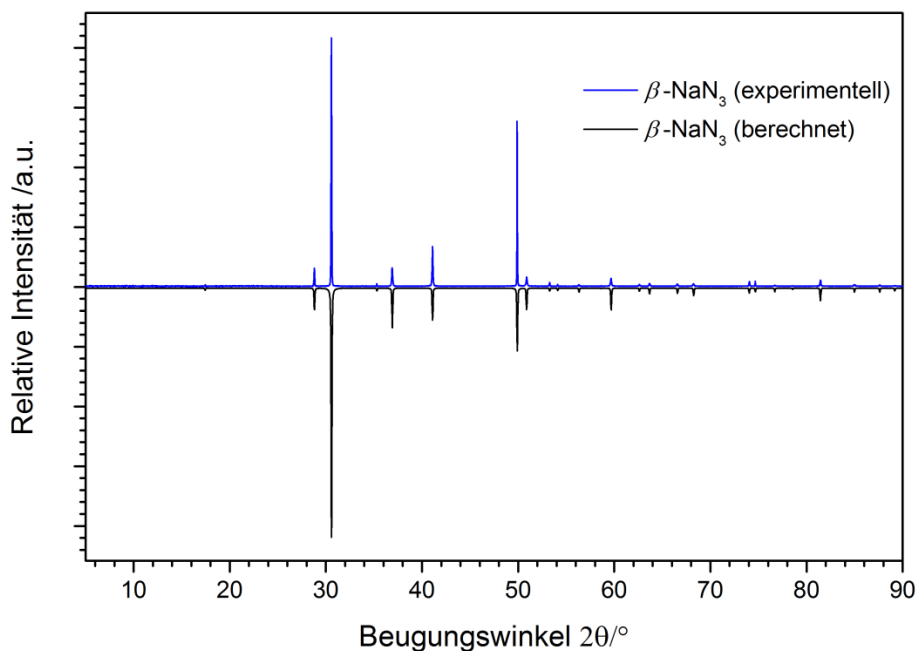


Abbildung A2.1: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von NaN_3 -hR4 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von LiN_3

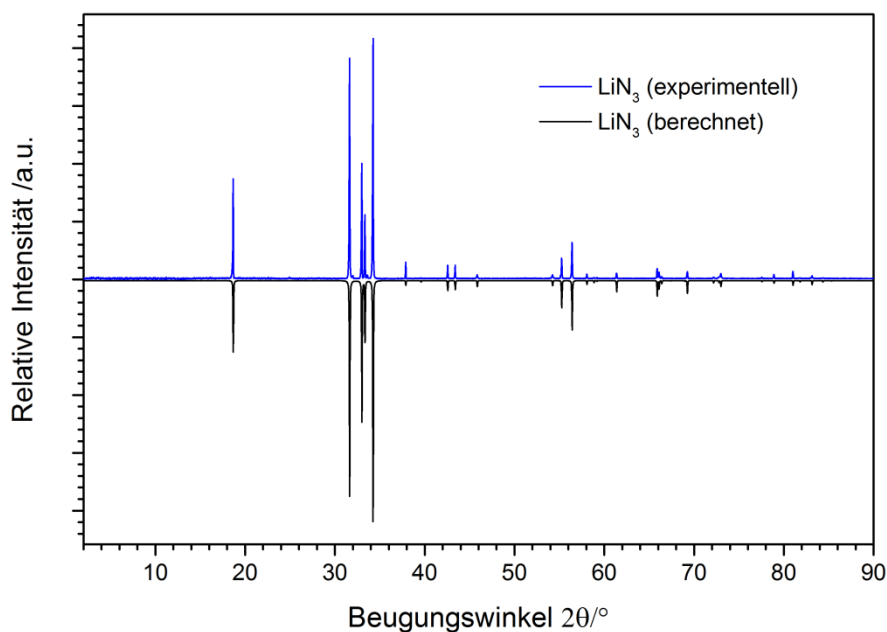


Abbildung A2.2: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von LiN_3 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von KN_3

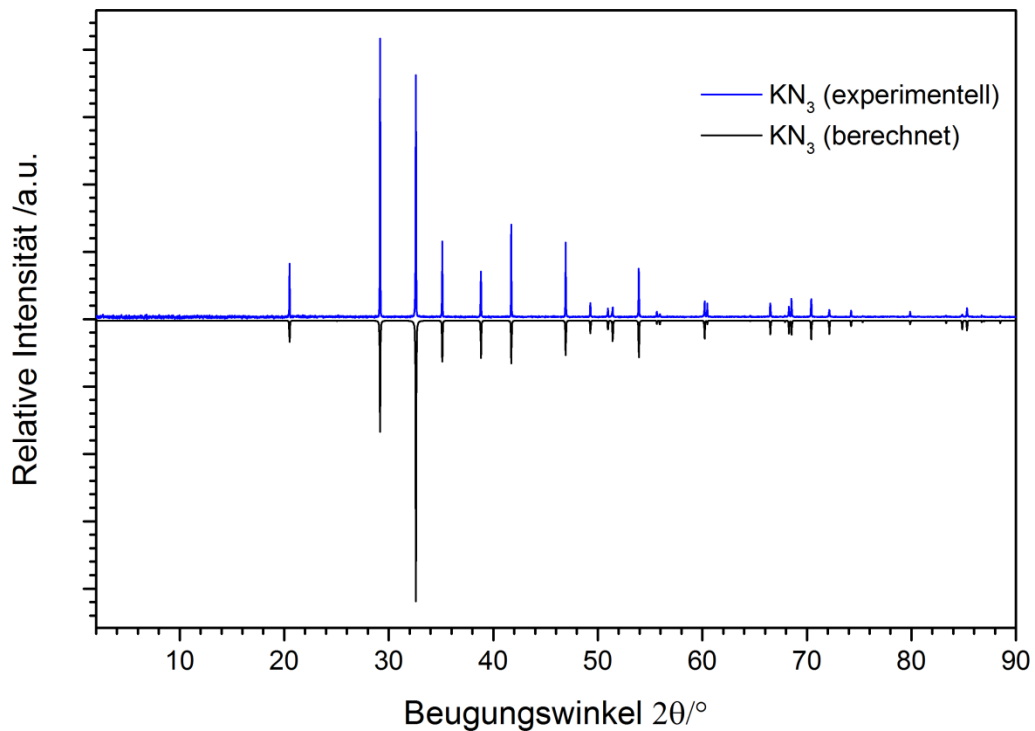


Abbildung A2.3: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von KN_3 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von RbN_3

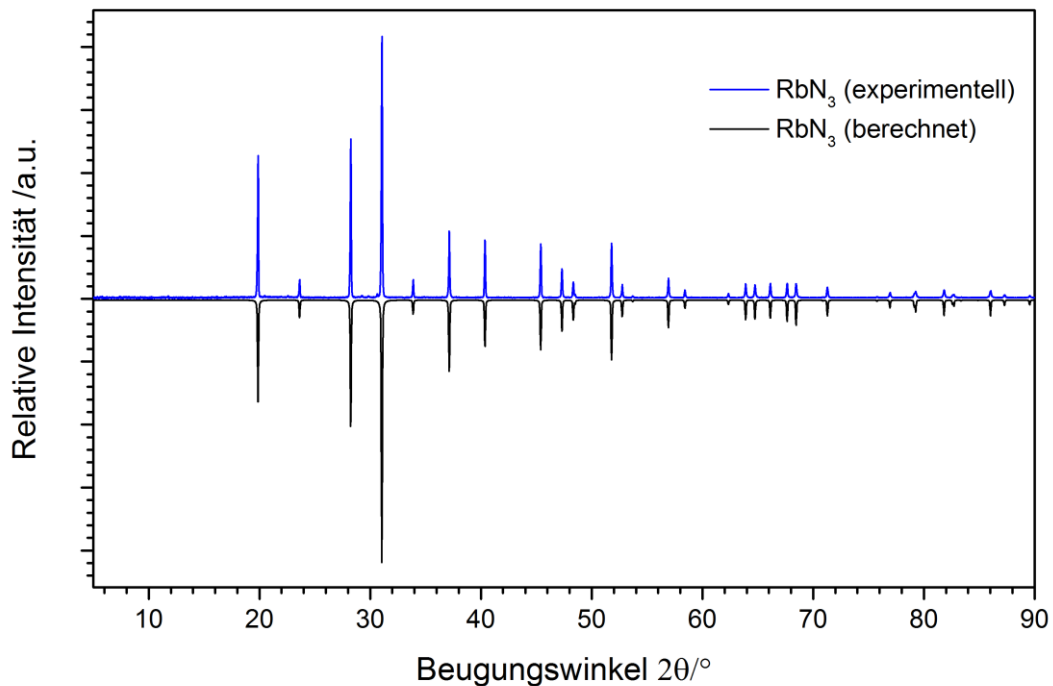


Abbildung A2.4: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von RbN_3 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von CsN_3

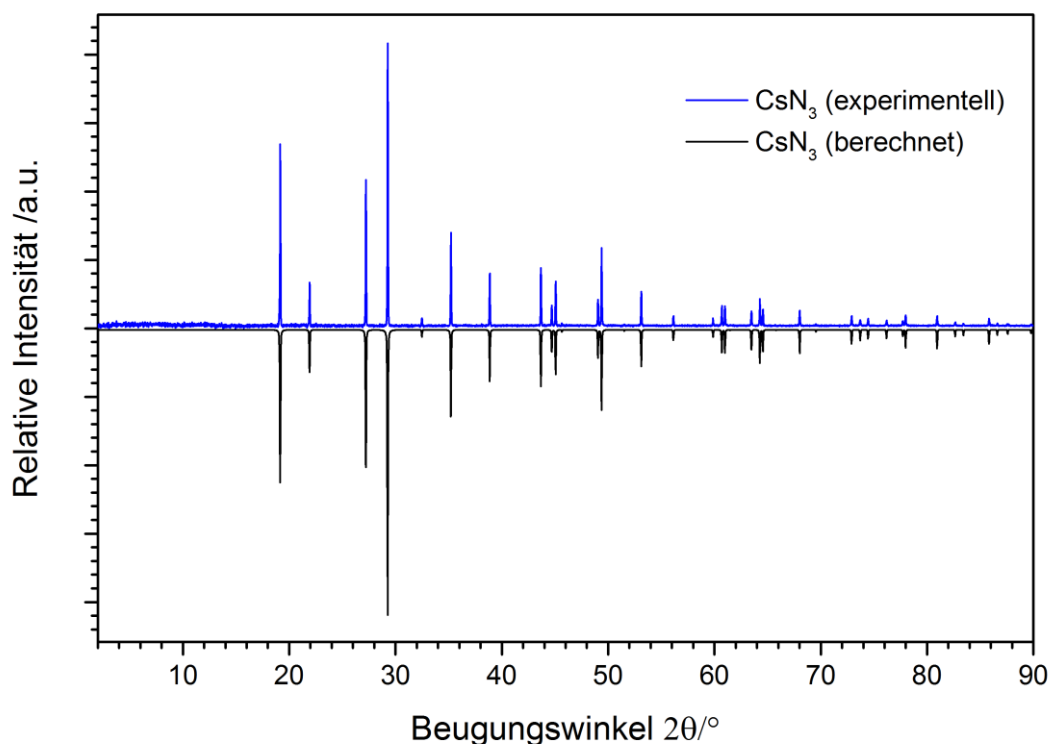


Abbildung A2.5: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von CsN_3 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GaS

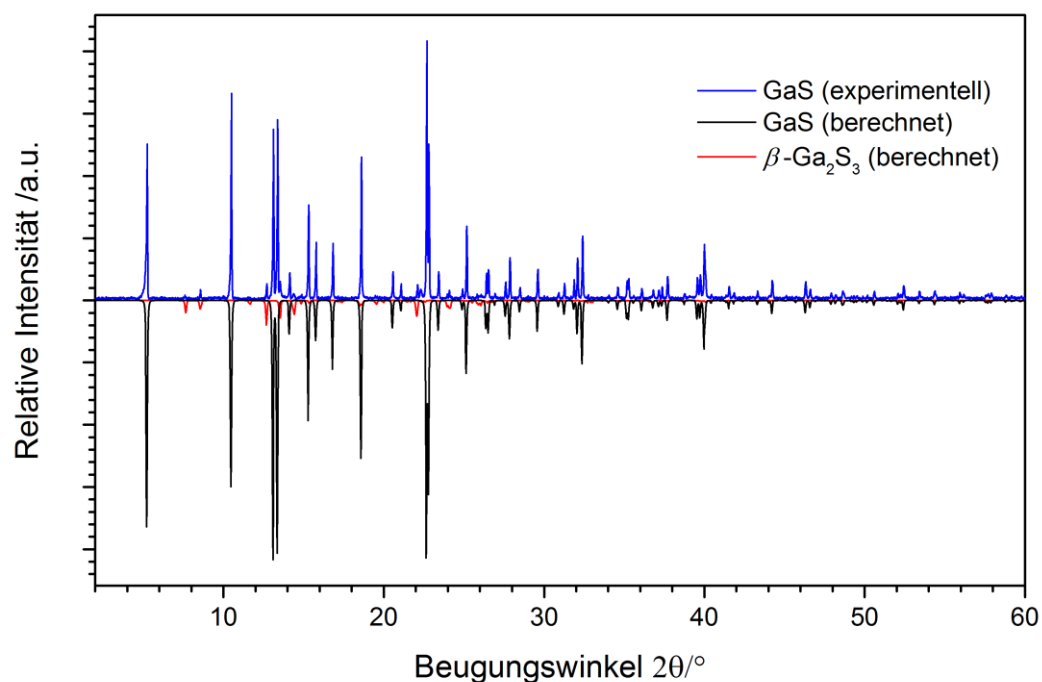


Abbildung A2.6: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von GaS (blau, $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt). Ein Diffraktogramm der Nebenphase Ga_2S_3 -*mC20* ist ebenfalls gezeigt (rot, negative Intensitäten).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Ga_2S_3 -*mC20* (α - Ga_2S_3)

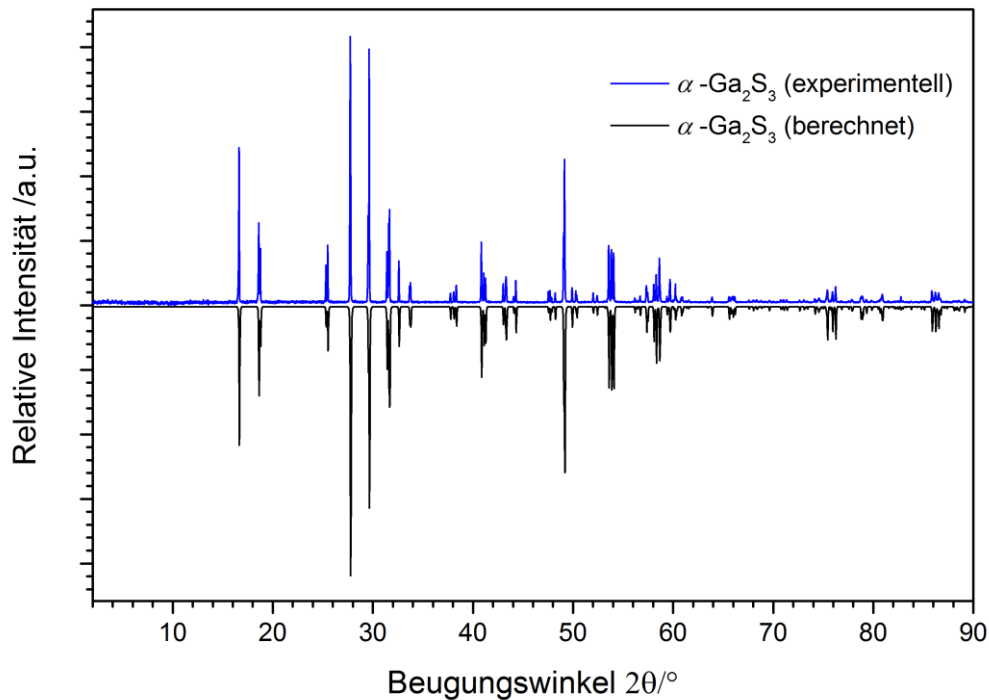


Abbildung A2.7: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von Ga_2S_3 -*mC20* (α - Ga_2S_3) (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GaSe -*hP8* (δ -/ ϵ - GaSe)

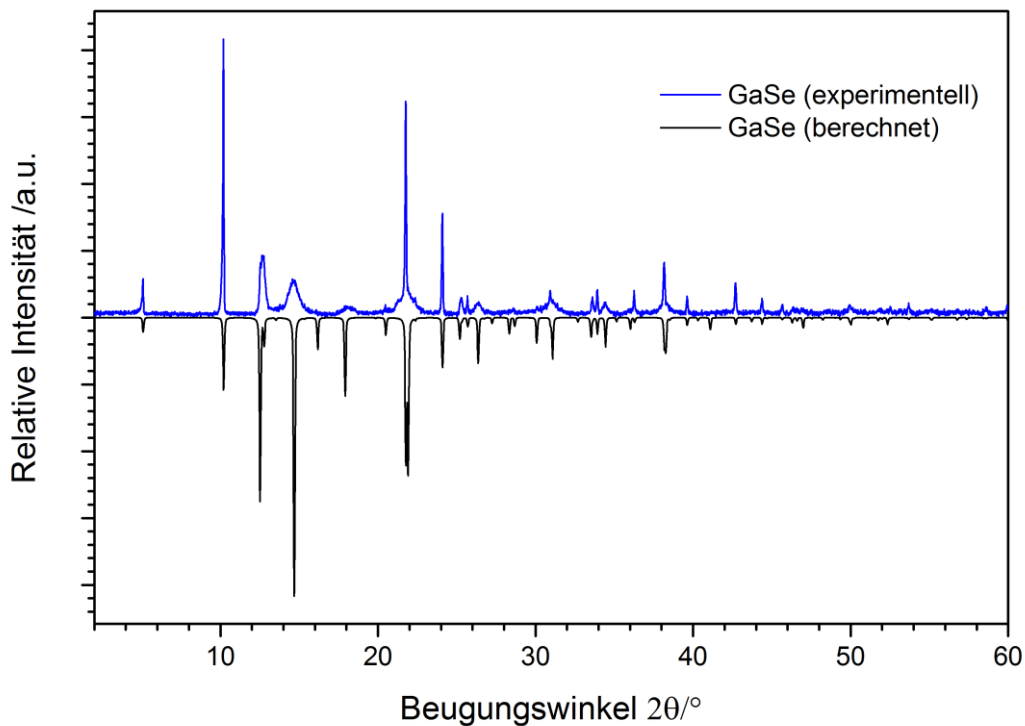


Abbildung A2.8: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von GaSe -*hP8* (δ -/ ϵ - GaSe) (blau, $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt). Deutliche Intensitätsunterschiede infolge von Textureffekten sind zu beobachten.

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von GaTe

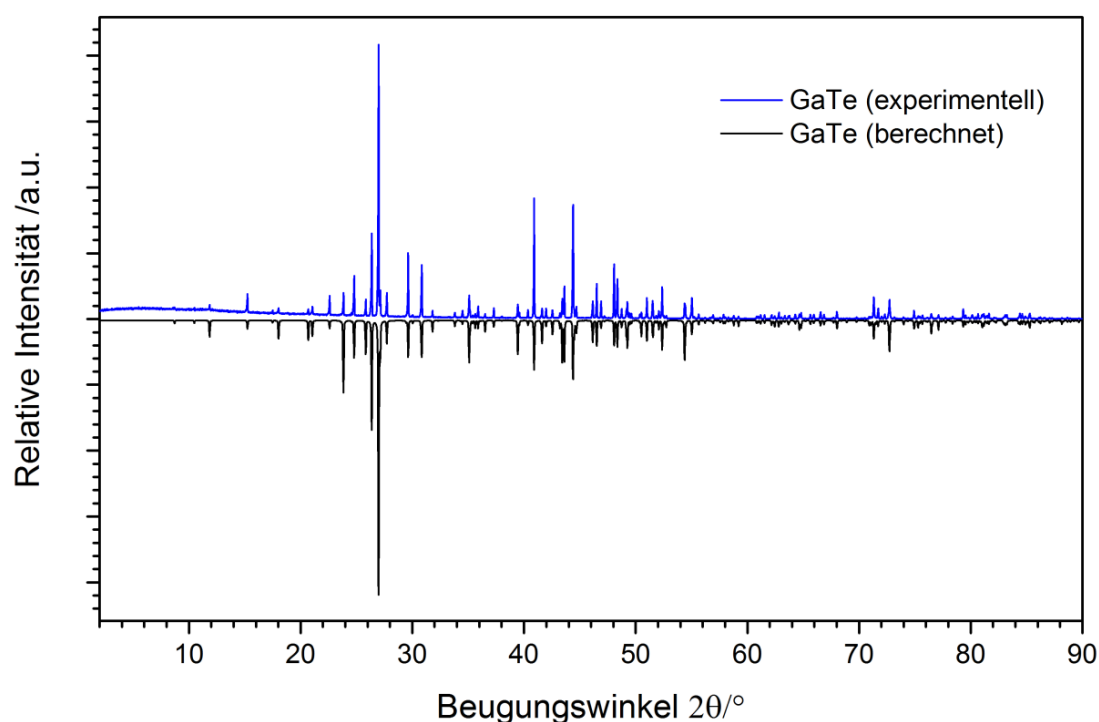


Abbildung A2.9: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von GaTe (blau, Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von In₂Se₃-hR5 (γ -In₂Se₃)

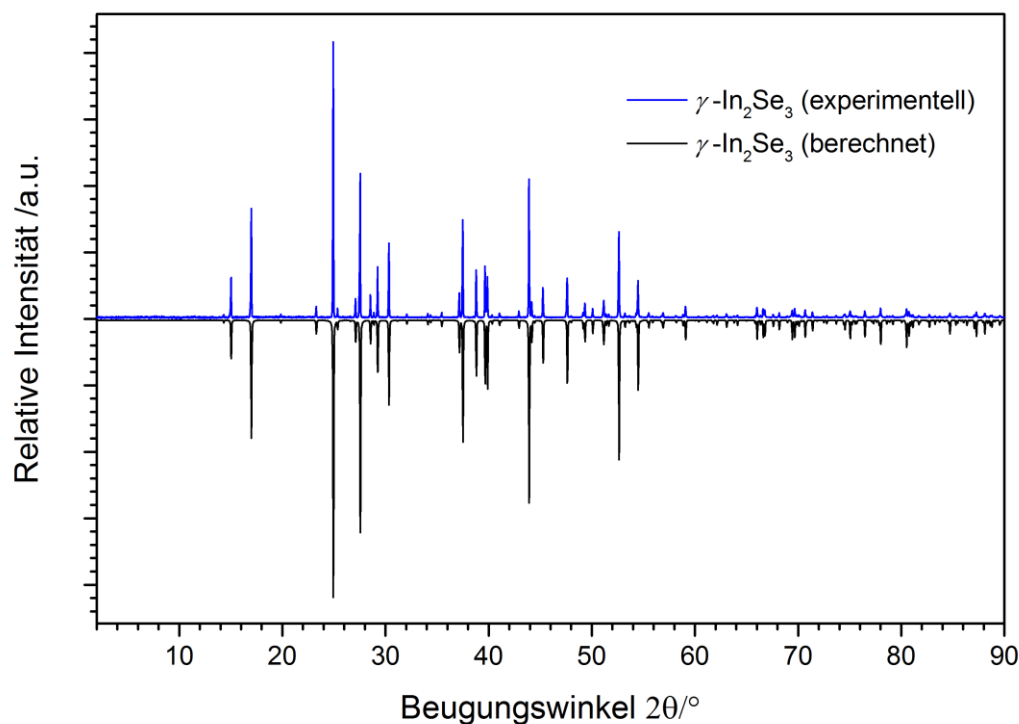


Abbildung A2.10: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von In₂Se₃-hR5 (γ -In₂Se₃) (blau, Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb_2S_5

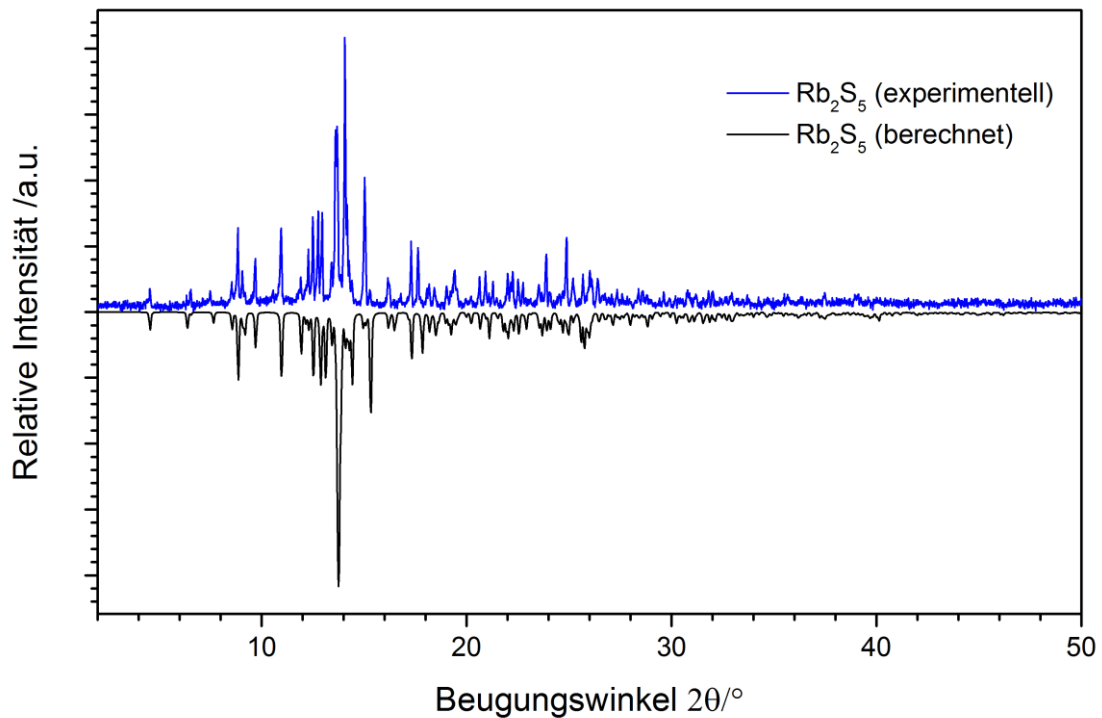


Abbildung A2.11: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von Rb_2S_5 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

- Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Cs_2S_6

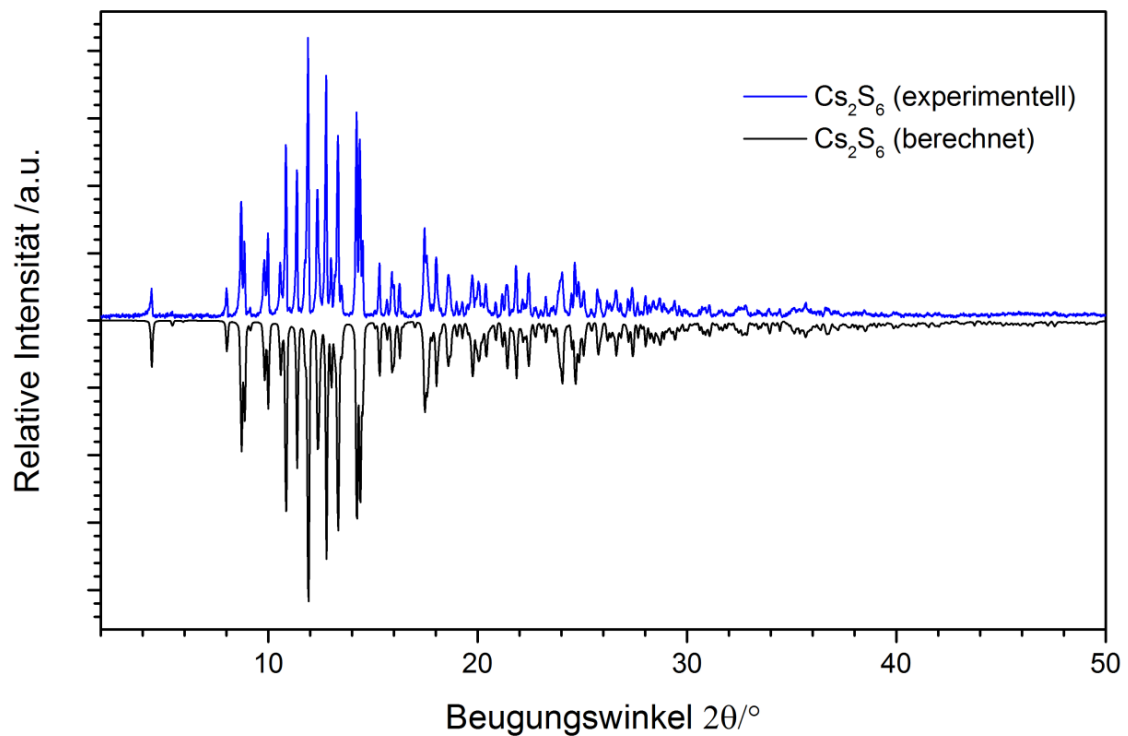


Abbildung A2.12: Vergleich eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms von Cs_2S_6 (blau, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, 25 °C, untergrundkorrigiert) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (schwarz, negative Intensitäten, verfeinerte Zellkonstanten genutzt).

12.2 Anhang zu Kapitel 3

Tabelle A3.1: In dieser Arbeit genutzte Werte der Elektronegativitäten χ und Ionenradien bei verschiedenen Koordinationszahlen der relevanten Alkalimetalle, Triele und Chalkogene.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺	S ²⁻	Se ²⁻	Te ²⁻
χ	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79	1.61	1.81	1.78	2.58	2.55	2.10
$r(\text{KZ} = 4) / \text{\AA}$	-	-	-	-	-	0.39	0.47	0.62	-	-	-
$r(\text{KZ} = 6) / \text{\AA}$	-	-	-	-	-	0.54	0.62	0.92	1.84	1.98	2.21
$r(\text{KZ} = 8) / \text{\AA}$	0.92	1.18	1.51	1.61	1.74	-	-	-	-	-	-
$r(\text{KZ} = 10) / \text{\AA}$	-	-	1.59	1.66	1.81	-	-	-	-	-	-

12.3 Anhang zu Kapitel 4

Tabelle A4.1: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von Cs₂Ga₂S₅ (-150 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs	0.015(1)	0.014(1)	0.018(1)	0.002(1)	0.008(1)	-0.001(1)
Ga	0.014(1)	0.011(1)	0.011(1)	0.001(1)	0.008(1)	0.001(1)
S1	0.011(1)	0.021(1)	0.013(1)	0.000(1)	0.006(1)	0.001(1)
S2	0.031(1)	0.016(1)	0.013(1)	0	0.013(1)	0
S3	0.011(1)	0.010(1)	0.005(1)	-0.001(1)	0.002(1)	0.001(1)
S3 ^c	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)	0	0.01(1)	0

Tabelle A4.2: Ausgewählte Abstände und Winkel von Cs₂Ga₂S₅ (-150 °C).

Abstand / Å		Abstand / Å		Winkel / °	
Ga-S1 ^{vii}	2.284(2)	Cs-S1	3.711(1)	S1 ^{vii} -Ga-S1 ^v	100.79(5)
Ga-S1 ^v	2.278(1)	Cs-S1 ⁱ	3.599(2)	S1 ^{vii} -Ga-S2 ^{viii}	112.44(5)
Ga-S2 ^{viii}	2.245(2)	Cs-S1 ⁱⁱ	3.761(2)	S1 ^{vii} -Ga-S3	112.31(7)
Ga-S3	2.307(2)	Cs-S1 ^v	3.704(2)	S1 ^v -Ga-S2 ^{viii}	117.80(7)
		Cs-S2 ^{viii}	4.081(1)	S1 ^v -Ga-S3	103.57(6)
S3-S3 ^{vii}	2.089(2)	Cs-S2 ^{vii}	3.692(2)	S2 ^{viii} -Ga-S3	109.48(7)
		Cs-S3	3.699(2)		
Ga-Ga ^{vii}	3.306(1)	Cs-S3 ^{vi}	3.603(2)		
Ga-Ga ^{ix}	2.908(1)	Cs-S3 ⁱ	3.611(2)		
		Cs-S3 ^{iv}	3.797(1)		
Cs-Cs ⁱ	4.552(1)	Cs-Cs ⁱⁱⁱ	4.783(1)		
Cs-Cs ⁱⁱ	4.552(1)	Cs-Cs ^{iv}	5.288(1)		

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x+1/2,y-1/2,-z+1/2; (ii) -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; (iii) -x+1,-y,-z+1; (iv) -x+1/2,-y+1/2,-z+1; (v) x,-y,z+1/2; (vi) x+1/2,y-1/2,z; (vii) -x,y,-z+1/2; (viii) x,y-1,z; (ix) -x,-y,-z+1.

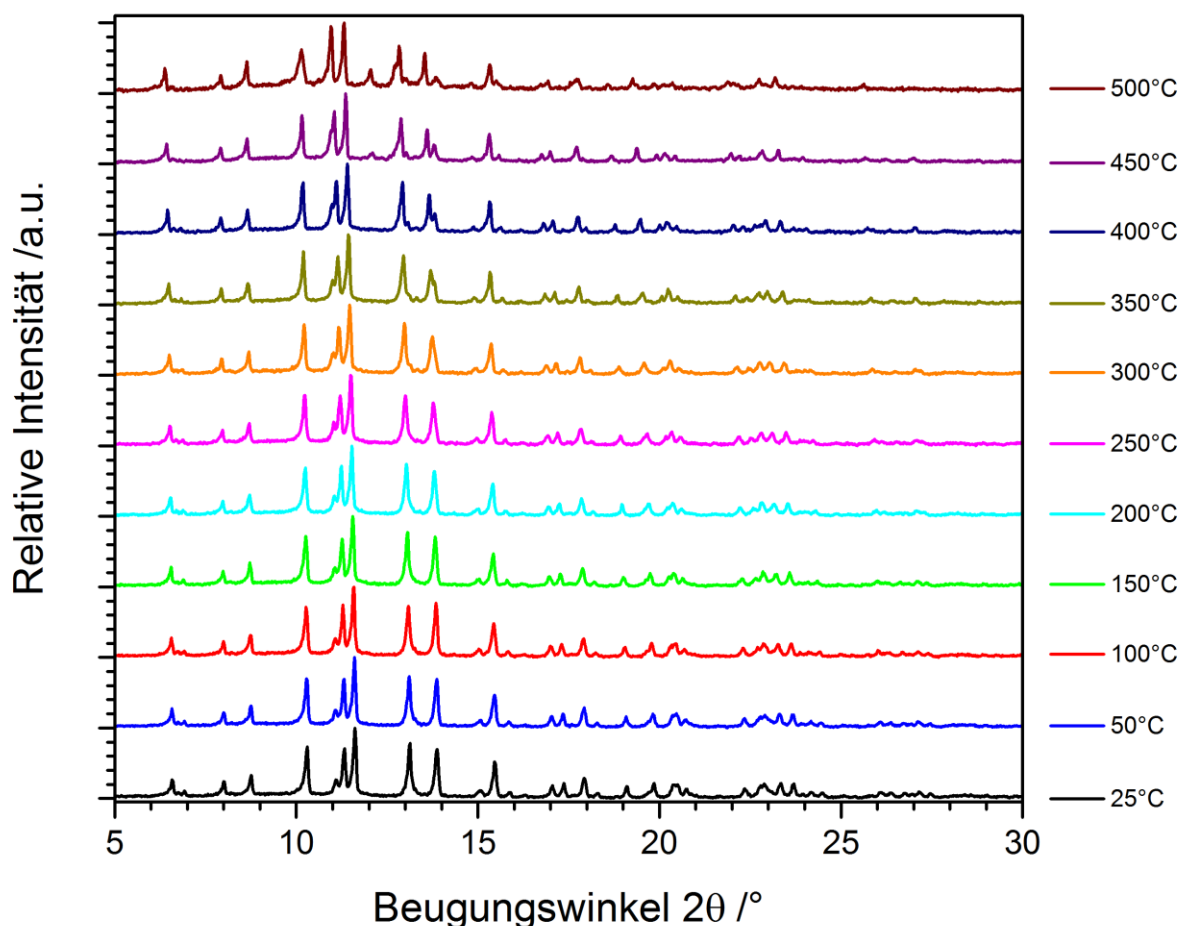


Abbildung A4.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ bei hohen Temperaturen vor der Zersetzung (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, variable Temperatur).

Tabelle A4.3: Zellparameter von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$						
Temperatur	-150 °C*	25 °C	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C
$a / \text{\AA}$	12.589(1)	12.672(1)	12.684(1)	12.706(1)	12.733(1)	12.760(1)
$b / \text{\AA}$	7.143(1)	7.186(1)	7.192(1)	7.206(1)	7.221(1)	7.236(1)
$c / \text{\AA}$	12.344(1)	12.373(1)	12.379(1)	12.377(1)	12.385(1)	12.392(1)
$\beta / ^\circ$	108.338(5)	108.241(4)	108.242(4)	108.240(5)	108.250(5)	108.253(5)
$V / \text{\AA}^3$	1053.6(1)	1070.1(1)	1072.5(1)	1076.3(2)	1081.5(2)	1086.6(2)
Temperatur	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
$a / \text{\AA}$	12.788(1)	12.826(1)	12.856(1)	12.890(1)	12.934(1)	12.981(2)
$b / \text{\AA}$	7.2543(1)	7.277(1)	7.297(1)	7.325(1)	7.367(1)	7.422(1)
$c / \text{\AA}$	12.397(1)	12.411(1)	12.420(1)	12.414(1)	12.416(1)	12.352(2)
$\beta / ^\circ$	108.263(5)	108.256(5)	108.253(5)	108.247(4)	108.176(5)	108.257(9)
$V / \text{\AA}^3$	1092.1(2)	1100.1(2)	1106.4(2)	1113.1(2)	1124.2(2)	1130.2(4)

* Zellparameter der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bei -150 °C.

Tabelle A4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ (-150 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs	0.0224(1)	0.0183(1)	0.0137(1)	-0.0007(1)	0.0101(2)	-0.0004(1)
Ga	0.0122(2)	0.0145(2)	0.0094(2)	-0.0009(1)	0.0054(2)	0.0001(1)
Se1	0.0140(2)	0.0214(2)	0.0109(2)	-0.0014(1)	0.0075(1)	0.0005(1)
Se2	0.0152(2)	0.0130(2)	0.0130(2)	0	0.0044(2)	0
Se3	0.0134(2)	0.0134(2)	0.0142(2)	-0.0002(1)	0.0085(2)	0.0012(1)
Se3 ^c	0.02(1)	0.05(1)	0.02(1)	0	0.01(1)	0

Tabelle A4.5: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ (-150 °C).

Abstand / \AA		Abstand / \AA		Winkel / $^\circ$	
Ga-Se1	2.4118(7)	Cs-Se1 ^{viii}	3.9244(6)	Se1-Ga-Se1 ^{xi}	102.15(2)
Ga-Se1 ^{xi}	2.4130(7)	Cs-Se1 ^v	3.7337(6)	Se1-Ga-Se2 ^{xii}	116.37(2)
Ga-Se2 ^{xiii}	2.3828(5)	Cs-Se1 ^{ix}	3.7139(5)	Se1-Ga-Se3 ^{vi}	104.38(3)
Ga-Se3 ^{vi}	2.4208(5)	Cs-Se1 ^{vii}	3.8962(5)	Se1 ^{xi} -Ga-Se2 ^{xii}	111.03(2)
		Cs-Se2	3.7855(4)	Se1 ^{xi} -Ga-Se3 ^{vi}	112.89(2)
Se3-Se3 ^{viii}	2.3643(7)	Cs-Se2 ^{iv}	4.0648(4)	Se2 ^{xii} -Ga-Se3 ^{vi}	109.79(2)
		Cs-Se3	3.8037(6)		
Ga-Ga ^x	3.5097(7)	Cs-Se3 ^{viii}	3.6989(5)		
Ga-Ga ^{xi}	3.0315(6)	Cs-Se3 ^v	3.9510(6)		
		Cs-Se3 ^{ix}	3.9358(6)		
Cs-Cs ⁱ	5.6378(5)	Cs-Cs ⁱⁱⁱ	5.0110(4)	Cs-Cs ^v	5.1136(5)
Cs-Cs ⁱⁱ	5.6378(5)	Cs-Cs ^{iv}	4.3991(4)		

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x, -y, -z+1$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $x, -y+1, z+1/2$; (viii) $-x, y, -z+1/2$; (ix) $x, -y, z+1/2$; (x) $-x+1, y, -z+1/2$; (xi) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (xii) $x+1/2, y-1/2, z$; (xiii) $x, -y+1, z-1/2$.

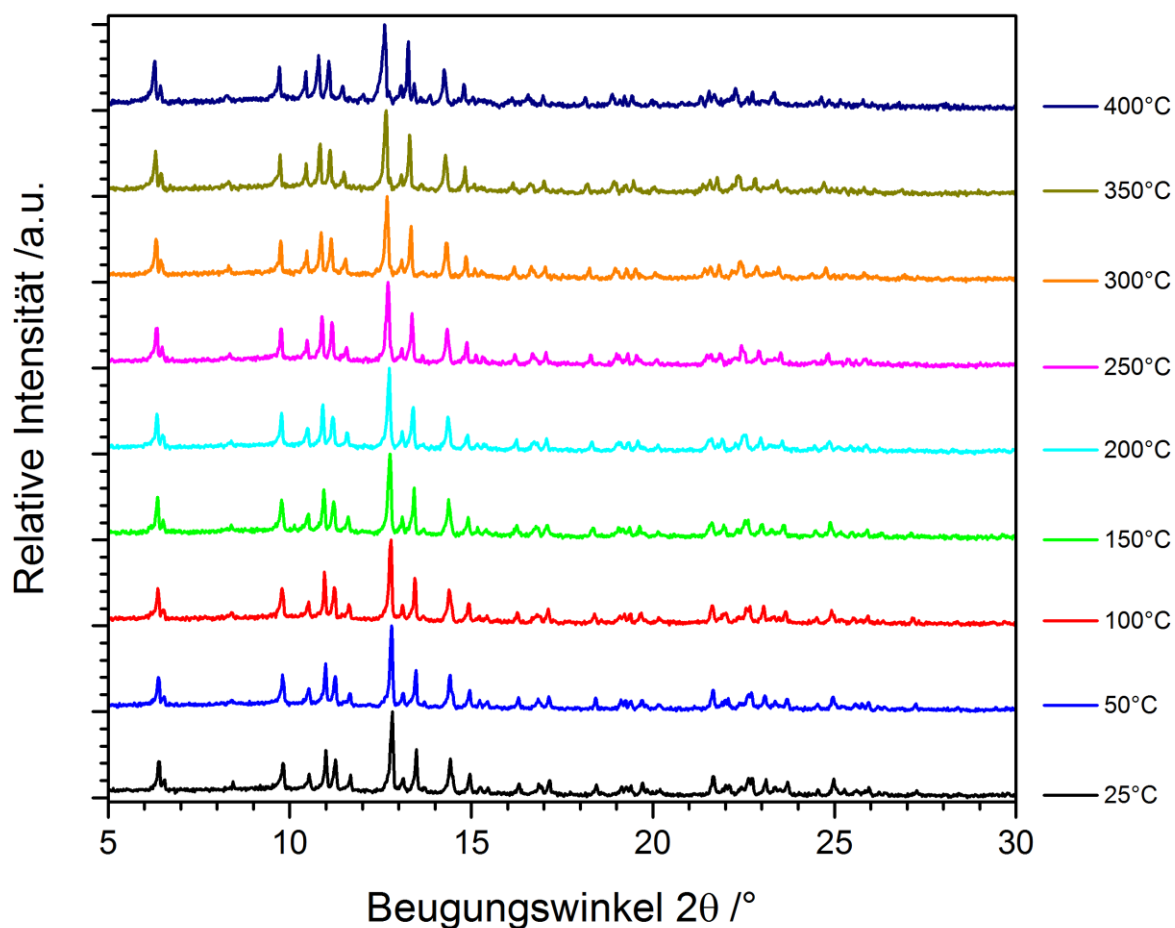


Abbildung A4.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ bei hohen Temperaturen vor der Zersetzung (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, variable Temperatur).

Tabelle A4.6: Zellparameter von $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$					
Temperatur	-150 °C*	25 °C	50 °C	100 °C	150 °C
a /Å	15.391(1)	15.451(2)	15.457(1)	15.470(1)	15.485(2)
b /Å	7.358(1)	7.400(1)	7.407(1)	7.422(1)	7.437(1)
c /Å	12.922(1)	13.008(2)	13.012(1)	13.029(1)	13.055(1)
β /°	126.395(3)	126.580(5)	126.574(5)	126.593(4)	126.630(5)
V /Å ³	1177.9(1)	1194.3(2)	1196.4(2)	1201.1(2)	1206.6(2)
Temperatur	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
a /Å	15.506(2)	15.524(2)	15.537(2)	15.561(2)	15.579(2)
b /Å	7.457(1)	7.473(1)	7.492(1)	7.515(1)	7.540(1)
c /Å	13.077(1)	13.104(1)	13.131(1)	13.165(1)	13.205(2)
β /°	126.675(5)	126.690(4)	126.747(4)	126.798(4)	126.873(6)
V /Å ³	1212.8(2)	1219.0(2)	1224.7(2)	1232.7(2)	1240.9(3)

* Zellparameter der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bei -150 °C.

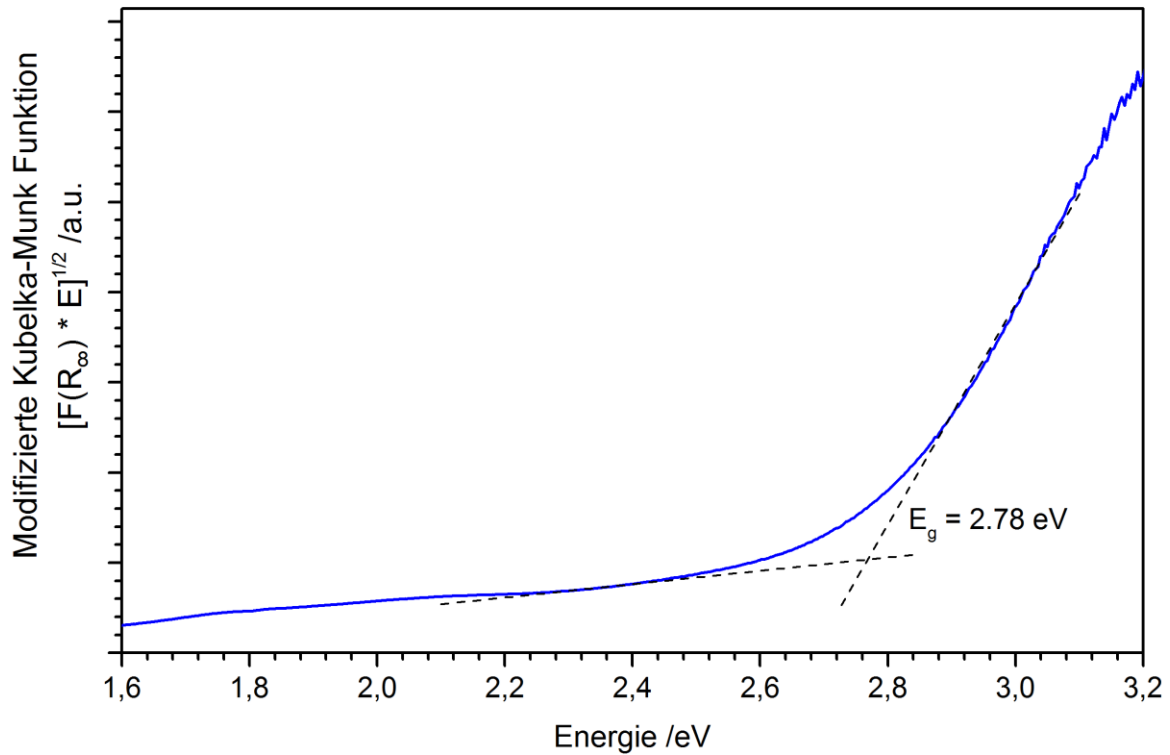


Abbildung A4.3: UV/Vis Spektrum von CsGaS_3 (blau). Die Bandlücke der Verbindung wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils auf die Grundlinie ermittelt (gestrichelte Linien).

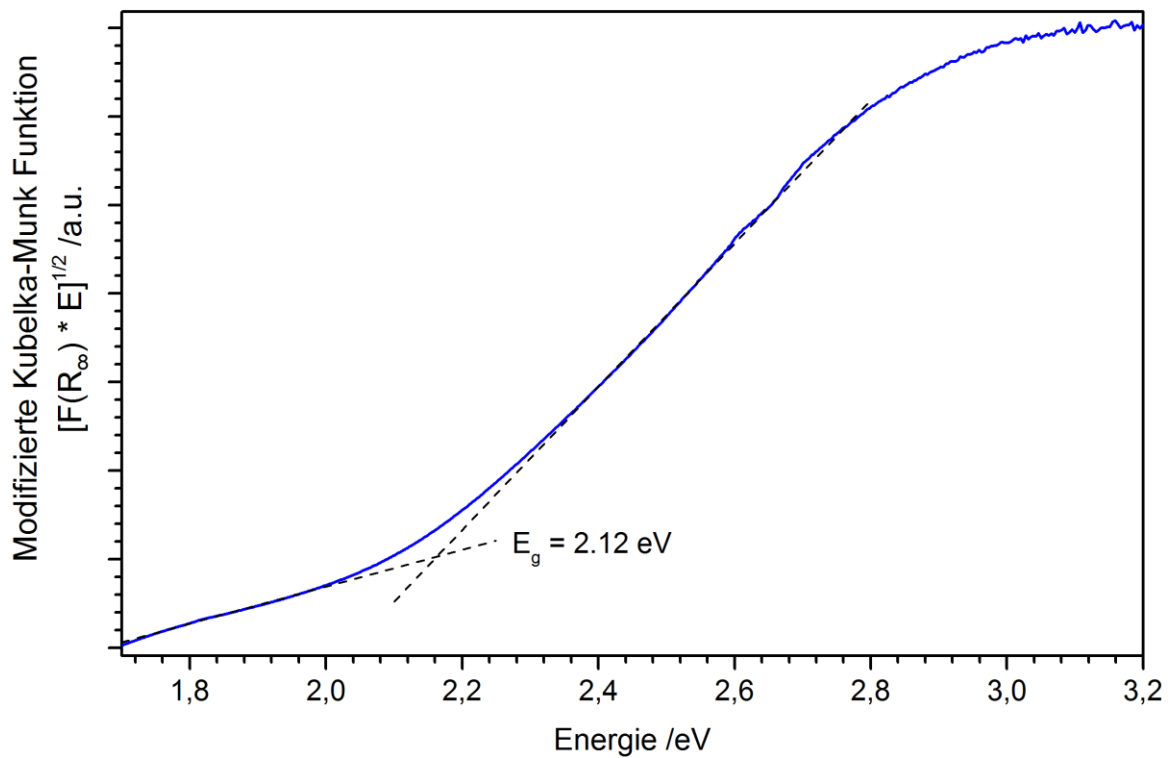


Abbildung A4.4: UV/Vis Spektrum von CsGaSe_3 (blau). Die Bandlücke der Verbindung wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils auf die Grundlinie ermittelt (gestrichelte Linien).

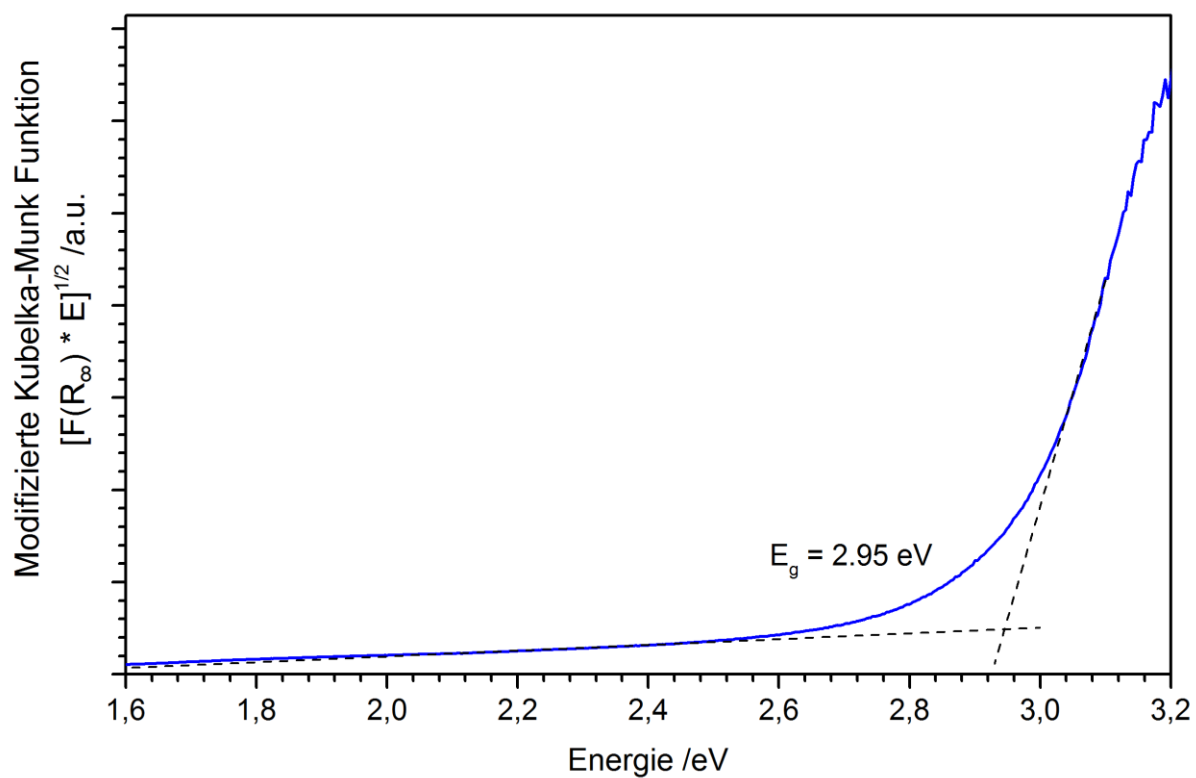


Abbildung A4.5: UV/Vis Spektrum von $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (blau). Die Bandlücke der Verbindung wurde durch Extrapolation des linear abfallenden Teils auf die Grundlinie ermittelt (gestrichelte Linien).

12.4 Anhang zu Kapitel 6

Tabelle A6.1: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von CsGaSe₂-mC64 (-150 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs1	0.0101(2)	0.0108(2)	0.0086(2)	-0.0026(2)	0.0018(2)	-0.0003(2)
Cs2	0.0097(2)	0.0105(2)	0.0063(2)	0.0025(1)	0.0017(2)	0.0001(2)
Ga1	0.0046(3)	0.0059(4)	0.0047(3)	0.0003(3)	0.0013(3)	-0.0003(3)
Ga2	0.0050(3)	0.0057(4)	0.0038(3)	-0.0003(3)	0.0011(3)	0.0005(3)
Se1	0.0089(3)	0.0094(4)	0.0058(3)	-0.0031(3)	0.0010(3)	0.0008(3)
Se2	0.0076(3)	0.0080(4)	0.0021(3)	0.0032(3)	-0.0003(3)	-0.0001(3)
Se3	0.0043(3)	0.0076(4)	0.0074(3)	0.0006(2)	0.0023(5)	-0.0010(2)
Se4	0.0073(4)	0.0027(5)	0.0070(4)	0	0.0030(6)	0
Se5	0.0073(4)	0.0054(5)	0.0074(4)	0	0.0013(6)	0

Tabelle A6.2: Ausgewählte Abstände und Winkel von CsGaSe₂-mC64 (-150 °C).

Abstand /Å	Abstand /Å	Winkel /°
Ga1-Se1 ^{xiii}	2.429(1)	Cs1-Se1 3.907(1)
Ga1-Se2	2.442(1)	Cs1-Se1 ^{vii} 3.904(1)
Ga1-Se3	2.385(1)	Cs1-Se1 ⁱⁱ 3.615(1)
Ga1-Se4	2.395(1)	Cs1-Se2 ^v 3.643(1)
Ga2-Se1	2.430(1)	Cs1-Se3 3.663(1)
Ga2 ^{xiii} -Se2	2.444(1)	Cs1-Se3 ^{iv} 3.675(1)
Ga2-Se3	2.395(1)	Cs1-Se4 3.668(1)
Ga2-Se5	2.384(1)	Cs1-Se5 ^{vii} 3.669(1)
		Cs2-Se1 ^x 3.591(1)
Cs1-Cs1 ⁱ	5.520(1)	Cs2-Se2 3.900(1)
Cs1-Cs1 ⁱⁱ	5.526(1)	Cs2-Se2 ^{xi} 3.901(1)
Cs1-Cs2 ⁱⁱⁱ	3.896(1)	Cs2-Se2 ^{ix} 3.617(1)
Cs1-Cs2 ^{iv}	3.883(1)	Cs2-Se3 3.623(1)
Cs1-Cs2 ^v	5.502(1)	Cs2-Se3 ⁱⁱⁱ 3.624(1)
Cs1-Cs2 ^{vi}	5.507(1)	Cs2-Se4 ^{xi} 3.617(1)
Cs2-Cs2 ⁱⁱⁱ	4.909(1)	Cs2-Se5 ^{vii} 3.631(1)
Cs2-Cs2 ^{viii}	5.487(1)	
Cs2-Cs2 ^{ix}	5.482(1)	

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x+1,-y,-z+1; (ii) -x+0.5,-y+0.5,-z+1; (iii) -x+1,y,-z+0.5; (iv) -x+0.5,y-0.5,-z+0.5; (v) x,-y,z+0.5; (vi) x-0.5,-y+0.5,z+0.5; (vii) x+0.5,y-0.5,z; (viii) -x+1,-y+1,-z; (ix) -x+0.5,-y+0.5,-z; (x) x+0.5,-y+0.5,z-0.5; (xi) x+0.5,y+0.5,z; (xii) -x,y,-z+0.5; (xiii) -x+0.5,y+0.5,-z+0.5.

Tabelle A6.3: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von $\text{CsGaS}_2\text{-}mC64$ (-150 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs1	0.0206(2)	0.0222(2)	0.0166(2)	-0.0050(1)	0.0027(1)	-0.0002(1)
Cs2	0.0201(2)	0.0213(2)	0.0177(2)	0.0049(1)	0.0033(1)	-0.0003(1)
Ga1	0.0111(2)	0.0120(3)	0.0105(2)	0.0014(2)	0.0025(2)	-0.0004(2)
Ga2	0.0107(2)	0.0121(3)	0.0106(2)	-0.0011(2)	0.0017(2)	-0.0004(2)
S1	0.0138(5)	0.0148(7)	0.0100(5)	-0.0056(4)	0.0019(4)	0.0000(5)
S2	0.0126(5)	0.0125(7)	0.0104(5)	0.0062(4)	0.0022(4)	-0.0001(5)
S3	0.0098(5)	0.0130(8)	0.0146(6)	-0.0004(4)	0.0027(4)	-0.0023(4)
S4	0.0141(7)	0.0126(1)	0.0129(7)	0	0.0049(6)	0
S5	0.0129(7)	0.0126(1)	0.0134(7)	0	-0.0001(6)	0

Tabelle A6.4: Ausgewählte Abstände und Winkel von $\text{CsGaS}_2\text{-}mC64$ (-150 °C).

Abstand /Å	Abstand /Å	Abstand /Å	Winkel /°
Ga1-S1 ^{vii}	2.300(1)	Cs1-S1	3.749(1)
Ga1-S2	2.304(1)	Cs1-S1 ^{viii}	3.743(1)
Ga1-S3	2.260(1)	Cs1-S1 ⁱⁱ	3.488(1)
Ga1-S4	2.260(1)	Cs1-S2 ^v	3.535(1)
Ga2-S1	2.304(1)	Cs1-S3	3.552(1)
Ga2-S2 ^{xiii}	2.308(1)	Cs1-S3 ^{iv}	3.555(1)
Ga2-S3	2.261(1)	Cs1-S4	3.552(1)
Ga2-S5	2.260(1)	Cs1-S5 ^{viii}	3.556(1)
		Cs2-S1 ^{xii}	3.512(1)
Cs1-Cs1 ⁱ	5.256(1)	Cs2-S2	3.741(1)
Cs1-Cs1 ⁱⁱ	5.257(1)	Cs2-S2 ^{xi}	3.747(1)
Cs1-Cs2 ⁱⁱⁱ	3.746(1)	Cs2-S2 ^x	3.566(1)
Cs1-Cs2 ^{iv}	3.730(1)	Cs2-S3	3.508(1)
Cs1-Cs2 ^v	5.273(1)	Cs2-S3 ⁱⁱⁱ	3.508(1)
Cs1-Cs2 ^{vi}	5.275(1)	Cs2-S4 ^{xi}	3.506(1)
Cs2-Cs2 ⁱⁱⁱ	4.676(1)	Cs2-S5 ^{viii}	3.511(1)
Cs2-Cs2 ^{ix}	5.297(1)		
Cs2-Cs2 ^x	5.295(1)		

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x+1,-y,-z+1; (ii) -x+0.5,-y+0.5,-z+1; (iii) -x+1,y,-z+0.5; (iv) -x+0.5,y-0.5,-z+0.5; (v) x,-y,z+0.5; (vi) x-0.5,-y+0.5,z+0.5; (vii) -x,y,-z+0.5; (viii) x+0.5,y-0.5,z; (ix) -x+1,-y+1,-z; (x) -x+0.5,-y+0.5,-z; (xi) x+0.5,y+0.5,z; (xiii) -x+0.5,y+0.5,-z+0.5.

Tabelle A6.5: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von CsGaSe₂-*mC16* (-150 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs	0.0381(2)	0.0305(2)	0.0350(2)	0	0.0145(2)	0
Ga	0.0230(2)	0.0241(3)	0.0137(3)	0	0.0100(2)	0
Se	0.0299(2)	0.0283(2)	0.0199(2)	0.0086(1)	0.0138(1)	0.0044(1)

Tabelle A6.6: Ausgewählte Abstände und Winkel von CsGaSe₂-*mC16* (-150 °C).

Abstand / \AA		Abstand / \AA		Winkel / $^\circ$	
Ga-Se	2.4114(5)	Cs-Se	3.7452(5)	Se-Ga-Se ^v	111.44(2)
Ga-Se ^x	2.4084(4)	Cs-Se ^{iv}	3.7983(5)	Se-Ga-Se ^x	100.48(1)
		Cs-Se ^v	3.7452(5)	Se-Ga-Se ^{xi}	114.69(1)
Ga-Ga ^x	3.0826(3)	Cs-Se ^{vi}	3.7983(5)	Se ^v -Ga-Se ^x	114.69(1)
		Cs-Se ^{vii}	3.8359(4)	Se ^v -Ga-Se ^{xi}	100.48(1)
Cs-Cs ⁱ	4.7018(4)	Cs-Se ⁱⁱⁱ	3.7923(6)	Se ^x -Ga-Se ^{xi}	115.67(2)
Cs-Cs ⁱⁱ	4.6915(5)	Cs-Se ^{viii}	3.7923(6)		
		Cs-Se ^{ix}	3.8359(4)		

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x,-y,-z; (ii) -x-0.5,-y+0.5,-z; (iii) -x+0.5,-y+0.5,-z+1; (iv) x-0.5,y-0.5,z; (v) -x,y,-z+0.5; (vi) -x+0.5,y-0.5,-z+0.5; (vii) -x+0.5,-y+0.5,-z; (viii) x-0.5,-y+0.5,z-0.5; (ix) x-0.5,-y+0.5,z+0.5; (x) -x,-y+1,-z; (xi) x,-y+1,z+0.5.

Tabelle A6.7: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von CsGaS₂-*mC16* (20 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs	0.0144(1)	0.0128(1)	0.0152(1)	0	0.0057(1)	0
Ga	0.0097(1)	0.0111(1)	0.0067(1)	0	0.0042(1)	0
Se	0.0128(2)	0.0129(2)	0.0095(2)	0.0032(1)	0.0055(1)	0.0016(1)

Tabelle A6.8: Ausgewählte Abstände und Winkel von CsGaS₂-*mC16* (20 °C).

Abstand / \AA		Abstand / \AA		Winkel / $^\circ$	
Ga-S	2.2869(5)	Cs-S	3.6200(5)	S-Ga-S ^{vii}	112.44(2)
Ga-S ^{xii}	2.2823(4)	Cs-S ^v	3.6813(5)	S-Ga-S ^{xii}	99.54(2)
		Cs-S ^{vii}	3.6200(5)	S-Ga-S ^{xiv}	114.30(2)
Ga-Ga ^{xii}	2.9510(2)	Cs-S ^{viii}	3.6813(5)	S ^{vii} -Ga-S ^{xii}	114.30(2)
		Cs-S ^{ix}	3.7025(5)	S ^{vii} -Ga-S ^{xiv}	99.54(2)
Cs-Cs ⁱ	4.5850(3)	Cs-S ^{iv}	3.6812(5)	S ^{xii} -Ga-S ^{xiv}	117.44(2)
Cs-Cs ⁱⁱⁱ	4.5032(3)	Cs-S ^x	3.6812(5)		
		Cs-S ^{xi}	3.7025(5)		

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x,-y,-z; (iii) -x-0.5,-y+0.5,-z; (iv) -x+0.5,-y+0.5,-z+1; (v) x-0.5,y-0.5,z; (vii) -x,y,-z+0.5; (viii) -x+0.5,y-0.5,-z+0.5; (ix) -x+0.5,-y+0.5,-z; (x) x-0.5,-y+0.5,z-0.5; (xi) x-0.5,-y+0.5,z+0.5; (xii) -x,-y+1,-z; (xiv) x,-y+1,z+0.5.

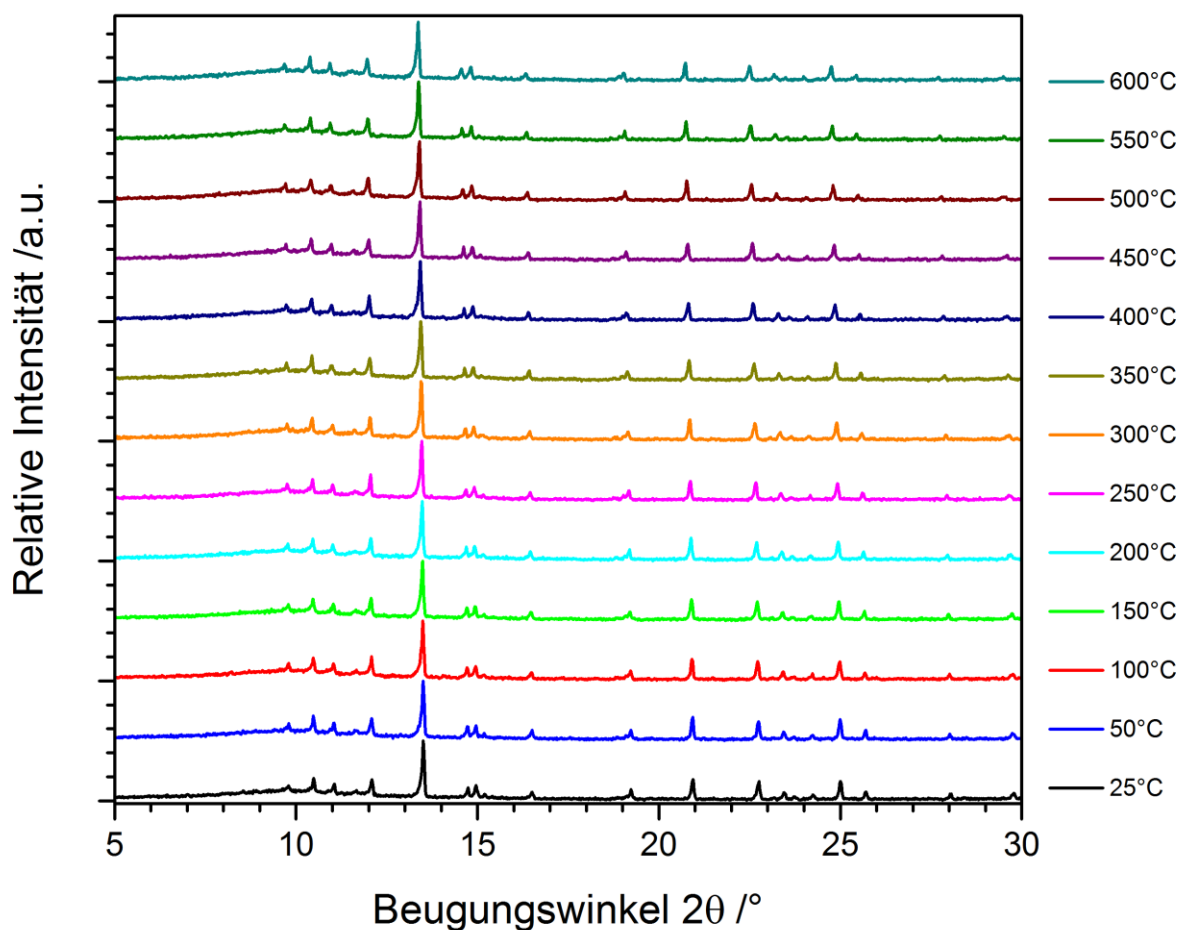


Abbildung A6.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von CsGaSe₂-mC₆₄ bei hohen Temperaturen vor der Phasenumwandlung (Mo-K α_1 -Strahlung, variable Temperatur).

Tabelle A6.9: Zellparameter von CsGaSe₂-mC₆₄ bei verschiedenen Temperaturen.

CsGaSe ₂ -mC ₆₄							
Temperatur	-150 °C*	25 °C	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C
<i>a</i> /Å	11.001(1)	11.046(1)	11.069(1)	11.068(1)	11.085(1)	11.089(1)	11.092(1)
<i>b</i> /Å	11.001(1)	11.051(1)	11.036(1)	11.035(1)	11.048(1)	11.055(1)	11.061(1)
<i>c</i> /Å	16.739(1)	16.827(1)	16.840(1)	16.840(1)	16.856(1)	16.871(1)	16.879(1)
β /°	99.465(4)	99.402(9)	99.632(5)	99.626(5)	99.597(5)	99.616(6)	99.589(6)
<i>V</i> /Å ³	1998.2(1)	2026.5(3)	2028.1(3)	2027.8(3)	2035.3(3)	2039.1(3)	2041.9(3)
Temperatur	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
<i>a</i> /Å	11.112(1)	11.117(1)	11.136(1)	11.144(1)	11.145(1)	11.150(1)	11.166(1)
<i>b</i> /Å	11.075(1)	11.087(1)	11.098(1)	11.105(1)	11.113(1)	11.129(1)	11.138(1)
<i>c</i> /Å	16.898(1)	16.931(1)	16.942(1)	16.959(1)	16.979(2)	17.006(1)	17.027(2)
β /°	99.610(5)	99.622(6)	99.596(6)	99.610(6)	99.637(6)	99.615(7)	99.614(8)
<i>V</i> /Å ³	2050.4(3)	2057.3(3)	2064.5(3)	2069.2(3)	2073.1(3)	2080.5(4)	2088.0(4)

* Zellparameter der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bei -150 °C.

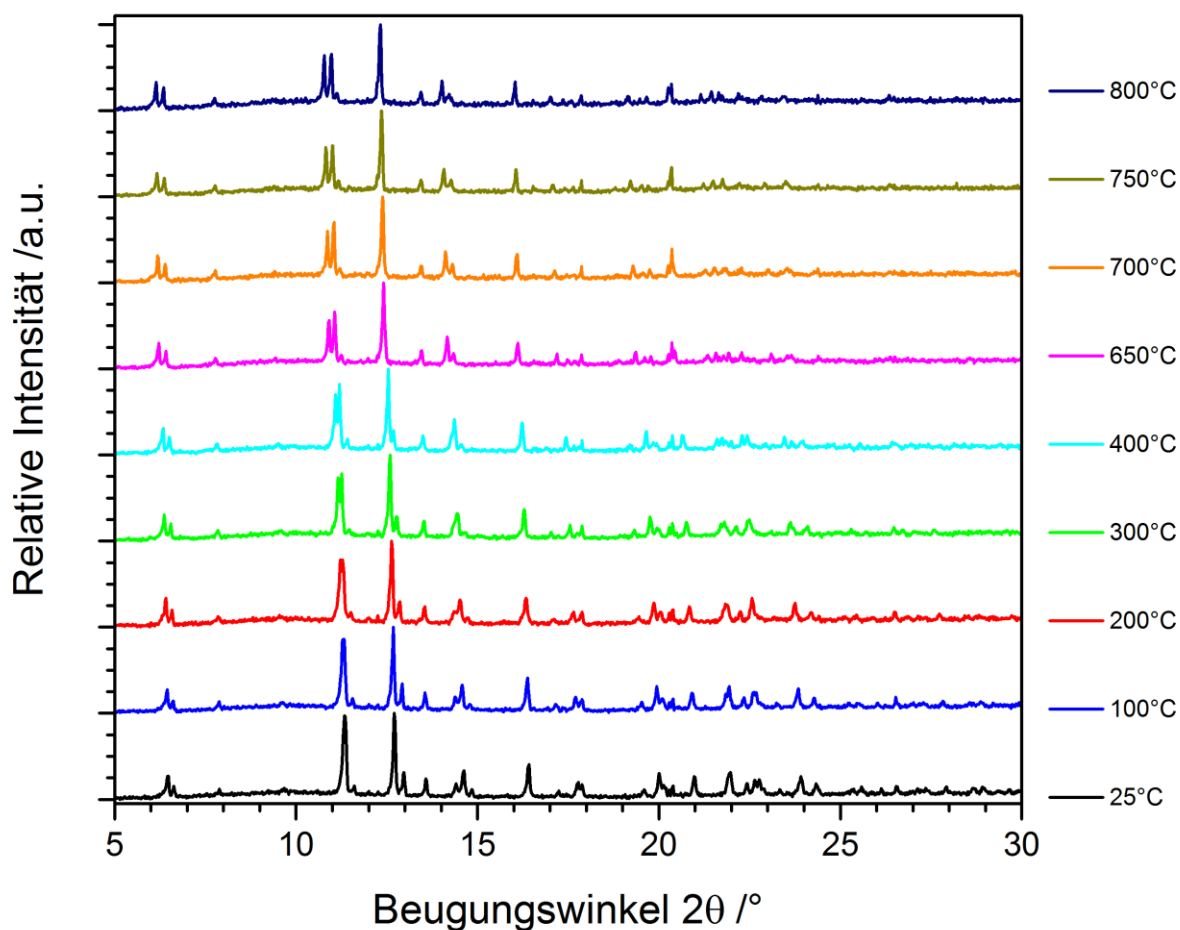


Abbildung A6.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ bei hohen Temperaturen mit Ausnahme der Temperaturen nahe der Phasenumwandlung (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, variable Temperatur).

Tabelle A6.10: Zellparameter von $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$					
Temperatur	-150 °C*	25 °C	100 °C	200 °C	300 °C
$a / \text{\AA}$	7.6458(3)	7.649(1)	7.669(1)	7.693(1)	7.718(1)
$b / \text{\AA}$	12.5337(5)	12.545(1)	12.593(1)	12.657(1)	12.728(1)
$c / \text{\AA}$	6.1634(3)	6.169(1)	6.177(1)	6.182(1)	6.188(1)
$\beta / ^\circ$	113.716(4)	113.592(4)	113.527(4)	113.467(6)	113.370(5)
$V / \text{\AA}^3$	540.8(1)	542.4(1)	547.0(1)	552.1(1)	558.0(1)
Temperatur	400 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
$a / \text{\AA}$	7.752(1)	7.837(1)	7.858(1)	7.878(1)	7.899(1)
$b / \text{\AA}$	12.826(1)	13.049(1)	13.1d08(1)	13.145(2)	13.206(2)
$c / \text{\AA}$	6.200(1)	6.214(1)	6.218(1)	6.216(1)	6.219(1)
$\beta / ^\circ$	113.169(5)	112.754(6)	112.667(7)	112.548(7)	112.404(8)
$V / \text{\AA}^3$	566.7(1)	585.9(1)	591.0(1)	594.5(1)	599.8(1)

* Zellparameter der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bei -150 °C.

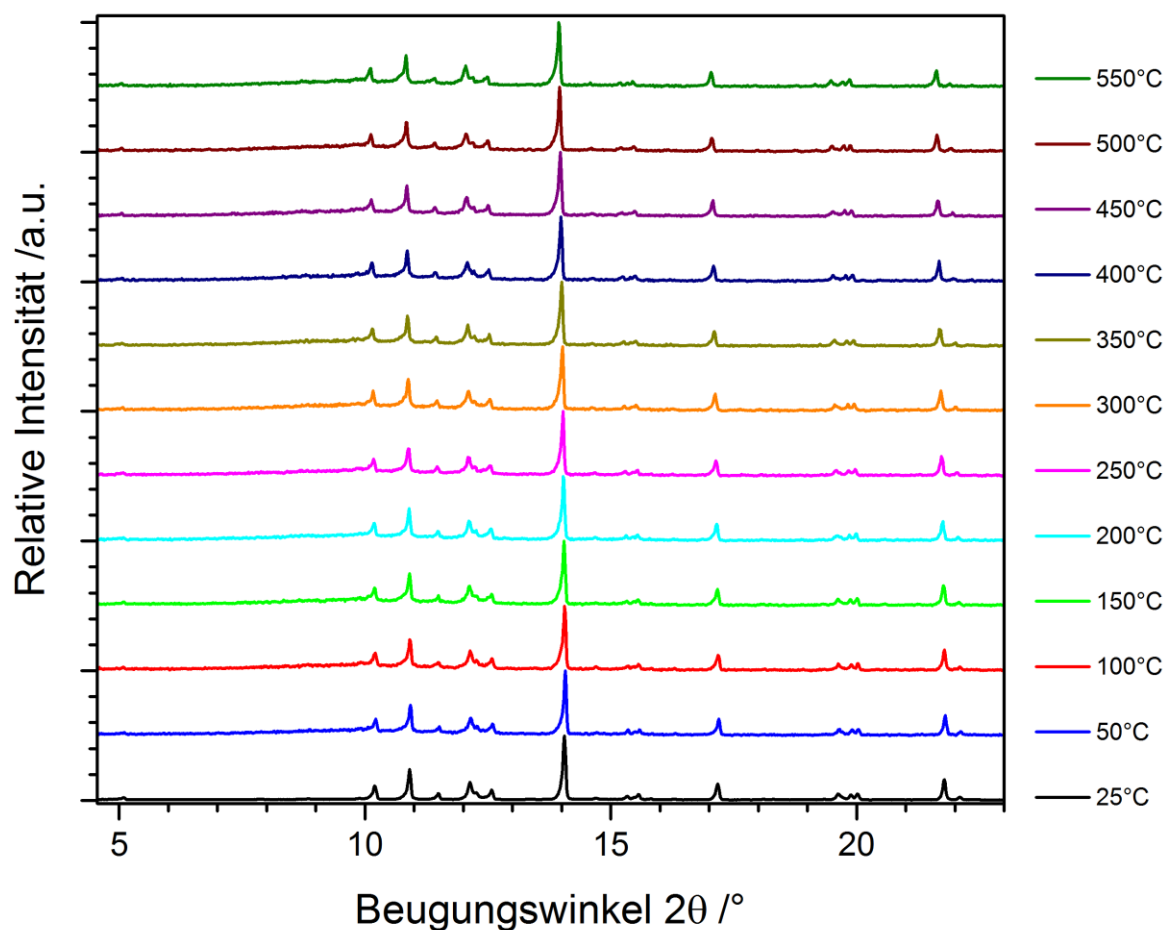


Abbildung A6.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$ bei hohen Temperaturen vor der Phasenumwandlung (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, variable Temperatur).

Tabelle A6.11: Zellparameter von $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$ bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C64}$						
Temperatur	25 °C	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C
$a / \text{\AA}$	10.622(2)	10.674(2)	10.669(2)	10.676(2)	10.681(2)	10.686(2)
$b / \text{\AA}$	10.616(2)	10.623(2)	10.620(2)	10.627(2)	10.638(2)	10.643(1)
$c / \text{\AA}$	16.170(2)	16.199(2)	16.204(2)	16.214(2)	16.229(2)	16.239(2)
$\beta / ^\circ$	99.46(2)	99.248(7)	99.272(7)	99.267(7)	99.276(7)	99.297(6)
$V / \text{\AA}^3$	1798.5(6)	1812.9(5)	1811.9(5)	1815.5(5)	1819.7(5)	1822.8(5)
Temperatur	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
$a / \text{\AA}$	10.689(2)	10.694(2)	10.711(2)	10.714(2)	10.720(2)	10.718(2)
$b / \text{\AA}$	10.651(2)	10.654(2)	10.668(2)	10.674(2)	10.684(1)	10.685(2)
$c / \text{\AA}$	16.255(2)	16.201(2)	16.287(2)	16.300(2)	16.315(2)	16.322(2)
$\beta / ^\circ$	99.306(7)	99.298(7)	99.322(7)	99.343(7)	99.354(7)	99.362(7)
$V / \text{\AA}^3$	1826.2(5)	1828.5(5)	1836.5(5)	1839.3(5)	1843.9(5)	1844.2(5)

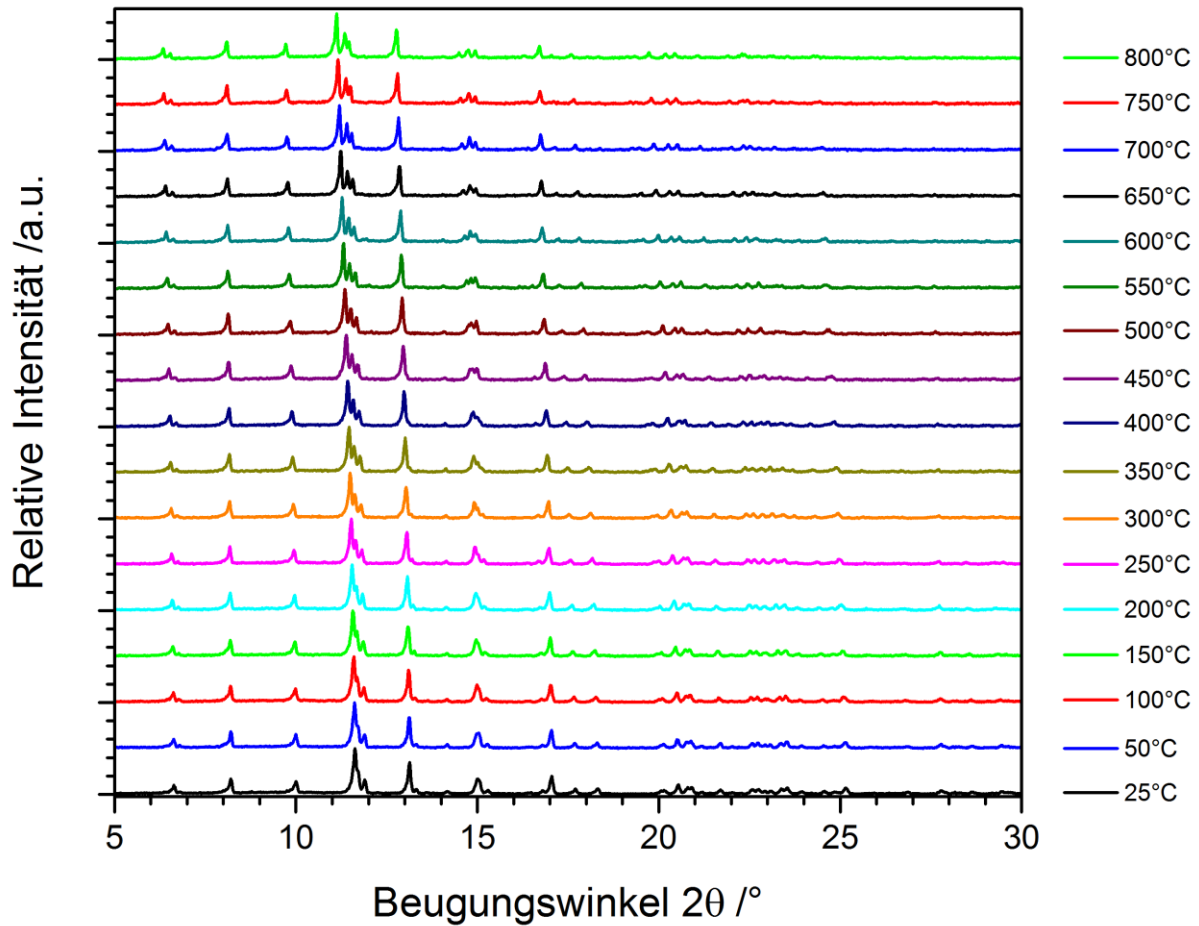


Abbildung A6.4: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ bei hohen Temperaturen mit Ausnahme der Temperaturen nahe der Phasenumwandlung (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, variable Temperatur).

Tabelle A6.12: Zellparameter von $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$							
Temperatur	25 °C	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
$a / \text{\AA}$	7.418(1)	7.423(1)	7.430(1)	7.443(1)	7.452(1)	7.466(1)	7.478(1)
$b / \text{\AA}$	12.206(1)	12.219(1)	12.241(1)	12.268(1)	12.294(1)	12.324(1)	12.356(1)
$c / \text{\AA}$	5.902(1)	5.904(1)	5.906(1)	5.909(1)	5.912(1)	5.916(7)	5.918(1)
$\beta / ^\circ$	113.014(7)	112.997(7)	112.975(7)	112.953(7)	112.913(7)	112.892(7)	112.837(7)
$V / \text{\AA}^3$	491.8(1)	493.0(1)	494.5(1)	496.8(1)	498.9(1)	501.4(1)	504.0(1)
Temperatur	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
$a / \text{\AA}$	7.490(1)	7.504(1)	7.522(1)	7.539(1)	7.557(1)	7.576(1)	7.589(1)
$b / \text{\AA}$	12.391(1)	12.428(1)	12.478(1)	12.520(1)	12.570(2)	12.618(2)	12.657(2)
$c / \text{\AA}$	5.921(1)	5.926(1)	5.931(1)	5.936(1)	5.942(1)	5.944(1)	5.944(1)
$\beta / ^\circ$	112.780(7)	112.716(7)	112.617(8)	112.507(8)	112.398(8)	112.322(9)	112.211(9)
$V / \text{\AA}^3$	506.7(1)	509.8(1)	513.8(1)	517.7(1)	521.8(1)	525.7(1)	528.6(1)
Temperatur	700 °C	750 °C	800 °C				
$a / \text{\AA}$	7.605(1)	7.623(1)	7.644(1)				
$b / \text{\AA}$	12.704(2)	12.743(2)	1.793(2)				
$c / \text{\AA}$	5.950(1)	5.943(1)	5.943(1)				
$\beta / ^\circ$	112.132(9)	112.041(9)	111.939(9)				
$V / \text{\AA}^3$	532.1(1)	535.1(1)	539.1(1)				

Tabelle A6.13: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von RbGaSe₂ (20 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs1	0.0342(3)	0.0325(3)	0.0256(3)	-0.0106(2)	0.0037(2)	0.0000(2)
Cs2	0.0336(3)	0.0328(3)	0.0243(3)	0.0111(2)	0.0037(2)	-0.0003(2)
Ga1	0.0163(3)	0.0141(3)	0.0180(3)	0.0014(2)	0.0030(2)	-0.0004(2)
Ga2	0.0157(3)	0.0136(3)	0.0184(3)	-0.0017(2)	0.0021(2)	-0.0006(2)
Se1	0.0277(3)	0.0267(3)	0.0181(3)	-0.0139(2)	0.0024(2)	0.0000(2)
Se2	0.0247(3)	0.0233(3)	0.0167(3)	0.0118(2)	0.0021(2)	0.0001(2)
Se3	0.0149(3)	0.0171(3)	0.0231(3)	-0.0006(2)	0.0030(2)	-0.0031(2)
Se4	0.0201(4)	0.0126(3)	0.0231(4)	0	0.0064(3)	0
Se5	0.0182(3)	0.0131(3)	0.0234(4)	0	0.0006(3)	0

Tabelle A6.14: Ausgewählte Abstände und Winkel von RbGaSe₂ (20 °C).

Abstand /Å		Abstand /Å		Winkel /°	
Ga1-Se1 ^{xiii}	2.4184(8)	Rb1-Se1	3.911(1)	Se1 ^{xii} -Ga1-Se2	106.04(3)
Ga1-Se2	2.4276(9)	Rb1-Se1 ^{vii}	3.904(1)	Se1 ^{xii} -Ga1-Se3	111.24(3)
Ga1-Se3	2.3902(8)	Rb1-Se1 ⁱⁱ	3.461(1)	Se1 ^{xii} -Ga1-Se4	111.24(3)
Ga1-Se4	2.3907(8)	Rb1-Se2 ^v	3.490(1)	Se2-Ga1-Se3	107.27(3)
Ga2-Se1	2.4195(9)	Rb1-Se3	3.552(1)	Se2-Ga1-Se4	107.30(3)
Ga2 ^{xiii} -Se2	2.4277(8)	Rb1-Se3 ^{iv}	3.551(1)	Se3-Ga1-Se4	113.33(3)
Ga2-Se3	2.3901(9)	Rb1-Se4	3.549(1)	Se1-Ga2-Se2 ^{xiii}	106.08(3)
Ga2-Se5	2.3883(8)	Rb1-Se5 ^{vii}	3.555(1)	Se1-Ga2-Se3	110.22(3)
		Rb2-Se1 ^x	3.428(1)	Se1-Ga2-Se5	111.16(3)
Rb1-Rb1 ⁱ	5.501(1)	Rb2-Se2	3.896(1)	Se2 ^{xiii} -Ga2-Se3	107.21(3)
Rb1-Rb1 ⁱⁱ	5.504(1)	Rb2-Se2 ^{xi}	3.899(1)	Se2 ^{xiii} -Ga2-Se5	107.29(3)
Rb1-Rb2 ⁱⁱⁱ	3.882(1)	Rb2-Se2 ^{ix}	3.454(1)	Se3-Ga2-Se5	113.45(3)
Rb1-Rb2 ^{iv}	3.862(1)	Rb2-Se3	3.511(1)		
Rb1-Rb2 ^v	5.473(1)	Rb2-Se3 ⁱⁱⁱ	3.512(1)		
Rb1-Rb2 ^{vi}	5.477(1)	Rb2-Se4 ^{xi}	3.508(1)		
Rb2-Rb2 ⁱⁱⁱ	4.604(1)	Rb2-Se5 ^{vii}	3.514(1)		
Rb2-Rb2 ^{viii}	5.445(1)				
Rb2-Rb2 ^{ix}	5.445(1)				

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x+1,-y,-z+1; (ii) -x+0.5,-y+0.5,-z+1; (iii) -x+1,y,-z+0.5; (iv) -x+0.5,y-0.5,-z+0.5; (v) x,-y,z+0.5; (vi) x-0.5,-y+0.5,z+0.5; (vii) x+0.5,y-0.5,z; (viii) -x+1,-y+1,-z; (ix) -x+0.5,-y+0.5,-z; (x) x+0.5,-y+0.5,z-0.5; (xi) x+0.5,y+0.5,z; (xii) -x,y,-z+0.5; (xiii) -x+0.5,y+0.5,-z+0.5.

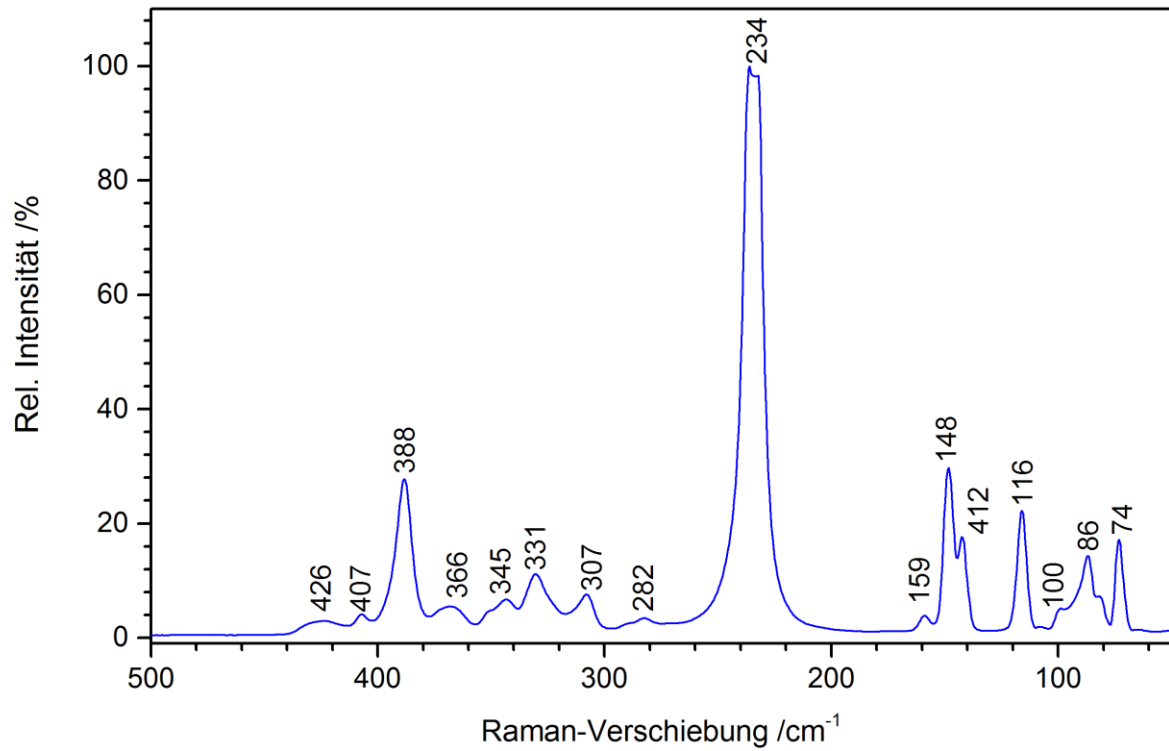


Abbildung A6.5: Raman-Spektrum von $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (blau) im Bereich einer Raman-Verschiebung von 50 – 500 cm⁻¹ (Anregungswellenlänge $\lambda = 532\text{nm}$, 25 °C).

12.5 Anhang zu Kapitel 7

Tabelle A7.1: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0.0376(3)	0.0277(3)	0.0313(3)	-0.0161(2)	-0.0055(2)	-0.0034(2)
Cs2	0.0219(2)	0.0458(3)	0.0294(3)	-0.0104(2)	-0.0043(2)	-0.0100(2)
Cs3	0.0324(3)	0.0448(3)	0.0441(3)	-0.0239(2)	0.0109(2)	-0.0224(3)
Cs4	0.0454(3)	0.0299(3)	0.0435(3)	-0.0248(2)	-0.0210(3)	0.0080(2)
Ga1	0.0146(4)	0.0157(4)	0.0210(4)	-0.0065(3)	-0.0013(3)	-0.0017(3)
Ga2	0.0160(4)	0.0180(4)	0.0230(5)	-0.0059(3)	-0.0025(3)	-0.0037(3)
Ga3	0.0154(4)	0.0194(4)	0.0219(4)	-0.0059(3)	-0.0009(3)	-0.0046(3)
Ga4	0.0163(4)	0.0148(4)	0.0228(4)	-0.0064(3)	-0.0022(3)	-0.0009(3)
Ga5	0.0142(3)	0.0140(4)	0.0197(4)	-0.0059(3)	-0.0008(3)	-0.0022(3)
Ga6	0.0149(4)	0.0165(4)	0.0220(4)	-0.0063(3)	0.0006(3)	-0.0033(3)
Se1	0.0192(3)	0.0206(4)	0.0192(4)	-0.0026(3)	0.0007(3)	-0.0002(3)
Se2	0.0159(3)	0.0168(4)	0.0332(5)	-0.0086(3)	0.0001(3)	-0.0014(3)
Se3	0.0159(4)	0.0261(5)	0.0361(5)	-0.0075(4)	-0.0056(4)	-0.0106(4)
Se4	0.0244(4)	0.0213(4)	0.0250(4)	-0.0053(3)	-0.0071(3)	-0.0056(3)
Se5	0.0187(3)	0.0314(4)	0.0243(4)	-0.0136(3)	0.0005(3)	-0.0097(3)
Se6	0.0248(4)	0.0205(4)	0.0238(4)	-0.0119(3)	-0.0088(3)	-0.0005(3)
Se7	0.0197(3)	0.0166(4)	0.0222(4)	-0.0101(3)	-0.0024(3)	-0.0032(3)
Se8	0.0178(3)	0.0195(4)	0.0180(4)	-0.0083(3)	0.0002(3)	-0.0045(3)
Se9	0.0238(4)	0.0174(4)	0.0316(5)	-0.0070(3)	0.0069(3)	-0.0013(3)
Se10	0.0152(3)	0.0158(4)	0.0350(5)	-0.0084(3)	-0.0020(3)	-0.0016(3)
Se11	0.0193(3)	0.0220(4)	0.0174(4)	-0.0049(3)	-0.0002(3)	-0.0028(3)
Se3'	0.02(1)	0.02(1)	0.03(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
Se3''	0.03(1)	0.01(1)	0.08(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	0.01(1)

Tabelle A7.2: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0.0344(2)	0.0255(2)	0.0288(2)	-0.0128(1)	-0.0060(1)	-0.0028(1)
Cs2	0.0209(2)	0.0389(2)	0.0281(2)	-0.0077(1)	-0.0047(1)	-0.0082(1)
Cs3	0.0293(2)	0.0385(2)	0.0376(3)	-0.0182(1)	0.0074(1)	-0.0181(1)
Cs4	0.0411(2)	0.0260(2)	0.0387(3)	-0.0187(1)	-0.0192(2)	0.0066(1)
Ga1	0.0133(3)	0.0138(3)	0.0188(4)	-0.0029(2)	-0.0018(2)	-0.0020(2)
Ga2	0.0148(3)	0.0143(3)	0.0208(4)	-0.0024(2)	-0.0027(3)	-0.0028(2)
Ga3	0.0143(3)	0.0152(3)	0.0197(4)	-0.0024(2)	-0.0016(3)	-0.0029(2)
Ga4	0.0141(3)	0.0122(3)	0.0213(4)	-0.0028(2)	-0.0023(3)	-0.0002(2)
Ga5	0.0130(3)	0.0125(3)	0.0193(4)	-0.0026(2)	-0.0021(2)	-0.0012(2)
Ga6	0.0131(3)	0.0135(3)	0.0201(4)	-0.0023(2)	-0.0011(2)	-0.0017(2)
S1	0.0178(6)	0.0176(6)	0.0184(8)	0.0009(5)	-0.0011(6)	-0.0012(6)
S2	0.0147(6)	0.0147(6)	0.0297(9)	-0.0041(5)	-0.0008(6)	-0.0008(6)
S3	0.0174(7)	0.0242(7)	0.0352(1)	-0.0053(6)	-0.0064(7)	-0.0082(7)
S4	0.0212(7)	0.0192(7)	0.0231(9)	-0.0017(6)	-0.0085(6)	-0.0050(6)
S5	0.0157(6)	0.0262(7)	0.0222(8)	-0.0085(6)	-0.0007(6)	-0.0091(6)
S6	0.0227(7)	0.0162(6)	0.0231(8)	-0.0077(5)	-0.0086(6)	0.0004(6)
S7	0.0175(6)	0.0135(6)	0.0192(8)	-0.0053(5)	-0.0029(6)	-0.0029(5)
S8	0.0160(6)	0.0153(6)	0.0179(8)	-0.0039(5)	-0.0012(6)	-0.0031(5)
S9	0.0214(7)	0.0142(6)	0.0290(9)	-0.0031(5)	0.0041(6)	-0.0017(6)
S10	0.0147(6)	0.0134(6)	0.0320(9)	-0.0046(5)	-0.0021(6)	-0.0012(6)
S11	0.0173(6)	0.0187(7)	0.0155(8)	0.0001(5)	-0.0010(6)	-0.0010(6)

Tabelle A7.3: Ausgewählte Abstände und Winkel von Cs₄Ga₆Se₁₁ (20 °C).

Abstand /Å		Abstand /Å		Winkel /°	
Ga1-Se1	2.422(1)	Cs1-Se1	3.784(1)	Se1-Ga1-Se2	102.32(4)
Ga1-Se2	2.420(1)	Cs1-Se1 ⁱ	3.630(1)	Se1-Ga1-Se5	116.18(4)
Ga1-Se5	2.387(1)	Cs1-Se2	3.751(1)	Se1-Ga1-Se6	103.35(5)
Ga1-Se6	2.396(1)	Cs1-Se3	3.848(1)	Se2-Ga1-Se5	103.98(5)
Ga2-Se2	2.362(1)	Cs1-Se4 ⁱⁱ	3.797(1)	Se2-Ga1-Se6	114.45(4)
Ga2-Se3	2.403(1)	Cs1-Se4 ⁱ	3.854(1)	Se5-Ga1-Se6	116.09(4)
Ga2-Se4	2.391(1)	Cs1-Se5	4.584(1)	Se2-Ga2-Se3	119.74(5)
Ga2-Se7	2.505(1)	Cs1-Se6 ^{iv}	3.761(1)	Se2-Ga2-Se4	116.01(4)
Ga3-Se1	2.357(1)	Cs1-Se8 ⁱⁱ	4.451(1)	Se2-Ga2-Se7	106.88(3)
Ga3-Se3	2.403(2)	Cs1-Se10	3.660(1)	Se3-Ga2-Se4	99.63(4)
Ga3-Se4	2.401(1)	Cs2-Se1	4.014(1)	Se3-Ga2-Se7	97.76(4)
Ga3-Se8	2.506(1)	Cs2-Se1 ⁱⁱⁱ	3.654(1)	Se4-Ga2-Se7	115.77(5)
Ga4-Se6	2.369(1)	Cs2-Se2 ^v	3.609(1)	Se1-Ga3-Se3	116.74(5)
Ga4-Se7	2.502(1)	Cs2-Se2 ⁱⁱⁱ	3.849(1)	Se1-Ga3-Se4	118.19(4)
Ga4-Se9	2.391(1)	Cs2-Se3 ^{viii}	4.482(1)	Se1-Ga3-Se8	105.73(4)
Ga4-Se10	2.420(1)	Cs2-Se4	4.957(1)	Se3-Ga3-Se4	99.32(4)
Ga5-Se7	2.441(1)	Cs2-Se4 ^{ix}	3.626(1)	Se3-Ga3-Se8	119.36(4)
Ga5-Se8	2.444(1)	Cs2-Se6 ^{vi}	3.981(1)	Se4-Ga3-Se8	96.21(4)
Ga5-Se10	2.390(1)	Cs2-Se6 ^{vii}	3.581(1)	Se6-Ga4-Se7	105.11(4)
Ga5-Se11	2.392(1)	Cs2-Se8	3.803(1)	Se6-Ga4-Se9	111.79(3)
Ga6-Se5	2.362(1)	Cs3-Se3	3.816(1)	Se6-Ga4-Se10	119.64(5)
Ga6-Se8	2.499(1)	Cs3-Se5	3.685(1)	Se7-Ga4-Se9	120.28(5)
Ga6-Se9	2.384(1)	Cs3-Se7	4.093(1)	Se7-Ga4-Se10	93.21(3)
Ga6-Se11	2.428(1)	Cs3-Se7 ^x	4.507(1)	Se9-Ga4-Se10	106.34(4)
		Cs3-Se9	4.063(1)	Se7-Ga5-Se8	125.58(4)
Ga1-Ga2	3.593(1)	Cs3-Se9 ^{iv}	3.852(1)	Se7-Ga5-Se10	95.51(3)
Ga1-Ga3	3.556(1)	Cs3-Se10	3.570(1)	Se7-Ga5-Se11	112.65(5)
Ga1-Ga4	3.584(1)	Cs3-Se10 ^{iv}	4.030(1)	Se8-Ga5-Se10	111.09(5)
Ga1-Ga6	3.567(1)	Cs3-Se11	3.653(1)	Se8-Ga5-Se11	95.12(3)
Ga2-Ga3	3.015(1)	Cs3-Se11 ^x	3.691(1)	Se10-Ga5-Se11	118.83(4)
Ga2-Ga4	4.011(1)	Cs4-Se2	3.809(1)	Se5-Ga6-Se8	105.21(4)
Ga2-Ga5	3.814(1)	Cs4-Se3 ^{xiii}	4.681(1)	Se5-Ga6-Se9	111.96(4)
Ga3-Ga5	3.781(1)	Cs4-Se5	3.648(1)	Se5-Ga6-Se11	118.81(5)
Ga3-Ga6	3.996(1)	Cs4-Se7 ^{vii}	3.743(1)	Se8-Ga6-Se9	120.31(5)
Ga4-Ga5	3.300(1)	Cs4-Se8 ⁱⁱ	3.818(1)	Se8-Ga6-Se11	92.84(3)
Ga4-Ga6	3.620(1)	Cs4-Se9	4.240(1)	Se9-Ga6-Se11	107.05(4)
Ga5-Ga6	3.314(1)	Cs4-Se9 ^{xi}	3.974(1)		
		Cs4-Se10	3.673(1)		
Se3'-Se3''	2.388(1)	Cs4-Se11 ⁱⁱ	4.086(1)		
		Cs4-Se11 ^{vii}	3.569(1)		
Cs1-Cs1 ⁱ	5.587(1)	Cs2-Cs4 ^v	5.555(1)		
Cs1-Cs2 ^{xiii}	5.372(1)	Cs3-Cs3 ^x	5.583(1)		
Cs1-Cs2 ⁱⁱ	4.888(1)	Cs3-Cs3 ^{iv}	4.909(1)		
Cs1-Cs2 ⁱ	5.329(1)	Cs3-Cs4 ^{xv}	4.935(1)		
Cs1-Cs4	5.287(1)	Cs3-Cs4	5.479(1)		
Cs2-Cs2 ^{xiv}	5.538(1)	Cs4-Cs4 ^{xi}	4.988(1)		
Cs2-Cs2 ⁱⁱⁱ	4.842(1)				

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x+1,-y+1,-z; (ii) x+1,y,z; (iii) -x+1,-y,-z; (iv) -x+1,-y+1,-z+1; (v) x-1,y,z; (vi) x,y,z-1; (vii) -x+1,-y,-z+1; (viii) x,y-1,z; (ix) -x,-y+1,-z; (x) -x,-y+1,-z+1; (xi) -x+2,-y,-z+1; (xii) x+1,y-1,z; (xiii) x,y+1,z; (xiv) -x,-y,-z; (xv) x-1,y+1,z.

Tabelle A7.4: Ausgewählte Abstände und Winkel von Cs₄Ga₆S₁₁ (20 °C).

Abstand /Å		Abstand /Å		Winkel /°	
Ga1-S1	2.286(2)	Cs1-S1	3.661(4)	S1-Ga1-S2	103.5(1)
Ga1-S2	2.297(3)	Cs1-S1 ⁱ	3.509(2)	S1-Ga1-S5	115.2(1)
Ga1-S5	2.269(3)	Cs1-S2	3.636(3)	S1-Ga1-S6	104.1(1)
Ga1-S6	2.276(4)	Cs1-S3	3.703(3)	S2-Ga1-S5	104.8(1)
Ga2-S2	2.237(3)	Cs1-S4 ⁱⁱ	3.657(4)	S2-Ga1-S6	113.6(1)
Ga2-S3	2.276(3)	Cs1-S4 ⁱ	3.722(2)	S5-Ga1-S6	115.2(1)
Ga2-S4	2.270(3)	Cs1-S5	4.390(3)	S2-Ga2-S3	119.7(1)
Ga2-S7	2.381(3)	Cs1-S6 ^{iv}	3.631(3)	S2-Ga2-S4	116.4(1)
Ga3-S1	2.235(2)	Cs1-S8 ⁱⁱ	4.288(3)	S2-Ga2-S7	106.9(1)
Ga3-S3	2.278(4)	Cs1-S10	3.535(3)	S3-Ga2-S4	98.8(1)
Ga3-S4	2.281(1)	Cs2-S1	3.888(4)	S3-Ga2-S7	98.0(1)
Ga3-S8	2.381(3)	Cs2-S1 ⁱⁱⁱ	3.546(2)	S4-Ga2-S7	116.0(1)
Ga4-S6	2.239(3)	Cs2-S2 ^v	3.469(3)	S1-Ga3-S3	116.7(1)
Ga4-S7	2.377(3)	Cs2-S2 ⁱⁱⁱ	3.759(3)	S1-Ga3-S4	119.6(1)
Ga4-S9	2.268(2)	Cs2-S3 ^{viii}	4.247(3)	S1-Ga3-S8	106.1(1)
Ga4-S10	2.295(3)	Cs2-S4	4.796(3)	S3-Ga3-S4	98.4(1)
Ga5-S7	2.310(3)	Cs2-S4 ^{ix}	3.507(2)	S3-Ga3-S8	118.3(1)
Ga5-S8	2.321(2)	Cs2-S6 ^{vi}	3.866(2)	S4-Ga3-S8	96.6(1)
Ga5-S10	2.263(3)	Cs2-S6 ^{vii}	3.454(3)	S6-Ga4-S7	104.4(1)
Ga5-S11	2.265(3)	Cs2-S8	3.695(3)	S6-Ga4-S9	111.5(1)
Ga6-S5	2.239(3)	Cs3-S3	3.628(3)	S6-Ga4-S10	119.9(1)
Ga6-S8	2.375(3)	Cs3-S5	3.539(3)	S7-Ga4-S9	121.1(1)
Ga6-S9	2.259(3)	Cs3-S7	4.023(2)	S7-Ga4-S10	92.3(1)
Ga6-S11	2.302(2)	Cs3-S7 ^x	4.293(3)	S9-Ga4-S10	107.1(1)
		Cs3-S9	3.971(2)	S7-Ga5-S8	125.1(1)
Ga1-Ga2	3.425(1)	Cs3-S9 ^{iv}	3.708(3)	S7-Ga5-S10	94.9(1)
Ga1-Ga3	3.401(1)	Cs3-S10	3.427(3)	S7-Ga5-S11	113.3(1)
Ga1-Ga4	3.425(2)	Cs3-S10 ^{iv}	3.908(3)	S8-Ga5-S10	111.7(1)
Ga1-Ga6	3.418(2)	Cs3-S11	3.520(4)	S8-Ga5-S11	94.6(1)
Ga2-Ga3	2.885(1)	Cs3-S11 ^x	3.573(2)	S10-Ga5-S11	119.4(1)
Ga2-Ga4	3.817(2)	Cs4-S2	3.679(3)	S5-Ga6-S8	104.4(1)
Ga2-Ga5	3.631(2)	Cs4-S3 ^{xii}	4.554(3)	S5-Ga6-S9	112.0(1)
Ga3-Ga5	3.621(2)	Cs4-S5	3.487(3)	S5-Ga6-S11	118.9(1)
Ga3-Ga6	3.821(2)	Cs4-S7 ^{vii}	3.608(3)	S8-Ga6-S9	120.7(1)
Ga4-Ga5	3.152(1)	Cs4-S8 ⁱⁱ	3.742(3)	S8-Ga6-S11	92.1(1)
Ga4-Ga6	3.458(2)	Cs4-S9	4.048(3)	S9-Ga6-S11	108.0(1)
Ga5-Ga6	3.166(1)	Cs4-S9 ^{xi}	3.886(3)		
		Cs4-S10	3.531(2)		
		Cs4-S11 ⁱⁱ	3.982(4)		
		Cs4-S11 ^{vii}	3.439(2)		
Cs1-Cs1 ⁱ	5.433(1)	Cs2-Cs4 ^v	5.345(1)		
Cs1-Cs2 ^{xiii}	5.289(1)	Cs3-Cs3 ^x	5.406(1)		
Cs1-Cs2 ⁱⁱ	4.697(1)	Cs3-Cs3 ^{iv}	4.783(1)		
Cs1-Cs2 ⁱ	5.114(1)	Cs3-Cs4 ^{xv}	4.694(1)		
Cs1-Cs4	5.061(1)	Cs3-Cs4	5.189(1)		
Cs2-Cs2 ^{xiv}	5.385(1)	Cs4-Cs4 ^{xi}	4.825(1)		
Cs2-Cs2 ⁱⁱⁱ	4.647(1)				

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) -x+1,-y+1,-z; (ii) x+1,y,z; (iii) -x+1,-y,-z; (iv) -x+1,-y+1,-z+1; (v) x-1,y,z; (vi) x,y,z-1; (vii) -x+1,-y,-z+1; (viii) x,y-1,z; (ix) -x,-y+1,-z; (x) -x,-y+1,-z+1; (xi) -x+2,-y,-z+1; (xii) x+1,y-1,z; (xiii) x,y+1,z; (xiv) -x,-y,-z; (xv) x-1,y+1,z.

12.6 Anhang zu Kapitel 8

Tabelle A8.1: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ von Cs_2S_6 (20 °C).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0.0316(3)	0.0399(3)	0.0244(2)	-0.0055(2)	-0.0027(2)	-0.0044(2)
Cs2	0.0302(2)	0.0292(3)	0.0268(2)	0.0046(2)	0.0007(2)	0.0006(2)
S1	0.0315(9)	0.0217(9)	0.0279(8)	-0.0063(6)	-0.0031(7)	0.0007(6)
S2	0.0439(9)	0.0251(9)	0.0256(8)	0.0032(7)	0.0005(7)	-0.0021(6)
S3	0.0373(9)	0.0194(9)	0.0394(9)	-0.0056(7)	-0.0116(7)	-0.0005(6)
S4	0.0459(9)	0.0176(8)	0.0253(8)	0.0017(7)	0.0017(7)	-0.0047(6)
S5	0.0268(8)	0.0261(9)	0.0290(8)	-0.0021(6)	-0.0066(6)	-0.0047(6)
S6	0.0353(9)	0.0177(8)	0.0297(8)	-0.0005(6)	-0.0023(7)	-0.0041(6)

Tabelle A8.2: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in Cs_2S_6 (20 °C).

Abstand /Å		Abstand /Å		Winkel /°	
S1-S2	2.037(2)			S1-S2-S3	108.65(9)
S2-S3	2.043(2)			S2-S3-S4	108.68(9)
S3-S4	2.063(2)			S3-S4-S5	108.52(8)
S4-S5	2.064(2)			S4-S5-S6	109.03(9)
S5-S6	2.025(2)				
Cs1-S1	3.750(2)	Cs2-S1	3.537(2)		
Cs1-S1 ⁱ	3.886(2)	Cs2-S1 ⁱ	3.653(2)		
Cs1-S1 ⁱⁱ	3.739(2)	Cs2-S3 ⁱ	3.748(2)		
Cs1-S1 ⁱⁱⁱ	3.582(2)	Cs2-S4 ⁱⁱⁱ	3.735(2)		
Cs1-S2 ⁱⁱ	3.653(2)	Cs2-S4 ^{vii}	3.771(2)		
Cs1-S2 ⁱⁱⁱ	3.573(2)	Cs2-S4 ^{viii}	4.059(1)		
Cs1-S3 ^{iv}	3.709(2)	Cs2-S5 ^v	3.680(2)		
Cs1-S5	3.515(2)	Cs2-S5 ^{vi}	3.789(2)		
Cs1-S6	3.625(2)	Cs2-S6	3.615(2)		
Cs1-S6 ⁱ	3.625(2)	Cs2-S6 ⁱ	3.694(2)		
		Cs2-S6 ^v	3.571(2)		

^a Symmetriecodes zur Darstellung äquivalenter Atome: (i) x+1, y, z; (ii) -x+2, -y+1, -z; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) x+1, y+1, z; (v) -x+1, -y+1, -z+1; (vi) -x+2, -y+1, -z+1; (vii) x+1, y-1, z; (viii) -1+x, y, z.

12.7 Anhang zu Kapitel 9

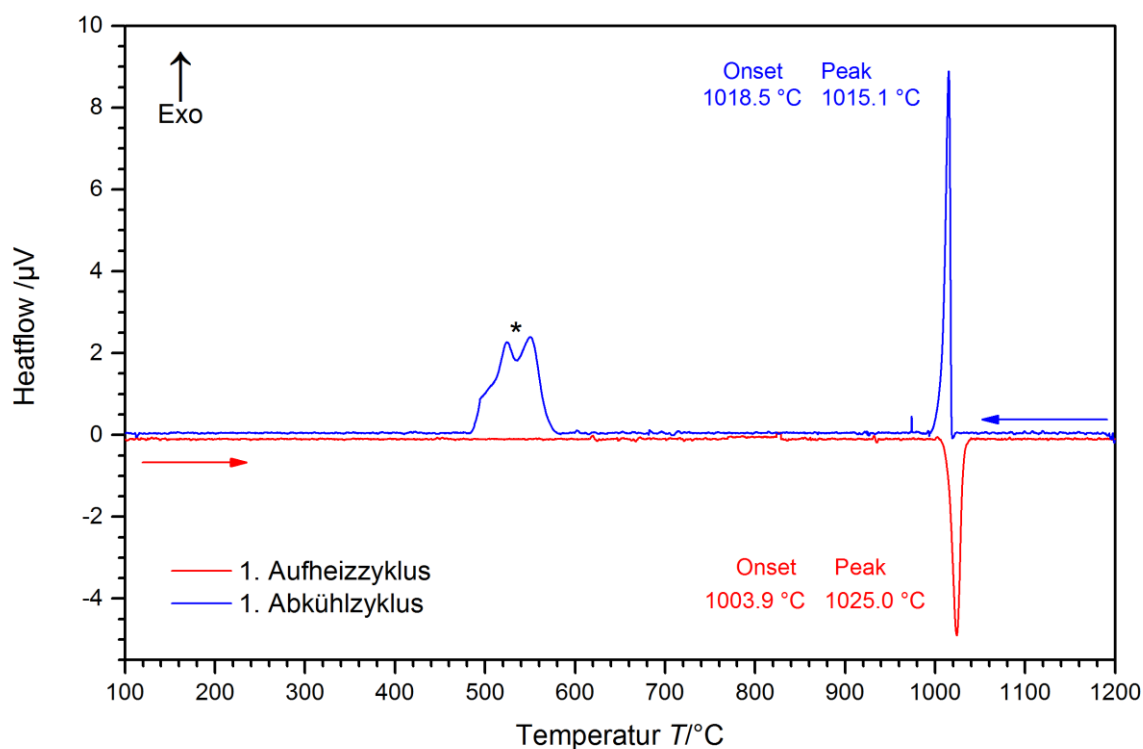


Abbildung A9.1: Thermogramm der Differential-Thermoanalyse von $\text{CsGaSe}_2\text{-}m\text{C16}$ (Ein Zyklus, Aufheiz-/Abkühlrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, untergrundkorrigiert). Der thermische Effekt der polymorphen Phasenumwandlung ist mit einem * gekennzeichnet.

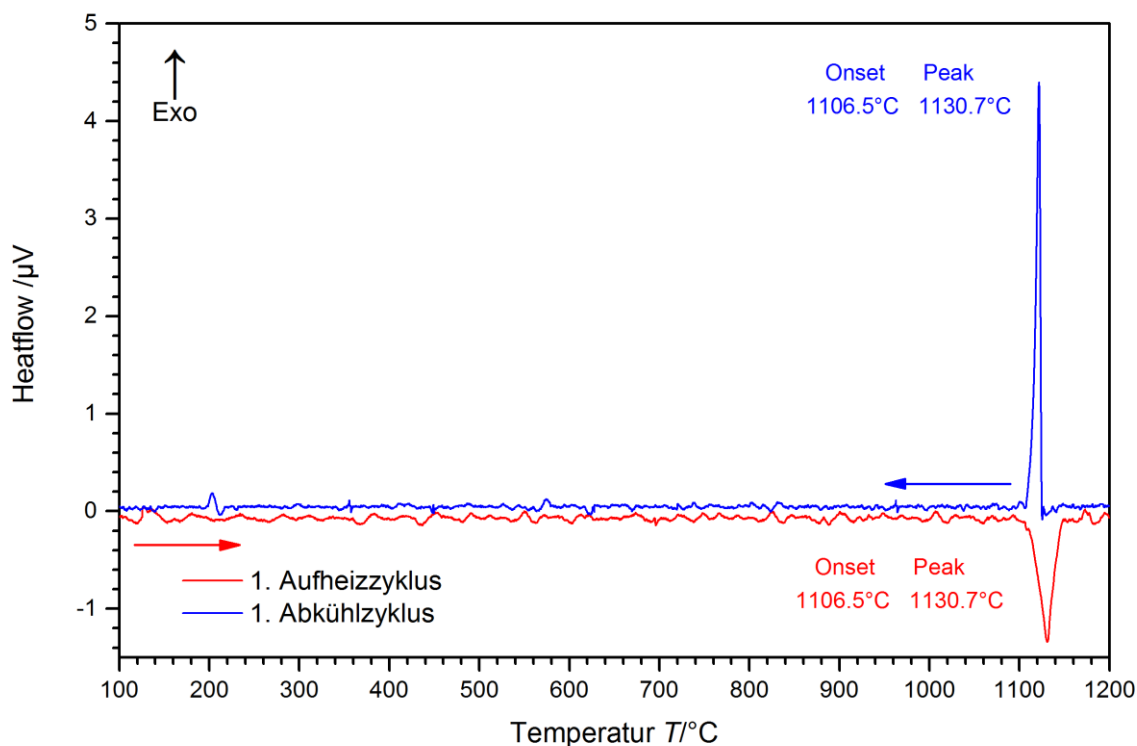


Abbildung A9.1: Thermogramm der Differential-Thermoanalyse von $\text{CsGaS}_2\text{-}m\text{C16}$ (Ein Zyklus, Aufheiz-/Abkühlrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, untergrundkorrigiert).

13. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Friedrich
Vorname	Daniel
Geburtsdatum	10.10.1988
Geburtsort	Neustadt an der Waldnaab
Eltern	Marie-Luise Friedrich geb. Schmidt und Robert Friedrich

Schulausbildung

09/1995 – 08/1999	Grundschule Vohenstrauß
09/1999 – 06/2008	Gymnasium Neustadt an der Waldnaab
06/2008	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/2008 – 03/2012	Bachelorstudium Chemie an der Universität Regensburg
03/2012	Abschluss: Bachelor of Science
04/2012 – 09/2013	Masterstudium Chemie an der Universität Regensburg
09/2012	Abschluss: Master of Science

Promotionsstudium

Seit 10/2012	Promotionsstudium Chemie an der Universität Regensburg
	Doktorand am Lehrstuhl Prof. Dr. Arno Pfitzner