

**Synthese, Struktur und spektroskopische  
Eigenschaften  
selen- und tellurhaltiger topologischer Isolatoren  
und thermoelektrischer Materialien**



**Dissertation**

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

vorgelegt von

**Daniel Fiedler**

aus Dresden

September 2017

Die experimentellen Arbeiten wurden im Zeitraum von Januar 2014 bis Dezember 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: 22.09.2017

Tag der Mündlichen Prüfung: 15.12.2017

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Alkwin Slenczka

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Richard Wehrich

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

Meinen Eltern gewidmet





# Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler wohlwollender Menschen nicht möglich gewesen. Daher gebührt folgenden Personen mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu dürfen, die guten fachlichen Ratschläge und den großen Freiraum, der mir bei der Erstellung dieser Arbeit gewährt wurde.

Herrn Prof. Dr. Richard Weihrich für die Unterstützung in theoretischen Fragestellungen und das große Engagement beim Antrag für den SPP 1666.

Frau Dr. Martina Andratschke für die große Hilfe in Sachen Pulverdiffraktometer und die netten Gespräche.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die große Hilfe und die guten Ratschläge zu den Hoch- und Tieftemperaturmessungen, die fachliche Unterstützung der Hochdruckversuche und der guten Zusammenarbeit bei der Betreuung der Praktika.

Frau Katharina Trögl und Bianca Frömel für die immer schnelle, unkomplizierte und kompetente Hilfe bei allen organisatorischen Belangen und die tollen und erfrischenden Gespräche.

Dem gesamten Team der Röntgenstrukturanalyse der zentralen Analytik für die Hilfe und die Messzeit an den Einkristalldiffraktometern.

Frau Ulrike Schießl für die Messung der thermischen Analysen und der fachlichen Unterstützung der Hochdruckversuche.

Herrn Florian Truksa für die Hilfe jeglicher Belange, die die Ausstattung des Lehrstuhls betrafen.

Herrn Dr. Sebastian Maderlehner, Herrn Dr. Christoph Vitzthumecker, Frau Ria Mandal und Herrn Maximilian Sehr für die gute Laborgemeinschaft.

Frau Claudia De Giorgi für das fabelhafte Bestreiten vieler Praktika, die Unternehmungen außerhalb der Universität und die unterhaltsamen Gespräche im Laboralltag.

Herrn Samuel Amadeus Tragl für seine Expertise zur theoretischen Chemie, die Unternehmungen außerhalb der Universität und die unterhaltsamen Gespräche im Laboralltag.

Herrn Dr. Florian Pielhofer für seine Expertise in Sachen topologischen Isolatoren, die theoretischen Rechnungen und die unterhaltsamen Gespräche im Laboralltag.

Herrn Prof. Dr. Peter Lemmens und seinem Team für die Durchführung eines Teils der Ramanspektroskopie.

Herrn PD Dr. Jörg Schäfer und seinem Team für die Durchführung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie.

Der deutschen Forschungsgesellschaft für die Möglichkeit am Schwerpunktprogramm 1666 „Topological Insulators“ teilnehmen zu können.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für ihre Hilfsbereitschaft, die tolle Stimmung, die unterhaltsamen Kaffeerunden und die ein oder andere abendliche Aktivität: Frau Daniela Garcia, Frau Freya von Krziwanek, Frau Latisha Mainka, Frau Heidi Paulus, Frau Carola Prockl, Frau Dr. Sharareh Arab Bagheri, Herrn Severin Bauer, Herrn Dr. Sven Bauernfeind, Herrn Florian Buchecker, Herrn Thomas Buchecker, Herrn Dr. Stephan Dankesreiter, Frau Victoria Enzmann, Herrn Sebastian Fäth, Herrn Dr. Dominik Frank, Herrn Dr. Daniel Friedrich, Herrn Dominik Gigl, Herrn Dr. Sebastian Greil, Herrn Sebastian Haumann, Herrn Dr. Sebastian Huber, Herrn Christian Klimas, Herrn Christoph Meier, Herrn Maximilian Obermeier, Herrn Dr. Philipp Peter, Herrn Dr. Thomas Rödl, Herrn Dr. Stefan Rommel, Herrn Dr. Jan Rothballer, Herrn Thomas Rothenaigner, Frau Dr. Nadia Rück, Herrn Alexander Spengler, Herrn Max Vilsmeier, Herrn Sebastian Waldinger, Frau Dr. Verena Winkler und Herrn Wenjie Yan.

Meinen Freunden und Mitbewohnern Adrian Niederhauser und Martin Stöckl für die Unterstützung, das entgegengebrachte Verständnis und die tolle Zeit.

Besonders danken möchte ich meiner Freundin Carolin Wenisch für das Verständnis, die wertvolle Unterstützung in allen Lebenslagen und die gemeinsame Zeit.

Ebenfalls besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Brüdern, die immer uneingeschränkt für mich da waren und auf die ich mich immer verlassen kann.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern, die dies alles ermöglicht haben, und ohne die ich nicht dort wäre, wo ich bin. Der Erziehung und der Unterstützung meiner Eltern verdanke ich alles, was dazu geführt hat, diese Arbeit zu schreiben.

*"Ich weiß nicht, für was das einmal gut sein wird.  
Aber ich weiß, dass Sie Steuern darauf nehmen werden."*

Nach Michael Faraday



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Theoretische Grundlagen zu Thermoelektrika .....	3
3. Experimentelles .....	7
3.1. Verwendete Chemikalien .....	7
3.1.1. Reinigung von Arsen.....	8
3.1.2. Reinigung von Kupfer .....	8
3.1.3. Darstellung von MnSe .....	8
3.1.4. Darstellung von Si <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	9
3.2. Präparative Methoden .....	12
3.2.1. Festkörperansätze.....	12
3.2.2. Hochdruckansätze .....	12
3.3. Untersuchungsmethoden .....	14
3.3.1. Pulverdiffraktometrie .....	14
3.3.2. Einkristallstrukturanalyse.....	14
3.3.3. Ramanspektroskopie .....	15
3.3.4. UV/Vis-Spektroskopie .....	15
3.3.5. Thermoanalyse .....	16
4. Beiträge zu Bi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> .....	17
4.1. Synthese und thermische Analyse .....	19
4.2. Pulverdiffraktometrie .....	20
4.3. Hochdruckexperimente zu Bi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> .....	21
4.4. Einkristallstrukturanalyse .....	22
4.5. Vis/NIR-Spektroskopie .....	25
4.6. Ramanspektroskopie.....	26
4.7. Bandstrukturberechnungen.....	27
4.8. Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie .....	28
4.9. Zusammenfassung zu Bi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> .....	29
5. Neubestimmung der Kristallstruktur von MnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> .....	31
5.1. Synthese mit Hilfe einer KCl/LiCl-Salzschmelze.....	31
5.2. Thermische Analyse .....	32

5.3.	Pulverdiffraktometrie .....	32
5.4.	Einkristallstrukturanalyse .....	34
5.5.	Diskussion der Ergebnisse .....	36
6.	Die Systeme $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$ ( $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ ; $\text{Q} = \text{Se, Te}$ ) .....	39
6.1.	Synthese und thermische Analyse .....	39
6.2.	Pulverdiffraktometrie und Rietveldanalyse .....	40
6.2.1.	Die Verbindung $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ .....	40
6.2.2.	Die Verbindung $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$ .....	43
6.2.3.	Die Verbindung $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ .....	44
6.2.4.	Die Verbindung $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$ .....	46
6.3.	Zusammenfassung der erhaltenen Ni-Verbindungen. ....	49
7.	Darstellung substituierter Tetraedrite .....	51
7.1.	Die Verbindung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ .....	52
7.1.1.	Synthese und thermische Analyse .....	53
7.1.2.	Pulverdiffraktometrie .....	54
7.1.3.	Rietveldanalyse .....	55
7.1.4.	Ramanspektroskopische Untersuchungen .....	58
7.2.	Die Verbindung $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ .....	58
7.2.1.	Synthese und thermische Analyse .....	59
7.2.2.	Pulverdiffraktometrie .....	59
7.2.3.	Rietveldanalyse .....	60
7.2.4.	Ramanspektroskopische Untersuchungen .....	62
7.2.5.	Röntgenfluoreszenz .....	63
7.3.	Die Verbindung $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ .....	64
7.3.1.	Synthese und thermische Analyse .....	64
7.3.2.	Pulverdiffraktometrie .....	65
7.3.3.	Rietveldanalyse .....	66
7.3.4.	Ramanspektroskopische Untersuchungen .....	68
7.4.	Die Verbindung $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ .....	69
7.4.1.	Synthese .....	69
7.4.2.	Pulverdiffraktometrie .....	70
7.4.3.	Rietveldanalyse .....	71

7.5.	Untersuchungen am System $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$ ( $x = 0-1$ )	74
7.5.1.	Synthese	74
7.5.2.	Pulverdiffraktometrie	74
7.6.	Vergleich der erhaltenen substituierten Tetraedrite	76
8.	Neubestimmung des Systems $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$	79
8.1.	Synthese und thermische Analyse	80
8.1.1.	Synthese	80
8.1.2.	Differenz-Thermoanalyse	80
8.1.3.	Dynamische Differenzkalorimetrie DSC	81
8.2.	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	81
8.2.1.	Tieftemperatur-Pulverdiffraktometrie bei $-150\text{ }^\circ\text{C}$	89
8.2.2.	Raumtemperatur-Pulverdiffraktogramme bei $22\text{ }^\circ\text{C}$	93
8.2.3.	Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme bei $127\text{ }^\circ\text{C}$	96
8.3.	Einkristallstrukturbestimmung	81
8.3.1.	Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ( $x = 0$ )	82
8.3.2.	Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ ( $x = 0.2$ )	85
8.3.3.	Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ ( $x = 0.5$ )	86
8.3.4.	Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$ ( $x = 0.8$ )	87
8.3.5.	Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ( $x = 1$ )	88
8.4.	Diskussion der Ergebnisse und Einteilung in Ordnungsvarianten	98
8.5.	Ramanspektroskopische Untersuchungen	104
9.	Zusammenfassung	107
10.	Literaturverzeichnis	113
A.	Anhang	125
A.1.	Definitionen	125
A.3.	Anhang zu Kapitel 3	126
A.4.	Anhang zu Kapitel 4	127
A.5.	Anhang zu Kapitel 5	130
A.6.	Anhang zu Kapitel 6	133
A.7.	Anhang zu Kapitel 7	135
A.8.	Anhang zu Kapitel 8	139





# 1. Einleitung

Am 12. September 1958 präsentierte Jack Kilby die erste halbleiterbasierte elektrische Schaltung und wurde zusammen mit Robert Noyce zum Vater des heutigen Mikrochips. Für seine Forschung zur Entwicklung des integrierten Schaltkreises wurde Kilby im Jahre 2000 gemeinsam mit Herbert Kroemer und Schores Iwanowitsch Alfjorow mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Mit seiner Erfindung brachte Kilby eine unglaubliche technologische Entwicklung ins Rollen, mit der zu dieser Zeit niemand gerechnet hätte. Diese Entwicklung mündet im heutigen Erreichen des Informationszeitalters, dem die Agrargesellschaft und das Industriezeitalter vorausgegangen sind.

Wie rasant diese Entwicklung war und auch immer noch ist, wird deutlich im Mooreschen Gesetz, welches besagt, dass sich alle zwei Jahre die Anzahl der Transistoren, die in einen integrierten Schaltkreis einer bestimmten Größe passen, verdoppelt. Dies ist in etwa gleichzusetzen mit einer Verdopplung der Prozessor-Leistung von Computern alle zwei Jahre. Seit das Gesetz 1965 von Gordon Moore formuliert wurde, hat es bis heute seine Gültigkeit behalten. Allerdings sind diesem Gesetz physikalische Grenzen gesetzt: Schon heute besitzen Mikrochips Transistoren, deren Strukturen nur noch wenige 10 nm Kantenlänge besitzen, was zu erheblichen Leckströmen innerhalb des Chips führt. Reduziert man nun die Größe der Transistoren stetig weiter, so kommt man an den Punkt, in dem das Signal des Transistors nicht mehr vom thermischen Rauschen zu unterscheiden ist. Um trotzdem auch in Zukunft noch leistungstärkere Chips bauen zu können, wird an Alternativen zu den klassischen Transistoren und deren binärem System geforscht. Ein vielversprechender Ansatz ist der Quantencomputer, der hauptsächlich auf dem Superpositionsprinzip und dem Phänomen der Quantenverschränkung beruht. Auch wenn die Forschung dazu noch in den Kinderschuhen steckt, so hat sie sich in den letzten Jahren zu einem der Hot Topics der Physik entwickelt. Eine für den Quantencomputer interessante Materialklasse stellen topologischen Isolatoren dar, welche erst 2005 theoretisch vorhergesagt und 2007 experimentell bewiesen wurden. Von der Untersuchung topologischer Isolatoren erhofft man sich neue Beiträge zum Verständnis und der Realisierung von Quantencomputern, welche eine technologische Entwicklung auf dem Gebiet der Informationstechnologie gewährleisten könnten, selbst wenn der klassische Mikroprozessor an seine physikalischen Grenzen stößt.<sup>[1]</sup>

Diese technologische Entwicklung der letzten 60 Jahre und der damit verbundene wirtschaftliche Aufschwung bringen nicht nur Vorteile, sondern auch zu lösende Probleme mit sich, wie etwa den immer weiter steigenden Energiehunger der Weltbevölkerung. Dieser wird in den nächsten Jahren mit dem rapiden Wachstum der Schwellenländer auch noch weiter zunehmen, was zu einem immer größeren Ausstoß von Treibhausgasen führt, ganz zu schweigen davon, dass die fossilen Energieträger wie Erdöl, Erdgas oder Kohle in einem absehbaren Zeitraum aufgebraucht sein werden. Selbst die Kernenergie unterliegt der Menge der förderbaren Uranvorkommen, die ebenfalls in wenigen Generationen erschöpft sein könnten.

Eine mögliche Lösung dieser Probleme ist die Energiewende von fossiler Energie zu regenerativer Energie wie Wind-, Wasser- und Solarenergie. Aber auch kleinere Verbesserungen können viel zum

Schutz des Klimas beitragen. Zum Beispiel gibt es momentan in Deutschland über 40 Millionen Autos mit Verbrennungsmotor, die einen Großteil der erzeugten Energie als Wärme in ihre Umgebung abgeben. Die Nutzung dieser Sekundärenergie mit Hilfe thermoelektrischer Materialien kann einen Beitrag dazu leisten, die Effizienz von Autos zu steigern und somit die Bemühungen zum Schutz des Klimas unterstützen. Thermoelektrische Materialien sind jedoch auch in beeindruckenden Spezialanwendungen zu finden: So wird sowohl der Mars-Rover Curiosity als auch die Voyager1-Sonde, welche das einzige von Menschenhand gemachte Objekt ist, das je unser Sonnensystem verlassen hat, ausschließlich durch thermoelektrische Materialien mit Energie versorgt. Die für die thermoelektrischen Module benötigte Wärme wird durch Radionuklidbatterien bereitgestellt. Für eine massenhafte Einführung und Verwendung von thermoelektrischen Materialien, wie dies der Fall bei Autos wäre, ist es jedoch notwendig, ubiquitär vorkommende Materialien beziehungsweise Elemente zu verwenden. Das Mineral Tetraedrit, welches gut durch die folgende Summenformel beschrieben werden kann,  $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Pn}_y\text{S}_{13}$  ( $M = \text{Ag, Zn, Fe, Hg, Pb}$ ;  $x = 0 - 2$ ;  $\text{Pn} = \text{As, Bi}$ ;  $y = 0 - 2$ ), erfüllt diese Bedingung, bei gleichzeitig guten thermoelektrischen Gütefaktoren, welche ausschlaggebend für den Wirkungsgrad der thermoelektrischen Materialien sind.<sup>[2]</sup> Auch erfüllt werden diese Bedingungen durch die Kupfer-Antimon-Chalkogenide  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ , die neben der Substitution von Tetraedrit ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit sind.

## 2. Theoretische Grundlagen zu Thermoelektrika

Ein großer Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer Thermoelektrika. Daher sollen hier knapp die theoretischen Grundlagen von Thermoelektrika behandelt werden. Thomas Johann Seebeck entdeckte 1821 den nach ihm benannten Seebeck-Effekt, als er feststellte, dass an den Kontakten eine elektrische Spannung entsteht, sobald in einem Stromkreis aus zwei unterschiedlichen metallischen Leitern ein Temperatur-Gradient herrscht. Dies detektierte er über die Ablenkung einer Kompassnadel, die von dem durch die Spannung entstandenen Magnetfeld herrührte.

Die entstandene Spannung ist auf Thermodiffusionsströme im verwendeten Metall oder Halbleiter zurückzuführen. Dies bedeutet, dass die Elektronen auf der heißen Seite des Leiters, welche eine hohe Energie besitzen, in Richtung der kalten Seite des Leiters fließen und die Elektronen auf der kalten Seite des Leiters mit geringer Energie in Richtung der heißen Seite. Kombiniert man nun zwei unterschiedliche Leiter oder Halbleiter, bei denen der Effekt unterschiedlich stark ist, entsteht eine messbare Spannung. Bei kommerziell erhältlichen thermoelektrischen Generatoren werden dafür mehrere Dutzend p- und n-Halbleiter abwechselnd in Reihe geschaltet. Die entstehende Spannung lässt sich wie folgt beschreiben:

$$U = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT \quad (\text{I})$$

$T_1$  und  $T_2$  sind die Temperaturen, die jeweils an den Kontakten zwischen Material A und Material B herrschen.  $S_A$  und  $S_B$  sind die temperatur- und materialabhängigen Seebeck-Koeffizienten. Geht man von einer sehr kleinen Temperaturdifferenz und dadurch von konstanten Seebeck-Koeffizienten aus, so lässt sich die Formel wie folgt vereinfachen:

$$U = (S_B - S_A) \cdot (T_2 - T_1) \quad (\text{II})$$

Wie groß die Rolle sein wird, die Thermoelektrika in Zukunft spielen werden, hängt hauptsächlich von deren Wirkungsgrad ab.<sup>[3]</sup> Diesen zu verbessern ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Der thermoelektrische Wirkungsgrad  $\eta$  ist zum einen durch den Temperaturgradienten bestimmt, zum anderen durch die thermoelektrische Gütezahl  $ZT$ , welche eine Materialkonstante ist:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}} \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{mittel}} - 1}}{\sqrt{1 + ZT_{\text{mittel}}} + \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}} \quad (\text{III})$$

$T_{\text{warm}}$  und  $T_{\text{kalt}}$  sind die Temperaturen auf der warmen und auf der kalten Seite des thermoelektrischen Moduls.  $ZT_{\text{mittel}}$  ist die thermoelektrische Gütezahl bei der Durchschnittstemperatur  $T_{\text{mittel}}$ . Der erste Term von Formel (III) ist der Carnot-Wirkungsgrad. Das heißt, umso größer die Temperaturdifferenz ist, desto größer ist der Wirkungsgrad  $\eta$ . Da die Temperatur jedoch aufgrund der Schmelzpunkte der verwendeten Halbleiter nicht beliebig erhöht werden kann und thermoelektrische Module hauptsächlich in der Verwertung von Sekundär-Energie Anwendung finden, spielt dieser Term keine große Rolle in der Optimierung des Wirkungsgrades. Der zweite Term hängt ebenfalls von der

Temperatur ab, jedoch auch von der thermoelektrischen Gütezahl  $ZT$ . Je höher diese ist, desto höher ist auch der gesamte Wirkungsgrad. Die thermoelektrische Gütezahl ist wie folgt definiert:

$$ZT = \left( \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \right) T \quad (\text{IV})$$

$S$  steht für den Seebeck-Koeffizienten,  $\sigma$  für die elektrische Leitfähigkeit und  $\kappa$  für die Wärmeleitfähigkeit. Die Gütezahl  $ZT$  wird also genau dann möglichst groß, wenn der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit besonders hoch sind und die Wärmeleitfähigkeit besonders niedrig ist. Aktuelle Wirkungsgrade von thermoelektrischen Modulen liegen bei um die 8 % bei einem  $ZT$ -Wert von 1. Da der Seebeck-Koeffizient eine temperaturabhängige Materialkonstante ist, ist er nur schwer gezielt zu beeinflussen. Die elektrische Leitfähigkeit hingegen kann zum Beispiel durch Dotierung der verwendeten Halbleiter gut verändert werden. Das Problem bei der elektrischen Leitfähigkeit ist, dass sich nach dem Wiedemann-Franz-Gesetz (V) mit der elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit erhöht, was zu schlechteren  $ZT$ -Werten führt.

$$\kappa_{el} = L\sigma T \quad (\text{V})$$

$\kappa_{el}$  ist die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen,  $L$  die temperaturabhängige Lorenz-Zahl,  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit und  $T$  die Temperatur. Daher ist es am sinnvollsten, sich der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit zu widmen und dadurch den  $ZT$ -Wert zu erhöhen. Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  besteht aus der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{el}$ , die aufgrund der Elektronen gegeben ist, und der Wärmeleitfähigkeit, die aufgrund des Kristallgitters zustande kommt.

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{Gitter} \quad (\text{VI})$$

Wie schon zuvor anhand des Wiedemann-Franz-Gesetzes gezeigt, ist die elektronische Wärmeleitfähigkeit proportional zur elektrischen Leitfähigkeit, was dazu führt, dass bei geringerer elektronischer Wärmeleitfähigkeit ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit abnimmt. Insofern muss die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit auf Basis der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Gitters stattfinden, die wie folgt definiert ist:

$$\kappa_{Gitter} = \frac{1}{3} C_v l v_s \quad (\text{VII})$$

Darin sind  $C_v$  die Wärmekapazität,  $l$  die mittlere freie Weglänge der Phononen und  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit im Festkörper. Da die Wärmekapazität und die Schallgeschwindigkeit materialabhängige Konstanten sind, muss die mittlere freie Weglänge der Phononen reduziert werden, um eine geringere Wärmeleitfähigkeit zu erhalten. Dies bedeutet, dass eine hohe Phononen-Streuung im Festkörper erwünscht ist.

Nach Keyes<sup>[4]</sup> ist die Wärmeleitfähigkeit des Gitters  $\kappa_{Gitter}$  wie folgt definiert:

$$\kappa_{Gitter}T = \frac{R^{2/3}}{3\gamma^2\epsilon^3N_0^{1/3}} \frac{T_m^{3/2}\rho^{2/3}}{A^{7/6}} \quad (\text{VIII})$$

$T_m$  ist der Schmelzpunkt,  $A$  die mittlere Atommasse,  $\gamma$  die Grüneisenkonstante,  $\epsilon$  die Teilamplitude der thermischen Schwingung der Atome,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $N_0$  die Avogadro-Konstante und  $\rho$  die Dichte. Die wichtigsten Informationen in dieser Gleichung sind, dass sowohl ein niedriger Schmelzpunkt als auch eine hohe durchschnittliche Atommasse zu einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit führen. Nach Slack<sup>[5]</sup> bewirkt außerdem eine große Differenz der Atommassen eine erhöhte Phononen-Streuung. Daher ist ein sinnvolles Konzept, bekannte Verbindungen gezielt so zu substituieren, dass innerhalb der Verbindung eine große Massen-Differenz zwischen den verwendeten Elementen herrscht. Dieses Konzept diente als Leitfaden für die Synthese eines Großteils der in dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Verbindungen. Weitere Konzepte zur Verminderung der Wärmeleitfähigkeit sind die Verwendung von Anisotropen Materialien (z.B.  $\text{Ti}_9\text{BiTe}_6$ ,  $\text{Ag}_9\text{TlTe}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{SnTe}_5$ ), die Verwendung inhomogener nanostrukturierte Materialien oder die Verwendung polykristalliner Nanokomposite. Einen guten Überblick über die verschiedenen Konzepte gibt der Übersichtsartikel über *Alte und neue Konzepte für thermoelektrische Materialien* von J. R. Sootsman, D. Y. Chung und M. G. Kanatzidis.<sup>[6]</sup>



### 3. Experimentelles

Das folgende Kapitel beschreibt die zur Synthese verwendeten Chemikalien, die generellen Synthesemethoden und die Geräte und Analysenmethoden, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen.

#### 3.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.1 zeigt alle in dieser Arbeit eingesetzten Edukte, deren Hersteller, Habitus und ihre jeweilige Reinheit, soweit vom Hersteller angegeben.

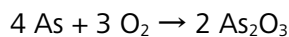
**Tabelle 3.1** Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Habitus	Reinheit
Antimon	<i>Riedel-de Haën</i>	Bruchstücke	Phasenrein
Antimon(III)-selenid	Selbst hergestellt	Pulver	Phasenrein
Arsen	Lehrstuhlfundus	Pulver	Sublimiert, Phasenrein
Bismut	<i>Chempur</i>	Bruchstücke	99.999 %
Blei	<i>Chempur</i>	Granalien	99.999 %
Germanium	<i>Chempur</i>	Pulver	99.99 %
Kupfer	<i>Merck</i>	Pulver	Gereinigt, Phasenrein
Mangan	<i>Alfa Aesar</i>	Pulver	Keine Angabe
Mangan(II)-selenid	Selbst hergestellt	Pulver	Phasenrein
Nickel	<i>Chempur</i>	Pulver	99.99 %
Schwefel	<i>Chempur</i>	gekörnt	99.999 %
Selen	<i>Alfa Aesar</i>	Granalien	99.999 %
Silizium	<i>Alfa Aesar</i>	Pulver	99.9 %
Silizium(III)-tellurid	Selbst hergestellt	Pulver	Phasenrein
Tellur	<i>Chempur</i>	Bruchstücke	99.999 %
Zinn	<i>Chempur</i>	Granalien	99.99 %

Dabei ist besonderes Augenmerk auf Arsen, Kupfer, Mangan(II)-selenid und Silizium(III)-tellurid zu legen, da diese Edukte entweder vorher zusätzlich gereinigt wurden, oder im Fall der binären Edukte vor der Synthese des Endprodukts dargestellt wurden. Das genaue Vorgehen wird im Folgenden beschrieben. Die reinen Elemente Germanium und Nickel, die bereitwillig Oxide an Luft bilden, wurden unter Argon-Atmosphäre gelagert und sind nur während des Einwiegens mit Luft in Berührung gekommen.

### 3.1.1. Reinigung von Arsen

An feuchter Luft reagiert Arsen mit Sauerstoff oberflächlich zu Arsen(III)-Oxid nach folgender Reaktionsgleichung:<sup>[7]</sup>



Arsen(III)-Oxid lässt sich unter Vakuum leicht sublimieren und somit vom restlichen Arsen abtrennen. Dafür wurde das verunreinigte Arsen in einem evakuierten Schlenkrohr mit Hilfe einer Trockenpistole auf 300 °C erhitzt. Das sublimierte Arsen(III)-Oxid schied sich dabei an dem kalten Ende des Schlenkrohrs ab, welches nicht in die Trockenpistole hineinreichte, und konnte somit vom übrigen reinen Arsen abgetrennt werden.

### 3.1.2. Reinigung von Kupfer

Reines Kupfer reagiert an Luft oberflächlich, langsam zu rotbraunem Kupfer(I)-oxid. Außerdem löst reines Kupfer in geringen Mengen Sauerstoff. Bei Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid, Schwefeldioxid und/oder chloridhaltigen Substanzen bildet sich eine Schicht von grünem  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  und/oder  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ . Diese Schicht wird als Patina bezeichnet und schützt das Metall vor weiterer Korrosion.<sup>[8]</sup>

Zur Reinigung wurde das Kupferpulver in Keramikschißchen gegeben und mehrere Stunden bei 800 °C in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre getempert.<sup>[9]</sup> Die dafür verwendete Apparatur ist im Anhang zu diesem Kapitel abgebildet. Aufgrund der hohen Temperaturen während der Reinigung wurde das Kupferpulver zu einem porösen Barren gesintert. Daher wurde das gereinigte Kupfer vor der Verwendung unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert.

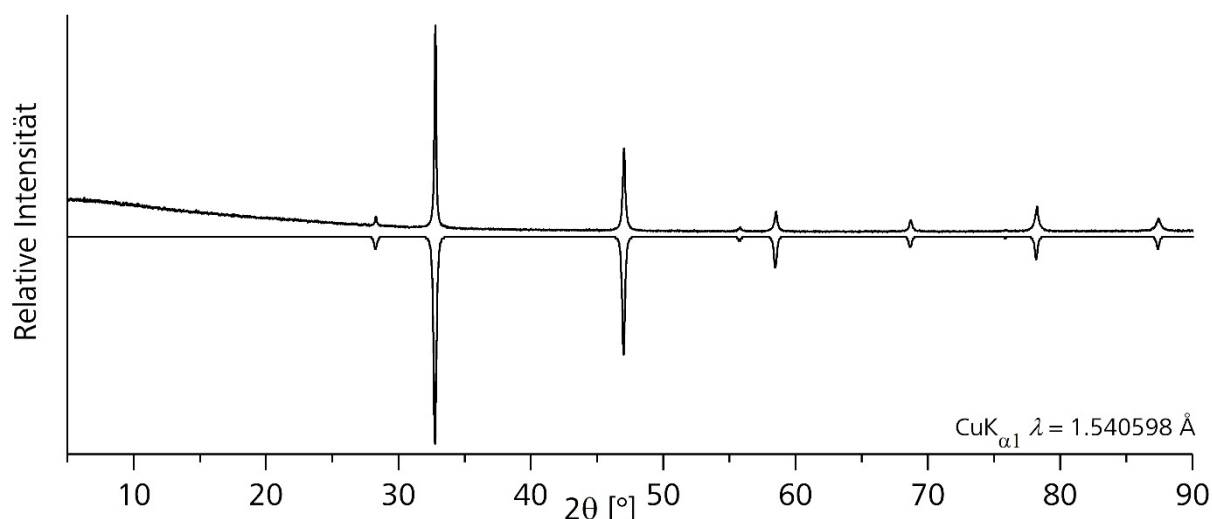
### 3.1.3. Darstellung von MnSe

Für die erfolgreiche Synthese von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  aus Kapitel 5 war es zunächst nötig die binären Edukte MnSe und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  darzustellen. Aufgrund dessen wird im Folgenden speziell auf MnSe eingegangen, da elementares Mangan in Pulverform an Luft bereitwillig zu Mangan(II,III)-oxid reagiert und somit nicht mehr für die Synthese geeignet wäre.<sup>[8]</sup>

Um phasenreines MnSe zu erhalten, wurde eine Festkörpersynthese von elementarem Mangan mit elementarem Selen im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei 200 °C durchgeführt. Die Reaktion dauerte drei Tage. Anschließend wurde das Produkt sieben Tage bei 400 °C getempert. In Abbildung 3.1 ist ein Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Produkts gezeigt (positive Intensität). Dem gegenübergestellt ist ein aus Literaturdaten errechnetes Pulverdiffraktogramm (negative Intensität).

MnSe kristallisiert im Natriumchlorid-Typ mit der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225). Der verfeinerte Gitterparameter beträgt  $a = 5.462(1) \text{ \AA}$ . Dies entspricht bis auf den angegebenen Fehler exakt den Literaturdaten.<sup>[10]</sup>





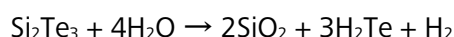
**Abbildung 3.1** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von MnSe (positive Intensität) mit dem aus Literaturdaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).<sup>[10]</sup>

### 3.1.4. Darstellung von $\text{Si}_2\text{Te}_3$

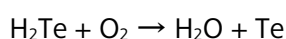
Auf Silizium(III)-tellurid wird wegen seiner ungewöhnlichen chemischen, strukturellen und physikalischen Eigenschaften speziell eingegangen. Das Einsetzen von Silizium(III)-tellurid als binäres Edukt war zwingend erforderlich, um phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  in Kapitel 4 darstellen zu können.

Erstmalige Erwähnung findet  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  1953 bei *Weiss* und *Weiss*.<sup>[11]</sup> Allerdings hielten sie die erhaltenen roten Kristalle fälschlicherweise für  $\text{SiTe}_2$ . Dies ist insofern nicht verwunderlich, als dass die meisten IV-VI-Verbindungen entweder in der Zusammensetzung 1:1 oder 1:2 auftreten. Ausnahmen davon sind etwa  $\text{Ge}_2\text{S}_3$ <sup>[12]</sup> und  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .<sup>[13]</sup> *Weiss* und *Weiss* vermuteten den  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyp und indizierten die Elementarzelle mit den trigonalen Gitterparametern  $a = 4,28(1) \text{ \AA}$  und  $c = 6.71(1) \text{ \AA}$ . 1966 stellte *L. G. Bailey* jedoch fest, dass im Phasendiagramm von Silizium und Tellur  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  die einzige stabile Verbindung ist.<sup>[14]</sup> Andere Forschungsgruppen schlossen sich dieser Meinung an, konnten die Struktur von  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  aber nicht abschließend klären.<sup>[15, 16]</sup> *Ploog et al.* gelang es mehr als 20 Jahre nach der erstmaligen Erwähnung, im Jahre 1976, mit Sicherheit zu zeigen, dass es sich um  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  handeln musste.<sup>[17]</sup> Sie indizierten die Elementarzelle ebenfalls in der Raumgruppe  $P\bar{3}1c$ , jedoch mit den Gitterparametern  $a = 7.430(5) \text{ \AA}$  und  $c = 13.482(7) \text{ \AA}$ .

Für die Synthese von Silizium(III)-tellurid wurde Si und Te im stöchiometrischen Verhältnis von 2:3 in einer evakuierten Quarzglasampulle sieben Tage bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht, was knapp über dem Schmelzpunkt von  $892 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt.<sup>[14]</sup> Die Ampulle wurde abgeschreckt und in einer mit Argon gefüllten Glove-Box geöffnet, da  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  stark hygroskopisch ist und sich an feuchter Luft nach folgender Reaktionsgleichung zersetzt:<sup>[15]</sup>

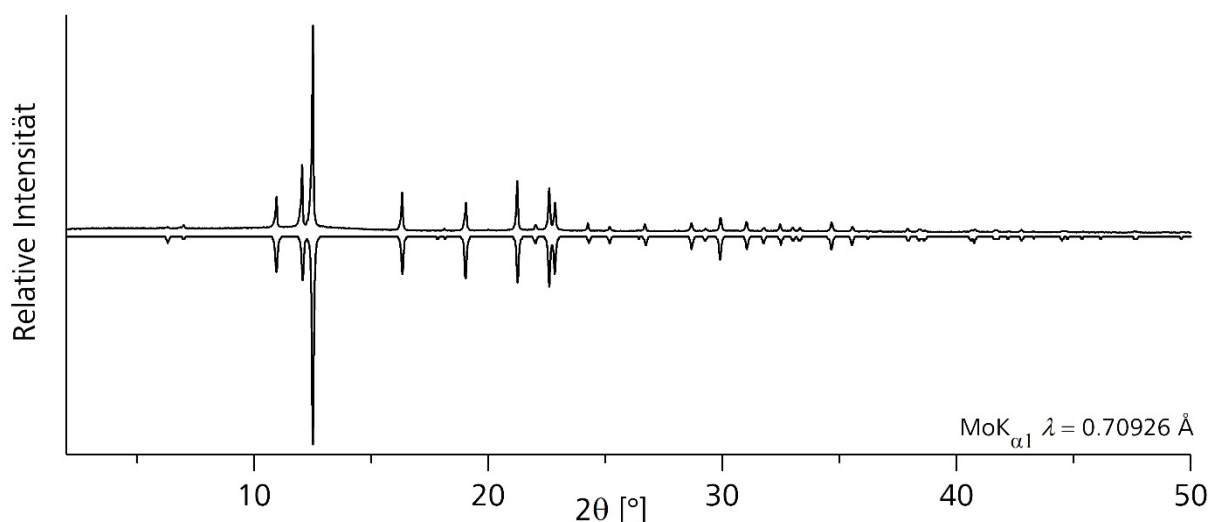


$\text{H}_2\text{Te}$  nimmt man dabei schon in geringsten Mengen an seinem unangenehmen, knoblauchartigen Geruch wahr.  $\text{H}_2\text{Te}$  zerfällt wiederum nach kurzer Zeit an Luft wie folgt:<sup>[8]</sup>



Die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{Te}$  war deutlich daran zu erkennen, dass das gläserne Gefäß, in dem sich festes  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  befunden hat, nach wenigen Minuten einen Spiegel aus dunkelgrauem, metallisch glänzendem Tellur besaß.

Durch die Synthese konnte phasenreines  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  dargestellt werden, was durch Pulverdiffraktometrie bestätigt werden konnte. In Abbildung 3.2 sieht man das gemessene Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) zusammen mit dem aus Literaturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm (negative Intensität).

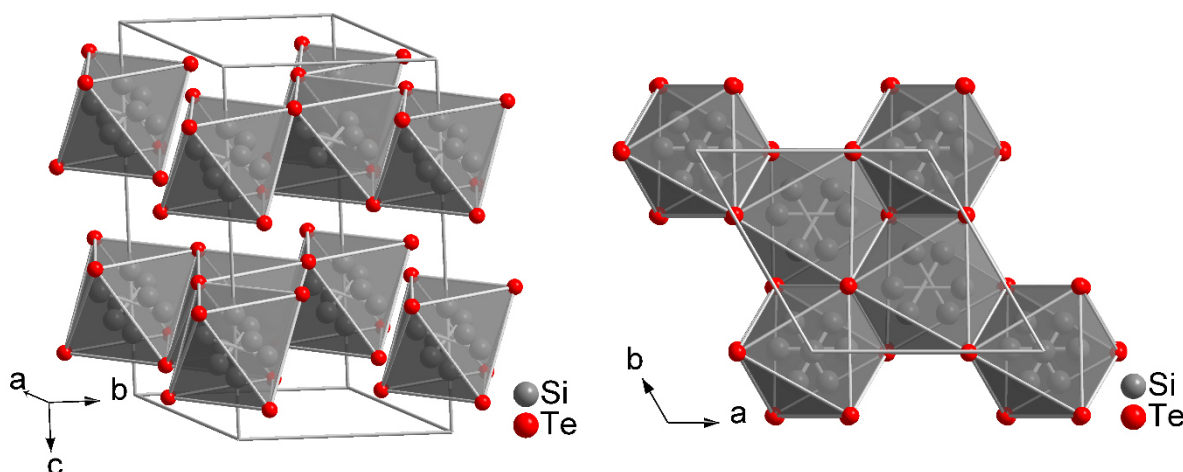


**Abbildung 3.2** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  (positive Intensität) mit dem aus Literaturdaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).<sup>[17]</sup>

$\text{Si}_2\text{Te}_3$  kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $P\bar{3}1c$ . Die verfeinerten Gitterparameter betragen  $a = 7.421(1) \text{ \AA}$  und  $c = 13.494(1) \text{ \AA}$ . Die erhaltenen Gitterparameter stimmen sehr gut mit den Literaturangaben überein.<sup>[17]</sup>

Sehr auffällig ist die ungewöhnliche Oxidationszahl von +3 des Siliziums in Silizium(III)-tellurid. Diese kommt dadurch zustande, dass Silizium in  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  ausschließlich als Si-Si Hanteln vorliegt. Für die Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  ist dieser Sachverhalt erheblich, da auch hier Silizium ausschließlich in Si-Si Hanteln vorliegt. Somit ist das sonst sehr reaktionsträge Silizium bereits für die Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  aktiviert. Jedoch ähneln sich  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  nicht nur in dem Strukturmotiv der Si-Si-Hanteln, sondern auch in ihren Schichten aus Te-Oktaedern und ihrer trigonalen Raumgruppe. Dies wird durch die folgende Strukturbeschreibung von  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  deutlich.

*Ploog et al.* beschreiben die Struktur von  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  wie folgt:<sup>[17]</sup> Die Telluratome bilden eine Schichtstruktur, welche sich von einer hexagonal dichteste Kugelpackung ableitet. In jeder zweiten Schicht befinden sich auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen statistisch verteilt die Siliziumatome, was in Abbildung 3.3 gut zu erkennen ist.



**Abbildung 3.3 Links:** Blick auf die aus Te-Oktaedern aufgebauten Schichten von  $\text{Si}_2\text{Te}_3$ . Die in den Tellur-Oktaedern liegenden Si-Si-Hanteln sind dabei nur zum Teil besetzt. **Rechts:** Blick auf die Te-Oktaeder entlang der  $c$ -Achse. Es ist deutlich zu sehen, dass die Si-Si-Hanteln, die entlang der  $c$ -Achse ausgerichtet sind, nicht in allen Te-Oktaeder zu finden sind.

Dabei hat jedes Si vier weitere Nachbarn: Drei Telluratome und ein weiteres Siliziumatom. Der kurze Si-Si-Abstand von ca. 2.3 Å legt nahe, dass es sich bei den beiden benachbarten Siliziumatomen um eine Si-Si-Hantel handelt. Dies konnte durch Raman- und IR-Messungen verifiziert werden. Alle Si-Si-Hanteln befinden sich in der Mitte von leicht verzerrten Te-Oktaedern. Dabei sind lediglich ein Viertel der Siliziumatome entlang der  $c$ -Achse, also parallel zur dreizähligen Symmetrieachse, orientiert. Diese „vertikalen“ Siliziumatome besetzen ausschließlich die kristallographische Lage 4e. Die Schwerpunkte dieser Si-Si-Hanteln liegen dabei auf  $(0, 0, 1/4)$  und  $(0, 0, 3/4)$ .

Die übrigen drei Viertel der Siliziumatome befinden sich statistisch verteilt auf zwei unterschiedlichen  $12i$ -Lagen. Diese „horizontalen“ Si-Si-Hanteln liegen nahezu im rechten Winkel zur dreizähligen Symmetrieachse vor, wobei sie leicht aus der trigonalen Ebene herausgekippt sind.

In jedem besetzten Te-Oktaeder befindet sich dabei immer nur eine Si-Si-Hantel. Während auf den Positionen  $(0, 0, 1/4)$  und  $(0, 0, 3/4)$  sowohl „vertikale“ als auch „horizontale“ Si-Si-Hanteln zu finden sind, können die Positionen  $(1/3, 2/3, 1/4)$  und  $(2/3, 1/3, 3/4)$  lediglich von „horizontalen“ Si-Si-Hanteln besetzt werden. Die „vertikalen“ und „horizontalen“ Si-Si-Hanteln unterscheiden sich außerdem noch in ihren Bindungslängen. Dabei sind die „vertikalen“ Hanteln mit einer Bindungslänge von 2.269 Å etwas kürzer als die „horizontalen“ Hanteln mit einer Bindungslänge von 2.345(1) Å auf den Positionen  $(1/3, 2/3, 1/4)$  und  $(2/3, 1/3, 3/4)$  und 2.331(1) Å auf den Positionen  $(0, 0, 1/4)$  und  $(0, 0, 3/4)$ , die sie sich mit den „vertikalen“ Hanteln teilen.

Die Strukturbeschreibung von *Ploog et al.* lässt erhebliche Zweifel offen, ob die „horizontalen“ Si-Si-Hanteln wirklich statistisch auf zwei unterschiedliche  $12i$ -Lagen verteilt sind, oder ob es sich dabei lediglich um Stapelfehler der einzelnen Schichten handelt die das Vorliegen unterschiedlicher „horizontalen“ Si-Si-Hanteln nur vortäuscht. Es sind weder neuere Einkristall-Strukturdaten noch Festkörper-NMR-Daten vorhanden anhand derer dies weiter geklärt werden könnte.

## 3.2. Präparative Methoden

In den folgenden zwei Kapiteln werden die in dieser Arbeit verwendeten Synthesemethoden allgemein beschrieben. Die genauen Parameter, wie Temperatur, Zeit und Druck, werden in den jeweiligen Kapiteln der einzelnen Verbindungen genannt.

### 3.2.1. Festkörperansätze

Für die Festkörpersynthesen wurden die Elemente bzw. Edukte mit Hilfe einer Analysenwaage der Firma Kern in stöchiometrischem Verhältnis abgewogen, anschließend in einem Achatmörser homogenisiert und in eine Quarzglasampulle überführt. Der Wägefehler der Analysenwaage beträgt  $\pm 0.1$  mg. Die Quarzglasampulle wurde jeweils drei Mal evakuiert und mit trockenem Argon gespült. Abschließend wurde die Ampulle bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar mit einem Knallglasbrenner abgeschmolzen. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in einem Röhrenofen, je nach Erfordernis, aufgeschmolzen oder getempert. Das erhaltene Produkt wurde, soweit nicht anders angegeben, drei bis vier Mal erneut homogenisiert, abgeschmolzen und getempert.

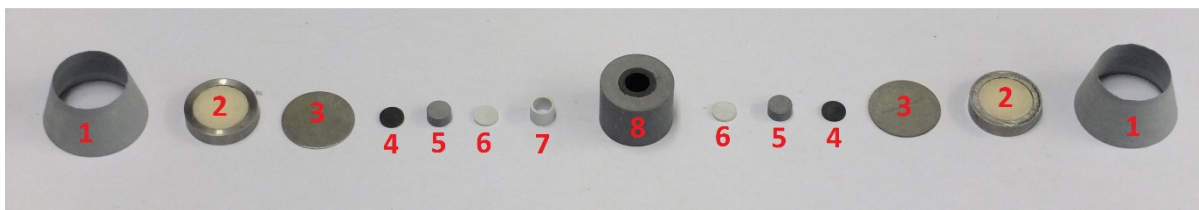
Die verwendeten Quarzglasampullen wurden vor Verwendung mindestens drei Tage in einem Trockenschrank bei  $110^{\circ}\text{C}$  gelagert, um anhaftende Restfeuchtigkeit an den Ampullenwänden zu beseitigen.

$\text{Si}_2\text{Te}_3$  wurde aufgrund seiner hohen Luftempfindlichkeit in einer mit trockenem Argon befüllten Glovebox gehandhabt. Darauf wird jedoch in Kapitel 4 genauer eingegangen.

### 3.2.2. Hochdruckansätze

Zur Durchführung der Hochdrucksynthesen wurde eine Belt-Apparatur verwendet, die die Elemente einer Zylinder-Stempel- und einer Zweistempel-Apparatur vereint. Dadurch erhöht sich das nutzbare Probenvolumen und die Bedingungen für eine Innenheizung sind gegenüber den zuvor genannten Apparatur-Typen verbessert. Eine Belt-Apparatur eignet sich besonders gut für Hochdruckexperimente bis 100 kbar und  $1800^{\circ}\text{C}$ .<sup>[18]</sup>

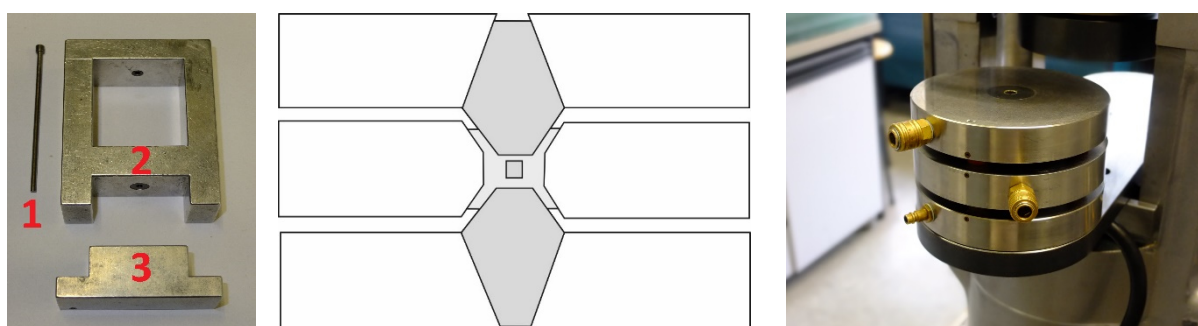
Für die Synthese wurden zunächst etwa 100 mg der homogenisierten Edukte mit einem Vorpresswerkzeug in Form gepresst. Das Vorpresswerkzeug sieht man in Abbildung 3.5. Das genaue Gewicht der verwendeten Edukte unterscheidet sich je nach Wahl der Edukte, da nicht das Gewicht des resultierenden Presslings entscheidend war, sondern das Volumen. Dieses sollte möglichst genau dem Inneren des Bor-Nitrid-Tiegels (7) entsprechen, in den der Pressling platziert wurde. Der gesamte Probenbehälter in seinen Einzelteilen ist in Abbildung 3.4 dargestellt.



**Abbildung 3.4** Probenbehälter in Einzelteilen. (1) Pyrophyllit-Konus, (2) Fe-Ring mit eingepresster Korundscheibe, (3) Mo-Scheibe, (4) Graphit-Deckel, (5) Pyrophyllit-Deckel, (6) BN-Deckel, (7) BN-Tiegel, (8) Pyrophyllit-Hohlzylinder mit Graphitrohröfen.

Die Pyrophyllit-Konen (1) dienen als Dichtung gegenüber der Luft sowie zum Schutz der Hartmetall-Stempel und -Matrizen. Die Eisenringe mit eingepressten Korund-Scheiben (2) sind sowohl elektrisch leitend, da dies benötigt wird um den Graphit-Ofen zu heizen, als auch äußerst druckbeständig, was durch die sehr harte Korundscheibe gewährleistet wird. Die folgenden hitzebeständigen und elektrisch leitenden Mo-Scheiben (3) schließen den Pyrophyllit-Hohlzylinder (8) ab. Im Zentrum des Graphit-Ofens (8) befindet sich der BN-Tiegel (7), in dem sich wiederum die Probensubstanz selbst befindet. Der Tiegel wird beidseitig zuerst mit BN-Deckeln und anschließend mit Pyrophyllit-Deckeln (5) verschlossen. Graphit-Deckel (4) bilden beidseitig den Abschluss des Graphitofens. BN wird verwendet, da es gute plastische Eigenschaften besitzt und so den erzeugten Druck der Presse gut auf die Probe weitergibt. Außerdem ist es wie Pyrophyllit und Graphit unter Luftausschluss sehr hitzebeständig.

Der auf diese Weise präparierte Probenbehälter befindet sich während der Synthese in der Mitte der Hartmetall-Matrize. Von oben und unten wirken Hartmetall-Stempel auf den Probenbehälter ein, die den Druck der Hydraulikpresse auf die Probe übertragen. Alle Teile des Moduls werden während der Synthese mit Wasser gekühlt, welches durch die einzelnen Matrizen fließt. Das Modul ist in Abbildung 3.5 skizziert.



**Abbildung 3.5 Links:** Vorpresswerkzeug. (1) Stempel, (2) Führung des Stempels, (3) Stempeldruckplatte. **Mitte:** Schematische Skizze des Moduls. Mittig befindet sich der Probenbehälter samt Probe. **Rechts:** Zusammengebautes Modul, welches den Druck der Presse auf die Probe weitergibt, mit Anschlüssen der Wasserkühlung.

Die verwendete Hochdruckpresse war eine hydraulische Presse der Firma *Sack und Kieselbach*. Eine Abbildung der Presse befindet sich im Anhang. Den elektrischen Strom, der benötigt wurde um den Graphit-Ofen zu heizen, lieferte ein NTN 1600M-4 Niederspannungsnetzteil der Firma *FuG Elektronik*. Dieses stellt eine Spannung von bis zu 4 V und eine Stromstärke von bis zu 400 A bereit.

### 3.3. Untersuchungsmethoden

Im Kapitel 3.3 werden die zur Charakterisierung verwendeten Geräte und deren Spezifikationen kurz beschrieben.

#### 3.3.1. Pulverdiffraktometrie

Alle gezeigten Pulverdiffraktogramme wurden an einem *STADI P* Diffraktometer der Firma *STOE & Cie GmbH* gemessen. Die verwendete Röntgenstrahlung war entweder die  $K_{\alpha 1}$ -Linie einer Kupfer-Röntgenröhre mit  $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$  oder die  $K_{\alpha 1}$ -Linie einer Molybdän-Röntgenröhre mit  $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ . Welche der beiden möglichen Wellenlängen benutzt wurde, ist in dem jeweiligen Diffraktogramm angegeben. Als Monochromator diente ein Germanium-Einkristall. Das Gerät besitzt eine Transmissionsgeometrie. Es wurde in einem Winkelbereich von  $2^\circ \leq 2\theta \leq 94^\circ$  mit einer Schrittweite von  $\Delta\theta = 0,015^\circ$  gemessen. Als Detektor diente ein *Dectris Mythen 1K* Detektor. Zur Kalibrierung des Gerätes wurde wöchentlich  $\text{LaB}_6$  als Standard vermessen.

Luftstabile Proben wurden zwischen zwei Mylar-Folien mit Hilfe eines Flachbettträgers gemessen. Luftempfindliche Proben wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox in einem Achatmörser fein zerrieben und in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0.3 mm gefüllt. Diese wurde abgeschmolzen und mit Hilfe eines Goniometerkopfes zentriert. Die durchgeführten Hoch- und Tief-Temperatur-Pulverdiffraktogramme wurden ebenfalls in einer Glaskapillare gemessen, jedoch wurde hierfür die Kapillare vor dem Abschmelzen evakuiert. Der Temperaturbereich der Messungen lag zwischen 123 K und 400 K. Daher konnte sowohl für die Tieftemperaturmessungen als auch für die Hochtemperaturmessungen ein *Cryostream 700* der Firma *OxfordCryostems* benutzt werden. Der Fehler der Temperatur ist angegeben mit 0.1 K.

Zur Auswertung der Daten und zur Bestimmung der Zellparameter wurde die Software *WinX<sup>POW</sup>* verwendet.<sup>[19]</sup> Für Rietveldverfeinerungen der erhaltenen Daten wurde das Programm *JANA2006* verwendet.<sup>[20]</sup>

#### 3.3.2. Einkristallstrukturanalyse

Für die Durchführung der Einkristalldiffraktometrie wurde ein Agilent Super Nova Vier-Kreis-Diffraktometer der Firma Rigaku Oxford Diffractions, ehemals Agilent Oxford Diffractions, samt Eos CCD Detektor verwendet. Die emittierte Röntgenstrahlung wurde von einer Molybdän-Röntgenquelle mit Mikrofokus erzeugt und hat eine Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , was der charakteristischen  $K_{\alpha}$ -Linie der Molybdän-Röntgenstrahlung entspricht. Als Monochromator diente ein Bragg-Röntgenspiegel.

Für einen Teil der Raumtemperaturmessungen und Tieftemperaturmessungen wurden die Kristalle unter einem Lichtmikroskop aus Mineralöl auf eine Nylonöse präpariert, welche wiederum auf einem Goniometerkopf platziert wurde. Da bei Hochtemperaturmessungen (400 K) das verwendete Mineralöl eine zu geringe Viskosität besitzt, um die präparierten Kristalle während der gesamten

Messung auf der Nylonöse zu fixieren, wurden hierfür die Kristalle mit Hilfe von UV-Kleber auf einen Glasfaden aufgeklebt. Dieser wurde ebenfalls auf einem Goniometerkopf platziert. Die so präparierten Einkristalle wurden zum Teil auch für Raumtemperaturmessungen und Tieftemperaturmessungen verwendet.

Die Analyse und Datenreduktion der erhaltenen Daten wurde mit der Software *CrysAlis<sup>Pro</sup>* durchgeführt.<sup>[21]</sup> Für die Raumgruppenbestimmung unter Berücksichtigung der Auslöschungsbedingungen und Intensitätsverteilungen wurde das in *CrysAlis<sup>Pro</sup>* vorhandene *Grat* verwendet. Zur Strukturlösung wurde das Programm *SHELXT* verwendet.<sup>[22]</sup> Verfeinert wurden die Daten entweder mit *SHELXL-2014* oder mit *JANA2006*.<sup>[20, 23]</sup> Zum Teil erfolgte eine weitere Strukturanalyse mit *Platon*.<sup>[24]</sup> Besondere Anwendung erfuhren dabei die Funktionen *TwinRotMat* zur Überprüfung, ob der gemessene Kristall verzwillingt ist, und *StructureTidy* zur Überführung der verfeinerten Strukturlösungen in die Standardaufstellung. Als Grafikprogramm zur Visualisierung der erhaltenen Strukturen wurde *Endeavour* verwendet.<sup>[25]</sup> Falls nicht anders angegeben wurden alle Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % dargestellt.

### 3.3.3. Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren wurden mit einem *DXR SmartRaman* der Firma *Thermo Scientific* angefertigt, welches eine Auflösung von  $0.96 \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Als monochromatische Lichtquelle wurde eine Laserdiode mit einer Wellenlänge von 780 nm verwendet. Die Proben wurden für die Messung in einem Achatmörser homogenisiert und in Quarzglaskapillaren mit einem Durchmesser von 1 mm gefüllt.

### 3.3.4. UV/Vis-Spektroskopie

Für die Messung der UV/Vis-Spektren wurde ein *Omega 20* Spektralphotometer der Firma *Bruins Instruments* mit einer variablen Auflösung verwendet. Die Auflösung hängt dabei von den gewählten Messparametern ab. Im Falle dieser Arbeit betrug die Auflösung 1 nm. Vor der Messung wurde ein kleiner Teil der zu messenden Probe mit dem zehnfachen Volumen an  $\text{BaSO}_4$  vermischt und homogenisiert. Als Referenzprobe wurde reines  $\text{BaSO}_4$  verwendet. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion wurden die erhaltenen diffusen Reflektionsspektren in Absorptionsspektren umgerechnet:<sup>[26, 27]</sup>

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = F(R) \quad (\text{IX})$$

$\alpha$  ist dabei der Absorptionskoeffizient,  $S$  der Streukoeffizient und  $R$  die Reflektivität bei gegebener Wellenlänge. Um aus Gleichung (IX) korrekt die Bandlücke ablesen zu können muss die Kubelka-Munk-Funktion mit der Photonenenergie multipliziert werden. Aus diesem Ausdruck zieht man wiederum die Wurzel:

$$[F(R)E]^{\frac{1}{2}} = F_{\text{mod}}(R) \quad (\text{X})$$

Mit der modifizierten Kubelka-Munk-Gleichung (X) lässt sich die Bandlücke korrekt ablesen, indem man den Schnittpunkt aus linearer Regressionsgerade des abfallenden Teils und der Grundlinie bestimmt. Würde man hierfür die nicht modifizierte Kubelka-Munk-Gleichung nutzen, wäre das abgelesene Ergebnis nicht korrekt. <sup>[28]</sup> Über die Höhe des Fehlers macht *Kisch* jedoch keine Angaben.

### 3.3.5. Thermoanalyse

Die Differential-Thermoanalysen (DTA) wurden an einem SETARAM TG-DTA 92-16 durchgeführt. Dafür wurden die Proben in 3 mm dicke Quarzglasampullen eingewogen und jeweils dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Die Ampullen wurden bei einem Vakuum von  $10^{-3}$  mbar auf eine Länge von 10 mm mit Hilfe einer Knallgasflamme abgeschmolzen. Als Referenz diente der leere Korundtiegel der Apparatur samt leerer Quarzglasampulle. Die Auswertung erfolgte mit der Software Setsoft2000. <sup>[29]</sup>

Für die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, englisch *differential scanning calorimetry*) wurde ein DSC 30 der Firma METTLER TOLEDO verwendet. Die Analysen wurden in einem verschlossenen Aluminiumtiegel mit einem Durchmesser von 5 mm durchgeführt. Als Referenz wurde ein leerer Aluminiumtiegel vermessen. Die Messergebnisse wurden mit der Software STARe ausgewertet. <sup>[30]</sup>

Die thermogravimetrischen Analysen (TG) wurden mit einem TG 50 der Firma METTLER TOLEDO durchgeführt. Als Tiegel wurde ein Korundtiegel verwendet. Zur Auswertung stand die Software STARe der Firma METTLER TOLEDO zur Verfügung. <sup>[30]</sup>



## 4. Beiträge zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Dieses Kapitel führt die Forschung von *S. Seidlmayer*<sup>[31]</sup> und *S. Arabbaghi*<sup>[32]</sup> zu dem Hexachalkogenohypodisilikat  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  weiter und liefert neue Ergebnisse unter anderem zur optischen Bandlücke, zu raman-spektroskopischen Untersuchungen und zur experimentellen Bestimmung der Bandstruktur in der Nähe der Bandlücke mit Hilfe von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES). Hauptaugenmerk lag dabei auf der Synthese von bis zu 10 mm großen Kristallen, welche die Grundlage für die anschließenden ARPES-Messungen bildeten. Diese Messungen wiederum wurden benötigt, um experimentell zu beweisen, dass es sich bei  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  um einen topologischen Isolator handelt, wie dies bereits in der Arbeit von *F. Pielenhofer*<sup>[33]</sup> durch theoretischen Rechnungen festgestellt wurde.

Bei topologischen Isolatoren handelt es sich um ein sehr aktuelles und vielversprechendes Forschungsgebiet, dessen Grundlage 2005 von *E. J. Mele und C. L. Kane*<sup>[34]</sup> und 2006 von *Bernevig et al.*<sup>[35]</sup> unabhängig voneinander mit Hilfe theoretischer Rechnungen postuliert wurde.

In einem topologischen Isolator führt die Inversion des Leitungs- und Valenzbandes zu topologisch geschützten Oberflächenzuständen, welche dissipationsfrei Strom leiten können. Dieser Strom wird durch spinpolarisierte Elektronen auf der Oberfläche des halbleitenden Materials ermöglicht.<sup>[36]</sup> Vereinfacht dargestellt handelt es sich bei einem topologischen Isolator um einen elektrischen Isolator, oder ein halbleitendes Material, das auf der Oberfläche jedoch metallische Leitfähigkeit besitzt. Da der Strom mit Hilfe spinpolarisierter Elektronen transportiert wird, sind topologische Isolatoren besonders interessant für die Spintronik und damit für Halbleiter- und Informationstechnologie.<sup>[37]</sup>

Nicht zu vernachlässigen ist die Arbeit von *Pankratov et al.*, die bereits 1987 eine Bandinversion in halbleitenden Verbundmaterialien der Zusammensetzung  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  aufgrund theoretischer Rechnungen postulierte.<sup>[38]</sup> Sicherlich riefen die Ergebnisse von *Pankratov et al.*, im Gegensatz zu denen von *E. J. Mele und C. L. Kane* und *Bernevig et al.*, nicht das enorme Forschungsinteresse hervor, wie wir es heute haben, jedoch kann man die Arbeit von *Pankratov et al.* durchaus als ersten Beitrag zur Forschung über topologische Isolatoren sehen. Zhang machte deutlich, dass ein experimenteller Beweis schon sehr bald möglich sein sollte. Bereits ein Jahr später, 2007, konnten *König et al.* durch Transportmessungen an  $\text{HgTe}/(\text{Hg,Cd})\text{Te}$  Quantum Wells den experimentellen Beweis liefern.<sup>[39]</sup> Da es sich dabei um Schichtstrukturen von wenigen Nanometern Dicke handelt, spricht man hier von einem 2D topologischen Isolator.

Noch im gleichen Jahr wurden von *L. Fu und C. L. Kane*<sup>[40]</sup> und *M. Shuichi*<sup>[41]</sup> ein 3D topologischer Isolator vorhergesagt, das heißt ein topologischer Isolator, der als Bulk-Material vorliegt und nicht nur in Form nanometerdicker Schichten. Es wurde ebenfalls von beiden beschrieben, dass es sich dabei um eine binäre Bismut-Verbindung handeln sollte. Wieder nur ein Jahr später, 2008, konnten *Lin et al.* durch ARPES-Messungen an  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  erstmals die Existenz eines 3D topologischen Isolators experimentell beweisen.<sup>[42]</sup> Bis 2010 wurden durch ARPES-Messungen weitere binäre 3D topologische Isolatoren gefunden.<sup>[1]</sup> Dabei handelte es sich um die Verbindungen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Ebenfalls 2010 wurde mit den Halb-Heusler- und Heusler-Phasen eine große Vielfalt an ternären Verbindungen in den Fokus der Forschung gerückt, was jedoch nach heutigem Stand der Forschung durchaus umstritten ist.<sup>[43]</sup> Durch theoretische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass um die 50 Heusler-Verbindungen eine Bandinversion ähnlich der von  $\text{HgTe}$  aufweisen.<sup>[44]</sup> *Xu et al.* berichten von einem quaternären topologischen Isolator mit der Zusammensetzung  $\text{BiSbTeSe}_2$ .<sup>[45]</sup> Das Besondere daran ist, dass die untersuchten Proben komplett ohne die in der Physik übliche Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurden. Stattdessen wurden die benötigten Einkristalle durch die *Bridgman-Stockbarger-Methode* in einem vertikalen Zwei-Zonen-Ofen hergestellt, was einer typischen festkörper-chemischen Herangehensweise entspricht. Die erhaltenen Einkristalle wurden für die physikalischen Messungen anschließend gespalten.

Während Forschung zu topologischen Isolatoren anfangs ausschließlich von Physikern, wenn nicht sogar ausschließlich von theoretischen Physikern betrieben wurde, so beschäftigen sich mittlerweile auch Chemiker mit diesem schwer greifbaren und hoch komplexen Forschungsgebiet.<sup>[46, 47]</sup> Dabei bieten gerade Chemiker die Möglichkeit durch Synthese neuer und interessanter Verbindungen aus dem gut untersuchten und gewohnten Forschungsumfeld von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Co}$ . ausubrechen, soweit dies gewünscht ist. Wie aktuell das Thema topologische Isolatoren ist, wird an dem 2013 gegründeten *Schwerpunktprogramm 1666* der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* deutlich, welches auch Teile dieser Arbeit finanzierte.

Erstmalige Erwähnung fand  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  in der Arbeit von *S. Seidlmayer* 2009.<sup>[31]</sup> Dabei handelte es sich ursprünglich um einen Zufallsfund. In einem Ansatz von Aluminium, Bismut und Tellur im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:4 fanden sich nach der Synthese bei 950 °C blockförmige, schwarze, teils glänzende Kristalle. Durch die Einkristallstrukturanalyse der Kristalle wurde deutlich, dass es sich bei den Kristallen um die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  handeln musste, obwohl der Ansatz kein Silizium enthielt. Die Erklärung hierfür ist, dass das im Ansatz enthaltenen Aluminium mit der Quarzglasampulle reagierte und das  $\text{SiO}_2$  zu elementarem Silizium reduziert wurde. Belegt werden konnte dies, in dem die gleiche Reaktion abermals in einer graphitierten Quarzglasampulle durchgeführt wurde. Da nun das Aluminium räumlich von der Glaswand getrennt war, fand keine Reduktion des  $\text{SiO}_2$  durch das Aluminium statt und es bildete sich kein  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ .<sup>[31]</sup>

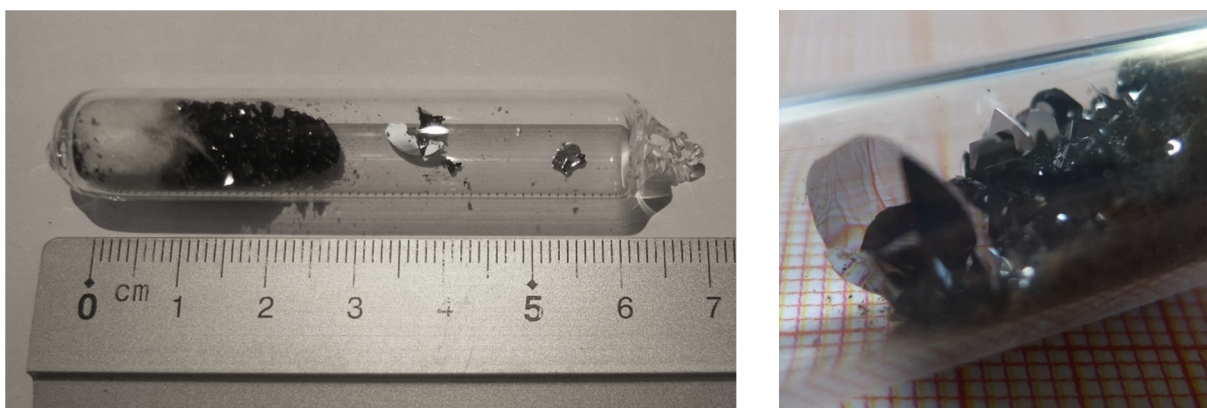
Anhand weiterer Ansätze wurde festgestellt, dass  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  als binäres Edukt zwingend erforderlich war, um phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  darzustellen. Der Einsatz von  $\text{ICl}_3$  als Transportmittel war richtungsweisend, jedoch noch nicht zielführend, da sich herausstellte, dass reines  $\text{I}_2$  als Transportmittel zu einer Zersetzung des Produktes führte.<sup>[31]</sup> Somit war das enthaltene Iod in  $\text{ICl}_3$  eher hinderlich als förderlich. Erst durch die Arbeit von *S. Arabbagheri* konnte eine Synthesemethode etabliert werden, mit der phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  dargestellt werden konnte. Außerdem ist es durch diese Synthesemethode möglich große Kristalle zu züchten, die für ARPES-Messungen benötigt werden. Die Synthese beruht auf der *in situ* Erzeugung von  $\text{Cl}_2$  aus  $\text{CrCl}_3$  in der geschlossenen Ampulle. Die Synthese mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel wurde auch in dieser Arbeit angewendet und wird im folgenden Kapitel beschrieben.

#### 4.1. Synthese und thermische Analyse

Vornweg ist zu sagen, dass eine Synthese von großen Einkristallen mit Hilfe der *Bridgman-Stockbarger-Methode* oder ähnlicher Techniken in diesem Fall nicht möglich war, da sich Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> bereits bei 645 °C peritektisch zersetzt.

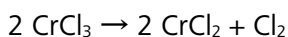
Als Nachweis diente eine Differenz-Thermoanalyse, die bis 800 °C durchgeführt wurde. Hier sieht man drei Signale in der ersten Aufheizkurve und vier Signale in der zweiten Aufheizkurve. Zu erkennen ist, dass das Signal bei 579 °C in der zweiten Aufheizkurve deutlich zunimmt, was auf eine Zersetzung von Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> unter Bildung von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hindeutet. Das Signal bei 645 °C hingegen nimmt in der zweiten Aufheizkurve gegenüber der ersten Aufheizkurve ab. Daher handelt es sich hier um die Zersetzung von Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. Dies deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen der Arbeit von S. Arabbagheri.<sup>[32]</sup> Die Abbildungen der Differenz-Thermoanalyse sind im Anhang zu diesem Kapitel zu finden.

Für die Darstellung von Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> wurde ein Syntheseweg unter Zuhilfenahme von Chlorgas als Transportmittel gewählt, wie er in der Dissertation von S. Arabbagheri optimiert wurde. Chlorgas ist ein typisches Reagenz für Transportreaktionen und wird oft für diese verwendet.<sup>[48]</sup> Zuerst wurde in eine Quarzglasampulle 6.5 mg wasserfreies CrCl<sub>3</sub> gegeben. Als nächstes wurde die Ampulle mit einer kleinen Menge Steinwolle bestückt, welche nicht an der Reaktion teilnimmt, sondern lediglich zur räumlichen Trennung des CrCl<sub>3</sub> von den eigentlichen Edukten dient. Die Edukte, Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi und Te, wurden im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2:3 in einer mit trockenem Argon gefüllten Glovebox eingewogen und in einem Achatmörser homogenisiert. Die so präparierte Ampulle wurde evakuiert, abgeschmolzen und 90 Tage bei 600 °C getempert. In Abbildung 4.1 ist eine derart präparierte Ampulle zu sehen.



**Abbildung 4.1 Links:** Ampulle zur Synthese von Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> nach erfolgter Reaktion. 0 cm: Entstandenes CrCl<sub>2</sub>. 0 cm bis 1 cm: Steinwolle. 1 cm bis 2.5 cm: Reaktionsprodukt samt gewachsener Einkristalle. 2.5 cm bis 6 cm: Leere Ampulle mit vereinzelt Kristallen. **Rechts:** Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>-Einkristall, der nahezu den Durchmesser der Quarzglasampulle besitzt.

Beim Aufheizen der Ampulle zersetzt sich das wasserfreie CrCl<sub>3</sub> unter dem verminderten Druck im Inneren der Ampulle und setzt dabei *in situ* Cl<sub>2</sub> nach folgender Reaktionsgleichung frei:

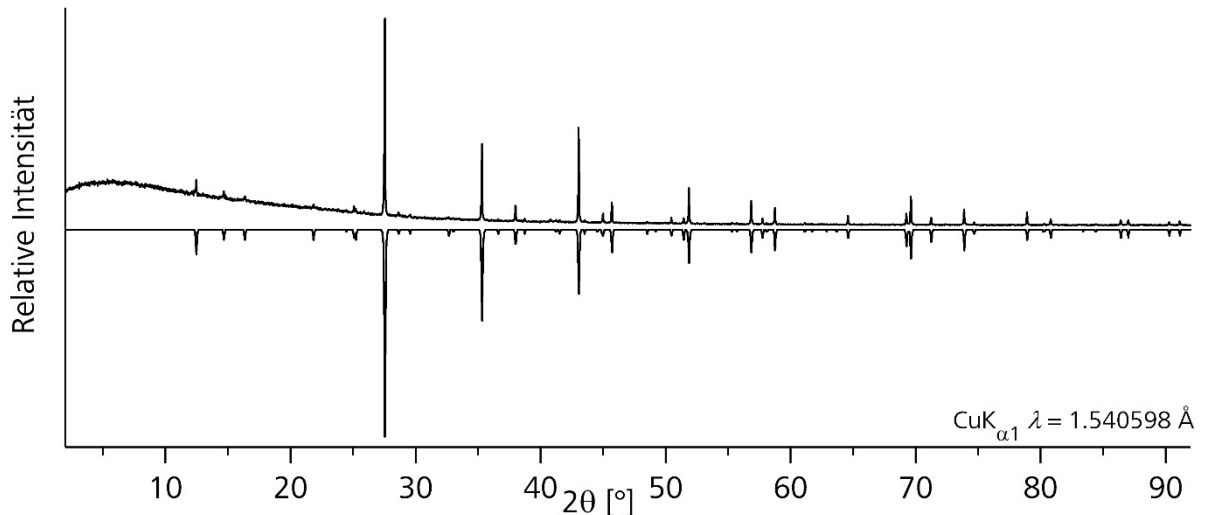


Durch die Erhöhung der Reaktionszeit auf 90 Tage konnten noch größere Kristalle, mit einem Durchmesser von bis zu 10 mm, synthetisiert werden. Ein solcher Kristall ist in Abbildung 4.1 abgebildet.

Zusätzlich wurde versucht  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  durch Hochdrucksynthese herzustellen. Der erste Ansatz wurde bei 600 °C und 45 kbar mit einer Reaktionszeit von einer Stunde durchgeführt. Ein zweiter Ansatz wurde bei 1500 °C durchgeführt, wobei der Druck und die Reaktionszeit beibehalten wurden. Das Ziel dieser Versuche war es, von einer Schichtstruktur zu einer Dreidimensional vernetzten Struktur zu gelangen.

## 4.2. Pulverdiffraktometrie

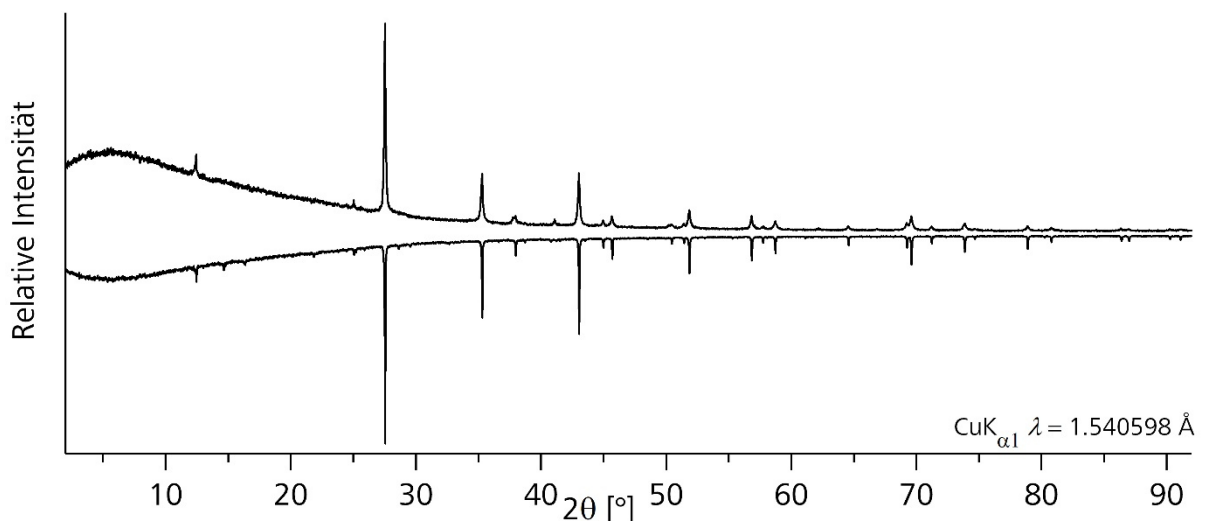
Zur Überprüfung ob durch die Synthese das Produkt phasenrein dargestellt werden konnte wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Alle Reflexe des Pulverdiffraktogramms konnten mit einer trigonalen Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterparameter betragen  $a = 7.2725(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.298(2) \text{ \AA}$  und  $V = 975.5(2) \text{ \AA}^3$ . Die Gitterparameter der Einkristallstrukturanalyse sind mit  $a = 7.269(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.284(1) \text{ \AA}$  und  $V = 973.95(6) \text{ \AA}^3$  geringfügig kleiner als die der Pulverdiffraktometrie. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass die Einkristallstrukturanalyse bei 123 K durchgeführt wurde, während die Pulverdiffraktometrie bei Raumtemperatur durchgeführt wurde (vgl. Tabelle 4.2). Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Zur Verdeutlichung wurde mit negativer Intensität das aus Einkristallstrukturdaten berechnete Pulverdiffraktogramm aufgetragen. Für dieses wurden die verfeinerten Gitterparameter der Pulverdiffraktometrie benutzt.



**Abbildung 4.2** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  (positive Intensität) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

### 4.3. Hochdruckexperimente zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

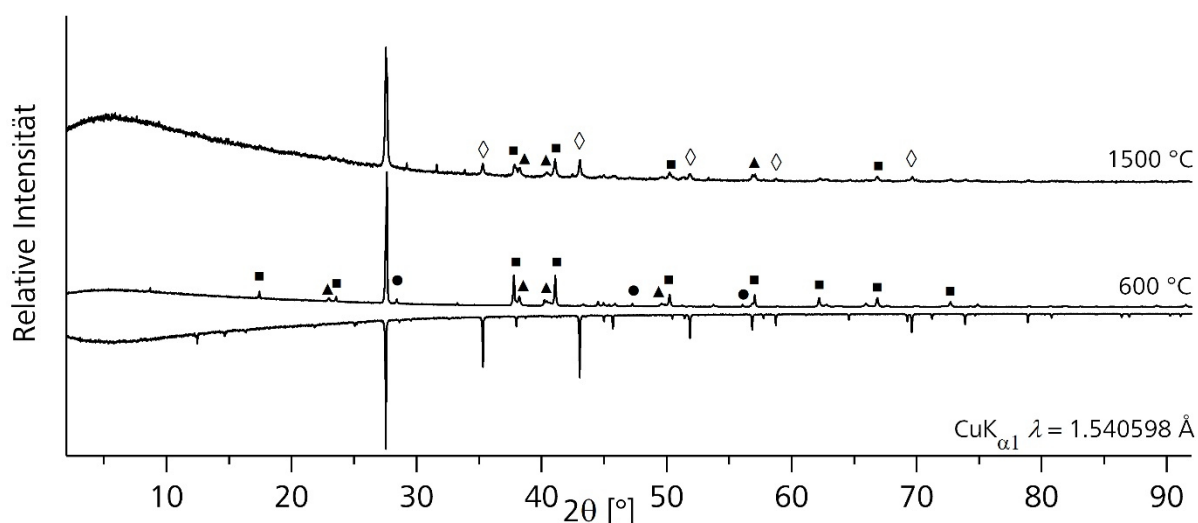
Als weiteres Experiment zu  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  wurde phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  bei 600 °C und 45 kbar eine Stunde lang getempert, um eine eventuelle druckinduzierte Phasenumwandlung zu beobachten. Dies war nicht der Fall. Das Diffraktogramm konnte mit den Zellparametern  $a = 7.271(3)$ ,  $c = 21.310(5)$  und  $V = 975.8(6)$  indiziert und verfeinert werden. Die Zellparameter stimmen sehr gut mit den Zellparametern der Probe, die keinem erhöhten Druck ausgesetzt wurde, überein. Anzumerken ist, dass ein relativ großes  $2\theta$ -Fenster von  $0.07^\circ$  gewählt wurde, da es durch die hohe Belastung der Probe zu einer deutlichen Reflexverbreiterung gekommen ist. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Als Referenz ist das Pulverdiffraktogramm von phasenreinem  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  mit negativer Intensität mitabgebildet.



**Abbildung 4.3** Pulverdiffraktogramme des Hochdruckexperiments aus phasenreinem  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  bei 600°C und 45 kbar (positive Intensität) und des Ausgangsmaterial (negative Intensität).

Als weiteres Hochdruckexperiment wurde versucht  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  bei hohen Drücken aus seinen Elementen zu synthetisieren. Dafür wurde Bi, Si und Te im stöchiometrischen Verhältnis von 2:2:6 eingewogen und homogenisiert. Mit den homogenisierten Edukten wurde wie in Kapitel 3.2.2 verfahren. Beide Proben wurden eine Stunde einem Druck von 45 kbar ausgesetzt. Eine Probe wurde während dieser Zeit auf 600 °C aufgeheizt, die andere Probe wurde auf 1500 °C aufgeheizt.

In den Pulverdiffraktogrammen, die in Abbildung 4.4 zu sehen sind, sind deutliche Unterschiede zwischen den beiden Synthesen festzustellen. Bei 600 °C bildet sich keinerlei  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ , lediglich Reflexe von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Viereck), Te (Dreieck) und Si (Kreis) sind zu sehen. Bei 1500 °C hingegen hat sich deutlich sichtbar  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  (Raute) gebildet. Der intensivste Reflex (113) von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  eignet sich in diesem Fall nicht um dies festzustellen, da dieser mit dem Hauptreflex (015) von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bis auf 0.106 ° zusammenfällt. Man sieht lediglich eine gering ausgeprägte Schulter am Hauptreflex, die auf  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  zurückzuführen ist. Gut zu erkennen ist die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  anhand des (116)-Reflexes und des (300)-Reflexes.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und Te sind weiterhin Reflexe klar zuzuordnen. Die Reflexe, die Si zugeordnet wurden, sind bei 1500 °C nicht mehr zu sehen. Die nicht zugeordneten Reflexe zwischen 27 ° und 35 ° sind auf Reste des Bornitrid-Tiegels zurückzuführen.



**Abbildung 4.4** Hochdruckansatz von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  bei 1500 °C und 45 kbar (positive Intensität, oberes Diffraktogramm), Hochdruckansatz von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  bei 600 °C und 45 kbar (positive Intensität, unteres Diffraktogramm) und phasenreines  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  als Vergleich (negative Intensität). **Quadrat:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . **Dreieck:** Te. **Kreis:** Si. **Raute:**  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ .

Abschließend kann gesagt werden, dass eine Synthese von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  mit Hilfe hoher Drücke und hoher Temperaturen generell möglich ist. Um phasenreine Proben herzustellen, müsste die Temperatur weiter gesteigert werden, was die Möglichkeiten des hier verwendeten Versuchsaufbaus allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit übersteigen würde. Eine dreidimensional vernetzte Struktur, gegenüber der Schichtstruktur, konnte nicht dargestellt werden.

#### 4.4. Einkristallstrukturanalyse

In den Arbeiten von S. Seidlmayer<sup>[31]</sup> und S. Arabbaghi<sup>[32]</sup> wurde berichtet, dass ausschließlich verzwilligte oder sogar vervierlingte Kristalle zur Strukturlösung verwendet werden konnten, da die Kristalle aufgrund ihrer Struktur grundsätzlich zu einer Revers-Obersers-Verzwilligung neigen.

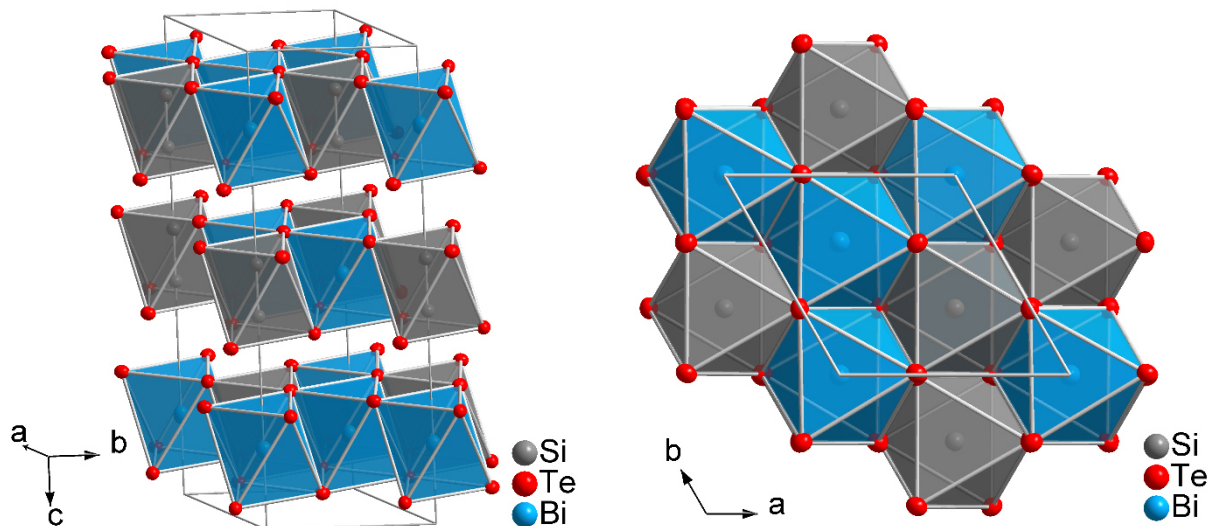
Das Besondere der Strukturlösung dieser Arbeit ist, dass ein vollkommen unverzwilligter Kristall gemessen und zur Strukturlösung verwendet werden konnte. Daraus resultieren sehr gute Gütefaktoren von  $R_1 = 1.44 \%$  und  $wR_2 = 2.96 \%$ . Dass der Kristall nicht verzwilligt ist, sieht man daran, dass die Obvers-Auslöschungen erfüllt sind, während die Revers-Auslöschungen nicht erfüllt sind. Eine Übersicht der Auslöschungen befindet sich in Tabelle 4.1. Die gesamten kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

**Tabelle 4.1** Übersicht der Auslöschungen in  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Auslöschung	P	A	B	C	I	F	Obv	Rev	Alle
Anzahl Reflexe	0	3020	3053	3009	3061	4541	103	4026	6041
Mittelwert $I/\sigma(I)$	0	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	0.1	3.9	4.4

$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  und ist isotyp zu  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .<sup>[49]</sup> Erwähnenswert ist, dass für  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  1973 zuerst die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe  $R3$  vorgeschlagen wurde, auch wenn die Raumgruppen  $R\bar{3}$  und  $R3$  beide diskutiert wurden. 1981 wurde die Struktur von  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  erneut mit Hilfe von Neutronenbeugung untersucht. A. Wiedenmann und J. Rossat-Mignod stellten fest, dass es sich um die zentrosymmetrische Raumgruppe  $R\bar{3}$  handeln muss.<sup>[50]</sup> Dieser Fehler ist 1988 ebenfalls bei der Strukturaufklärung von  $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  passiert,<sup>[51]</sup> wurde aber noch im selben Jahr korrigiert.<sup>[52]</sup>

Die Struktur von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  kann vom  $\text{CdCl}_2$ -Strukturtyp abgeleitet werden. Die Te-Atome bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, während die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht von Bi-Atomen und Si-Si-Hanteln besetzt werden. Der Schwerpunkt der Si-Si-Hantel bildet den Mittelpunkt des jeweiligen Oktaeders. Das Verhältnis von Bi-Atomen zu Si-Si-Hanteln beträgt 2:1. Die Struktur ist in Abbildung 4.5 aufgezeigt.



**Abbildung 4.5 Links:** Blick auf die aus Te-Oktaedern aufgebauten Schichten von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ . Die in den Tellur-Oktaedern liegenden Si-Si-Hanteln sind dabei ausschließlich vertikal angeordnet und im Gegensatz zu  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  vollständig besetzt. Die Schichten bilden eine ABC-Stapelfolge. **Rechts:** Blick auf die Te-Oktaeder entlang der  $c$ -Achse.

**Tabelle 4.2** Kristallographische Daten zu Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>

Verbindung		Bi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]		1239.74
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Plättchen
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.126 x 0.062 x 0.010
Kristallsystem		rhomboedrisch
Raumgruppe, Z		$R\bar{3}$ (Nr. 148), 3
Gitterkonstante [Å]	<i>a</i>	7.269(1)
	<i>c</i>	21.284(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	<i>V</i>	973.95(6)
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	$\rho_{calc}$	6.341
Temperatur [°C]	<i>T</i>	-150
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo-K $\alpha$ $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]		40.321
min./ max. Transmission	$T_{min} / T_{max}$	0.077, 0.684
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [°]	$2\theta$	$6.750 \leq 2\theta \leq 56.404$
<i>hkl</i> -Bereich		$-9 \leq h \leq 9$ $-8 \leq k \leq 8$ $-27 \leq l \leq 25$
Anzahl der Reflexe,	$R_{int}$	6226, 0.0773
davon symmetrieeunabhängig		502
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		499
Anzahl der Parameter		17
Strukturlösung		SHELXT
Strukturverfeinerung		SHELXL-2016
Wichtungsparemeter <i>g1, g2</i>		0.0103, 0.0000
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0143, 0.0296
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0144, 0.0296
GooF		1.074
Extinktionskoeffizient		0.00112(4)
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0.81, -0.74

Der Abstand der Si-Atome beträgt  $d(\text{Si-Si}) = 2.312(2)$  Å, was einer typischen Si-Si-Einfachbindung entspricht. Die [Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>]-Oktaeder sind regelmäßig aufgebaut: Jedes Si-Atom hat drei Te-Atome als direkte Nachbarn in einem Abstand von  $d(\text{Si-Te}) = 2.518(1)$  Å. Die [BiTe<sub>6</sub>]-Oktaeder hingegen sind leicht verzerrt. Es gibt zwei Sätze von drei jeweils gleich langen Bi-Te-Abständen mit  $d(\text{Bi-Te}) =$



3.151(1) Å und  $d(\text{Bi-Te}) = 3.167(1)$  Å. Der Abstand des Schwerpunktes der Si-Si-Hantel zu einem Te-Atom beträgt  $d(\text{Si}_2\text{-Te}) = 3.101(1)$  Å. Der Abstand der van-der-Waals-Lücken beträgt 3.103(1) Å und ist damit ebenfalls deutlich kleiner als die Höhe der Schichten mit besetzten Oktaederlücken, welche 3.992(1) Å beträgt.

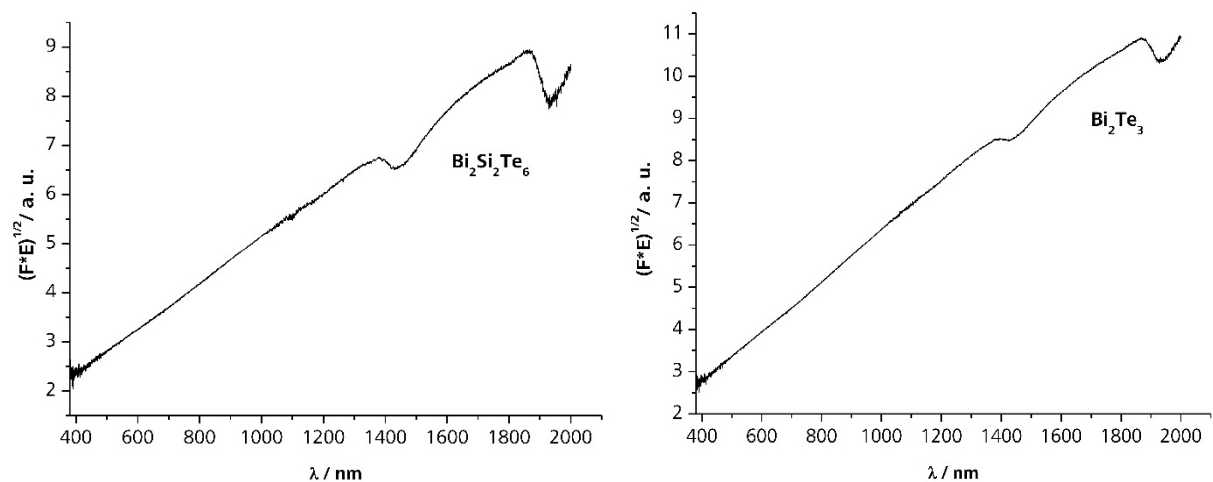
#### 4.5. Vis/NIR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Bandlücke wurden Vis/NIR-Spektren von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  aufgenommen. Als Referenz wurde ebenfalls eine Probe von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  untersucht, da es sich dabei um eine sehr gut charakterisierte Verbindung handelt. Die von 380 nm bis 2500 nm aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 4.6 zu sehen.

In beiden Spektren ist eine Absorption bei ca. 1450 nm und 1950 nm zu beobachten, was 0.86 eV und 0.64 eV entspricht. Dabei ist klar zu sagen, dass es sich bei keiner der Absorptionen, der sehr ähnlichen Spektren, um die Bandlücke handelt. Die Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  beträgt 0.15 eV, was ca. 8265 nm bzw.  $1209 \text{ cm}^{-1}$  entspricht.<sup>[53]</sup> Nach voll-relativistische Rechnungen zu  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ , die in der Arbeit von *F. Pielhofer* durchgeführt wurden, ist die Bandlücke bei 0.19 eV zu verorten.<sup>[33]</sup>

Die sehr ähnlichen Spektren sind durch die Schichtstruktur der beiden Verbindungen zu erklären. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei den gezeigten Spektren um die Absorption freier Ladungsträger auf der Oberfläche, wie dies auch von *R. Groth* und *P. Schnabel* an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  untersucht wurde.<sup>[54]</sup>

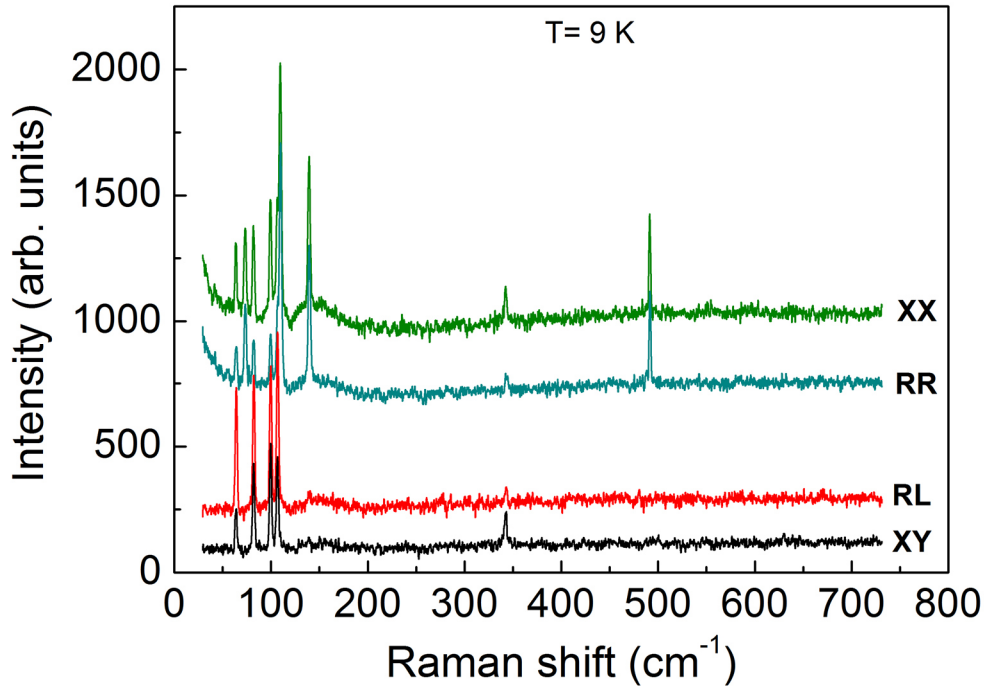
Anhand der Spektren kann festgestellt werden, dass der Messbereich von 380 nm bis 2500 nm nicht geeignet ist, um die Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  zu untersuchen. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass es sich bei keiner der Absorptionsbanden um die Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ , wie dies in der Arbeit von *S. Arabbagherei* beschrieben wurde. IR/FIR-Messungen bei Raumtemperatur führten zu keinen verwertbaren Ergebnissen. IR/FIR-Messungen der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probe könnten jedoch ein vielversprechender Ansatz sein, um die Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  zu ermitteln.



**Abbildung 4.6** Links: Vis/NIR-Spektrum von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ . Rechts: Vis/NIR-Spektrum von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

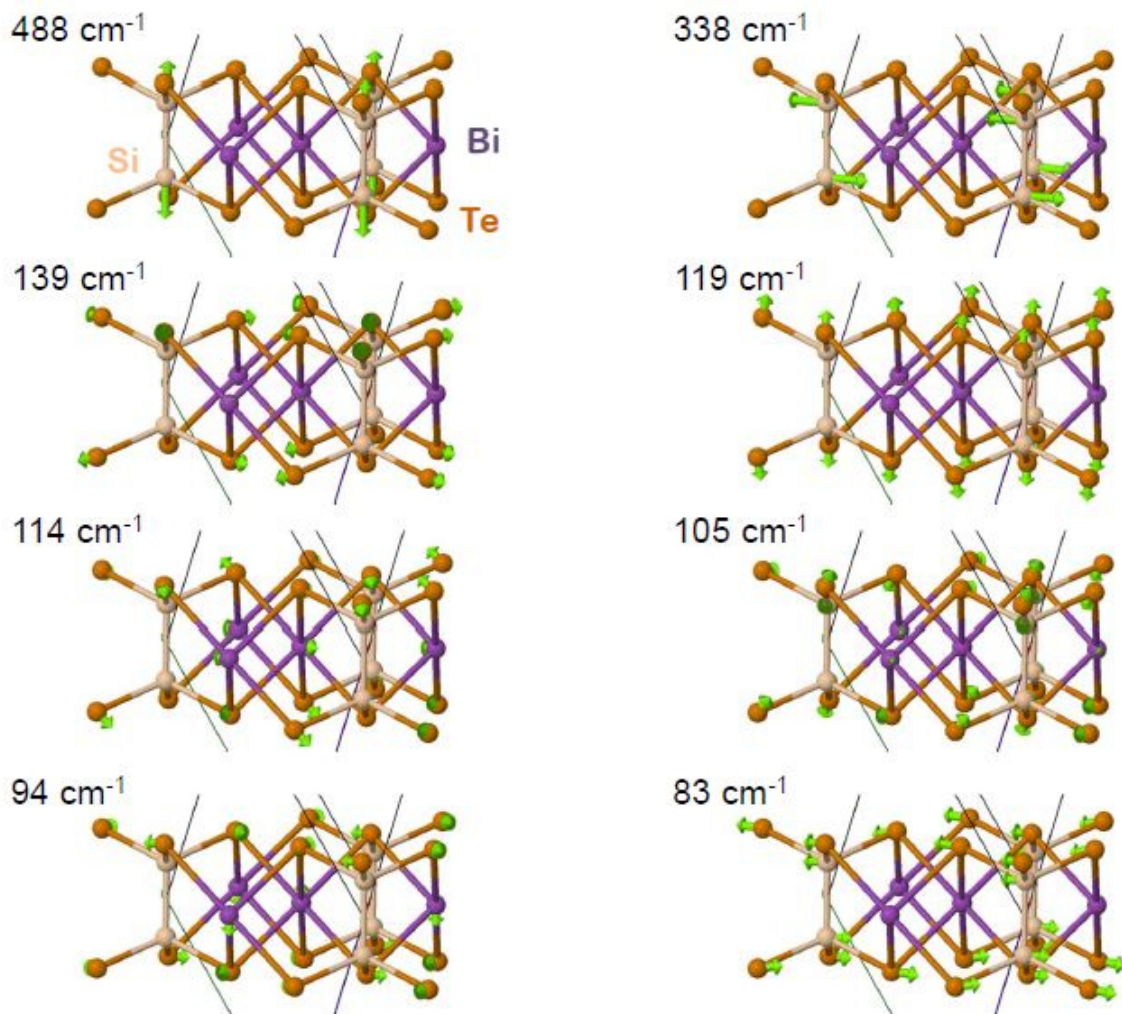
## 4.6. Ramanspektroskopie

Proben von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  wurden am Institut für Physik der Kondensierten Materie (IPKM) der TU Braunschweig von *Lemmens et al.* durch Ramanspektroskopie untersucht.<sup>[55]</sup> Mit Hilfe von theoretischen Rechnungen, die von *F. Pielhofer* durchgeführt wurden, konnten die einzelnen Banden sehr gut den entsprechenden Schwingungen zugeordnet werden.<sup>[56]</sup> Die Spektren wurden bei 9 K und einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7 zu sehen.



**Abbildung 4.7** Ramanspektren von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  mit linear(XX/XY) und zirkular(RL/RR) polarisiertem Anregungslicht.

Der Peak bei  $488 \text{ cm}^{-1}$  kann der Streckschwingung der Si-Si-Hantel zugewiesen werden. Dieser Peak ist ausschließlich bei der Anregung mit XX- bzw. RR-polarisiertem Licht zu sehen. Der Peak bei  $338 \text{ cm}^{-1}$  ist der Streckschwinung der Si-Si-Hantel zuzurechnen. Bei den Peaks mit einer Wellenzahl kleiner  $150 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um Gitterschwingungen. Die Art der Gitterschwingung ist Abbildung 4.8 zu entnehmen. Die hier gezeigten Ergebnisse passen gut zu den Ergebnissen die *D. Casto et al.* in ihrer Arbeit zu IR- und Raman-Schwingungen in  $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  gefunden haben.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 4.8** Ramanschwingungen samt dazugehöriger Wellenzahlen. Die Pfeile in grün geben an in welche Richtung das jeweilige Atom schwingt. Die dünnen, grauen Striche sind Teile der Kanten der primitiven Elementarzelle.

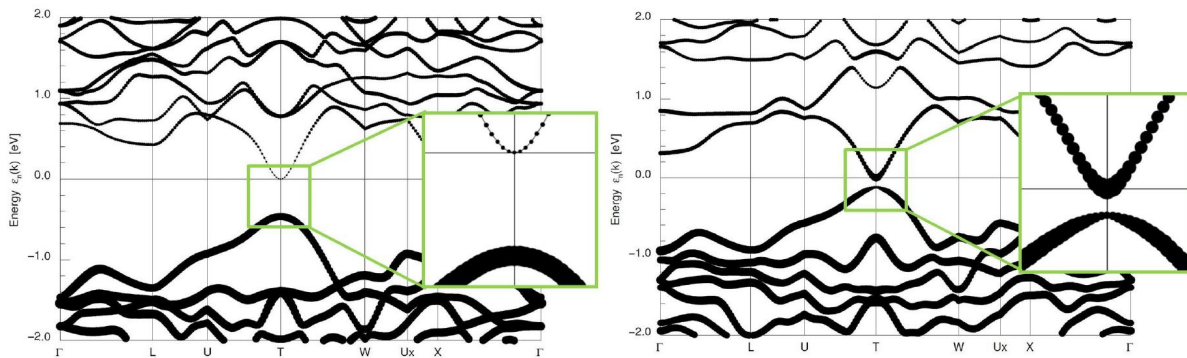
## 4.7. Bandstrukturberechnungen

In der Dissertation von *F. Pielnhofer* wurden theoretische Rechnungen zu  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  durchgeführt, die zeigen, dass es sich bei der genannten Verbindung um einen topologischen Isolator handelt.<sup>[33]</sup> Um dies herauszufinden, wurden zunächst nach Fingerprints in der Bulk-Bandstruktur gesucht, die auf einen topologischen Isolator hinweisen. Aufgrund der Elemente Bi und Te erwartet man außerdem einen starken Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Bandstruktur.

Noch wichtiger ist jedoch die Berechnung der topologischen Invarianten.<sup>[58]</sup> Dies geschieht über eine Analyse der Eigenvektoren an allen  $k$ -Punkten.

Berechnet wurde die elektronische Struktur mit FPLO. Dabei kamen skalarrelativistische Näherungen (SREL) und voll-relativistische Rechnungen (FREL) zum Einsatz, um den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung zeigen zu können. Durch die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu zwei Effekten in der Bandstruktur: Zum einen rücken Valenz- und Leitungsband näher

zusammen, auf ca. 0.15 eV, zum anderen findet im Valenz- und Leitungsband eine Bandinversion statt, was ein guter Hinweis auf einen topologischen Isolator ist. Zu sehen ist dies gut in Abbildung 4.9.



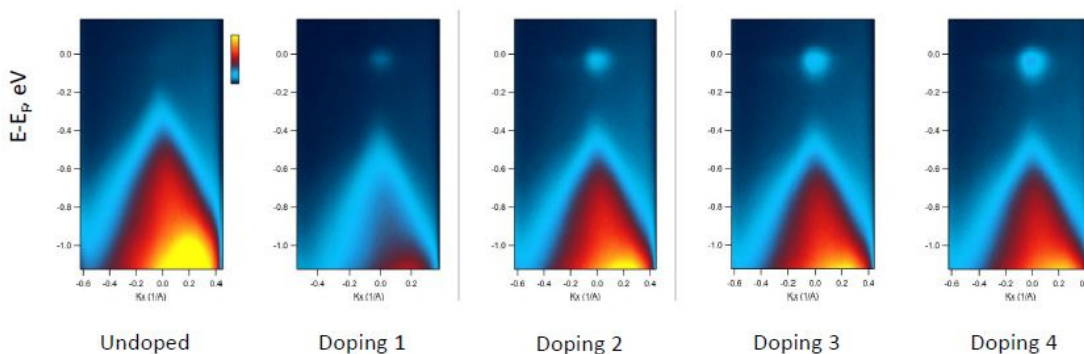
**Abbildung 4.9** Berechnete Bandstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ .<sup>[33]</sup> **Links:** ohne Spin-Bahn-Kopplung **Rechts:** mit Spin-Bahn-Kopplung. Jeweils vergrößert ist die direkte Bandlücke. Die Anteile der Te-5p-Orbitale sind als schwarze Punkte auf die Bänder projiziert.

Ausschlaggebend sind die vier topologischen Invarianten, welche aus den Paritäten der Eigenwerte berechnet werden. Die  $Z_2$ -Invarianten von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  betragen  $1;(111)$ , was bedeutet, dass es sich bei  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  um einen starken topologischen Isolator handelt.

## 4.8. Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Bei der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) wird nicht nur die Energie, sondern auch der Winkel detektiert, in dem ein angeregte Elektron die Probe verlässt. Dadurch können direkte Rückschlüsse auf die Bandstruktur der Probe gezogen werden. Insofern eignet sich ARPES sehr gut, um nach Dirac-Cones in der Bandstruktur zu suchen, welche typisch für topologische Isolatoren sind.

Die ARPES-Messungen wurden von der Gruppe um *J. Schäfer* an der Universität Würzburg an den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kristallen durchgeführt.



**Abbildung 4.10 v. l. n. r.:** Dotierung mit Hilfe von Kalium nimmt stetig zu. Dabei wird die Spitze des oberen Dirac-Cones immer weiter sichtbar. Der untere Dirac-Cone ist von Anfang an gut zu sehen.

Dabei konnte die untere Hälfte des Dirac-Cones sehr gut dargestellt werden, während die obere Hälfte, selbst bei starker Dotierung mit Kalium, nur ansatzweise sichtbar gemacht werden konnte.

Nichts destotrotz ist dies ein sehr starkes Indiz dafür, dass es sich bei  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  um einen topologischen Isolator handelt. Dies ist zu sehen in Abbildung 4.10. Die Bandlücke wurde zu 0.23 eV bestimmt, was sehr gut zu den theoretischen Rechnungen passt.

#### **4.9. Zusammenfassung zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$**

Mit Hilfe von  $\text{CrCl}_3$  und der damit verbundenen Freisetzung von  $\text{Cl}_2$  während der Synthese war es möglich Einkristalle darzustellen, welche keinerlei Verzwillingung aufwiesen. Aufgrund dieser Einkristalle konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden, welche zu sehr guten Gütekriterien führte.

Die durchgeführte Ramanspektroskopie deckt sich sehr gut mit dem theoretisch berechneten Ramanspektrum. Ebenfalls in guter Übereinstimmung liegen die berechnete Bandstruktur und die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie. Sowohl die voll-relativistischen Rechnungen als auch die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie zeigen deutlich, dass es sich bei  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  um einen topologischen Isolator handelt.



## 5. Neubestimmung der Kristallstruktur von $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$

Das eigentliche Ziel dieses Kapitels war es, große Einkristalle von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  darzustellen, um diese mit Hilfe von ARPES-Messungen zu untersuchen. Besonderes Interesse an  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  bestand zum einen aufgrund der  $3d^5$  high-spin Konfiguration des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions, die zu Paramagnetismus und magnetischer Ordnung führt, zum anderen bestand Interesse aufgrund des Lone-Pairs des Antimons in dieser Struktur, welches durch Spin-Bahn-Kopplung des Antimons zu interessanten topologischen Effekten führen könnte. Diese Kombination versprach interessante elektronische und magnetische Eigenschaften.

Trotz intensiver Bemühungen war es nicht möglich für ARPES-Messungen geeignet große Einkristalle von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  zu synthetisieren. Die größten Kristalle erreichten zwar Längen von bis zu 10 mm, jedoch betrug die Ausdehnung in der Breite nur wenige Zehntel Millimeter.

Die Bemühungen große Einkristalle darzustellen, führten allerdings zu einem Syntheseweg der es ermöglichte phasenreines  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  bei Normaldruck darzustellen, dessen Kristalle geeignet waren um eine Neubestimmung der Kristallstruktur von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  mit guten  $R$ -Werten zu erhalten.

In der Dissertation von *D. Kurowski* 2003 wurde die Struktur von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  ebenfalls bestimmt.<sup>[59]</sup> Jedoch war es in der Arbeit von *D. Kurowski* nicht möglich, Kristalle bei Normaldruck zu erhalten. Stattdessen erhielt *Kurowski* Einkristalle erst bei einem Druck von 1.5 GPa und einer Temperatur von 600 °C.

Auch in der Arbeit von *Djeutedjeu et al.* wurde die Kristallstruktur bestimmt.<sup>[60]</sup> Allerdings weichen die Ergebnisse von *Djeutedjeu et al.* von den Resultaten der Arbeiten *D. Kurowskis*,<sup>[59]</sup> *Lecker et al.*<sup>[61]</sup> und den hier im Folgenden gezeigten Ergebnissen zum Teil beträchtlich ab, während die drei zuletzt genannten Ergebnisse in guter Übereinstimmung zueinander stehen.

### 5.1. Synthese mit Hilfe einer KCl/LiCl-Salzschmelze

Da die Synthese von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  aus den Elementen nicht zu einem phasenreinen Produkt führte, wurde  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  aus den binären Edukten  $\text{MnSe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  synthetisiert. Dafür wurden die Edukte eine Woche bei 660 °C umgesetzt und anschließend jeweils dreimal homogenisiert und eine Woche bei 520 °C getempert. Dadurch konnte zwar phasenreines, mikrokristallines  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  dargestellt werden, jedoch wurde kein Einkristall erhalten, der sich für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet hätte.

Für die Synthese geeigneter Einkristalle wurde phasenreines, mikrokristallines  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  sechs Wochen lang in einer Salzschmelze bei 520 °C getempert. Allerdings wurde nicht wie üblich ein Polychalkogenid-Flux verwendet,<sup>[62, 63]</sup> da die Salzschmelze möglichst niedrigschmelzend sein sollte und nicht mit dem phasenreinen  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  zu Polychalkogeniden reagieren sollte. Als passendes System stellte sich eine Mischung aus KCl und LiCl heraus, da dieses ein niedrigschmelzendes Eutektikum bei 353 °C besitzt.<sup>[64]</sup> Sowohl KCl als auch LiCl wurden vor der Verwendung in einem Schlenkrohr im dynamischen Vakuum mit einer Trockenpistole getrocknet. Als Flux wurden für ein

Gramm  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  drei Gramm des Salzgemisches mit der korrekten stöchiometrischen Zusammensetzung gewählt. Die erhaltenen  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ -Einkristalle wurden mit Wasser aufgearbeitet, um die  $\text{KCl/LiCl}$ -Salzschmelze zu entfernen und anschließend an Luft getrocknet.

## 5.2. Thermische Analyse

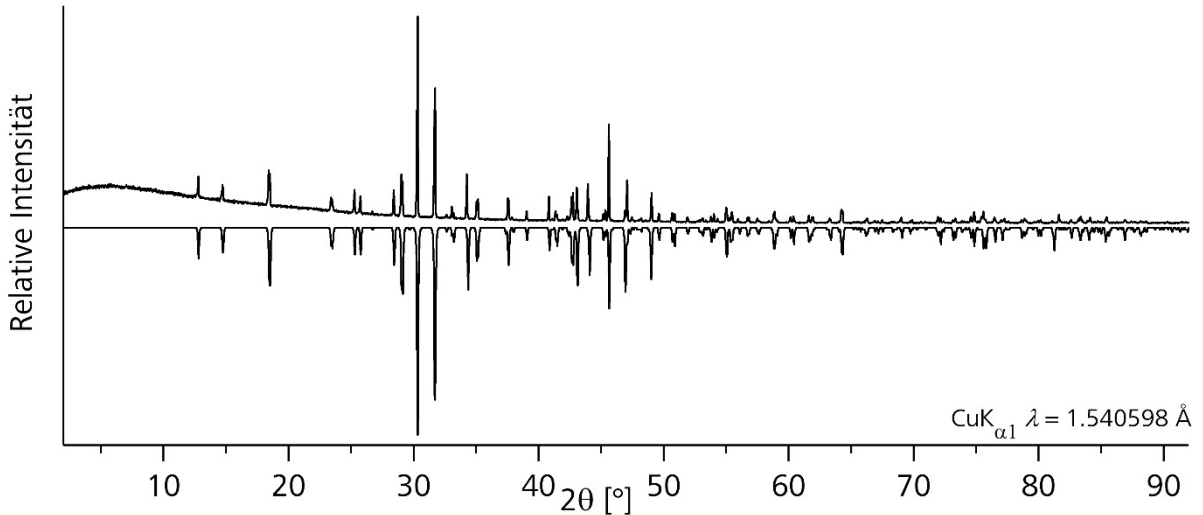
Aufgrund der thermischen Analyse ist davon auszugehen, dass sich  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  peritektisch zersetzt. Um dies zu belegen, wurde eine Differenz-Thermoanalyse von Raumtemperatur bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Probe durchlief zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer jeweiligen Heizrate von  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ . In der ersten Aufheizkurve ist ausschließlich ein Signal bei  $695\text{ }^\circ\text{C}$  zu sehen. In der zweiten Aufheizkurve ist hingegen ein deutliches Signal bei  $607\text{ }^\circ\text{C}$  zu erkennen, welches in der ersten Aufheizkurve nicht zu sehen war, während das Signal bei  $695\text{ }^\circ\text{C}$  an Intensität verloren hat. Das Signal bei  $607\text{ }^\circ\text{C}$  passt gut zu dem Schmelzpunkt von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , welcher bei  $611\text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Daher kann vermutet werden, dass sich  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  peritektisch in seine binären Edukte  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  und  $\text{MnSe}$  zersetzt. Der Schmelzpunkt von  $\text{MnSe}$  ist in der Differenz-Thermoanalyse nicht zu sehen, da dieser bei  $1460\text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Die Differenz-Thermoanalyse ist im Anhang zu finden.

In der Arbeit von *Djjeutedjeu et al.* kommen diese zu dem Schluss, dass sich  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  nicht zersetzt. Begründet wird dies durch eine von *Djjeutedjeu et al.* gemessene DSC, die von  $27\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $727\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde. Jedoch wird nur ein Aufheizzyklus durchgeführt, was das Detektieren des Schmelzpunktes eines eventuell entstandenen Zersetzungsproduktes nicht zulässt.

## 5.3. Pulverdiffraktometrie

Um zu prüfen, ob  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  phasenrein synthetisiert werden konnte, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Dieses lässt sich vollständig mit folgenden Gitterparametern indizieren:  $a = 13.3312(7)\text{ \AA}$ ,  $b = 3.9719(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 15.3189(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 115.543(3)^\circ$  und  $V = 731.86(8)\text{ \AA}^3$ . Dem gemessenen Pulverdiffraktogramm ist ein aus Einkristallstrukturdaten berechnetes Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Diese stehen in guter Übereinstimmung zueinander. Da der Einkristall bei  $123\text{ K}$  gemessen wurde und das Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, wurden für das berechnete Pulverdiagramm die Gitterparameter aus der Verfeinerung der Pulverdaten verwendet. Die beiden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.1 zu sehen.





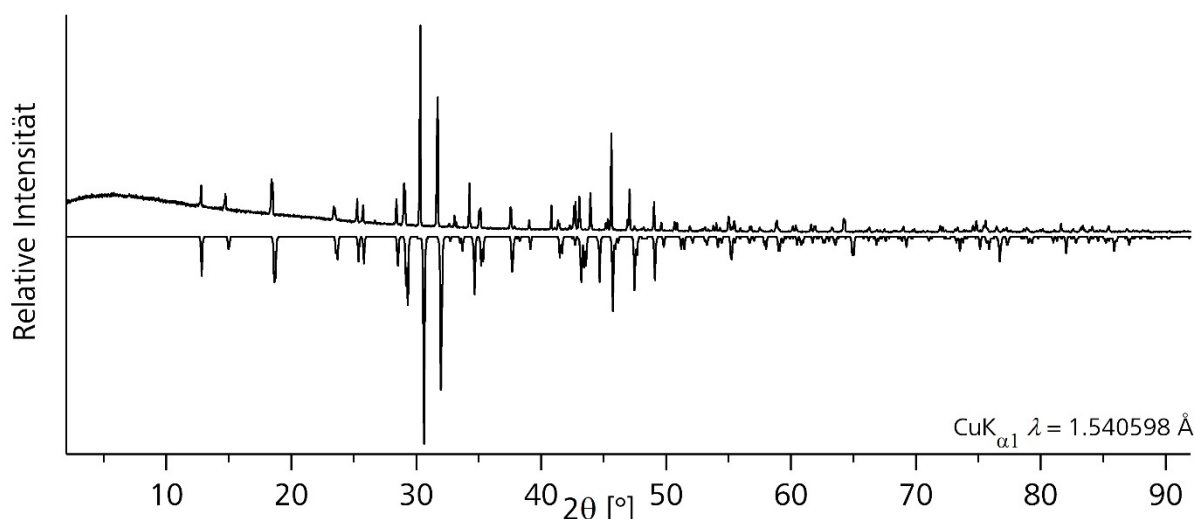
**Abbildung 5.1** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  (positive Intensität) mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).

Das gemessene Pulverdiffraktogramm wurde einem weiteren berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt, welches aus den Literaturdaten von *Djjeutedjeu et al.* berechnet wurde. Dieses ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Hier fällt die Übereinstimmung der beiden Pulverdiffraktogramme wesentlich geringer aus. Besonders deutlich wird dies im  $2\theta$ -Bereich von  $40 \leq 2\theta \leq 50$ .

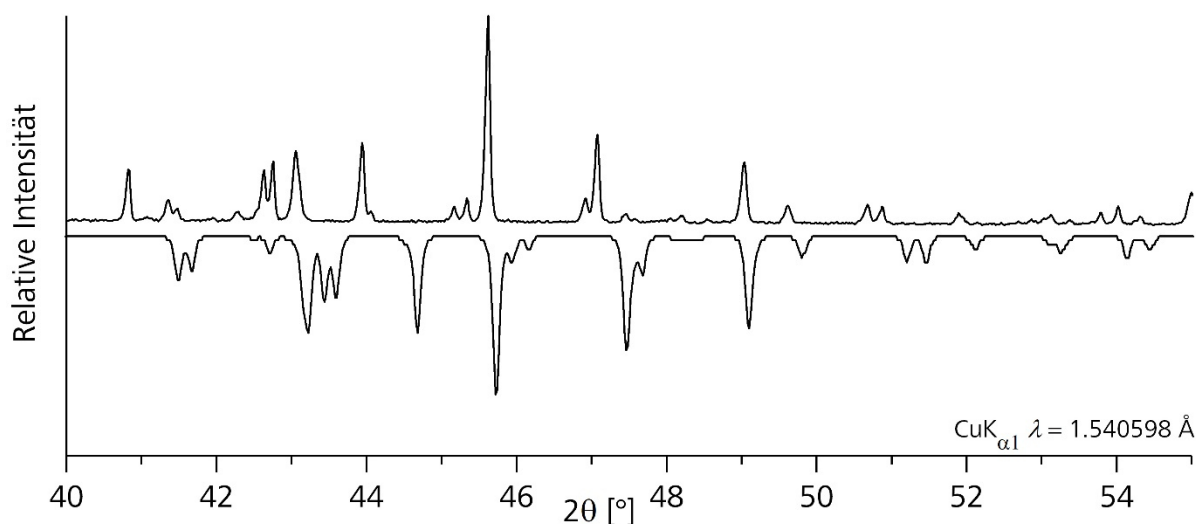
Wenn man die verfeinerten Daten dieser Arbeit mit denen von *D. Kurowski, Lecker et al.* und *Djjeutedjeu et al.* vergleicht, fällt auf, dass die größte Abweichung bei den Werten von *Djjeutedjeu et al.* zu finden ist. Sehr anschaulich ist dies am Volumen der erhaltenen Proben zu sehen. Bildet man den Mittelwert der zur Verfügung stehenden Daten, so erhält man ein Zellvolumen von  $727,9 \text{ \AA}^3$ . Von diesem Mittelwert weicht das Zellvolumen von *Djjeutedjeu et al.* um 1.63% ab. Die Abweichung der anderen Volumina liegt deutlich darunter. Die Gitterparameter und die Abweichungen der Zellvolumina sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

**Tabelle 5.1** Übersicht der Gitterparameter zu  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  welche aus Einkristallstrukturbestimmungen erhalten wurden und die Abweichung des Zellvolumens vom Mittelwert  $\Delta V$ .

$\text{MnSb}_2\text{Se}_4$	<i>D. Kurowski</i> <sup>[59]</sup>	<i>Lecker et al.</i> <sup>[61]</sup>	<i>Djjeutedjeu et al.</i> <sup>[60]</sup>	Diese Arbeit
$a \text{ [\AA]}$	13.330(2)	13.340(1)	13.076(3)	13.3312(7)
$b \text{ [\AA]}$	3.9681(5)	3.974(1)	3.965(2)	3.9719(2)
$c \text{ [\AA]}$	15.325(2)	15.317(1)	15.236(4)	15.3189(3)
$\beta [^\circ]$	115.291(7)	115.86(1)	115.1(2)	115.543(3)
$V \text{ [\AA}^3\text{]}$	732.9(2)	730.7	716(2)	731.86(8)
$\Delta V \text{ [%]}$	0.69	0.38	1.63	0.54



**Abbildung 5.2** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  (positive Intensität) mit dem aus Literaturdaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensität).<sup>[60]</sup>



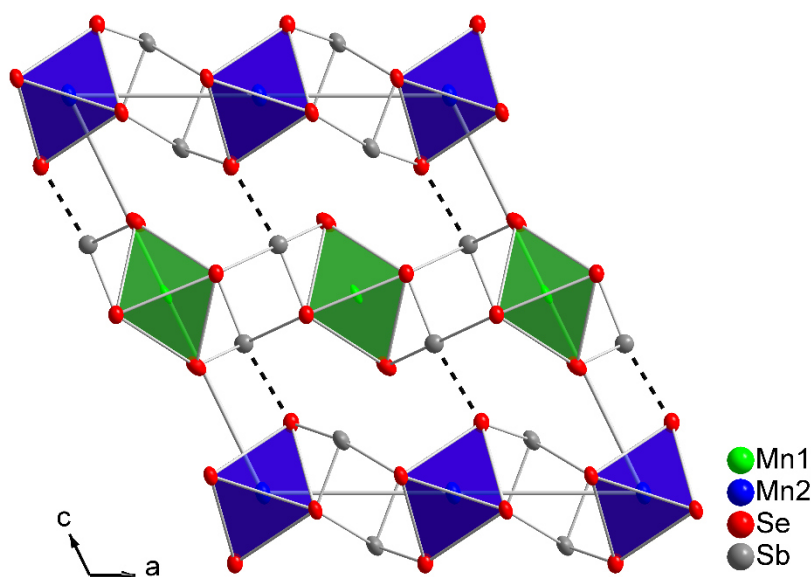
**Abbildung 5.3** Detailliertere Darstellung des Pulverdiffraktogramms aus Abbildung 5.2. Gezeigt ist der Ausschnitt von  $40^\circ$  bis  $55^\circ$ . Gemessenes Diffraktogramm von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  (positive Intensität). Berechnetes Diffraktogramm (negative Intensität).<sup>[60]</sup>

## 5.4. Einkristallstrukturanalyse

Die kristallographischen Daten zu  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  sind in Tabelle 5.2 zu finden.  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Mangan besetzt die zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen  $2a$  und  $2d$  und bildet mit Selen  $[\text{MnSe}_6]$ -Oktaeder. Diese bilden wiederum unendliche Stränge aus kantenverknüpften  $[\text{MnSe}_6]$ -Oktaedern entlang der  $b$ -Achse. Die Stränge selbst sind untereinander mit  $[\text{SbSe}_{3+2}]$ -Einheiten verknüpft und bilden so Schichten entlang der  $ab$ -Ebene. In jeder Schicht kommt alternierend ausschließlich Mn1 oder Mn2 vor. Die Schichten selbst sind untereinander durch van-der-Waals-Wechselwirkung der Sb- und Se-Atome verknüpft. Der Abstand dieser van-der-Waals-Wechselwirkung beträgt  $d(\text{Sb-Se}) = 3.206(1) \text{ \AA}$ . Die Struktur von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel, die Lageparameter und die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden.

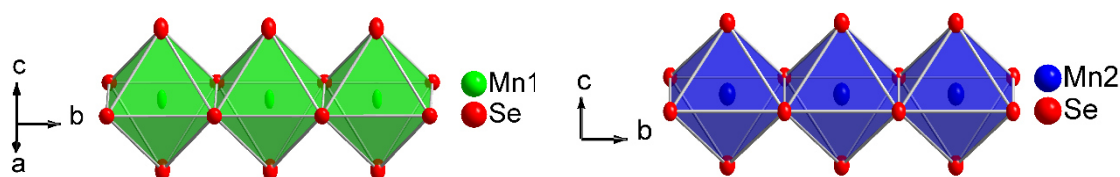
**Tabelle 5.2** Kristallographische Daten zu MnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

<b>Verbindung</b>		<b>MnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub></b>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]		614.28
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Latten
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]		0.208x 0.133 x 0.028
Kristallsystem		Monoklin
Raumgruppe, Z		C2/m (Nr.12), 4
Gitterkonstante [Å]	<i>a</i>	13.2501(4)
	<i>b</i>	3.9467(1)
	<i>c</i>	15.4054(6)
	<i>β</i>	116.03(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	<i>V</i>	723.91(5)
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	<i>ρ<sub>calc</sub></i>	5.636
Temperatur [°C]	<i>T</i>	-150
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo-K <sub>α</sub> <i>λ</i> = 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (Mo-K <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]		29.120
min./ max. Transmission	<i>T<sub>min</sub></i> / <i>T<sub>max</sub></i>	0.038, 0.462
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [°]	<i>2θ</i>	6.792 ≤ <i>2θ</i> ≤ 61.004
<i>hkl</i> -Bereich		-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Anzahl der Reflexe,	<i>R<sub>int</sub></i>	8012, 0.0558
davon symmetrieunabhängig		1192
davon berücksichtigt ( <i>I</i> > 2σ <sub><i>I</i></sub> )		1134
Anzahl der Parameter		46
Strukturlösung		SHELXT
Strukturverfeinerung		SHELXL-2016
Wichtungsparemeter <i>g1</i> , <i>g2</i>		0.0299, 5.4897
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ <sub><i>I</i></sub> )		0.0244, 0.0618
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)		0.0228, 0.0624
Goof		1.128
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	Δ <i>ρ</i> <sub>max</sub> , Δ <i>ρ</i> <sub>min</sub>	1.74, -1.61



**Abbildung 5.4** Schichtstruktur von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  betrachtet entlang der  $b$ -Achse. Die schraffierten Striche deuten die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Schichten an. **Grün**  $[\text{Mn}(1)\text{Se}_6]$ -Oktaeder, **Blau**  $[\text{Mn}(2)\text{Se}_6]$ -Oktaeder.

Die Schichten A und B von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  unterscheiden sich aufgrund ihrer Oktaeder. Während die  $[\text{Mn}(1)\text{Se}_6]$ -Oktaeder parallel zur  $c$ -Achse ausgerichtet sind, sind die  $[\text{Mn}(2)\text{Se}_6]$ -Oktaeder etwa um  $45^\circ$  gegenüber den  $[\text{Mn}(1)\text{Se}_6]$ -Oktaedern gekippt. Des Weiteren handelt es sich bei den  $[\text{Mn}(1)\text{Se}_6]$ -Oktaedern um nahezu reguläre Oktaeder, was gut an den Mn-Se-Abständen zu sehen ist, die mit  $d(\text{Mn1-Se2}) = 2.727(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Mn1-Se4}) = 2.714(1) \text{ \AA}$  fast gleich lang sind. Ebenfalls gut zu sehen ist dies an den sehr ähnlichen Winkeln  $(\text{Se2-Mn1-Se2}) = 2.727(2)^\circ$  und  $(\text{Se4-Mn1-Se4}) = 2.714(1)^\circ$ . Die  $[\text{Mn}(2)\text{Se}_6]$ -Oktaeder hingegen sind leicht gestaucht. Hier betragen die Bindungslängen  $d(\text{Mn2-Se1}) = 2.753(1) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Mn2-Se3}) = 2.633(8) \text{ \AA}$  und die Winkel  $(\text{Se1-Mn2-Se1}) = 2.753(1)^\circ$  und  $(\text{Se3-Mn2-Se3}) = 2.633(8)^\circ$ . In Abbildung 5.5 sind Ausschnitte der beiden  $\text{MnSe}_6$ -Oktaederketten gegenübergestellt. In den  $[\text{Mn}(1)\text{Se}_6]$ -Oktaedern ist eine deutliche Anisotropie des Mn-Atoms hin zu den beiden Se(4)-Atomen zu sehen. Diese ist den van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Schichten geschuldet.



**Abbildung 5.5 Links:** Ausschnitt der Kette kantenverknüpfter, nahezu regulärer  $[\text{Mn}(1)\text{Se}_6]$ -Oktaeder. **Rechts:** Ausschnitt der Kette leicht gestauchter kantenverknüpfte  $[\text{Mn}(2)\text{Se}_6]$ -Oktaeder.

## 5.5. Diskussion der Ergebnisse

$\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  ist isotyp zu  $\text{FeSb}_2\text{Se}_4$ .<sup>[65]</sup> Die naheliegende Überlegung, dass  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  isotyp zur monoklinen Form von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  ist,<sup>[66]</sup> welches wiederum isotyp zu  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  ist,<sup>[67]</sup> trifft nicht zu. In  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  befinden sich die Mn-Atome auf den Wyckoff-Positionen  $2a$  und  $2d$ , während sich bei  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  die Mn-Atome auf den Wyckoff-Positionen  $2a$  und  $2c$  befinden.

*D. Kurowski* und *Djieutedjeu et al.* beschreiben das Mn-Atom, welches auf der  $2d$ -Lage sitzt, als mit Sb mischbesetzt.<sup>[59, 60]</sup> Jedoch unterscheidet sich in beiden Arbeiten der Grad der Mischbestzungen massiv. Während *D. Kurowski* von einer Mischbesetzung Mn/Sb von 0.43/0.57 ausgeht, beschreibt *Djieutedjeu et al.* eine Mischbesetzung Mn/Sb von 0.81/0.19. In der Arbeit von *Djieutedjeu et al.* sind außerdem die beiden Sb-Lagen zu 0.05 und 0.04 mit Mn mischbesetzt. Aufgrund von Neutronenstreuexperimenten, welche von *D. Kurowski* durchgeführt wurden, kann jedoch eine Verfeinerung mit und ohne Mischbesetzung als äquivalent angesehen werden. In dieser Arbeit wird eine Strukturverfeinerung vorgeschlagen, welche komplett ohne Mischbesetzung auskommt und trotzdem sehr gute  $R$ -Werte liefert. Eine Verfeinerung der  $2d$ -Lage mit Mischbesetzung wurde zwar ebenfalls durchgeführt, führte aber zu keinen besseren Ergebnissen.

Die hier gewonnenen Ergebnisse unterscheiden sich von früheren Arbeiten vor allem darin, dass die Struktur vollständig ohne Mischbesetzungen gelöst wurde. Der Grund dafür liegt mit Sicherheit in der hier angewendeten Synthese, welche in einer Salzschnelze durchgeführt wurde. Ansonsten liegen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen von *D. Kurowski* und *Lecker et al.* Zu den Ergebnissen von *Djieutedjeu et al.* gibt es jedoch starke Unterschiede. In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass sich  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  oberhalb von 695 °C zersetzt, was von *Djieutedjeu et al.* ausgeschlossen wurde. Außerdem unterscheiden sich sowohl die Verfeinerung der Pulverdiffraktometrie, als auch die Verfeinerung der Einkristalldiffraktometrie in ihren Gitterparametern deutlich voneinander.



## 6. Die Systeme $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$ ( $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ ; $\text{Q} = \text{Se, Te}$ )

Das nachfolgende Kapitel beschreibt die Untersuchung der Systeme  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$  ( $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{Q} = \text{Se, Te}$ ). Diese Systeme wurde bereits 1985 in der Dissertation von *H. P. Bortner* behandelt, jedoch ohne Selen.<sup>[68]</sup> In der Arbeit von *H. P. Bortner* wurde das System als  $\text{Ni}_6\text{Pn}_3\text{Q}_4$  beschrieben, wobei dies auf die Ansicht zurückzuführen ist, die Summenformel ohne gebrochene Indizes zu schreiben. Das Ziel der Untersuchungen war es, das System mit Hilfe heutiger Methoden weiter aufzuklären. Von besonderem Interesse war dabei die schweren *Pnikogene* und *Chalkogene* zu kombinieren und so Verbindungen zu erhalten, die entweder als topologische Isolatoren oder als thermoelektrische Materialien dienen können.

Sowohl topologische Isolatoren als auch thermoelektrische Materialien weisen eine hohe elektrische und eine geringe thermische Leitfähigkeit auf.<sup>[69]</sup> Topologische Isolatoren sind aufgrund dessen meist auch gute Thermoelektrika. Der Umkehrschluss gilt jedoch nicht. Selbst sehr gute thermoelektrische Materialien, wie etwa  $\text{PbTe}$ , sind nicht zwingend topologische Isolatoren. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit wird durch eine sehr geringe Bandlücke begünstigt, wohingegen eine geringe thermische Leitfähigkeit durch starke Phononen-Streuung begünstigt wird. Daher sollten halbleitende Elemente zum Einsatz kommen, welche eine hohe Atommasse besitzen, wie etwa Tellur oder Bismut.<sup>[6]</sup>

### 6.1. Synthese und thermische Analyse

Alle Proben wurden durch klassische Festkörpersynthese synthetisiert. Dafür wurden die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, homogenisiert und anschließend für eine Woche aufgeschmolzen. Die erhaltenen Produkte wurden insgesamt drei Mal homogenisiert, zu Tabletten gepresst und für eine Woche getempert.

**Tabelle 6.1** Schmelzpunkte und Synthese-Temperaturen im System  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$  ( $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{Q} = \text{Se, Te}$ ).

	$\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$	$\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$	$\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$	$\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$
Aufgeschmolzen bei [°]	900	800	800	1000
DTA: Schmelzpunkt [°]	832	772	-	~ 950
Getempert bei [°]	750	700	700	850

Von den erhaltenen Produkten wurden Differenz-Thermoanalysen durchgeführt, um den Schmelzpunkt der jeweiligen Verbindung zu ermitteln und so die optimale Temperatur zum Tempern der Probe zu erhalten. Die Schmelzpunkte und Synthese-Temperaturen sind in Tabelle 6.1 zu finden. Die Differenz-Thermoanalysen sind im Anhang zu diesem Kapitel abgebildet.

Die Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  konnte nicht dargestellt werden, weshalb für  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  kein Schmelzpunkt angegeben wurde. Stattdessen resultierte die Synthese in der literaturbekannten Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ .<sup>[70]</sup> Als Nebenphase trat  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  auf.<sup>[71]</sup>

Der Schmelzpunkt von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  konnte letzten Endes nur geschätzt werden, da in der Differenz-Thermoanalyse bei 950 °C zwar der Beginn eines Signals zu sehen ist, dieses aber nicht vollständig detektiert werden konnte, da die Differenz-Thermoanalyse nur bis 1000 °C durchgeführt werden konnte.

## 6.2. Pulverdiffraktometrie und Rietveldanalyse

Von den erhaltenen Verbindungen wurden bei Raumtemperatur Pulverdiffraktogramme angefertigt. Bei  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ ,  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  konnte gezeigt werden, dass es sich um phasenreine Proben handelt. Wie oben erwähnt, war die Synthese von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  nicht möglich, da ausschließlich  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$  als Hauptphase und  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  als Nebenphase erhalten wurde.

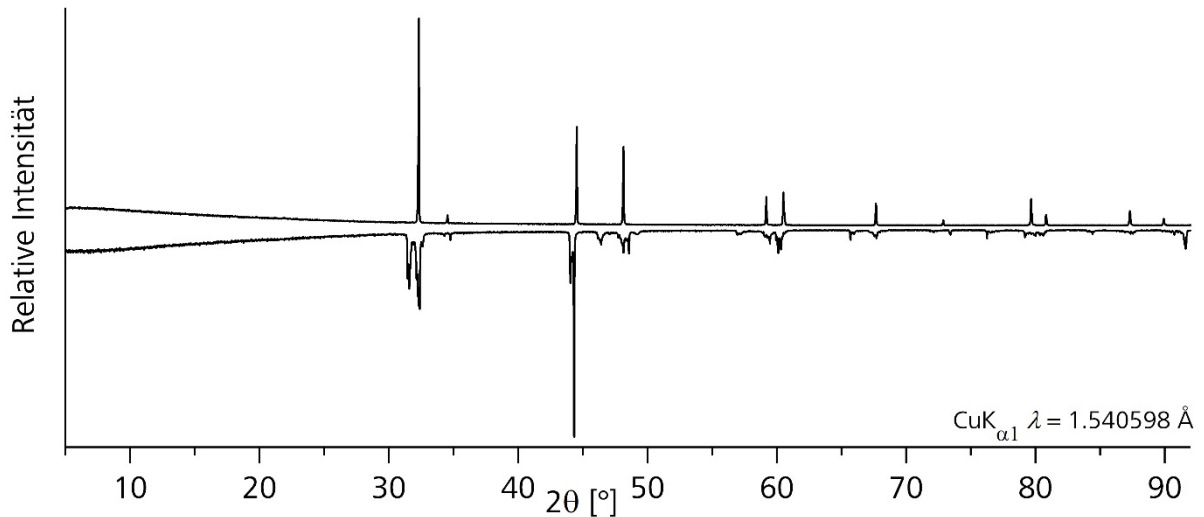
Aufgrund der zu NiAs sehr ähnlichen Summenformel und Gitterparameter und der passenden Raumgruppe  $P6_3/mmc$  wurde für die Rietveldanalyse NiAs als Strukturmodell verwendet, was zum Teil zu guten Ergebnissen führte. Dabei wurde die Arsenlage durch eine Mischlage aus *Phnicogen* und *Chalkogen* im Verhältnis 0.5/0.5 ersetzt, was zu der Zusammensetzung  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.5}$  führte. Eine sinnvolle Lösung um von  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.5}$  zu  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$  zu gelangen konnte durch die Rietveldanalyse nicht bereitgestellt werden.

Um zu verdeutlichen, dass es sich trotzdem um die Zusammensetzung  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$  und nicht um  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.5}$  handelt, wurden die Ansätze mit der Zusammensetzung  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.5}$  parallel durchgeführt. Von diesen Ansätzen wurden ebenfalls Pulverdiffraktogramme aufgenommen und den Pulverdiffraktogrammen der phasenreinen Proben gegenübergestellt. Die Proben der Zusammensetzung  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.5}$  waren im Gegensatz zu den Proben  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ ,  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  nicht phasenrein.

### 6.2.1. Die Verbindung $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$

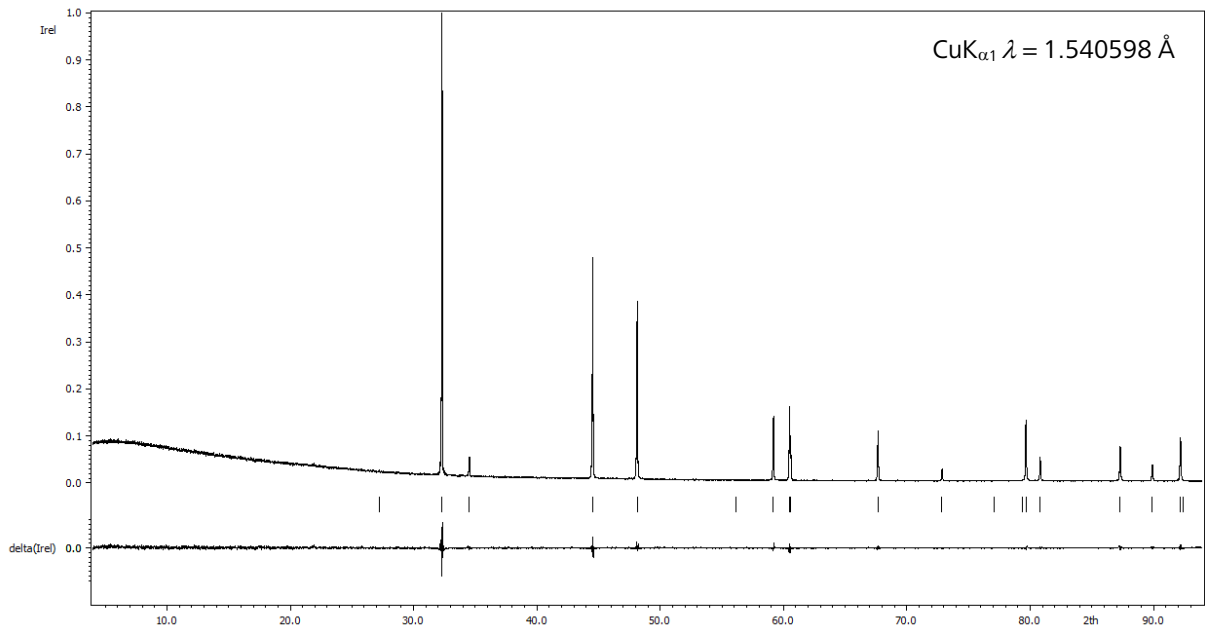
Waren bisher im System Ni–Sb–Se lediglich die Verbindungen  $\text{NiSbSe}$  und  $\text{Ni}_{5.72}\text{SbSe}_2$  bekannt,<sup>[72, 73]</sup> kommt nun mit  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  eine neue Verbindung hinzu, deren Phasenreinheit mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie nachgewiesen wurde. Das Pulverdiffraktogramm lässt sich vollständig mit folgenden hexagonalen Gitterparametern indizieren:  $a = 3.7758(1) \text{ \AA}$  und  $c = 5.1870(2) \text{ \AA}$ . Andere Phasen sind nicht festzustellen. In Abbildung 6.1 ist sowohl das Pulverdiffraktogramm der phasenreinen Probe (positive Intensität), als auch das Pulverdiffraktogramm des Ansatzes mit der Zusammensetzung  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  (negative Intensität) dargestellt. Als Hauptphase dieses Ansatzes konnte  $\text{NiSe}$  identifiziert werden. Weitere Phasen sind  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Se}$  und  $\text{Sb}$ .  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  konnte hingegen nicht indiziert werden.





**Abbildung 6.1** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  (positive Intensität) mit dem gemessenen Diffraktogramm des Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  (negative Intensität).

Um die Struktur von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  zu klären, wurde mit dem Programm *JANA2006* eine Rietveldanalyse durchgeführt. Der Untergrund wurde manuell angepasst und das Profil mit dem *Le Bail* Algorithmus gefittet. Die Profilanpassung wurde mit der *Pseudo-Voigt profile function* innerhalb der zwölffachen Halbwertbreite eines Reflexes durchgeführt. Es wurden die Parameter *GU*, *GW*, *LX* und *LY* verfeinert. Eine Verfeinerung der Parameter *GV* und *GP* wurde nicht durchgeführt, da dies keine signifikante Änderung der *R*-Werte nach sich zog. Die Asymmetrie der Reflexe wurde mit Hilfe der *Berar-Baldinozzi*-Funktion angepasst.<sup>[74]</sup> Es wurden fünf Terme verfeinert. Ebenfalls verfeinert wurden die Gitterparameter *a* und *c* und die Abweichung vom Nullpunkt. Der Differenzplot der Profilanpassung ist in Abbildung 6.2 dargestellt.



**Abbildung 6.2** Gemessenes und profilangepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ . Dargestellt sind von oben nach unten das Diffraktogramm, die Peakpositionen und der Differenzplot.

Die Raumgruppe und die Strukturlösung resultierten aus dem verwendeten Strukturmodell NiAs. Die Verfeinerung wurde mit dem in *JANA2006* implementierten Rietveldalgorithmus durchgeführt. Das Vorgehen, um von der Zusammensetzung NiAs des Strukturmodells zu  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  zu gelangen wurde bereits in Kapitel 6.2 beschrieben. Die Zusammensetzung  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  konnte indes nicht mit Hilfe der Rietveldanalyse bestätigt werden.

Es wurden alle anisotropen Auslenkungsparameter frei verfeinert, die nicht aufgrund der speziellen Lagen null sind, wobei die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter von Sb und Se gleich gesetzt wurden, um der Mischbesetzung gerecht zu werden. Die Profilverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_p = 4.49\%$  und  $wR_p = 6.64\%$ . Die anschließende Strukturverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_{\text{obs}} (R_{\text{all}}) = 5.19\% (6.17\%)$  und  $wR_{\text{obs}} (wR_{\text{all}}) = 5.40\% (6.19\%)$ . Die gesamten kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

Die Struktur von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  entspricht der Struktur von NiAs, wobei auf der Arsenlage eine 0.5/0.5 Mischbesetzung aus Sb und Se zu finden ist. Die Sb/Se-Atome bilden zusammen eine hexagonal dichteste Kugelpackung, in deren Oktaederlücken die Ni-Atome sitzen. Der Koordinationspolyeder der Sb/Se-Atome hingegen ist ein trigonales Prisma und wird wiederum durch sechs Ni-Atome gebildet. Die Lageparameter und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu diesem Kapitel zu finden.

Die hier angebotene Strukturlösung soll nur ein erster Vorschlag sein und keinesfalls als final angesehen werden, da sie noch zu viele Unstimmigkeiten liefert. Vielmehr soll sie die Notwendigkeit einer Einkristallstrukturanalyse unterstreichen, die hier aufgrund des Fehlens geeigneter Einkristalle nicht geliefert werden konnte.

**Tabelle 6.2** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{\text{eq}}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ .

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	<i>s.o.f.</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
Ni1	2a	0	0	0	1	0.033(1)
Sb1/Se1	2c	1/3	2/3	1/4	0.5	0.0034(5)

**Tabelle 6.3** Kristallographische Daten zu  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 

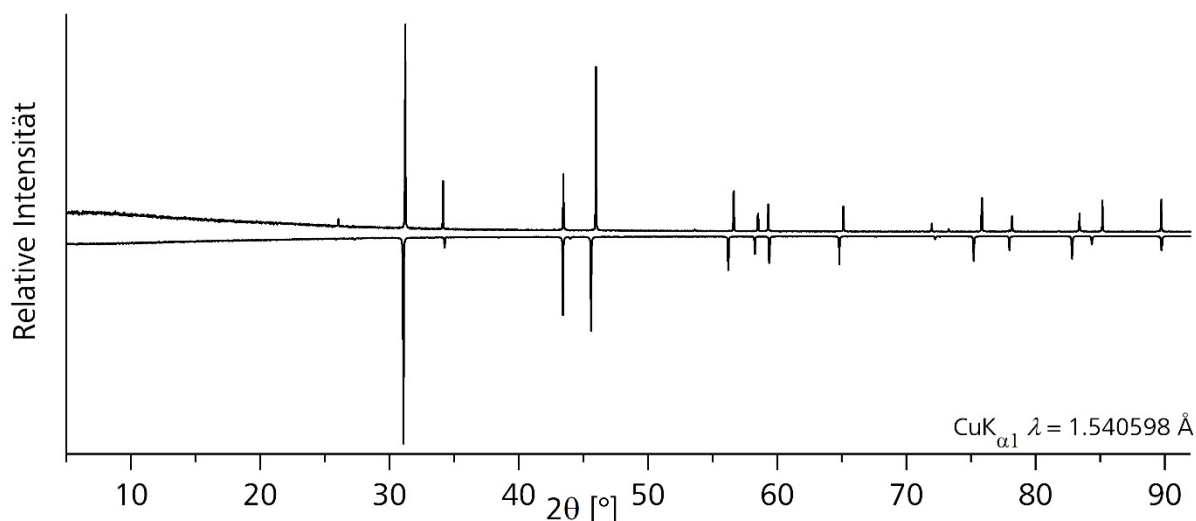
Verbindung		$\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		159.0
Farbe		schwarz
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe, Z		$P6_3/mmc$ (Nr. 194), 2
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a$	3.7751(1)
	$c$	5.1862(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	64.01(1)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	8.25
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]		25
Diffraktometer		STOE STADI P Mythen 1 K, Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\mu(\text{Cu-}\text{K}_{\alpha 1})$	115.77
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$4.000 \leq 2\theta \leq 93.985$
Schrittweite	$\Delta 2\theta$	0.015
Anzahl der Messpunkte		6000
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		19, 2
Programm		JANA2006
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrund		Manuell angepasst
$R_p$ , $wR_p$ , erwarteter $wR_p$		0.0449, 0.0664, 0.0479
$R$ , $wR$ (obs)		0.0519, 0.0617
$R$ , $wR$ (all)		0.0540, 0.0619
GooF		1.39
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0.93, -1.63

### 6.2.2. Die Verbindung $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$

In dem ternären System Ni-Sb-Te sind bis jetzt die Verbindungen  $\text{Ni}_2\text{SbTe}$ ,  $\text{Ni}_{1.52}\text{SbTe}$ ,  $\text{Ni}_{5.66}\text{SbTe}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  und  $\text{Ni}_{1.61}\text{SbTe}_{3.59}$  bekannt.<sup>[73, 75-78]</sup> Mit der Synthese von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  konnte eine neue Verbindung in diesem System dargestellt werden. Durch Pulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass das erhaltene Produkt phasenrein ist. Es konnten alle Reflexe indiziert und die folgenden hexagonalen Gitterparameter verfeinert werden:  $a = 3.9424(6) \text{ \AA}$  und  $c = 5.2443(6) \text{ \AA}$ . Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 6.3 zu sehen (positive Intensität).

Das Pulverdiffraktogramm mit der nominellen Zusammensetzung von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  ist ebenfalls abgebildet (negative Intensität). Bei dieser Zusammensetzung konnte eine hexagonale Phase mit den Gitterparametern  $a = 3.9736(4) \text{ \AA}$  und  $c = 5.2261(4) \text{ \AA}$  indiziert werden. Außerdem wurden

noch fünf weitere Reflexe geringer Intensität gefunden, die keiner bestimmten Phase zugeordnet werden konnten. Die hier indizierte Zelle entspricht sehr gut den Literaturwerten von  $\text{Ni}_2\text{SbTe}$ .<sup>[75]</sup>



**Abbildung 6.3** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  (positive Intensität) mit dem gemessenen Diffraktogramm des Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  (negative Intensität).

Aufgrund der sehr ähnlichen Gitterparameter der Verbindungen  $\text{Ni}_2\text{SbTe}$ ,  $\text{Ni}_{1.52}\text{SbTe}$ ,  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  und  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  ist davon auszugehen, dass in dem System Ni-Sb-Te eine gewisse Phasenbreite vorhanden ist. Eine Übersicht über die Gitterparameter ist in Tabelle 6.4 aufgelistet. Außerdem besitzen die Verbindungen  $\text{Ni}_2\text{SbTe}$ ,  $\text{Ni}_{1.52}\text{SbTe}$ ,  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  alle die Raumgruppe  $P6_3/mmc$ , was wiederum der Raumgruppe des NiAs-Typs entspricht. Die c-Achse von  $\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$  ist gegenüber den anderen genannten Verbindungen in etwa verdreifacht.

**Tabelle 6.4** Übersicht ähnlicher Gitterparameter der Verbindungen im System Ni-Sb-Te

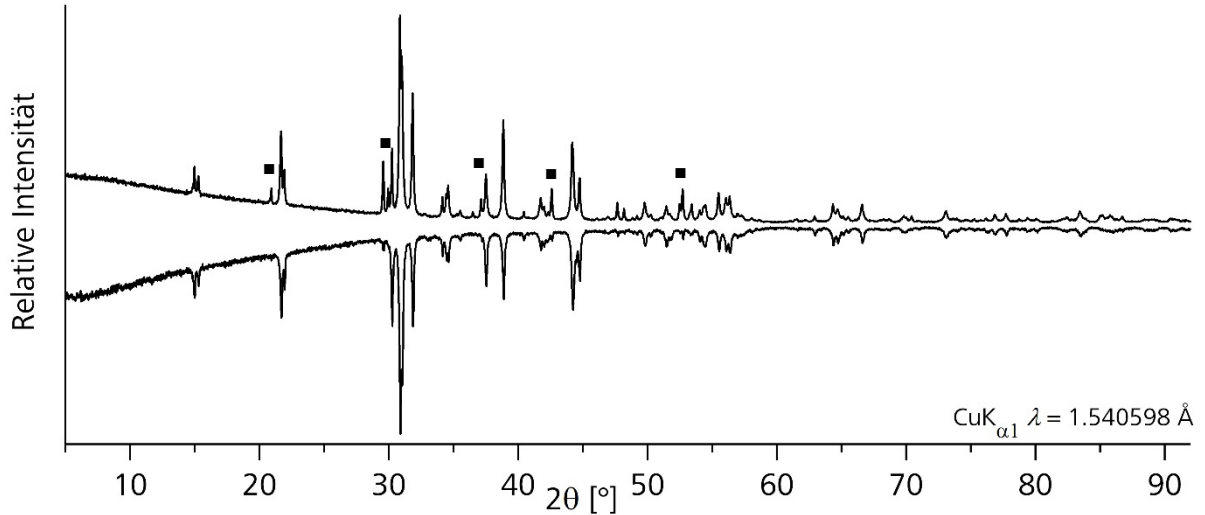
Gitterparameter	$\text{Ni}_2\text{SbTe}$ <sup>[73]</sup>	$\text{Ni}_{1.52}\text{SbTe}$ <sup>[75]</sup>	$\text{Ni}_2\text{SbTe}_2$ <sup>[77]</sup>	$\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$ <sup>[78]</sup>
a	3.96	3.912(1)	3.9030(9)	3.9424(6)
c	5.222	5.194(1)	15.634(3)	5.2443(6)

Eine durchgeführte Rietveldanalyse führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis (R-Werte um die 15 %) und soll deswegen hier nicht explizit besprochen werden. Viel mehr wird, wie bei  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ , die Notwendigkeit einer Einkristallstrukturanalyse deutlich, die jedoch aufgrund fehlender Einkristalle nicht durchgeführt werden konnte.

### 6.2.3. Die Verbindung $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$

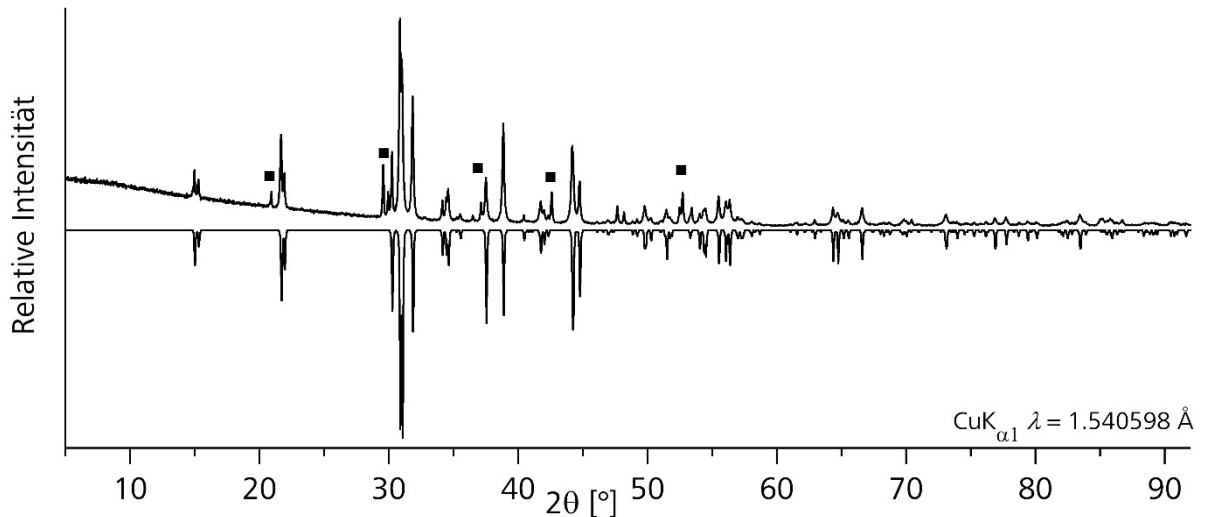
Bis jetzt sind im System Ni-Bi-Se die Verbindungen  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{NiBi}_2\text{Se}_4$  und  $\text{NiBiSe}$  bekannt.<sup>[70, 79, 80]</sup> Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  unterscheidet sich schon auf den ersten Blick deutlich von den Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ ,  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$ . Dies rührt daher, dass sich bei dem Ansatz mit der nominellen Einwaage  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  hauptsächlich das zum Parkerit ( $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ) literaturbekannte schwerere Homologe  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$  gebildet hat.<sup>[70, 81]</sup> Als weitere Nebenphase wurde  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  gefunden. In Abbildung 6.4 ist das erhaltene Pulverdiffraktogramm

dargestellt (positive Intensität). Ebenfalls abgebildet ist das Pulverdiffraktogramm des Ansatzes mit der Zusammensetzung  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  (negative Intensität). Auch hier bildet sich hauptsächlich  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$  und  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  als Nebenphase. Insofern kann dem System Ni-Bi-Se hier kein weiterer Vertreter hinzugefügt werden.



**Abbildung 6.4** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  (positive Intensität) mit dem gemessenen Diffraktogramm des Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  (negative Intensität). Mit **Quadrat** ist die Nebenphase  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  gekennzeichnet.

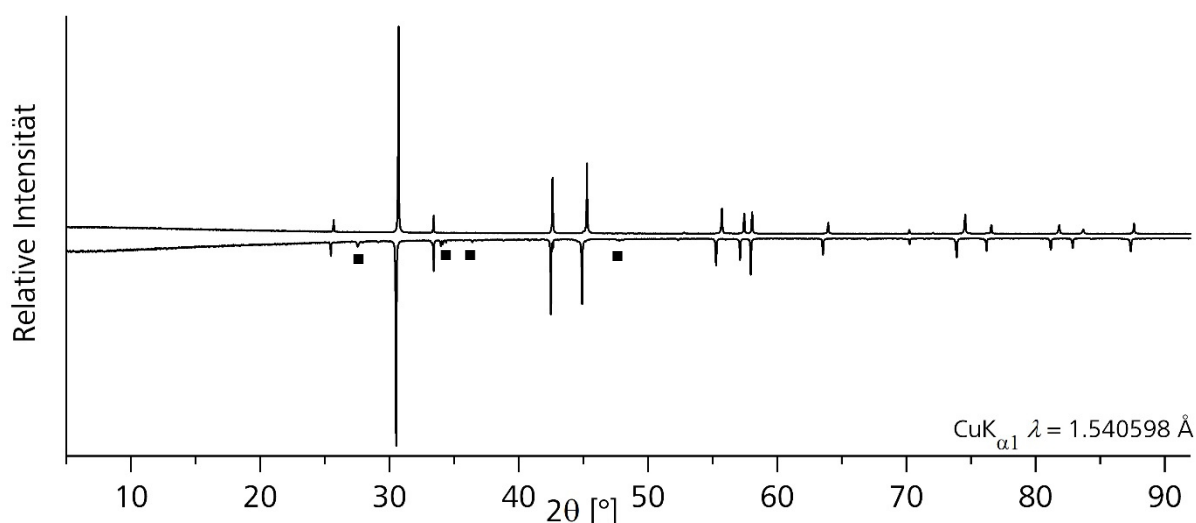
In Abbildung 6.5 ist aus Gründen der Anschaulichkeit sowohl das gemessene Pulverdiffraktogramm (positive Intensität), als auch das aus Literaturdaten berechnete Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$  dargestellt (negative Intensität). Die große Übereinstimmung der beiden Pulverdiffraktogramme ist deutlich zu sehen.



**Abbildung 6.5** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  (positive Intensität) mit dem aus Literaturdaten berechneten Diffraktogramm von  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$  (negative Intensität).<sup>[70]</sup> Mit **Quadrat** ist die Nebenphase  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  gekennzeichnet.

#### 6.2.4. Die Verbindung $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$

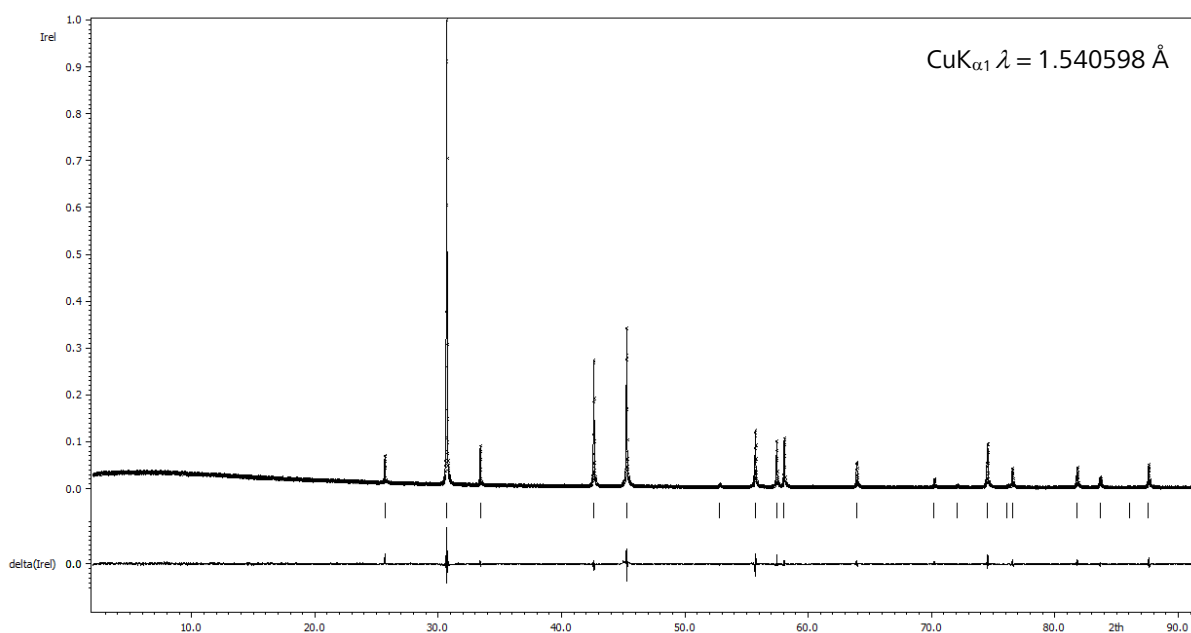
Im System Ni-Bi-Te ist bisher lediglich die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Te}_5$  bekannt.<sup>[82]</sup> Durch die Synthese von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  kann diesem System eine weitere Verbindung hinzugefügt werden. Um die Phasenreinheit des Produktes zu bestätigen, wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt, welches in Abbildung 6.6 abgebildet ist. Dieses konnte vollständig mit den folgenden hexagonalen Gitterparametern indiziert werden:  $a = 3.9989(3) \text{ \AA}$  und  $c = 5.3553(3) \text{ \AA}$ . Fremdreflexe sind nicht vorhanden. Ebenfalls abgebildet ist das Pulverdiffraktogramm des Ansatzes mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ . In diesem Pulverdiffraktogramm konnte eine Phase mit den Gitterparametern  $a = 4.0320(6) \text{ \AA}$  und  $c = 5.3539(6) \text{ \AA}$  indiziert werden. Die restlichen Reflexe des Ansatzes mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  konnten keiner bestimmten Phase zugeordnet werden, da sie nicht zu indizieren waren.



**Abbildung 6.6** Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  (positive Intensität) mit dem gemessenen Diffraktogramm des Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  (negative Intensität). Mit **Quadrat** sind die nicht zuzuordnenden Fremdreflexe markiert.

Zur Strukturaufklärung wurde mit dem Programm *JANA2006* eine Rietveldanalyse durchgeführt. Der Untergrund wurde manuell angepasst und das Profil mit dem *Le Bail* Algorithmus gefittet. Die Profilanpassung wurde mit der *Pseudo-Voigt profile function* innerhalb der zwölffachen Halbwertbreite eines Reflexes durchgeführt. Es wurden die Parameter *GU*, *GW*, *LX* und *LY* verfeinert. Eine Verfeinerung der Parameter *GV* und *GP* wurde nicht durchgeführt, da dies keine signifikante Änderung der *R*-Werte nach sich zog. Die Asymmetrie der Reflexe wurde mit Hilfe der *Berar-Baldinozzi*-Funktion angepasst.<sup>[74]</sup> Es wurden vier Terme verfeinert. Ebenfalls verfeinert wurden die Gitterparameter  $a$  und  $c$  und die Abweichung vom Nullpunkt. Der Differenzplot der Profilanpassung ist in Abbildung 6.7 abgebildet.

Als Strukturmodell diente  $\text{NiAs}$ , woraus sich auch die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  ergibt. Die Verfeinerung wurde mit dem Rietveldalgorithmus durchgeführt, welcher in *JANA2006* implementiert ist. Das Vorgehen, um von der Zusammensetzung  $\text{NiAs}$  des Strukturmodells zu  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  zu gelangen, wurde bereits in Kapitel 6.2 beschrieben. Die Zusammensetzung  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  konnte indes nicht durch die Rietveldanalyse bestätigt werden.



**Abbildung 6.7** Gemessenes und profilangepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$ . Dargestellt sind von oben nach unten das Diffraktogramm, die Peakpositionen und der Differenzplot.

Es wurden alle anisotropen Auslenkungsparameter frei verfeinert, die nicht aufgrund der speziellen Lagen null sind, wobei die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter von Bi und Te gleich gesetzt wurden, um der Mischbesetzung gerecht zu werden. Die Profilverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_p = 6.33\%$  und  $wR_p = 8.86\%$ . Die anschließende Strukturverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_{\text{obs}} (R_{\text{all}}) = 2.89\%$  ( $2.89\%$ ) und  $wR_{\text{obs}} (wR_{\text{all}}) = 5.44\%$  ( $5.44\%$ ). Die gesamten kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

Die Struktur von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  geht auf die Struktur von NiAs zurück, wobei auf der Arsenlage eine 0.5/0.5 Mischbesetzung aus Bi und Te zu finden ist. Die Bi/Te-Atome bilden zusammen eine hexagonal dichteste Kugelpackung in deren Oktaederlücken die Ni-Atome sitzen. Der Koordinationspolyeder der Bi/Te-Atome hingegen ist ein trigonales Prisma und wird wiederum durch sechs Ni-Atome gebildet. Die Lageparameter und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu diesem Kapitel zu finden.

Aufgrund der Diskrepanz der Einwaage ( $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$ ) zur Lösung der Struktur ( $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ), soll die Strukturlösung von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  mit Hilfe von Rietveldverfeinerung, wie auch in Kapitel 6.2.1, nur ein erster Vorschlag sein und nicht die finale Strukturlösung darstellen. Für ein endgültiges Ergebnis wird auch hier eine Einkristallstrukturanalyse benötigt, die aber wegen fehlender Einkristalle nicht durchgeführt werden konnte.

**Tabelle 6.5** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ .

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Ni1	$2a$	0	0	0	1	0.045(1)
Bi1	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$	0.5	0.008(1)
Te1	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$	0.5	0.008(1)

**Tabelle 6.6** Kristallographische Daten zu  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ .

Verbindung	$\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	277.0	
Farbe	schwarz	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe, $Z$	$P6_3/mmc$ (Nr. 194), 2	
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a$	3.9993(1)
	$c$	5.3549(2)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	74.17(1)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{calc}$	10.16
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	25	
Diffraktometer	STOE STADI P Mythen 1 K, Cu- $K_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\mu(\text{Cu-}K_{\alpha 1})$	204.11
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$2.000 \leq 2\theta \leq 91.985$
Schrittweite	$\Delta 2\theta$	0.015
Anzahl der Messpunkte	6000	
Anzahl der Parameter, Einschränkungen	16, 2	
Programm	JANA2006	
Profilfunktion	Pseudo-Voigt	
Untergrund	Manuell angepasst	
$R_p$ , $wR_p$ , erwarteter $wR_p$	0.0633, 0.0886, 0.0676	
$R$ , $wR$ (obs)	0.0289, 0.0544	
$R$ , $wR$ (all)	0.0289, 0.0544	
Goof	1.31	
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$	1.02, -1.08



### 6.3. Zusammenfassung der erhaltenen Ni-Verbindungen.

Im System  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$  ( $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{Q} = \text{Se, Te}$ ) konnten die Verbindungen  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ ,  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  synthetisiert werden, wobei die genaue Stöchiometrie nicht abschließend geklärt ist, da eine Diskrepanz zwischen Einwaage und Rietveldanalyse besteht. Die Gitterparameter sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Die Verbindung  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  konnte nicht dargestellt werden, da sich als Hauptprodukt ausschließlich  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$  gebildet hat.

**Tabelle 6.7** Übersicht der hexagonalen Gitterparameter zu  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ ,  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$ .

Gitterparameter	$\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$	$\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$	$\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$
$a$ [Å]	3.7758(1)	3.9424(6)	3.9989(3)
$c$ [Å <sup>3</sup> ]	5.1870(2)	5.2443(6)	5.3553(3)

Aufgrund der Rietveldverfeinerungen von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Verbindungen analog zu  $\text{NiAs}$  in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  kristallisieren. Für eine finale Strukturlösung werden jedoch passende Einkristalle benötigt, um mit Hilfe dieser eine Einkristallstrukturanalyse durchzuführen und die Strukturen abschließend zu klären.



## 7. Darstellung substituierter Tetraedrite

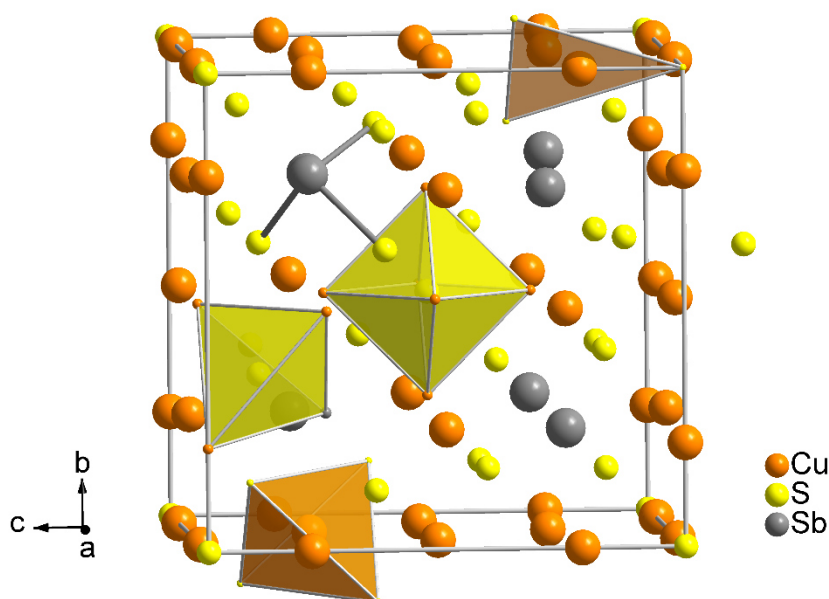
Das Mineral Tetraedrit, welches die idealisierte Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  besitzt, hat in den letzten fünf Jahren aufgrund seiner interessanten Eigenschaften eine große Renaissance erlebt. Dabei waren vor allem der thermoelektrische Wirkungsgrad und die Nutzung als Material für die Photovoltaik Gegenstand der Forschung.<sup>[2, 83-96]</sup> Ein großer Teil der Forschungsbemühungen geht dahin, Cu und Sb in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  teilweise zu substituieren und so die Wärmeleitfähigkeit weiter zu senken, wobei theoretisch auch schon die partielle Substitution des Schwefels durch Selen erfolgreich war, was ebenfalls zu einer Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften führte.<sup>[97]</sup>

Die Struktur von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ist schon seit 1934 bekannt.<sup>[98]</sup> Die ersten Strukturbestimmungen fanden an natürlich vorkommenden Mineralien statt, deren Zusammensetzung von der idealen Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  abweicht und am besten mit folgender Summenformel beschrieben werden kann:  $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Pn}_y\text{S}_{13}$  ( $M = \text{Ag, Zn, Fe, Hg, Pb}$ ;  $x = 0 - 2$ ;  $\text{Pn} = \text{As, Bi}$ ;  $y = 0 - 2$ ). 1964 wurde die Struktur erneut mit moderneren Methoden bestimmt, was zu einer signifikanten Verbesserung der *R*-Werte führte.<sup>[99]</sup> In einer Arbeit von *R.C. Peterson* und *F. Miller* konnte 1986 geklärt werden, dass die Metalle, die Kupfer im Tetraedrit substituieren, ausschließlich auf der trigonal-planar koordinierten Cu-Lage zu finden sind.<sup>[86, 100, 101]</sup> 1997 konnte von *Pfützner et al.* erstmalig die Struktur von stöchiometrischen Tetraedrit aufgeklärt werden.<sup>[102]</sup>

Tetraedrit kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\bar{4}3m$  (Nr. 217) mit dem Gitterparameter  $a = 10.3293(6)$ .<sup>[102]</sup> Im Gegensatz zum Sphalerit sind im Tetraedrit nicht mehr alle Metall-Atome tetraedrisch koordiniert, sondern nur noch die Cu1 Atome, welche von vier S1-Atomen umgeben sind und den Tetraeder  $[\text{Cu1S1}_{4/4}]$  bilden. Cu2 ist trigonal-planar von drei S-Atomen umgeben  $[\text{Cu2S1}_{2/4}\text{S2}_{1/6}]$  und Sb bildet mit drei Schwefelatomen eine trigonale Pyramide  $[\text{SbS1}_{3/4}]$ . Die Koordinationspolyeder des Schwefels sind zum einen ein  $[\text{S1Sb}_{1/3}\text{Cu1}_{2/4}\text{Cu2}_{1/3}]$ -Tetraeder und zum anderen ein  $[\text{S2Cu2}_{6/3}]$ -Oktaeder.

Die Struktur, mitsamt allen vorkommenden Strukturelementen, ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

In dieser Arbeit wurde versucht Sb in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  teilweise oder vollständig zu substituieren. Die Ergebnisse dazu werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.



**Abbildung 7.1** Elementarzelle von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  mit den unterschiedlichen Strukturelementen.<sup>[102]</sup> Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten wurden die Atome isotrop dargestellt.

### 7.1. Die Verbindung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Eine der Besonderheiten von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ist der gemischtvalente Charakter des Tetraedrits, der aufgrund der Elektroneutralität zustande kommt, da man zu 24 positiven und 26 negativen Ladungen pro Summenformel gelangt, wenn man davon ausgehen würde, dass in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ausschließlich  $\text{Cu}^{+1}$  zu finden ist. Insofern ist weder die natürlich vorkommende Substitution zweier Kupfer-Atome pro Elementarzelle durch zweiwertige Kationen noch die Existenz des kupferreichen Tetraedrits mit der Summenformel  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  verwunderlich.<sup>[103]</sup> In beiden Fällen werden vier weitere Elektronen pro Elementarzelle ( $Z = 2$ ) zur Verfügung gestellt, die sonst durch die zusätzliche Oxydation von  $\text{Cu}^{1+}$ -Ionen zu  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zur Verfügung gestellt werden müssen. Aufgrund dessen erwartet man für stöchiometrisches  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  metallische Eigenschaften, während natürlich vorkommender Tetraedrit und  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  Halbleiter sind. Gut zu sehen ist dies an der elektrischen Leitfähigkeit, die bei synthetischem Tetraedrit höher ist als bei natürlich vorkommendem Tetraedrit.<sup>[104]</sup>

Bei der Überlegung,  $\text{Sb}^{3+}$  in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  vollständig durch  $\text{Te}^{2+}$  zu substituieren wird schnell klar, dass aufgrund der Elektroneutralität eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  nicht sinnvoll ist, da man sonst, angenommen es handelt sich um  $\text{Cu}^{+1}$  und  $\text{Te}^{+4}$ , zu 28 positiven und 26 negativen Ladungen gelangt. Geht man hingegen von einem geringeren Kupfergehalt aus, gelangt man zu der Summenformel  $\text{Cu}_{10+2\Box}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ , bei der  $\text{Sb}^{3+}$  vollständig durch  $\text{Te}^{2+}$  substituiert wurde und zwei  $\text{Cu}^{+}$  pro Summenformel durch eine Leerstelle ersetzt wurden.

Das erste Mal wurde  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  1907 von *W. J. Sharwood* erwähnt, der von tellurhaltigem Tetraedrit aus der *Goldfield* Mine in Nevada berichtete.<sup>[105]</sup> Diesem Umstand hat  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  seinen Mineraliennamen Goldfieldit zu verdanken. Vorgeschlagen wurde dieser Name von *Ransome et al.*, die 1909 die Zusammensetzung des neu entdeckten Minerals genauer untersuchten.<sup>[106]</sup> Anfangs

wurde angenommen, dass es sich bei Goldfieldit lediglich um eine Vergesellschaftung unterschiedlicher Mineralien wie Tetraedrit, Calaverit und Sylvanit handelt und nicht um ein eigenständiges Mineral. Dies konnte *Thompson* jedoch 1946 anhand von Röntgenbeugungs-Untersuchungen an Erzproben widerlegen.<sup>[107]</sup>

Die nächsten Überlegungen bezogen sich darauf, welche Atome durch Te substituiert werden. *W. Nowacki* schlug 1969 eine Substitution von Schwefel durch Tellur vor, was sich später jedoch als falsch herausstellte.<sup>[108]</sup> *R. Kalbskopf* stellte 1974 erstmals synthetischen Goldfieldit durch eine Hydrothermalsynthese her und zeigte, dass Tellur das Antimon des Tetraedrits substituiert und nicht den Schwefel.<sup>[109]</sup> Aufgrund der angewendeten Synthesevorschrift, die unter anderem MgO beinhaltete, wurde durch die Hydrothermalsynthese eine Mischung unterschiedlicher Phasen und Verunreinigungen erhalten. Daher wurde das erhaltene Pulverdiffraktogramm qualitativ mit dem Pulverdiffraktogramm einer Tetraedrit-Probe verglichen. Außerdem kam *R. Kalbskopf* durch seine Untersuchungen zu den Ergebnissen, dass die Summenformel von Goldfieldit  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  sein musste und dass die zwei fehlenden Cu-Atome sich vorher auf der trigonal planar koordinierten  $12e$ -Lage befunden haben mussten. Diese Ergebnisse beruhen auf einem rein qualitativen Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und nicht auf einer Strukturlösung von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ . Allerdings konnten diese Ergebnisse in Arbeiten der nächsten Jahre auf unterschiedliche Art und Weise bestätigt werden.<sup>[110-112]</sup>

*S. Karup-Møller* untersuchte 1994 das Phasendiagramm Cu-Te-S und kam zu dem Schluss, dass sich  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  im Temperaturbereich von 350 °C bis 450 °C zersetzt, was gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit zusammenpasst.<sup>[113]</sup> Die erste Strukturlösung mit Hilfe von Rietveldverfeinerung wurde 1996 von *Pohl et al.* an natürlich vorkommendem selenhaltigem Erz durchgeführt. Diese Strukturlösung lieferte  $R$ -Werte um die 10%.<sup>[114]</sup> Nahezu die gesamte Forschung zu  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  wurde von einem geologischen Standpunkt aus geführt, wie auch eine der neuesten Arbeiten zu Goldfieldit von *R. Plotinskaya et al.*<sup>[115]</sup>

Diese Arbeit bietet die erste vollständige Strukturlösung von synthetischem Goldfieldit mit Hilfe von Rietveldverfeinerung. Zusätzlich wurde die thermische Zersetzung von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  untersucht und die Probe mit Ramanspektroskopie weiter charakterisiert. Parallel zu der Auswertung der  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ -Daten dieser Arbeit wurde von *Bouyrie et al.* 2015 eine Arbeit veröffentlicht, die ebenfalls eine vollständige Strukturaufklärung von synthetischem Goldfieldit liefert und zu den gleichen Ergebnissen kommt.<sup>[116]</sup> Im Unterschied zu dieser Arbeit wurde von *Bouyrie et al.* die Struktur jedoch an Einkristallen bestimmt, die dieser trotz der Zersetzungstemperatur von 400 °C erhalten hatte.

### 7.1.1. Synthese und thermische Analyse

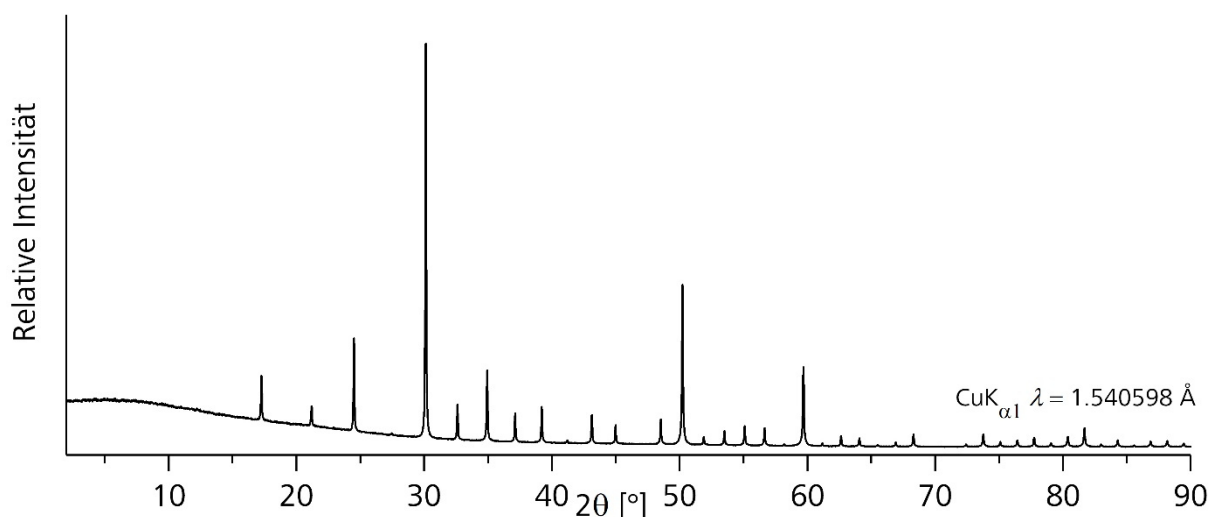
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  wurde aus den Elementen Cu, Te und Se im stöchiometrischen Verhältnis von 10:4:13 durch klassische Festkörpersynthese bei 400 °C und einer Reaktionszeit von einer Woche synthetisiert. Die Probe wurde anschließend homogenisiert und eine weitere Woche bei 400 °C getempert.

Die durchgeführte thermogravimetrische Analyse zeigt, dass sich  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  ab 400 °C zersetzt. Dies steht in gewissem Widerspruch zur gewählten Synthesetemperatur, welche sich jedoch experimentell bewährt hat. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Synthese in einem geschlossenen System durchgeführt wurde, während die thermogravimetrische Analyse in einem offenen System unter Argon durchgeführt wurde. Bis 620 °C hat  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  etwa 40 % seiner Masse verloren. Der genaue Verlauf der thermogravimetrischen Analyse von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  ist im Anhang zu diesem Kapitel zu finden. Um die Zersetzungsprodukte von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  zu klären, wurden fünf 15 cm lange Ampullen auf einer Seite mit einer kleinen Menge  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  bestückt und eine Woche bei 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C und 800 °C getempert. Durch die Länge der Ampulle konnten die Zersetzungsprodukte auf der anderen Seite der Ampulle wieder kondensieren und pulverdiffraktometrisch untersucht werden. Wie sich zeigte, verflüchtigten sich zuerst das Tellur der Probe und anschließend ein Teil des Schwefels aus der Ausgangsverbindung. Zurück blieb eine Mischung verschiedener Kupfer-Sulfide mit den Zusammensetzungen  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$  und  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ .

Des Weiteren wurde eine Probe von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  durch Hochdrucksynthese mit einer Reaktionszeit von einer Stunde bei 1200 °C und 14 kbar Druck synthetisiert um die Machbarkeit dieser Syntheseroute zu untersuchen. Dabei konnte ebenfalls  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  dargestellt werden, welches jedoch nicht phasenrein war.

### 7.1.2. Pulverdiffraktometrie

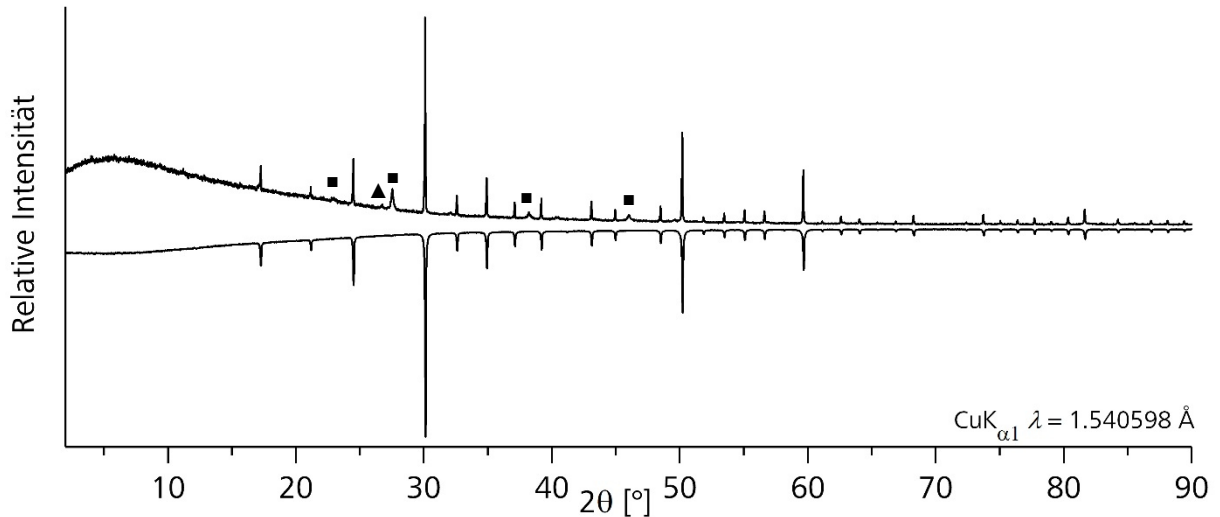
Um die Phasenreinheit der Probe zu untersuchen wurde von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  ein Pulverdiffraktogramm angefertigt, das vollständig mit dem kubischen Gitterparameter  $a = 10.2697(1)$  indiziert werden kann. Weitere Reflexe sind nicht sichtbar. Die Raumgruppe ist  $I\bar{4}3m$ . Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 7.2 zu sehen.



**Abbildung 7.2** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ . Es sind keinerlei Fremdreflexe zu erkennen.

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ , das durch Hochdrucksynthese dargestellt wurde, zeigt deutlich, dass eine Synthese mit Hilfe hoher Drücke ebenfalls möglich ist. Allerdings ist die Probe nicht vollständig phasenrein. Als Hauptphase konnte  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  mit dem kubischen Gitterparameter

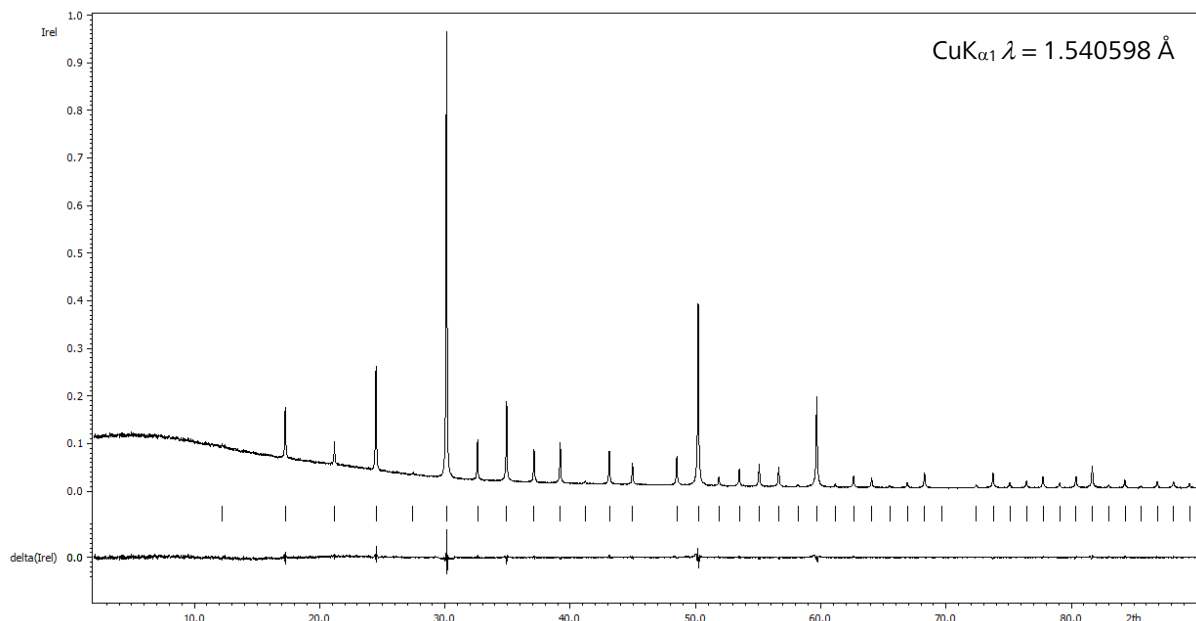
$a = 10.2717(3) \text{ \AA}$  indiziert werden. Der Reflex bei  $26.73^\circ$  ist BN des verwendeten BN-Tiegels zuzuordnen. Die übrigen Fremdreflexe sind elementarem Te zuzuordnen. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 7.3 zu sehen (positive Intensität). Als Referenz ist das Pulverdiffraktogramm von phasenreinem  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  mitabgebildet (negative Intensität).



**Abbildung 7.3** Hochdruckansatz von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  bei  $1200^\circ\text{C}$  und 14 kbar (positive Intensität) und phasenreines  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  als Vergleich (negative Intensität). **Dreieck:** BN **Quadrat:** Te

### 7.1.3. Rietveldanalyse

Für die Strukturaufklärung von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  wurde mit dem Programm *JANA2006* eine Rietveldanalyse durchgeführt. Der Untergrund wurde mit einem *Legendre*-Polynom achten Grades korrigiert. Trotz des relativ geringen Untergrundes führte dies zu dem besten Ergebnis. Das Profil selbst wurde mit dem *le Bail* Algorithmus gefittet und die Profilanpassung wurde mit der *Pseudo-Voigt profile function* innerhalb der achtfachen Halbwertbreite eines Reflexes durchgeführt. Es wurden die Parameter *GU*, *GW*, *LX* und *LY* verfeinert. Eine Verfeinerung der Parameter *GV* und *GP* wurde nicht durchgeführt, da dies keine signifikante Änderung der *R*-Werte nach sich zog. Die Asymmetrie der Reflexe wurde mit Hilfe von vier Termen der *Berar-Baldinozzi*-Funktion angepasst. Ebenfalls verfeinert wurden der Gitterparameter *a* und die Abweichung vom Nullpunkt. Ein Fundamentalansatz wurde ebenfalls durchgeführt, führte aber zu schlechteren Ergebnissen. Der Differenzplot der Profilanpassung ist in Abbildung 7.4 dargestellt.



**Abbildung 7.4** Gemessenes und profilangepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ . Dargestellt sind von oben nach unten das Diffraktogramm, die Peakpositionen und der Differenzplot. Die Rietveldanalyse wurde mit *Jana2006* durchgeführt.<sup>[20]</sup>

Sowohl die Raumgruppenbestimmung ( $I\bar{4}3m$ ) als auch die Strukturlösung gehen auf das Strukturmodell  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  zurück. Verfeinert wurde die Struktur mit dem in *JANA2006* implementierten Rietveldalgorithmus. Es wurden die Besetzungsfaktoren beider Cu-Lagen gleichzeitig frei verfeinert. Dies führte zu dem gleichen Ergebnis, das auch schon anhand von Mineralproben ermittelt wurde, nämlich, dass die tetraedrisch koordinierte  $12d$ -Lage voll besetzt bleibt und die trigonal planar koordinierte  $12e$ -Lage um die zwei fehlenden Cu-Atome pro Elementarzelle unterbesetzt ist. Aufgrund dieser Ergebnisse und um der Elektroneutralität gerecht zu werden, wurden die Besetzungsfaktoren der  $12d$ - und der  $12e$ -Lage abschließend auf 1.000 bzw. 0.667 festgesetzt, was vier Cu-Atomen entspricht. Die Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu diesem Kapitel zu finden.

**Tabelle 7.1** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ .

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	s.o.f.	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Cu1	$12d$	1/2	0	1/4	1	0.022(1)
Cu2	$12e$	0	0	0.2097(4)	0.667	0.033(2)
Te	$8c$	0.2602(1)	0.2602(1)	0.2602(1)	1	0.013(1)
S1	$24g$	0.8886(2)	0.8886(2)	0.3607(3)	1	0.011(1)
S2	$2a$	0	0	0	1	0.015(2)

Die Profilverfeinerung ergab  $R$ -Werte von  $R_p = 2.61\%$  und  $wR_p = 3.39\%$ . Die anschließende Strukturverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_{obs} (R_{all}) = 1.73\% (1.91\%)$  und



$wR_{obs}$  ( $wR_{all}$ ) = 1.82 % (1.94 %). Die gesamten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Die Struktur von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  entspricht der Struktur von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , mit den Unterschieden, dass die 12e-Lage nicht vollbesetzt ist und dass Antimon durch Tellur ersetzt wurde. Die Struktur von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  wurde bereits in der Einleitung zu Kapitel 7 beschrieben. Der Gitterparameter von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  ist deutlich kleiner als der von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , was auf die vier fehlenden Cu-Atome pro Elementarzelle zurückzuführen ist. Dies passt sehr gut zu den Atomabständen von  $d(\text{Sb/Te-S1})$  und  $d(\text{Cu2-S2})$ , die im Goldfeldit ebenfalls deutlich kleiner sind als im Tetraedrit. Die besagten Abstände sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

**Tabelle 7.2** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Verbindung		$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		1562.7
Farbe		schwarz
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe, Z		$\bar{4}3m$ (Nr. 217), 2
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	10.2672(3)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	1082.33(3)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{calc}$	4.79
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]		25
Diffraktometer		STOE STADI P Mythen 1 K, Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\mu(\text{Cu-}\text{K}_{\alpha 1})$	64.56
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$2.000 \leq 2\theta \leq 90.485$
Schrittweite	$\Delta 2\theta$	0.015
Anzahl der Messpunkte		5900
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		35, 1
Programm		JANA2006
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrundfunktion		Legendre-Polynom 8. Grades
$R_p$ , $wR_p$ , erwarteter $wR_p$		0.0261, 0.0357, 0.0339
$R$ , $wR$ (obs)		0.0173, 0.0191
$R$ , $wR$ (all)		0.0182, 0.0194
GooF		1.05
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$	0.44, -0.58

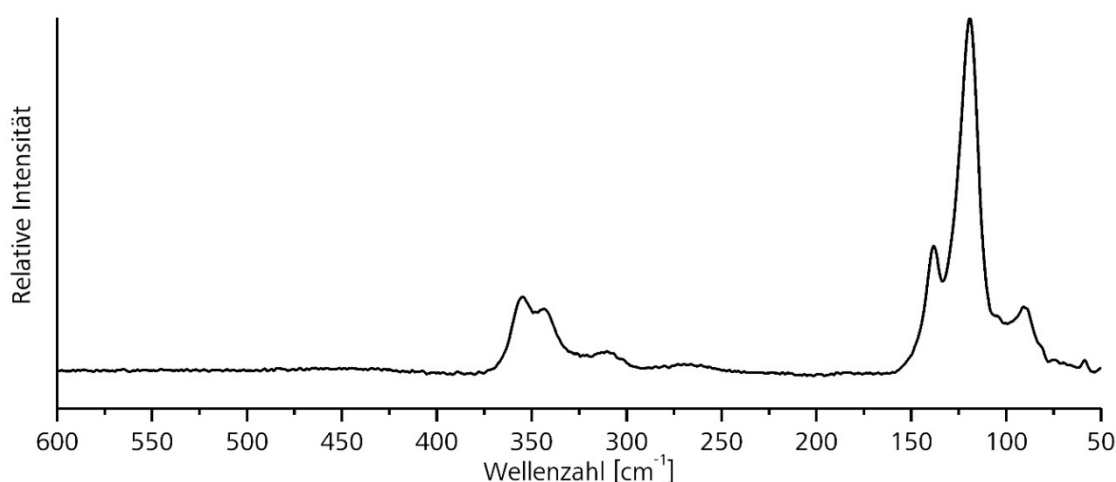
**Tabelle 7.3** Zellparameter und ausgewählte interatomare Abstände von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ .

	$a$ [Å]	$d(\text{Sb/Te-S1})$ [Å]	$d(\text{Cu2-S2})$ [Å]	$d(\text{Cu1-S1})$ [Å]
<b><math>\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}</math></b>	10.2703(3)	2.397(3)	2.154(3)	2.318(2)
<b><math>\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}</math></b>	10.3293(6)	2.434(1)	2.250(2)	2.313(1)

#### 7.1.4. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die Raman-Banden von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  bei etwa  $350\text{ cm}^{-1}$  gehen auf das Thiotellurat-Ion  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  zurück. Insgesamt sind nur wenige Verbindungen mit  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  als Baueinheit bekannt. Einige Beispiele sind  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ ,  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  und die Gruppe an Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{AMTeS}_3$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $M = \text{Cu, Ag}$ ).<sup>[117-123]</sup>

Aufgrund der speziellen kristallographischen Lage des Te-Atoms ergibt sich für das Thiotellurat-Ion  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  eine ideale  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_s(\text{Te-S})$  ist bei  $355\text{ cm}^{-1}$  und die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{as}(\text{Te-S})$  ist bei  $345\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Dies befindet sich sowohl in guter Übereinstimmung mit Raman-Messungen von natürlich vorkommendem Goldfeldit als auch mit Raman-Messungen oben genannter Verbindungen. Das breite Signal bei  $311\text{ cm}^{-1}$  kann nicht zugeordnet werden. Bei Schwingungen unterhalb von  $150\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um Gitterschwingungen von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ . Das Raman-Spektrum ist in Abbildung 7.5 zu finden.

**Abbildung 7.5** Ramanspektrum von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ .

#### 7.2. Die Verbindung $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$

Eine weitere Substitution von Tetraedrit wurde durchgeführt, indem eine Hälfte des Antimons durch Arsen und die andere Hälfte durch Tellur ersetzt wurde. Eine Reduktion des Kupfergehaltes, wie bei  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ , war nicht zu erwarten, da  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  durch die Kombination von  $\text{As}^{3+}$  und  $\text{Te}^{4+}$  bereits elektroneutral ist. Aufgrund des großen Masseunterschiedes zwischen  $\text{As}^{3+}$  und  $\text{Te}^{4+}$  sollte die Mischbesetzung der ehemaligen Sb-Lage besonders vorteilhaft für die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit sein, was wiederum den  $ZT$ -Wert gegenüber  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  erhöhen sollte.<sup>[124]</sup>

### 7.2.1. Synthese und thermische Analyse

$\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde durch klassische Festkörpersynthese bei 400 °C mit einer Reaktionszeit von drei Tagen aus den Elementen stöchiometrisch synthetisiert. Die erhaltene Probe wurde insgesamt vier Mal homogenisiert und für jeweils eine Woche bei 400 °C getempert.

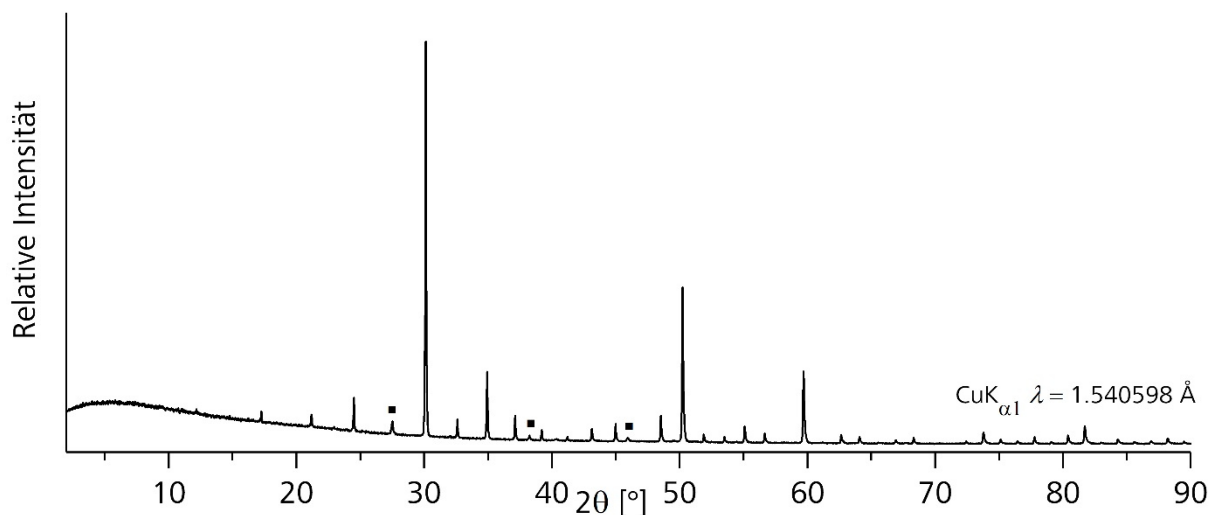
Eine durchgeführte thermogravimetrische Analyse ergab, dass sich  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  ab 400 °C zersetzt und bis 700 °C 40 % der Masse verliert. Aufgrund der verlorenen Masse ist es sehr wahrscheinlich, dass sich Tellur, Arsen und ein Teil des Schwefels verflüchtigen und eine Mischung aus verschiedenen Kupfer-Sulfiden zurück bleibt, wie dies auch bei  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  zu beobachten war. Die TG ist im Anhang zu diesem Kapitel abgebildet.

Zusätzlich zur klassischen Festkörpersynthese wurde versucht  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  durch Hochdrucksynthese bei 1200 °C, 14 kbar und einer Stunde Reaktionszeit darzustellen. Dies war möglich, jedoch nicht als phasenreines Produkt.

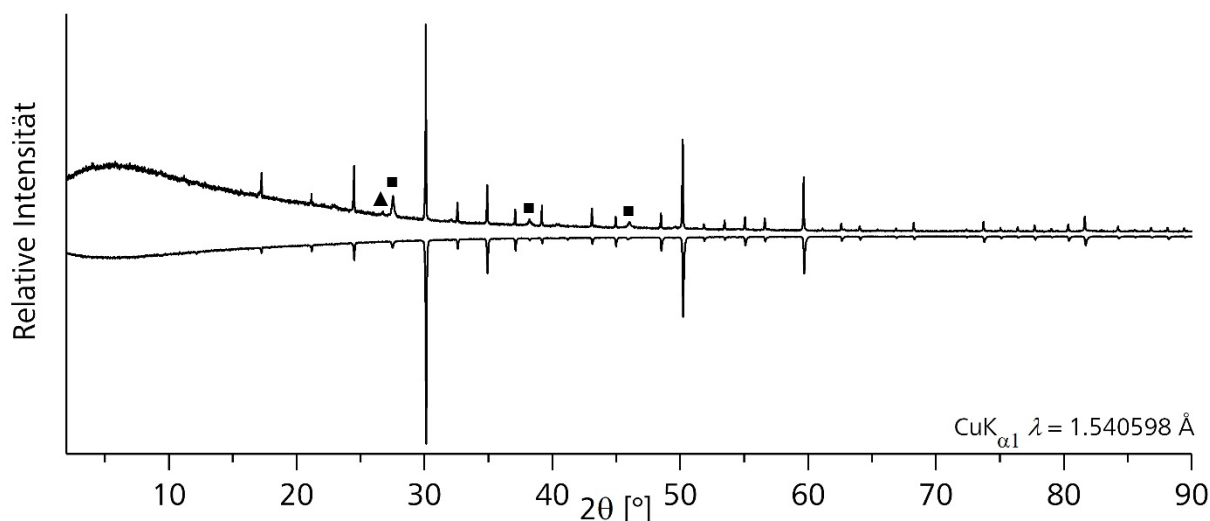
### 7.2.2. Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm konnte mit dem kubischen Gitterparameter  $a = 10.2601(2)$  Å indiziert werden. Das erhaltene Produkt ist bis auf eine Te-Nebenphase phasenrein. Es wurden keine weiteren Reflexe beobachtet. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

In Abbildung 7.7 ist das Pulverdiffraktogramm des Hochdruckansatzes zu sehen (positive Intensität). Dieses lässt sich kubisch mit dem Gitterparameter  $a = 10.247(2)$  Å indizieren. Aufgrund der Hochdrucksynthese ist der Gitterparameter  $a$  geringfügig kleiner als bei  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ , das durch Festkörpersynthese dargestellt wurde. Die Fremdreflexe stammen von Tellur und Verunreinigungen durch den BN-Tiegel, der bei der Synthese verwendet wurde. Bis auf diese Verunreinigung zeigt das Pulverdiffraktogramm, dass sich  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  ebenfalls gut durch Hochdrucksynthese herstellen lässt, was zu einer massiven Zeitersparnis gegenüber der Festkörpersynthese führt. Gleichzeitig leidet die Kristallinität, was man an der Verbreiterung der Reflexe und an der Güte der Verfeinerung sehen kann. Zusätzlich aufgetragen ist das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ , welches durch Festkörpersynthese dargestellt wurde. (negative Intensität).



**Abbildung 7.6** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ . Mit **Quadrat** sind die Fremdreflexe gekennzeichnet, die von Tellur herrühren.

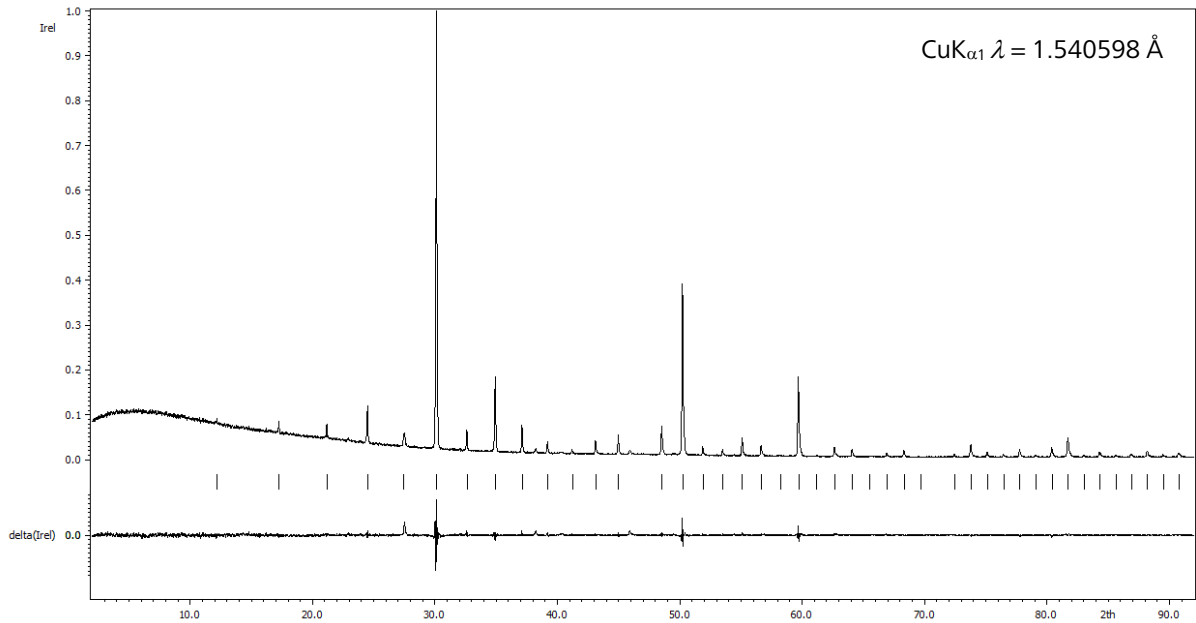


**Abbildung 7.7** Hochdruckansatz von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  bei 1200 °C und 14 kbar (positive Intensität) und  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ , welches durch klassische Festkörpersynthese dargestellt wurde, als Vergleich (negative Intensität). Die Fremdreflexe, die von Te herrühren sind in dem Pulverdiffraktogramm der Hochdrucksynthese wesentlich stärker ausgeprägt. **Dreieck:** BN **Quadrat:** Te

### 7.2.3. Rietveldanalyse

Von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde mit dem Programm *JANA2006* eine Rietveldanalyse durchgeführt. Dafür wurde der Untergrund manuell angepasst und das Profil mit dem *le Bail* Algorithmus gefittet. Die Profilanpassung selbst wurde mit der *Pseudo-Voigt profile function* innerhalb der achtfachen Halbwertbreite eines Reflexes durchgeführt. Es wurden die Parameter *GU*, *GW* und *LY* verfeinert. Eine Verfeinerung weiterer Parameter wurde nicht durchgeführt, da dies keine signifikante Änderung der *R*-Werte nach sich zog. Die Asymmetrie der Reflexe wurde mit Hilfe der *Berar-Baldinozzi*-Funktion angepasst. Für die Korrektur der Asymmetrie wurden insgesamt sechs Terme

verfeinert. Ebenfalls verfeinert wurden der Gitterparameter  $a$  und die Abweichung vom Nullpunkt. Der Differenzplot der Profilanpassung ist in Abbildung 7.8 abgebildet.



**Abbildung 7.8** Gemessenes und profilangepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ . Dargestellt sind von oben nach unten das Diffraktogramm, die Peakpositionen und der Differenzplot. Die Fremdreflexe sind nicht umgesetztem Tellur zuzuordnen.

Als Strukturmodell wurde abermals  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  verwendet, das ebenfalls die verwendete Raumgruppe  $\bar{1}43m$  vorgab. Das Antimon aus  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  wurde vor der Verfeinerung mit dem Rietveldalgorithmus durch eine 0.5/0.5 Mischbesetzung aus As und Te ersetzt. Anschließend wurden die Besetzungsfaktoren von As und Te frei verfeinert, wobei aufgrund der Elektroneutralität eingeschränkt wurde, dass die Summe der Besetzungsfaktoren zusammen eins ergeben muss. Dies führte zu den Besetzungsfaktoren 0.49 für As und 0.51 für Te. Dies entspricht einer Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12}\text{As}_{1.95}\text{Te}_{2.05}\text{S}_{13}$ . Die Abweichung von der Zusammensetzung der Einwaage  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_4\text{S}_{13}$  liegt innerhalb der Standardabweichung. Die Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.4 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu diesem Kapitel zu finden.

**Tabelle 7.4** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Cu1	12d	1/4	1/2	0	1	0.018(1)
Cu2	12e	0.2165(4)	0	0	1	0.054(2)
As	8c	0.2597(2)	0.2597(2)	0.2597(2)	0.49(1)	0.0062(5)
Te	8c	0.2597(2)	0.2597(2)	0.2597(2)	0.51(1)	0.0062(5)
S1	24g	0.1143(4)	0.1143(4)	0.3593(5)	1	0.003(2)
S2	2a	0	0	0	1	-0.006(2)

Die Profilverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_p = 3.56\%$  und  $wR_p = 3.85\%$ . Die anschließende Strukturverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_{obs}$  ( $R_{all}$ ) =  $2.83\%$  ( $2.88\%$ ) und  $wR_{obs}$  ( $wR_{all}$ ) =  $3.75\%$  ( $3.75\%$ ). Die gesamten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.5 aufgelistet. Die Struktur unterscheidet sich bis auf die Mischbesetzung nicht von der des Tetraedrits und ist bereits in der Einleitung zu Kapitel 7 beschrieben worden. Der GooF von 1.44 ist durch die Fremdreﬂexe zu erklären, welche nicht umgesetztem Tellur zuzuordnen sind.

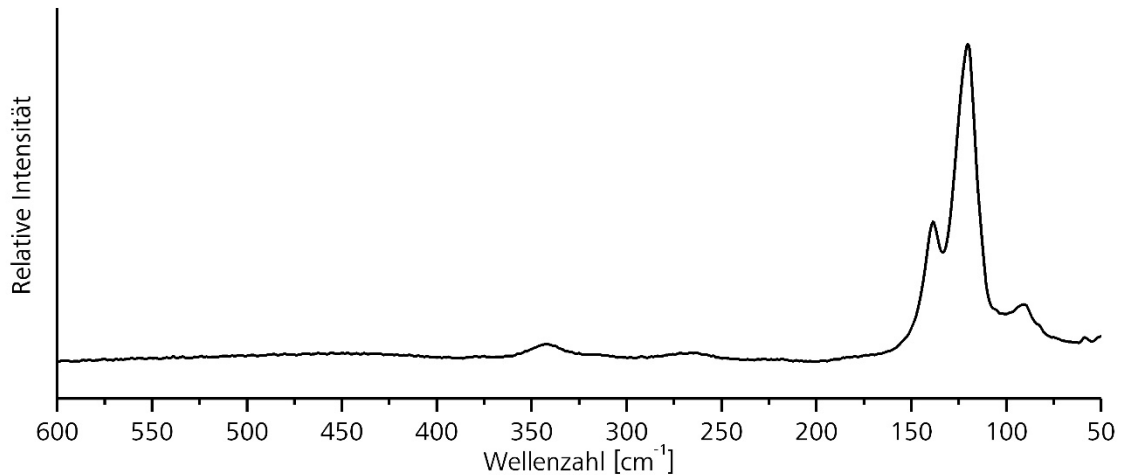
**Tabelle 7.5** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$

Verbindung		$\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		1584.4
Farbe		schwarz
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe, $Z$		$\bar{4}3m$ (Nr. 217), 2
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	10.2633(3)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	1081.09(6)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{calc}$	4.87
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]		25
Diffraktometer		STOE STADI P Mythen 1 K, Cu- $K_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\mu(\text{Cu-}K_{\alpha 1})$	48.72
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$2.000 \leq 2\theta \leq 91.985$
Schrittweite	$\Delta 2\theta$	0.015
Anzahl der Messpunkte		6000
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		29, 3
Programm		JANA2006
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrund		Manuell angepasst
$R_p$ , $wR_p$ , erwarteter $wR_p$		0.0356, 0.0554, 0.0385
$R$ , $wR$ (obs)		0.0283, 0.0375
$R$ , $wR$ (all)		0.0288, 0.0375
GooF		1.44
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$	0.71, -0.75

#### 7.2.4. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Das Ramanspektrum von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  zeigt im Bereich zwischen  $400 \text{ cm}^{-1}$  und  $300 \text{ cm}^{-1}$  bei  $342 \text{ cm}^{-1}$  ein breites Signal. Dies passt sehr gut zu den Literaturdaten von Tennantit  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ .<sup>[125]</sup> Wie bei  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  handelt es sich hierbei um eine Streckschwingung  $\nu(\text{As/Te-S})$  von  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  oder

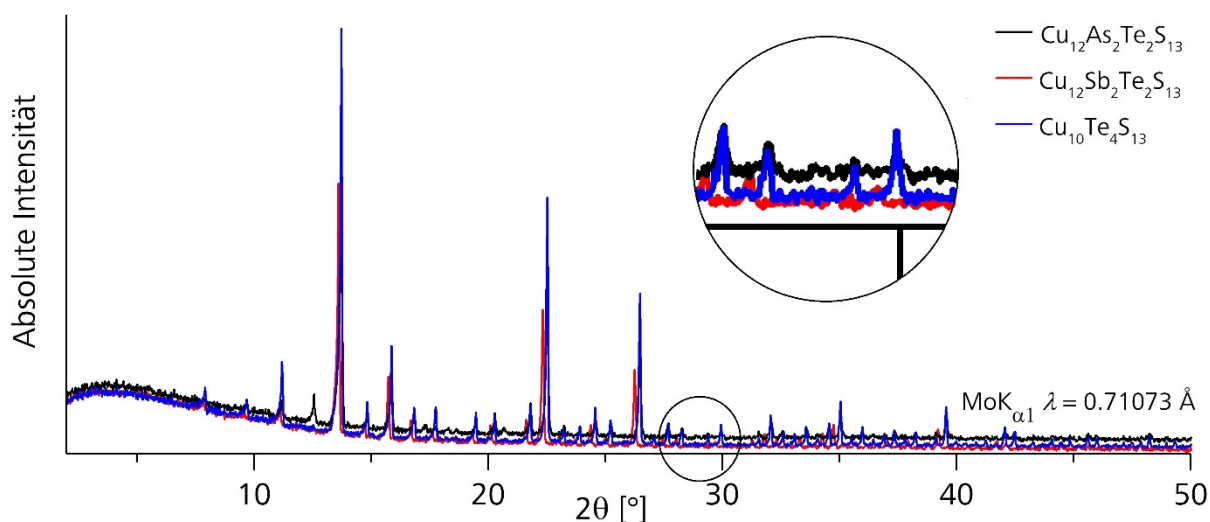
$[\text{AsS}_3]^{3-}$ . Ungewöhnlich ist, dass nur ein Signal zu sehen ist, anstatt wie zu erwarten zwei für  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  und  $[\text{AsS}_3]^{3-}$ . Dies kann durch die Breite des Signals erklärt werden, da die zu erwartenden Ramansignale laut Literatur nur etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt sein sollten, das Signal selbst aber eine Breite von  $30\text{ cm}^{-1}$  besitzt.<sup>[125]</sup> Das Spektrum ist in Abbildung 7.9 zu sehen.



**Abbildung 7.9** Ramanspektrum von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$

### 7.2.5. Röntgenfluoreszenz

Aufgrund der Ergebnisse der Ramanspektroskopie, in dem nur ein Peak anstatt zwei für  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  und  $[\text{AsS}_3]^{3-}$  zusehen waren, wurde mit Hilfe von Röntgenfluoreszenz untersucht, ob sich in der Probe von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  tatsächlich As befindet. Dafür wurde für ein Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  mit Molybdän-Strahlung aufgenommen. Als Referenzen wurden ebenfalls Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  mit Molybdän-Strahlung aufgenommen. Wegen der typischen Fluoreszenz von As bei Mo-Strahlung sollte der Untergrund von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  gegenüber  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  erhöht sein. In Abbildung 7.10 sind die drei Pulverdiffraktogramme zusammen dargestellt. Die Pulverdiffraktogramme sind in diesem Fall nicht normiert und es ist die absolute Intensität aufgetragen, da der Absolutwert der unterschiedlichen Untergründe verglichen werden soll. Würde man die Graphen auf eins normieren, so würde der Untergrund von der Intensität des größten Reflexes abhängen. Die Höhe des größten Reflexes kann in den drei untersuchten Proben jedoch unterschiedlich sein, unabhängig vom Einfluss des Untergrundes. Man sieht, dass das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  gegenüber  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  einen erhöhten Untergrund besitzt. Da  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  relativ wenig As enthält, fällt der Effekt nicht stärker aus. Somit ist klar, dass die Probe As enthält.



**Abbildung 7.10** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ , und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ . Die Intensitäten sind in diesem Fall nicht normiert. Zusätzlich ist ein  $2\theta$ -Bereich vergrößert worden, um die Röntgenfluoreszenz im Graph hervorzuheben.

### 7.3. Die Verbindung $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$

Ähnlich zu  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde versucht  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  darzustellen. Auch hier ist aufgrund der Kombination von  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Te}^{4+}$  die Elektroneutralität von vornherein gegeben. Durch die Mischbesetzung durch  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Te}^{4+}$  wird ein positiver Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit erwartet. Es sollte zu einer höheren Phononen-Streuung kommen, somit zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit und dadurch wiederum zu einem besseren  $ZT$ -Wert gegenüber  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Während der Arbeit an  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde von *Bouyrie et al.* eine Arbeit veröffentlicht, die sich in Teilen mit den hier gezeigten Ergebnissen überschneidet.<sup>[116]</sup>

#### 7.3.1. Synthese und thermische Analyse

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde durch eine Festkörpersynthese bei 400 °C mit einer Reaktionszeit von drei Tagen aus den Elementen Cu, Sb, Te und S im stöchiometrischen Verhältnis von 12:2:2:13 synthetisiert. Die erhaltene Probe wurde jeweils vier Mal homogenisiert und eine Woche bei 400 °C getempert.

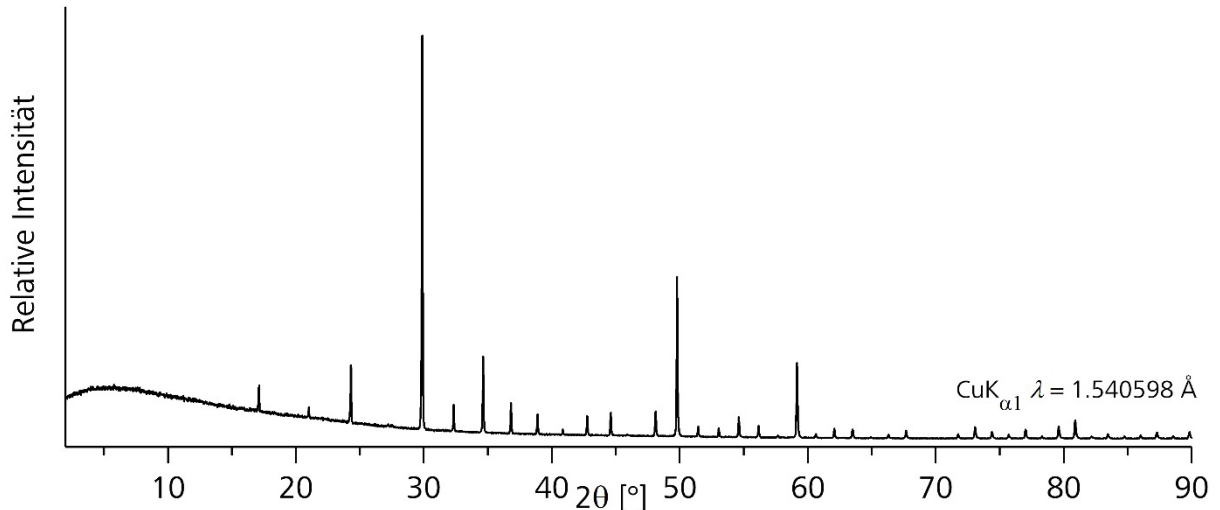
Auch von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde eine Hochdrucksynthese bei 1200 °C, 14 kbar und einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt, um die Realisierbarkeit dieses Syntheseweges zu überprüfen. Dies war möglich, jedoch nicht als phasenreines Produkt.

Ähnlich zu  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  zeigt sich in der Thermogravimetrie von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ , dass sich dieses ab 450 °C zersetzt. Bis 800 °C hat  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  in etwa 20 % seiner Masse verloren. Te macht 15.2 % der Masse von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  aus. Aufgrund der Ergebnisse zu  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  wird vermutet, dass sich das gesamte Te und ein Teil des Schwefels verflüchtigen.



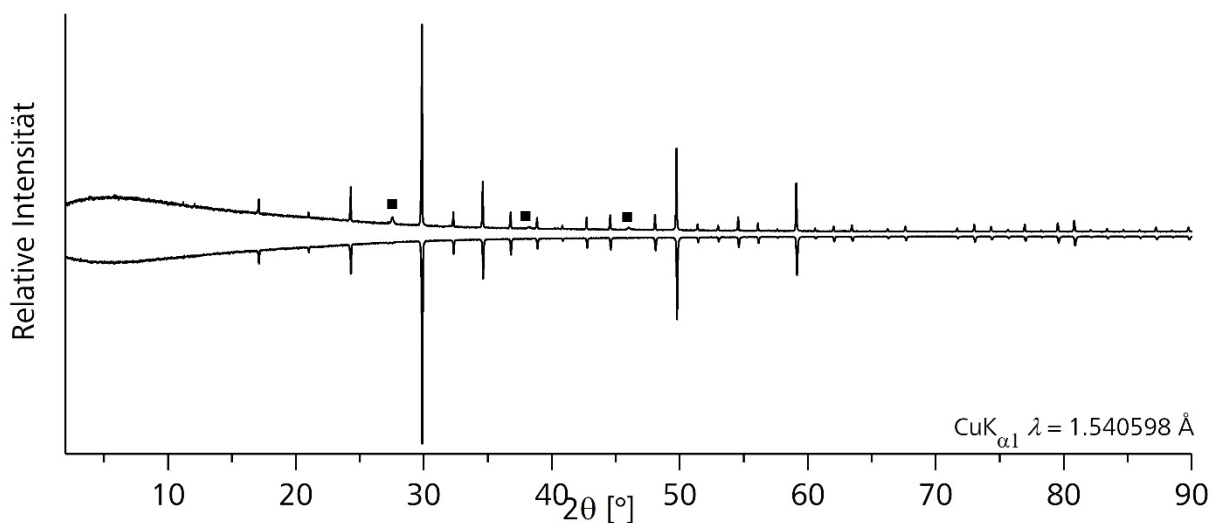
### 7.3.2. Pulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung, ob das erhaltene Produkt phasenrein ist, wurde ein Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  angefertigt. Alle Reflexe konnten kubisch mit den Gitterparameter  $a = 10.3507(2) \text{ \AA}$  indiziert werden. Eine weitere Phase oder nicht zuzuordnende Reflexe wurden nicht beobachtet. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 7.11 dargestellt.



**Abbildung 7.11** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ . Es sind keinerlei Fremdreﬂexe zu erkennen.

Das Pulverdiffraktogramm des Hochdruckansatzes konnte bis auf die Fremdreﬂexe, die von einer Te-Nebenphase und dem verwendeten BN-Tiegel stammen, ebenfalls vollständig indiziert werden. Der verfeinerte kubische Gitterparameter beträgt  $a = 10.3571(2) \text{ \AA}$ . Dies bedeutet, dass eine Synthese von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  mit Hilfe hoher Drücke möglich ist. Das Pulverdiffraktogramm des Hochdruckansatzes ist in Abbildung 7.12 zu sehen (positive Intensität). Als Referenz mitabgebildet ist das Pulverdiffraktogramm von phasenreinem  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  (negative Intensität).



**Abbildung 7.12** Hochdruckansatz von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $14 \text{ kbar}$  (positive Intensität) und phasenreines  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  als Vergleich (negative Intensität). Mit **Quadrat** sind die Fremdreﬂexe gekennzeichnet, die von Tellur herrühren.

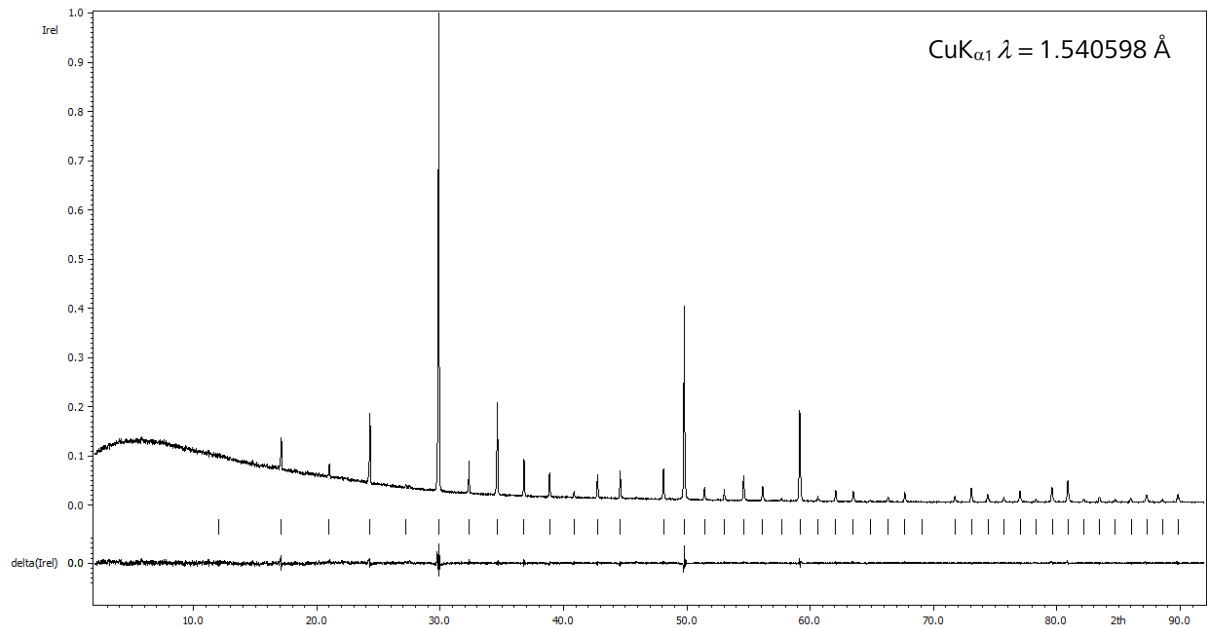
### 7.3.3. Rietveldanalyse

Wie bei  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde bei  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  ebenfalls eine Rietveldverfeinerung zur Strukturaufklärung durchgeführt. Analog zu  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde der Untergrund manuell gefittet und das Profil mit dem *le Bail* Algorithmus angepasst. Für die Profilanpassung wurde die *Pseudo-Voigt profile function* innerhalb der achtfachen Halbwertbreite eines Reflexes angewendet. Es wurden die Parameter *GU*, *GW* und *LY* verfeinert. Eine Verfeinerung weiterer Parameter wurde nicht durchgeführt, da dies keine signifikante Änderung der *R*-Werte nach sich zog. Die Asymmetrie der Reflexe wurde mit Hilfe der *Berar-Baldinozzi*-Funktion angepasst. Es wurden insgesamt sechs Terme verfeinert. Ebenfalls verfeinert wurden der Gitterparameter *a* und die Abweichung vom Nullpunkt. Der Differenzplot der Profilanpassung ist in Abbildung 7.13 dargestellt.

**Tabelle 7.6** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Cu1	12 <i>d</i>	1/4	1/2	0	1	0.010(1)
Cu2	12 <i>e</i>	0.2162(4)	0	0	1	0.052(2)
Sb	8 <i>c</i>	0.26335(9)	0.26335(9)	0.26335(9)	0.5	0.0052(3)
Te	8 <i>c</i>	0.26335(9)	0.26335(9)	0.26335(9)	0.5	0.0052(3)
S1	24 <i>g</i>	0.1134(3)	0.1134(3)	0.3646(4)	1	0.008(1)
S2	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0.006(2)

Die Strukturlösung und die Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  wurden durch das verwendete Strukturmodell  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  vorgegeben. Die Sb-Lage wurde durch eine 0.5/0.5-Mischlage aus Sb und Te ersetzt. Im Gegensatz zu  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  war es hier nicht möglich die Besetzungsfaktoren von Sb und Te frei zu verfeinern, da sonst immer einer der beiden Besetzungsfaktoren negativ wurde. Dies ist nicht verwunderlich, da Sb und Te aufgrund ihrer benachbarten Lage im Periodensystem nicht voneinander zu unterscheiden sind. Die Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.6 aufgelistet. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu diesem Kapitel zu finden.



**Abbildung 7.13** Gemessenes und profilangepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ . Dargestellt sind von oben nach unten das Diffraktogramm, die Peakpositionen und der Differenzplot.

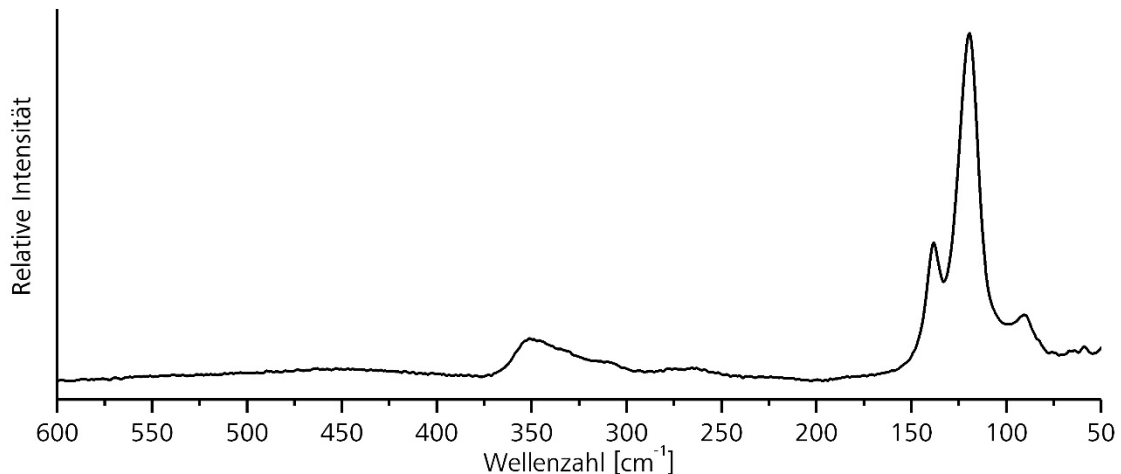
Durch die Profilverfeinerung wurden folgende Gütefaktoren erhalten:  $R_p = 2.95\%$  und  $wR_p = 3.82\%$ . Die Strukturverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_{obs}$  ( $R_{all}$ ) =  $1.50\%$  ( $1.59\%$ ) und  $wR_{obs}$  ( $wR_{all}$ ) =  $2.14\%$  ( $2.21\%$ ). Die gesamten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.7 aufgelistet. Die Struktur gleicht, bis auf die Mischbesetzung, der des Tetraedrits und ist bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben worden.

**Tabelle 7.7** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ 

Verbindung		$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		1678.0
Farbe		schwarz
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe, Z		$\bar{4}3m$ (Nr. 217), 2
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	10.3454(3)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	1107.24(6)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.03
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]		25
Diffraktometer		STOE STADI P Mythen 1 K, Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\mu(\text{Cu-}\text{K}_{\alpha 1})$	63.612
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$2.000 \leq 2\theta \leq 91.985$
Schrittweite	$\Delta 2\theta$	0.015
Anzahl der Messpunkte		6000
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		28, 3
Programm		JANA2006
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrund		Manuell angepasst
$R_p$ , $wR_p$ , erwarteter $wR_p$		0.0296, 0.0414, 0.0382
$R$ , $wR$ (obs)		0.0150, 0.0214
$R$ , $wR$ (all)		0.0159, 0.0221
Goof		1.05
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$	0.39, -0.28

### 7.3.4. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die Ramanspektroskopie von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  zeigt bei  $350 \text{ cm}^{-1}$  ein breites Signal. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen über  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  von *T. P. Mernagh* und *A. G. Trudu*.<sup>[125]</sup> Da sich die Literaturdaten meistens auf natürlich Mineralien beziehen, unterliegen diese Werte leichten Schwankungen, je nachdem, wie die tatsächliche Zusammensetzung der verwendeten Proben war. Bei dem Signal handelt es sich um eine Streckschwingung  $\nu(\text{Sb/Te-S})$ . Das Signal ist weder dem  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ion oder noch dem  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Ion eindeutig zuzuordnen, da es selbst über  $60 \text{ cm}^{-1}$  breit ist und die zu erwartenden Signale von  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  und  $[\text{SbS}_3]^{3-}$  laut Literatur nur wenige  $\text{cm}^{-1}$  auseinander liegen.<sup>[125]</sup> Das vollständige Ramanspektrum ist in Abbildung 7.14 zu sehen.



**Abbildung 7.14** Ramanspektrum von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$

## 7.4. Die Verbindung $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Eine der Besonderheiten von synthetischem  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ist, dass es aufgrund seiner temperaturabhängigen Phasenbreite nicht phasenrein dargestellt werden kann, sondern meistens gemeinsam mit  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  auftritt oder in selteneren Fällen mit anderen ternären Kupfer-Antimon-Sulfiden, wie  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  oder  $\text{CuSbS}_2$ .<sup>[101, 103, 126-128]</sup> Genauso verhält es sich bei der Synthese von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , bei der als zweite Phase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  auftritt.

In dieser Arbeit war es durch die Veränderung der Reaktionsbedingungen möglich nahezu phasenreines  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  darzustellen. Durch die zusätzlichen Cu-Atome gegenüber  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  handelt es sich bei  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  nicht mehr um eine gemischtvalente Verbindung, weshalb man für  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  die Eigenschaften eines Halbleiters erwartet. Die Struktur von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  wurde bereits mit Hilfe eines geeigneten Kristalls in der Arbeit von A. Pfizner geklärt.<sup>[103]</sup> Da sich die zusätzlichen Cu-Atome auf Zwischengitterplätzen befinden, kann man von einer hohen Phononen-Streuung ausgehen.

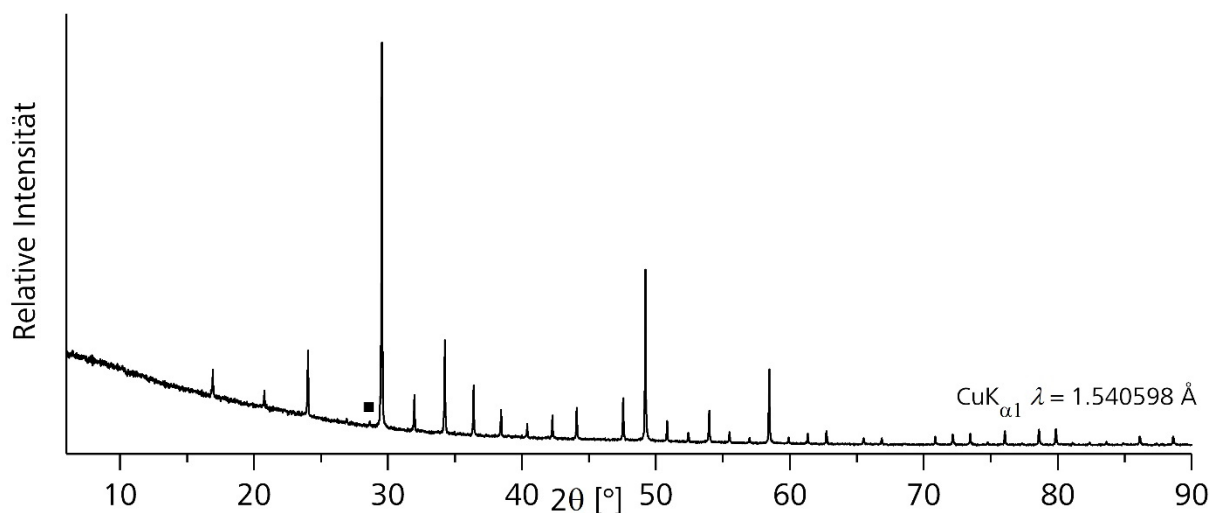
### 7.4.1. Synthese

$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  wurde durch klassische Festkörpersynthese bei 400 °C dargestellt. Das Besondere der Synthese ist, dass eine sehr kurze Reaktionszeit von zwölf Stunden gewählt wurde. Die erhaltene Probe wurde danach nicht erneut homogenisiert und getempert, da dies zur Folge hat, dass sich ein Teil des  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  umwandelt.

Außerdem wurde versucht  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  durch eine Hochdrucksynthese bei 1200 °C, 14 kbar und einer Stunde Reaktionszeit darzustellen, um die Machbarkeit dieses Syntheseweges zu überprüfen. Dies konnte bewerkstelligt werden, jedoch wurde kein phasenreines Produkt erhalten.

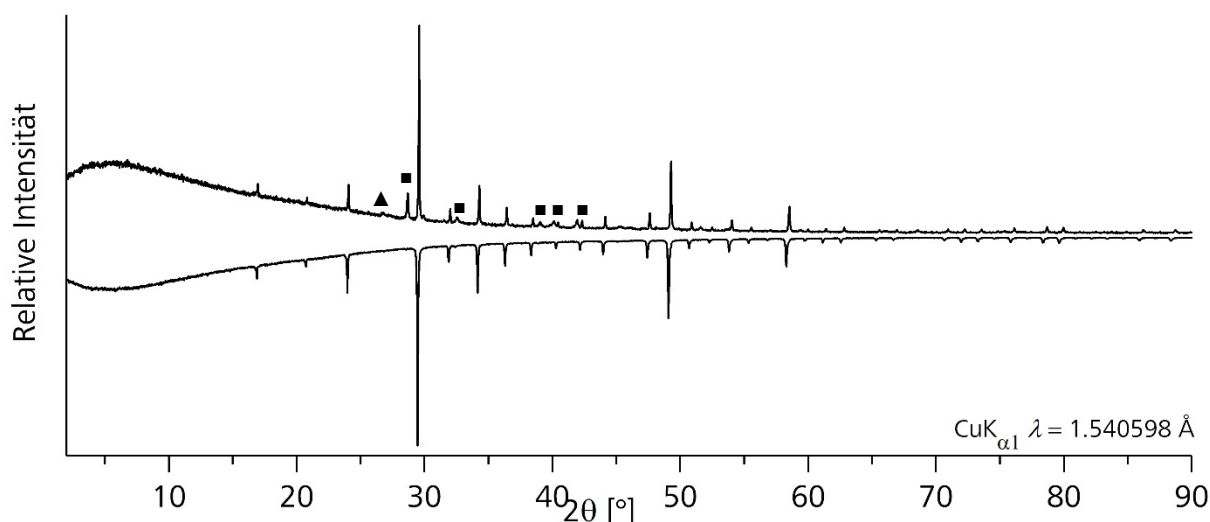
### 7.4.2. Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  lässt sich kubisch mit dem Gitterparameter  $a = 10.4597(3) \text{ \AA}$  indizieren. Bei  $28,6^\circ$  ist ein Fremdreflex sichtbar, der  $\text{Cu}_8\text{S}_5$  zugeordnet werden kann. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 7.15 dargestellt.



**Abbildung 7.15** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . **Quadrat:**  $\text{Cu}_8\text{S}_5$ .

Das Pulverdiffraktogramm der Hochdrucksynthese ist in Abbildung 7.16 abgebildet (positive Intensität). Die Hauptphase lässt sich mit dem kubischen Gitterparameter  $a = 10.4503(6) \text{ \AA}$  indizieren, was ein geringfügig kleinerer Gitterparameter als der der Festkörpersynthese ist. Der Reflex bei  $26.73^\circ$  ist BN zuzuordnen, welches von dem verwendeten BN-Tiegel stammt. Für die übrigen Fremdreflexe kommen unterschiedliche Kupfer-Sulfide in Frage.



**Abbildung 7.16** Hochdruckansatz von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  bei  $1200^\circ\text{C}$  und 14 kbar (positive Intensität) und phasenreines  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  als Vergleich (negative Intensität). **Dreieck:** BN **Quadrat:** Fremdreflexe, die wahrscheinlich unterschiedlichen Kupfer-Sulfiden zuzuordnen sind.

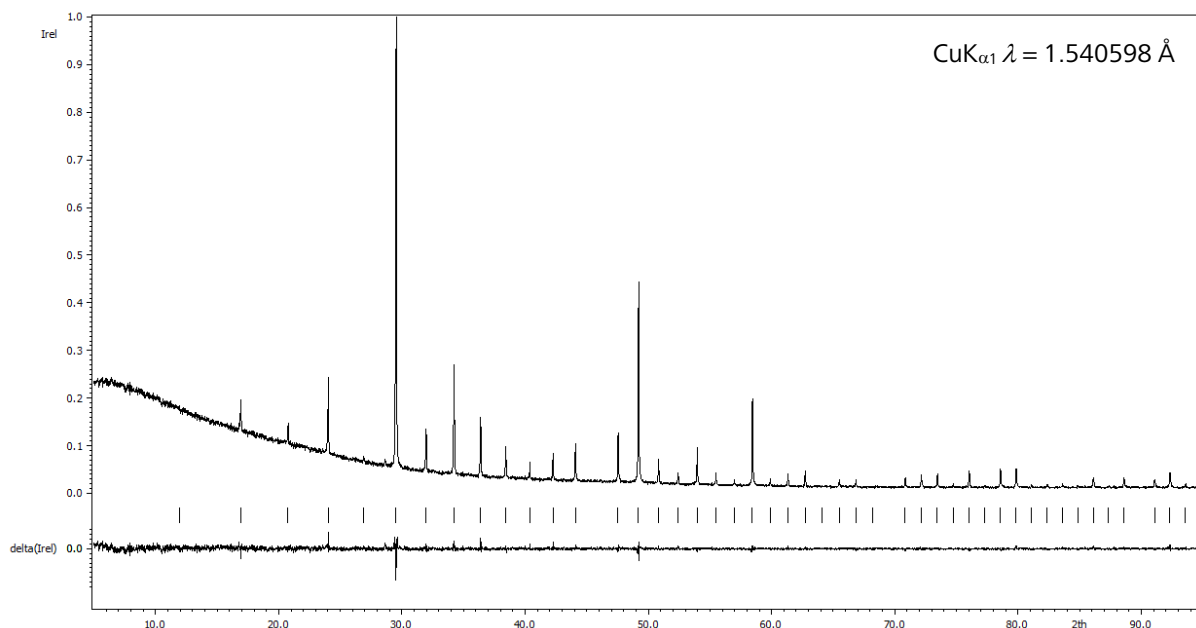
### 7.4.3. Rietveldanalyse

Wie bei  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde bei  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ebenfalls eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Analog zu den beiden vorher genannten Verbindungen wurde der Untergrund manuell angepasst und das Profil mit dem *le Bail* Algorithmus gefittet. Für die Anpassung des Profils wurde die *Pseudo-Voigt profile function* innerhalb der achtfachen Halbwertbreite eines Reflexes angewendet. Es wurden die Parameter *GU*, *GW* und *LY* verfeinert. Eine Verfeinerung weiterer Parameter wurde nicht durchgeführt, da dies keine signifikante Änderung der *R*-Werte nach sich zog. Die Asymmetrie der Reflexe wurde mit Hilfe der *Berar-Baldinozzi*-Funktion angepasst. Es wurden insgesamt sechs Terme verfeinert. Es wurden ebenfalls der Gitterparameter *a* und die Abweichung vom Nullpunkt verfeinert. Der Differenzplot der Profilanpassung ist in Abbildung 7.17 dargestellt.

Als Strukturmodell wurde  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  verwendet. Die Lösung von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  aus der Arbeit von A. Pfitzner wurde nicht verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Lösungen der substituierten Tetraedrite in diesem Kapitel zu gewährleisten.<sup>[103]</sup> Die Verfeinerung wurde mit dem in *JANA2006* implementierten Rietveldalgorithmus durchgeführt. Die Lage der zusätzlichen Cu-Atome wurde mit Hilfe einer Difference Fourier Map bestimmt. Die Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.8 aufgelistet. Die gesamten anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu diesem Kapitel zu finden. Die zusätzlichen Cu-Atome Cu3 befinden sich auf einer *24g*-Lage und haben zu Cu1 einen Abstand von  $d(\text{Cu1-Cu3}) = 2.268(1) \text{ \AA}$ . Der Besetzungsfaktor von Cu3 wurde frei verfeinert, was zu einer Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{14.18}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  führte. Diese ist leicht über der idealen Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ .

**Tabelle 7.8** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Cu1	12 <i>d</i>	1/4	1/2	0	1	0.027(2)
Cu2	12 <i>e</i>	0.2125(5)	0	0	1	0.056(2)
Cu3	24 <i>g</i>	0.214(3)	0.214(3)	0.512(5)	0.18(1)	0.39(4)
Sb1	8 <i>c</i>	0.2669(2)	0.2669(2)	0.2669(2)	1	0.0199(6)
S1	24 <i>g</i>	0.1071(5)	0.1071(5)	0.3675(6)	1	0.012(2)
S2	2 <i>a</i>	0	0	0	1	0.001(3)



**Abbildung 7.17** Gemessenes und profilangepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Dargestellt sind von oben nach unten das Diffraktogramm, die Peakpositionen und der Differenzplot.

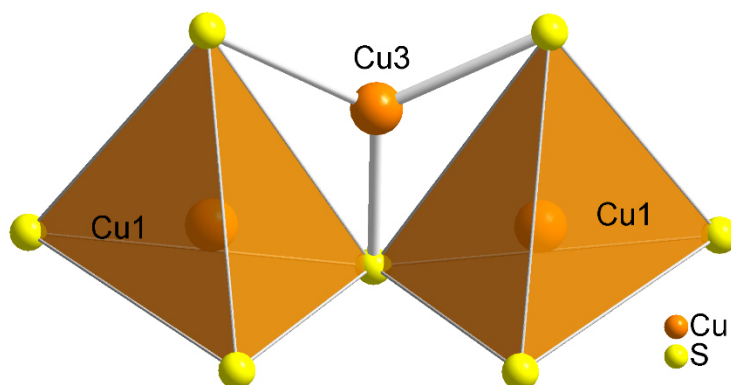
Die Profilverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_p = 2.94 \%$  und  $wR_p = 4.03 \%$ . Die anschließende Strukturverfeinerung führte zu den  $R$ -Werten  $R_{\text{obs}} (R_{\text{all}}) = 4.21 \%$  ( $5.36 \%$ ) und  $wR_{\text{obs}} (wR_{\text{all}}) = 5.63 \%$  ( $5.86 \%$ ). Die gesamten kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.9 aufgelistet. Die noch verbesserungswürdigen  $R$ -Werte sind zum einen damit zu erklären, dass es nicht möglich war die Probe zu tempern und dadurch deren Kristallinität zu erhöhen und zum anderen darauf zurückzuführen, dass die Reflexe des Pulverdiffraktogramms eine relativ große Asymmetrie aufweisen. Der Versuch das Profil mit Hilfe des Fundamental-Ansatzes zu beschreiben führt zu schlechteren Ergebnissen.



**Tabelle 7.9** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		1793.4
Farbe		schwarz
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe, Z		$I\bar{4}3m$ (Nr. 217), 2
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	10.4602(3)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	1144.50(5)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.20
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]		25
Diffraktometer		STOE STADI P Mythen 1 K, Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	$\mu(\text{Cu-}\text{K}_{\alpha 1})$	62.03
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$5.000 \leq 2\theta \leq 94.985$
Schrittweite	$\Delta 2\theta$	0.015
Anzahl der Messpunkte		6000
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		35, 0
Programm		JANA2006
Profilfunktion		Pseudo-Voigt
Untergrund		Manuell angepasst
$R_p$ , $wR_p$ , erwarteter $wR_p$		0.0294, 0.0414, 0.0403
$R$ , $wR$ (obs)		0.0421, 0.0563
$R$ , $wR$ (all)		0.0536, 0.0586
GooF		1.03
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0.80, -1.36

Die Struktur von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  gleicht der von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , bis auf den Umstand, dass sich zusätzliche Cu-Atome Cu3 auf Zwischengitterplätzen befinden. Diese Cu-Atome sind jeweils trigonal von drei S1 koordiniert und überbrücken die eckenverknüpften [Cu1S1<sub>4</sub>]-Tetraeder. Dies ist in Abbildung 7.18 dargestellt. Die [Cu1S1<sub>4</sub>]-Tetraeder besitzen zwei kurze Kanten  $d(\text{S1-S1}) = 3.571(1) \text{ \AA}$  und vier lange Kanten  $d(\text{S1-S1}) = 3.905(1) \text{ \AA}$ . Es werden immer nur die langen Tetraederkanten von Cu3 überbrückt.



**Abbildung 7.18** Trigonal koordiniertes Cu3, das zwei [Cu1S14]-Tetraeder überbrückt. Die [Cu1S14]-Tetraeder besitzen vier lange und zwei kurze Kanten. Cu3 überbrückt immer nur die längeren Kanten der [Cu1S14]-Tetraeder.

## 7.5. Untersuchungen am System $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$ ( $x = 0-1$ )

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  bildet genau die Mitte der Mischreihe von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ . Aufgrund der erfolgreichen Synthese von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurde versucht, die gesamte Mischreihe  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$  ( $x = 0-1$ ) darzustellen. Von Interesse ist, wie sich die thermoelektrischen Eigenschaften mit unterschiedlichem  $x$  verhalten.

### 7.5.1. Synthese

Da  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  zum Zeitpunkt der praktischen Arbeiten zu diesem Kapitel noch nicht phasenrein dargestellt werden konnte, wurden die einzelnen Proben aus den Elementen in stöchiometrischen Verhältnissen dargestellt. Dafür wurden die Einwaagen homogenisiert, zu Tabletten gepresst und eine Woche bei 400 °C getempert. Die erhaltenen Proben wurden zwei weitere Male homogenisiert, zu Tabletten gepresst und jeweils eine Woche bei 400 °C getempert. Es wurden neun Proben von  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$  ( $x = 0-1$ ) dargestellt mit einem  $\Delta x = 0.125$  beginnend bei 0.

### 7.5.2. Pulverdiffraktometrie

Die an den Proben  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$  ( $x = 0-1$ ,  $\Delta x = 0.125$ ) durchgeführte Pulverdiffraktometrie zeigt, dass die Proben  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  ( $x = 0$ ),  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  ( $x = 0.5$ ),  $\text{Cu}_{12.5}\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_{1.5}\text{S}_{13}$  ( $x = 0.625$ ) und  $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$  ( $x = 0.75$ ) phasenrein sind. Diese Proben konnten vollständig indiziert werden. Die übrigen Proben enthielten jeweils zwei Phasen, die ebenfalls indiziert werden konnten. Eine Übersicht über die indizierten Gitterparameter ist in Tabelle 7.10 aufgelistet.

Beim Vergleich der erhaltenen Gitterparameter fällt auf, dass  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  eine gewisse Phasenbreite aufweist. Die Proben der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  ( $x = 0.5$ ),  $\text{Cu}_{12.5}\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_{1.5}\text{S}_{13}$  ( $x = 0.625$ ) und  $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$  ( $x = 0.75$ ) sind alle einphasig. Mit zunehmendem Antimongehalt der Proben erhöht sich ebenfalls der Wert von  $a$  und damit auch das Volumen  $V$ .

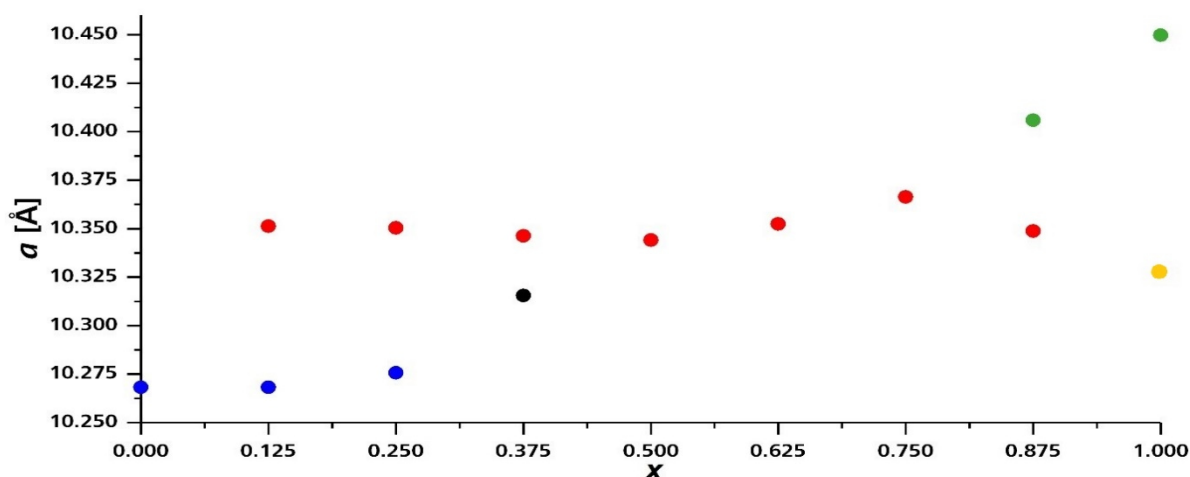
Die Proben  $\text{Cu}_{10.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{3.5}\text{S}_{13}$  ( $x = 0.125$ ),  $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$  ( $x = 0.25$ ),  $\text{Cu}_{11.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.5}\text{S}_{13}$  ( $x = 0.375$ ) und  $\text{Cu}_{13.5}\text{Sb}_{3.5}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{13}$  ( $x = 0.875$ ) weisen eine Entmischung auf, wobei eine der beiden Phasen immer die

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ -Phase ist. Die zweite Phase von  $\text{Cu}_{10.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{3.5}\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$  ist mit Berücksichtigung einer Phasenbreite die  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ -Phase, wobei auch hier mit zunehmendem  $x$  die Größe der Elementarzelle zunimmt. Die  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ -Phase ist in der Übersicht mit blau gekennzeichnet. Die zweite Phase von  $\text{Cu}_{11.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.5}\text{S}_{13}$  kann als einzige Phase keiner der übrigen Phasen zugeordnet werden.  $\text{Cu}_{13.5}\text{Sb}_{3.5}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{13}$  bildet als zweite Phase, wieder im Rahmen einer gewissen Phasenbreite, eine kupferreiche  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ -Phase, was in der Übersicht dunkelgrün markiert ist.  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  selbst ist phasenrein. Da zu diesem Zeitpunkt der praktischen Arbeiten  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  noch nicht phasenrein dargestellt werden konnte, bildet die Einwaage von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  die Phasen  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Dabei sind die angegebenen Summenformeln der beiden Phasen die idealisierten Zusammensetzungen.

**Tabelle 7.10** Übersicht über die indizierten Gitterparameter der Mischreihe  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$ .  $a'$  und  $V'$  stehen für die Gitterparameter der zweiten Phase, soweit vorhanden. **Blau:**  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ -Phase. **Rot:**  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ -Phase. **Dunkelgrün:**  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ -Phase. **Orange:**  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . **Schwarz:** Keiner bestimmten Phase zuzuordnen.

Summenformel	$x$	$a$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$a'$ [Å]	$V'$ [Å <sup>3</sup> ]
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	0	10.2670(3)	1082.25(3)	-	-
$\text{Cu}_{10.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{3.5}\text{S}_{13}$	0.125	10.2680(2)	1082.59(3)	10.3512(7)	1109.1(1)
$\text{Cu}_{11}\text{Sb}_1\text{Te}_3\text{S}_{13}$	0.25	10.2757(9)	1085.0(2)	10.3504(2)	1108.86(4)
$\text{Cu}_{11.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.5}\text{S}_{13}$	0.375	10.3155(1)	1097.7(3)	10.3463(3)	1107.52(6)
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	0.5	10.3441(5)	1106.84(9)	-	-
$\text{Cu}_{12.5}\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_{1.5}\text{S}_{13}$	0.625	10.3523(1)	1109.48(2)	-	-
$\text{Cu}_{13}\text{Sb}_3\text{Te}_1\text{S}_{13}$	0.75	10.3664(1)	1114.01(2)	-	-
$\text{Cu}_{13.5}\text{Sb}_{3.5}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{13}$	0.875	10.3488(2)	1108.36(4)	10.4059(1)	1126.79(3)
$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	1	10.4496(7)	1141.06(1)	10.328(2)	1101.7(6)

Wie deutlich zu sehen ist, existiert keine vollständige Mischbarkeit der Phasen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Stattdessen bildet sich bei den Zweiphasigen Proben ( $x = 0.125; 0.25; 0.375; 0.875$ ) immer  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ , innerhalb einer gewissen Phasenbreite, und eine weitere Phase. Dies ist in Abbildung 7.19 graphisch anhand des Gitterparameters  $a$  dargestellt.



**Abbildung 7.19** Graphische Darstellung der verschiedenen Phasen von  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$ . Der Farbcode entspricht dem aus Tabelle 7.10.

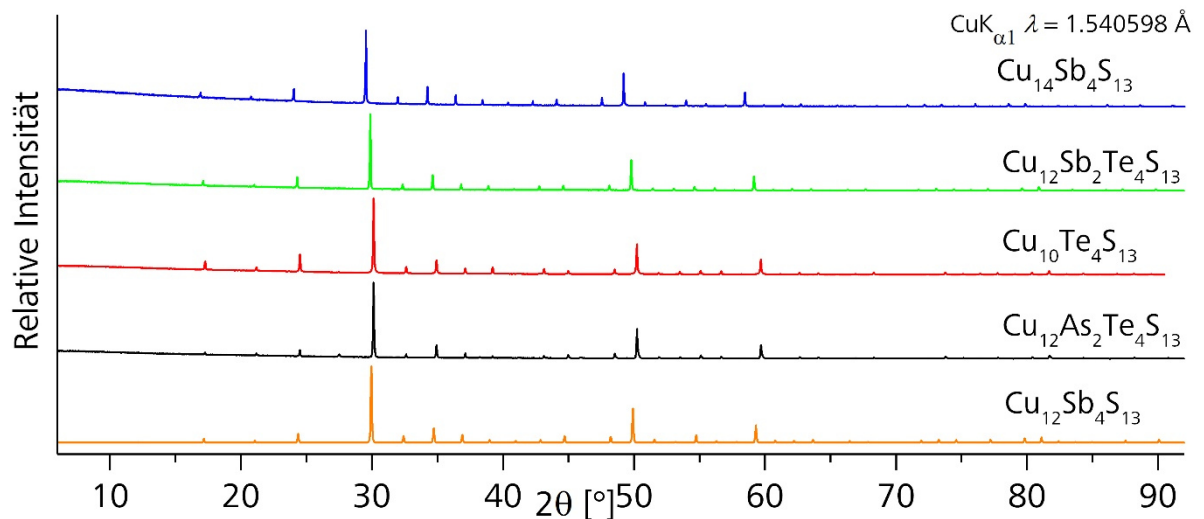
## 7.6. Vergleich der erhaltenen substituierten Tetraedrite

In dieser Arbeit wurden die substituierten Tetraedrite  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  dargestellt. Zusätzlich war es möglich kupferreiches  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  nahezu phasenrein darzustellen. Die Gitterparameter der erhaltenen Proben sind in Tabelle 7.11 aufgelistet.

**Tabelle 7.11** Vergleich der Gitterparameter der erhaltenen substituierten Tetraedrite. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Gitterparameter von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  bei Raumtemperatur ebenfalls mit eingetragen.<sup>[102]</sup>

Gitterparameter	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
$a$ [Å]	10.2697(1)	10.2645(5)	10.3507(2)	10.3293(6)	10.4597(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1083.10(2)	1081.46(9)	1108.94(4)	1102.08	1144.36(5)

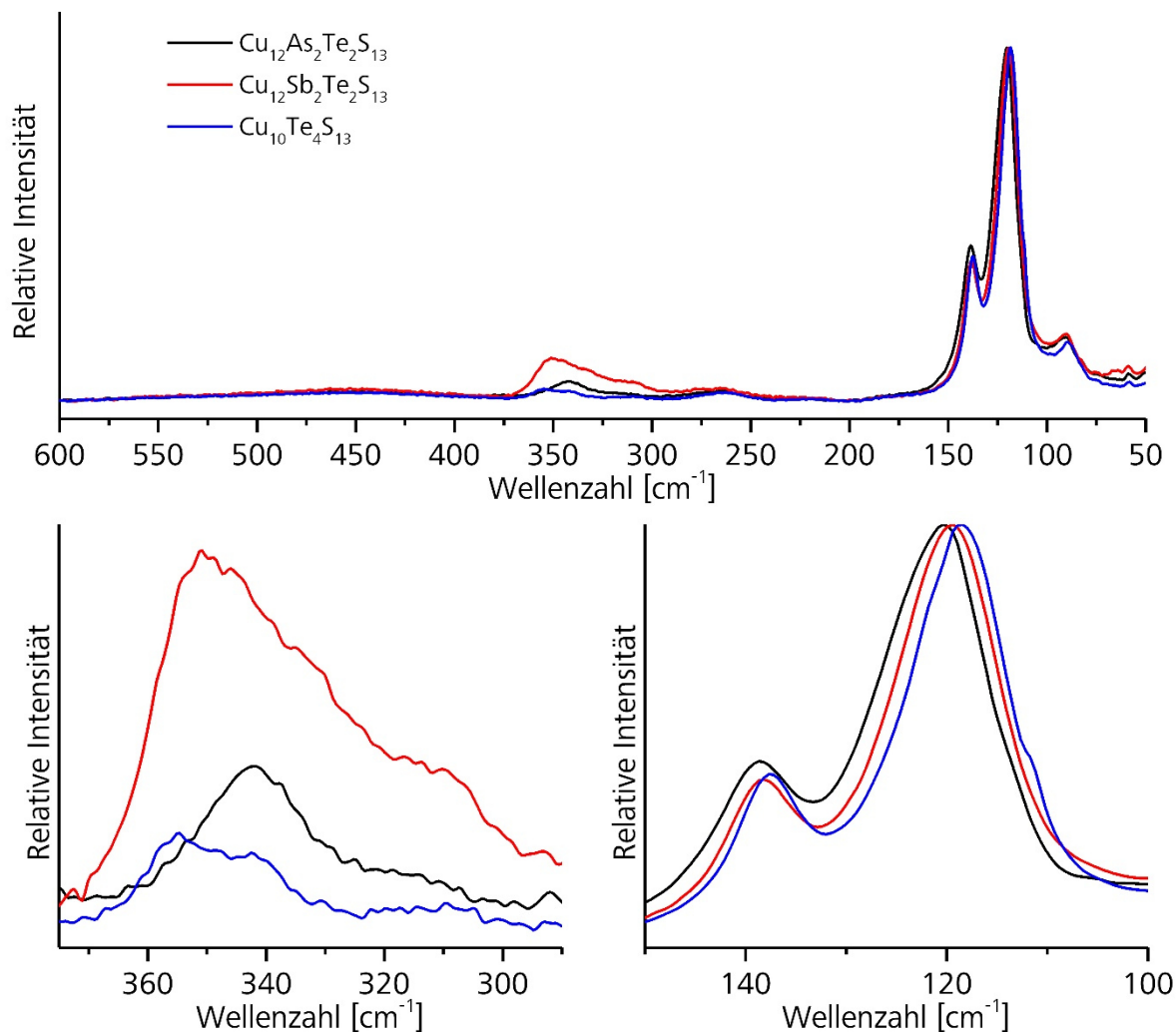
Die kleinste Elementarzelle besitzt  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ , was auf den kleineren Ionenradius des As gegenüber Sb und Te zurückzuführen ist. Trotz des deutlich größeren Te ist die Elementarzelle von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  nur wenig größer, da in diesem Fall vier Cu-Atome pro Elementarzelle weniger vorhanden sind, was zu einer Kontraktion der Elementarzelle führt. Aufgrund der Mischung aus Sb und Te besitzt  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  die nächstgrößere Elementarzelle. Die größte der fünf Elementarzellen besitzt  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , da sich die zusätzlichen Cu-Atome auf Zwischengitterplätzen befinden, was wiederum zu einer Expansion der Elementarzelle gegenüber  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  führt. Während  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  ebenfalls eine größere Elementarzelle als  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  besitzt, ist die Elementarzelle von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  kleiner. In Abbildung 7.20 sind die Pulverdiffraktogramme der vier Verbindungen gemeinsam aufgetragen. Zusätzlich ist als Referenz das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  mitaufgetragen.



**Abbildung 7.20** Übersicht über die dargestellten substituierten Tetraedrite. Als Referenz ist  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ebenfalls aufgetragen.<sup>[102]</sup>

Von allen vier Proben konnten Strukturanalysen mit Hilfe von Rietveldverfeinerungen durchgeführt werden, wobei die  $R$ -Werte von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  noch verbesserungswürdig sind.

Zusätzlich wurden von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  Ramanspektren aufgenommen. In Abbildung 7.21 sind diese zusammen aufgetragen. Bei den *Raman*-Schwingungen unterhalb  $150\text{ cm}^{-1}$  ist der Schwingung mit der niedrigsten Wellenzahl  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  zuzuordnen. Darauf folgt  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und anschließend  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  mit der höchsten Wellenzahl. Im Bereich zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $300\text{ cm}^{-1}$  ist dies genau umgekehrt.  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  besitzt die Bande mit der niedrigsten Wellenzahl und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  die Bande mit der höchsten Wellenzahl. Geht man davon aus, dass es sich um die Valenzschwingung von  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  beziehungsweise  $[\text{AsS}_3]^{3-}$  oder  $[\text{SbS}_3]^{3-}$  handelt, müsste aufgrund der Masse  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  die Schwingung mit der geringsten Wellenzahl zugeordnet werden. Dieses kontraintuitive Verhalten kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden. Theoretische Rechnungen, die den einzelnen *Raman*-Banden bestimmte Schwingungen zuordnen sollten, wie dies in Kapitel 4.6 gezeigt ist, führten bis jetzt zu keinem Ergebnis. Ebenfalls ungewöhnlich ist, dass für die Verbindungen  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  nur jeweils eine Valenzschwingung zu sehen ist, obwohl bei diesen Verbindungen sowohl das  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ion als auch das  $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Ion beziehungsweise das  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Ion als Baueinheit in der Struktur vorhanden sein sollte. Dies ist allerdings mit der großen Breite der Signale zu erklären, da sich unter diesen breiten Signalen auch mehr als nur eine Bande befinden könnten.



**Abbildung 7.21** Vergleich der erhaltenen Ramanspektren von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ . **Oben:** Gesamtes Spektrum. **Unten links:** Vergrößerung der Valenzschwingungen. **Unten rechts:** Vergrößerung der Gitterschwingungen. **Schwarz:**  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  **Rot:**  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  **Blau:**  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  wurden außerdem Proben an das Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe geschickt, um die diese auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Ergebnisse dazu liegen zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vor.

## 8. Neubestimmung des Systems $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$

Neben  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  existieren mit  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  noch weitere ternäre Kupferantimon-Sulfide.<sup>[129-131]</sup> Isotyp zu den Sulfiden sind ebenfalls die beiden Selenide  $\text{CuSbSe}_2$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  bekannt.<sup>[132, 133]</sup> Außerdem wurden die Mischreihen  $\text{CuSbS}_2$  -  $\text{CuSbSe}_2$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  -  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  dargestellt und charakterisiert.<sup>[134, 135]</sup> Von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  war eine vollständige Substitution des Schwefels durch Selen bis jetzt noch nicht möglich. Es ist lediglich eine theoretisch berechnete Substitution bis zur Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{10}\text{Se}_3$  zu möglich.<sup>[97]</sup>

In diesem Teil der Arbeit soll die Mischreihe zwischen  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  besprochen und neu charakterisiert werden. Diese wurde bereits in der Habilitationsschrift von A. Pfitzner untersucht.<sup>[103]</sup> Die dort erhaltenen Ergebnisse konnten mit aktuellen Untersuchungsmethoden bestätigt werden und um neue Ergebnisse erweitert werden. Der Übersicht halber sind die bei der jeweiligen Zusammensetzung  $x$  der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  angewendeten Untersuchungsmethoden in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Die Hochtemperaturphase  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert bei über 122 °C in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62), die Raumtemperaturphase  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) und die Tieftemperaturphase  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert bei unter -9 °C orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19).  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  kristallisiert ausschließlich in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62). Sowohl  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  als auch  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  wurden ausführlich durch A. Pfitzner diskutiert.<sup>[131, 136, 137]</sup>

**Tabelle 8.1** Übersicht der angewendeten Untersuchungsmethoden der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ .

Zusammensetzung	$x$	DSC	DTA	Pulverdiff. TT/ RT/ HT	Einkristalldiff. TT/ RT/ HT	Ramanspekt.
$\text{Cu}_3\text{SbS}_3$	0	✓	✓	✓	✓	✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	0.1	✓		✓		✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	0.2	✓	✓	✓	✓	✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	0.3	✓		✓		✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$	0.4			✓		✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	0.5	✓	✓	✓	✓	✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$	0.6			✓		✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.9}\text{Se}_{2.1}$	0.7			✓		✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$	0.8	✓	✓	✓	✓	✓
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.3}\text{Se}_{2.7}$	0.9			✓		✓
$\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$	1	✓	✓	✓	✓	✓

## 8.1. Synthese und thermische Analyse

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und der thermischen Analyse der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ .

### 8.1.1. Synthese

Für die Synthese der Mischreihe wurden zunächst die beiden Endglieder  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  dargestellt.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  wurde aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis synthetisiert. Dafür wurden die Elemente so gut wie möglich homogenisiert und für drei Tage in einer evakuierten Quarzglasampulle bei 650 °C aufgeschmolzen. Da das verwendete Kupfer sehr grobkörnig eingesetzt wurde, reagierte dieses nicht bereits beim homogenisieren mit dem Schwefel ab. Die erhaltene Probe wurde insgesamt dreimal homogenisiert und jeweils für eine Woche bei 580 °C getempert bis diese phasenrein war.  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  wurde ebenfalls aus den Elementen im korrekten stöchiometrischen Verhältnis synthetisiert. Nach dem Aufschmelzen der homogenisierten Elemente bei 650 °C für drei Tage wurde die Probe von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  insgesamt dreimal homogenisiert und jeweils bei 450 °C für eine Woche getempert, wodurch phasenreines  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  erhalten wurde.

Die Proben der Mischreihe wurden durch Tempern der homogenisierten und phasenreinen Endglieder  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  im richtigen Verhältnis dargestellt.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  bis  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  ( $x = 0.1-0.5$ ) wurden zweimal für jeweils eine Woche bei 530 °C getempert.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$  bis  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.3}\text{Se}_{2.7}$  ( $x = 0.6-0.9$ ) wurden zweimal für jeweils eine Woche bei 480 °C getempert. Die Temperaturen wurden derart gewählt, dass keine der Proben während des Temperns schmilzt, sondern ausschließlich eine klassische Festkörperreaktion stattfindet.

### 8.1.2. Differenz-Thermoanalyse

Von den Proben  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  ( $x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$ ) wurden Differenz-Thermoanalysen durchgeführt. Zunächst wurden jeweils zwei Aufheizzyklen von Raumtemperatur bis 400 °C durchgeführt, um mögliche Phasenumwandlungen in diesem Temperaturbereich zu detektieren ohne die Proben zum Schmelzen zu bringen. Es konnte bei keiner der Proben eine Phasenumwandlung beobachtet werden, was insofern verwunderlich ist, da durch eine frühere Arbeit für  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  eine Phasenumwandlung erwartet wurde.<sup>[103]</sup> Zu erklären ist dies damit, dass das verwendete Gerät in dem Messbereich bis 150 °C nicht sehr empfindlich ist. Die erwarteten Phasenumwandlungen konnten jedoch durch DSC-Messungen detektiert werden. Dies wird später noch genauer beleuchtet.

Die gleichen Proben ( $x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$ ) wurden verwendet, um Differenz-Thermoanalysen mit zwei Aufheizzyklen von Raumtemperatur bis 700 °C durchzuführen, deren Ziel die Ermittlung der exakten Schmelzpunkte war. Tabelle 8.2 zeigt die Auflistung der Ergebnisse. Die Differenz-Thermoanalysen sind im Anhang zu diesem Kapitel abgebildet.



**Tabelle 8.2** Ermittelte Schmelzpunkte von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$ ).

DTA	$\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$	$\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$
$T [^\circ\text{C}]$	603	578	562	540	533

### 8.1.3. Dynamische Differenzkalorimetrie DSC

Von den Proben  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bis  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$  ( $x = 0-0.3$ ) wurden im Bereich von Raumtemperatur bis  $130^\circ\text{C}$  jeweils eine dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Dies war notwendig, da die Differenz-Thermoanalysen, trotz literaturbekannter Phasenumwandlungen, in diesem Bereich keine Ergebnisse lieferte. Die DSC zeigte bei allen Proben die zu erwartenden Phasenumwandlungen.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  wandelt sich bei  $122^\circ\text{C}$  von  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  in  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  um. Die Proben  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$  wandeln sich bei  $65^\circ\text{C}$ ,  $68^\circ\text{C}$  und  $55^\circ\text{C}$  vom  $3a$ -Typ in den  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ um. Die verschiedenen Strukturtypen werden in Kapitel 8.4 eingehender beschrieben. Die Strukturen wurden durch Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie bestimmt und können deswegen explizit genannt werden. Die DSC diente lediglich dazu, die Umwandlungstemperatur zu bestimmen.

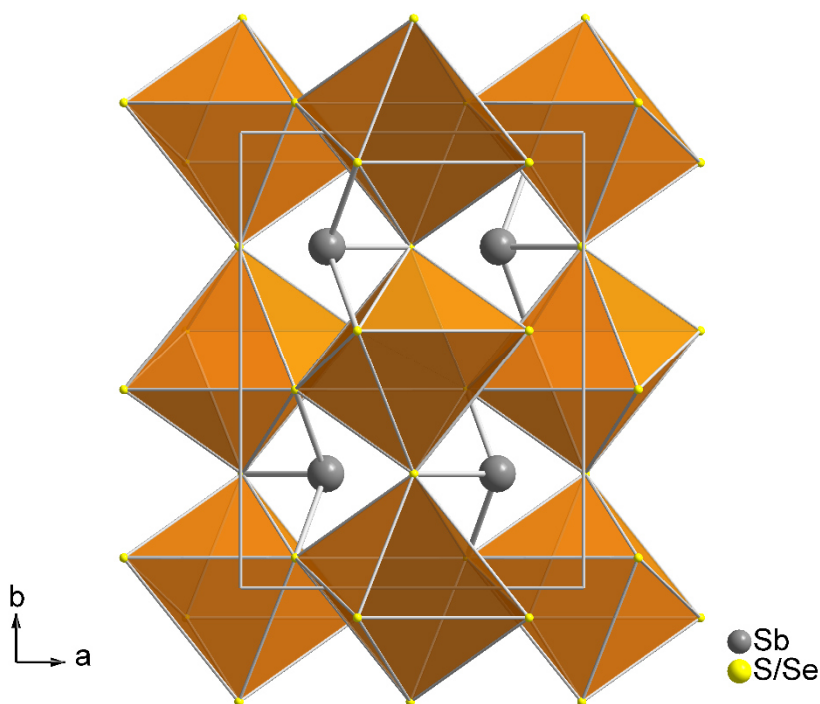
Von den Proben  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  ( $x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$ ) wurde außerdem jeweils eine DSC im Bereich von  $-150^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur durchgeführt. Die einzige Phasenumwandlung, die hier beobachtet werden konnte, ist die von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei  $-9^\circ\text{C}$ , bei der sich  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  in  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  umwandelt. Eine Phasenumwandlung der Probe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  vom  $3a$ -Typ zum  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ, wie sie in der Arbeit von A. Pfizner beschrieben wurde, konnte nicht festgestellt werden, jedoch ist dies auch nicht verwunderlich, da von einer mehrtägigen Hysterese berichtet wurde und die gesamte DSC selbst nur wenige Stunden dauerte.<sup>[103]</sup> Die DSC-Diagramme sind im Anhang zu diesem Kapitel dargestellt.

## 8.2. Einkristallstrukturbestimmung

Von den Proben  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$ ) wurden Einkristallstrukturbestimmungen durchgeführt. Wie bei der Pulverdiffraktometrie wurden die Strukturen bei  $-150^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  und  $127^\circ\text{C}$  bestimmt. Dafür wurden Kristalle in kleinere Bruchstücke gespalten und jeweils ein geeignetes Bruchstück mit UV-Kleber auf einem Glasfaden präpariert. Dies war notwendig, da bei  $127^\circ\text{C}$  das sonst verwendete Mineralöl nicht viskos genug war, um die Bruchstücke auf der normalerweise verwendeten Nylonöse zu halten. Aufgrund der maximalen Temperatur von  $127^\circ\text{C}$  konnte sowohl für Tief- als auch Hochtemperaturmessungen der sonst nur für Tieftemperaturmessungen übliche *Cryostream* benutzt werden, um die gewünschte Temperatur zu erhalten.

Bei allen Strukturen der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  unterscheiden sich die Positionen der Antimon- und Chalkogen-Atome nur unwesentlich voneinander. Antimon ist durchgehend von drei

Chalkogen-Atomen koordiniert und bildet mit diesen trigonal pyramidale Trichalkogeno-Antimonat(III)-Einheiten. Die Chalkogen-Atome bilden Oktaederlücken, deren Oktaederflächen je nach Struktur unterschiedlich mit Cu-Atomen besetzt werden und sich dadurch unterscheiden und klassifiziert werden können. Dies ist genauer in Kapitel 8.4 beschrieben. Die Struktur ohne besetzte Oktaederflächen ist in Abbildung 8.1 dargestellt.



**Abbildung 8.1** Vorherrschende Struktur der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ohne Cu-Atome. Die Raumgruppe ist  $Pnma$ .

Bei den mischbesetzten Strukturverfeinerungen wurden während der Strukturverfeinerung jeweils für die Selen- und Schwefel-Atome die gleichen Lageparameter  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und die gleichen Auslenkungsparameter  $U^{ij}$  verwendet. Die Besetzungsfaktoren von S und Se wurden gekoppelt, sodass es pro Lage zur Vollbesetzung kam. Es ist eine sehr geringe Bevorzugung des Schwefels der 8d-Lage gegenüber der 4c-Lage zu beobachten, jedoch ist diese Bevorzugung zum Teil so gering, dass sie innerhalb der Standardabweichung liegt. Insofern kann von einer statistischen Verteilung der S- und Se-Atome auf die 8d- und 4c-Lage ausgegangen werden. Alle Strukturlösungen wurden mit *SHELXT* durchgeführt und mit *SHELXL* verfeinert.<sup>[22, 23]</sup> Der Versuch die Strukturen mit Hilfe des Programms *JANA2006* anharmonisch zu verfeinern, scheiterten daran, dass die Rechnungen nicht konvergierten. Dies könnte an der großen Anzahl der zu verfeinernden Parameter liegen. Für  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  zum Beispiel mussten 191 Parameter verfeinert werden. Die kristallographischen Tabellen zu allen folgenden Strukturbestimmungen, samt Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und anisotroper Auslenkungsparameter, befinden sich im Anhang zu diesem Kapitel.

### 8.2.1. Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ( $x = 0$ )

**Bei -150 °C:** Die Tieftemperatur-Modifikation  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) und ist die einzige Probe der Mischreihe mit dieser Raumgruppe. Man

gelangt zu dieser Raumgruppe durch einen  $t2$  Symmetrieabbau der Raumgruppe  $Pnma$ , in welcher die übrigen Verbindungen der Mischreihe, mit Ausnahme von  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ , kristallisieren. Gezeigt ist dies in einem Bärnighausen-Stammbaum, der in Abbildung 8.3 dargestellt ist. Bei dem Kristall handelt es sich um einen Inversionszwilling, was in der Verfeinerung berücksichtigt wurde. Das Verhältnis der einzelnen Domänen beträgt  $59(1) : 41(1)$ . Ein Zerspringen des Kristalls aufgrund der Phasenumwandlung, wie dies in der Literatur beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden.<sup>[103, 136]</sup> Eventuell ist dies darauf zurückzuführen, dass der verwendete Kristall mit einer Kantenlänge von  $0.086\text{mm} \times 0.071\text{mm} \times 0.040\text{mm}$  sehr klein war. Die Cu-Atome in dieser Struktur besetzen zwei der Flächen, der von S-Atomen gebildeten Oktaederlücken, so, dass die beiden besetzten Flächen immer über ein S-Atom miteinander verbunden sind. Dies ist in Abbildung 8.7 in Kapitel 8.4 dargestellt. Alle Cu-Atome in  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  sind trigonal planar koordiniert. Eine Fehlordnung der Cu-Atome ist nicht vorhanden. Bei der Verfeinerung der Tieftemperaturmessung wurden  $R$ -Werte von  $R_1 = 1.23\%$  und  $wR_2 = 2.87\%$  erreicht. Eine weitere Besonderheit der Tieftemperaturphase ist die Kristallfarbe. Während alle übrigen Kristalle der Mischreihe schwarz sind, ist  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei  $-150\text{ °C}$  rot. In Abbildung 8.2 ist der gleiche Kristall einmal bei  $-150\text{ °C}$  und einmal bei  $25\text{ °C}$  gezeigt, wobei der Farbunterschied deutlich zu erkennen ist. Der Kristall sitzt hier auf einer Nylonöse, was bei der Hochtemperaturmessung nicht möglich war. Für die Hochtemperaturmessung wurde stattdessen ein Kristall von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  mit UV-Kleber auf einen Glasfaden aufgeklebt.

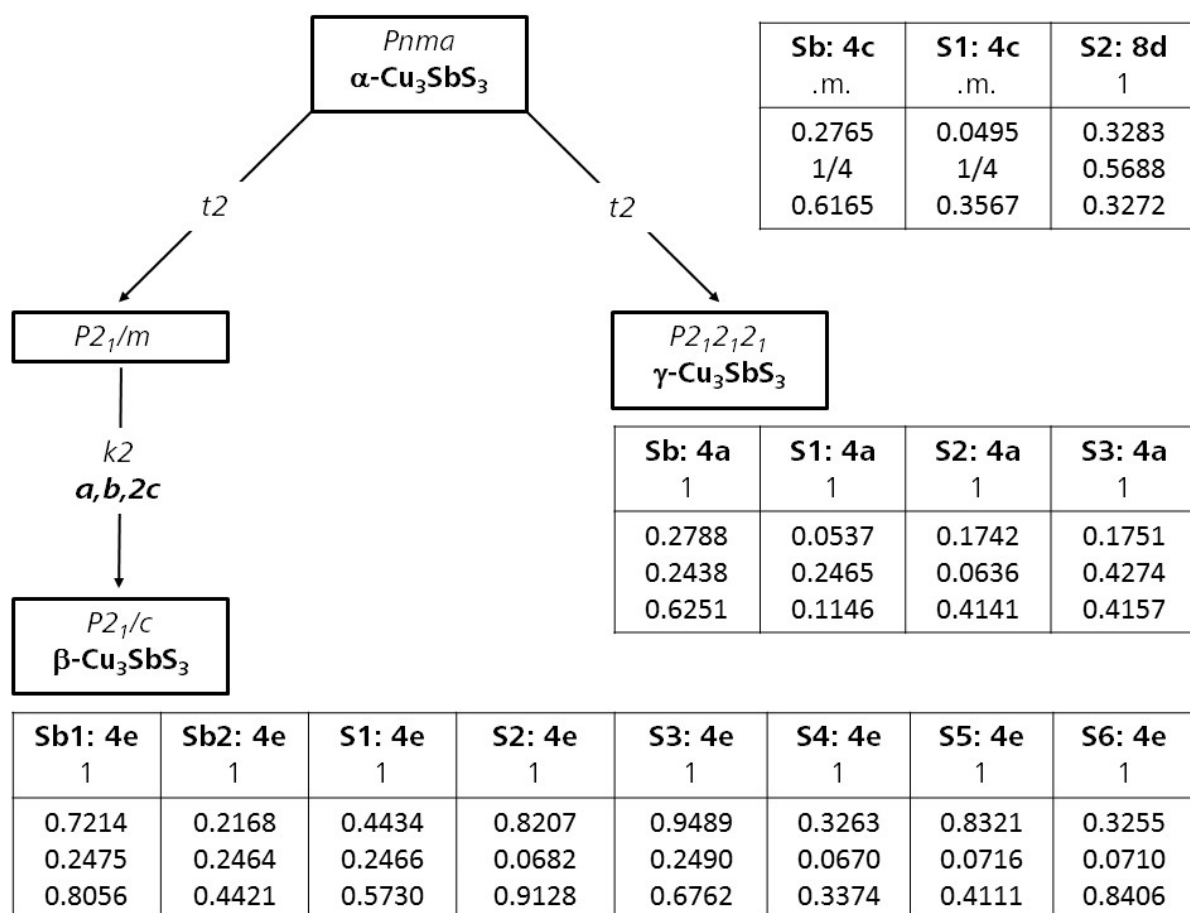


**Abbildung 8.2 Links:** Kristall von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei  $-150\text{ °C}$ . **Rechts:** Kristall von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei  $25\text{ °C}$ .

**Bei  $22\text{ °C}$ :** Die Raumtemperatur-Modifikation  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14) und ist die einzige Probe der Mischreihe mit dieser Raumgruppe. Auch hier gelangt man durch einen  $t2$  Symmetrieabbau der Raumgruppe  $Pnma$  zur vorhandenen Raumgruppe, wobei zusätzlich eine Verdopplung der  $c$ -Achse notwendig ist. Gezeigt ist dies in einem Bärnighausen-Stammbaum, der in Abbildung 8.3 dargestellt ist. Dadurch spaltet jede Lage in zwei kristallographisch unabhängige Lagen auf. Die Verdopplung der  $c$ -Achse ist in Abbildung 8.9 anschaulich dargestellt.  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  ist ebenfalls verzwilligt. Das Verhältnis der einzelnen Domänen beträgt  $94.7(1):5.3(1)$ . Die Zwillingsmatrix ist in der kristallographischen Tabelle zu finden, die sich im Anhang zu diesem Kapitel befindet. Die Cu-Atome in dieser Struktur besetzen bei der Hälfte der Oktaederlücken die Flächen so, dass die beiden besetzten Flächen immer über ein S-Atom

miteinander verbunden sind. Die andere Hälfte der Oktaederflächen wird so durch Cu-Atome besetzt, dass sich die besetzten Flächen gegenüberliegen und kein gemeinsames S-Atom teilen. Dies ist in Abbildung 8.8 und Abbildung 8.9 in Kapitel 8.4 dargestellt. Alle Cu-Atome in  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  sind trigonal planar koordiniert. Eine Fehlordnung der Cu-Atome ist nicht vorhanden. Bei der Verfeinerung wurden  $R$ -Werte von  $R_1 = 2.92 \%$  und  $wR_2 = 6.17 \%$  erreicht.

**Bei 127 °C:** Die Hochtemperatur-Modifikation  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr.62). Bei 127 °C sind vier Oktaederflächen von Cu-Atomen besetzt, was mit einer hohen Fehlordnung der Cu-Atome in der Struktur einhergeht. Zusätzlich zur trigonal planaren Koordination der Cu-Atome kommt nun eine tetraedrische Koordination der Cu1A-Atome hinzu. Dabei sind die 4c-Lagen nur noch minimal besetzt und ein Großteil der Cu-Atome befindet sich auf den 8d-Lagen. Alle Besetzungsfaktoren der Cu-Lagen wurden frei verfeinert, was zu einer Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{2.973}\text{SbS}_3$  führt. Im Rahmen der Standardabweichung handelt es sich um die ideale Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Die Struktur ohne die Fehlgeordneten Cu-Atome ist in Abbildung 8.10 in Kapitel 8.4 dargestellt. Bei der Verfeinerung wurden  $R$ -Werte von  $R_1 = 1.92 \%$  und  $wR_2 = 3.88 \%$  erreicht.



**Abbildung 8.3** Bärnighausen-Stammbaum von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Gezeigt ist die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der Hochtemperatur-, der Raumtemperatur- und der Tieftemperaturphase. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Standardaufstellung von  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  in  $x = z$ ,  $y = x$  und  $z = y$  umgestellt.

### 8.2.2. Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ ( $x = 0.2$ )

**Bei -150 °C:**  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Besonders auffällig ist die Verdreifachung der *a*-Achse gegenüber der orthorhombischen Standardzelle der Mischreihe. Dies führt dazu, dass aus einer Sb-Lage drei Sb-Lagen und aus zwei Chalkogen-Lagen sechs Chalkogen-Lagen werden. Die Sb1A-Lage ist durch die Fehlordnung der Cu-Atome nun nicht mehr trigonal pyramidal von drei Chalkogen-Atomen koordiniert, sondern tetraedrisch von drei Chalkogen-Atomen und einem Cu-Atom. Für die beiden anderen Sb-Lagen Sb1B und Sb1C trifft dies nicht zu, da sie trigonal pyramidal koordiniert bleiben. Die Chalkogen-Lagen ändern ihre Koordination nicht. Auch die Verteilung der S- und Se-Atome bleibt statistisch verteilt. Das Verhältnis der S- und Se-Atome auf den 4c-Lagen S/Se1A, S/Se1B und S/Se1C ist nahezu identisch. Das gleiche gilt für die 8d-Lagen S/Se2A, S/Se2B und S/Se2C. Insgesamt ist wieder eine leichte Bevorzugung der 8d-Lagen seitens der S-Atome zu beobachten.

Es sind sowohl Oktaederlücken vorhanden, bei denen nur zwei gegenüberliegende Oktaederflächen von Cu-Atomen besetzt sind, als auch Oktaederlücken, bei denen drei Oktaederflächen von Cu-Atomen besetzt sind. Das Verhältnis von Oktaederlücken mit zwei besetzten Oktaederflächen zu Oktaederlücken mit drei besetzten Oktaederflächen beträgt eins zu zwei. Die Cu-Lagen Cu4A, Cu4C und Cu5 sind vollbesetzt. Neben der trigonal planaren Koordination der Cu-Atome findet nun auch eine tetraedrische Koordination der Cu3B- und Cu3C-Atome statt. Die Besetzungsfaktoren der übrigen Cu-Lagen wurden frei verfeinert. Zusammen mit der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Chalkogen-Lagen gelangt man zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.988}\text{SbS}_{2.392}\text{Se}_{0.608}$ , was im Rahmen der Standardabweichung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  entspricht. Die Struktur ist in Abbildung 8.11 in Kapitel 8.4 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden *R*-Werte von  $R_1 = 2.32 \%$  und  $wR_2 = 5.47 \%$  erreicht.

**Bei 22 °C:** Bei Raumtemperatur kristallisiert  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  ebenfalls in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Die Verdreifachung der *a*-Achse gegenüber der orthorhombischen Standardzelle ist weiterhin vorhanden. Auch hier führt dies dazu, dass aus einer Sb-Lage drei Sb-Lagen und aus zwei Chalkogen-Lagen sechs Chalkogen-Lagen werden. Die Sb1A-Lage ist durch die Fehlordnung der Cu-Atome nun nicht mehr trigonal pyramidal von drei Chalkogen-Atomen koordiniert, sondern tetraedrisch von drei Chalkogen- und einem Cu-Atom. Für die beiden anderen Sb-Lagen, Sb1B und Sb1C, trifft dies jedoch, trotz steigender Fehlordnung der Cu-Atome bei Raumtemperatur, nicht zu. Diese bleiben trigonal pyramidal koordiniert. Auch bei Raumtemperatur ändern die Chalkogen-Lagen ihre Koordination nicht. Die Verteilung der S- und Se-Atome bleibt statistisch verteilt. Das Verhältnis der S- und Se-Atome auf den 4c-Lagen S/Se1A, S/Se1B und S/Se1C ist nahezu identisch. Das gleiche gilt für die 8d-Lagen S/Se2A, S/Se2B und S/Se2C. Insgesamt ist wieder eine leichte Bevorzugung der 8d-Lagen seitens der S-Atome zu beobachten.

Die Fehlordnung der Cu-Atome hingegen hat deutlich zugenommen. Neben einer trigonal planaren Koordination der Cu-Atome existiert bei 22 °C auch eine tetraedrische Koordination bei den Cu-Atomen Cu1, Cu3C und Cu3D. Bei Raumtemperatur sind vier Oktaederflächen der

Oktaederlücken mit Cu-Atomen besetzt. Daher wurden alle Besetzungsfaktoren der Cu-Lagen frei verfeinert. Zusammen mit der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Chalkogen-Lagen gelangt man zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.975}\text{SbS}_{2.415}\text{Se}_{0.585}$ , was im Rahmen der Standardabweichung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  entspricht. Die Struktur ist in Abbildung 8.12 in Kapitel 8.4 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden  $R_1 = 2.25 \%$  und  $wR_2 = 5.22 \%$  erreicht.

**Bei 127 °C:** Bei einer Temperatur von 127 °C kristallisiert  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  weiterhin in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62), jedoch ist die Verdreifachung der  $a$ -Achse verschwunden, was sehr gut zu den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie passt. Es ist eine starke Fehlordnung der Cu-Atome vorhanden, was sich dadurch ausdrückt, dass vier Oktaederflächen der Oktaederlücken mit Cu-Atomen besetzt sind. Neben der trigonal planaren Koordination der Cu-Atome tritt bei den Cu1A- und den Cu2D-Atomen eine tetraedrische Koordination auf. Die Struktur ist isotyp zu der Struktur von  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Die 4c-Lagen sind nur noch minimal besetzt und ein Großteil der Cu-Atome befindet sich auf den 8d-Lagen. Alle Besetzungsfaktoren der Cu-Lagen wurden frei verfeinert, was zu einer Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{2.950}\text{SbS}_{2.400}\text{Se}_{0.600}$  führt. Im Rahmen der Standardabweichung entspricht dies der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ . Die Struktur ist in Abbildung 8.10 in Kapitel 8.4 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden  $R_1 = 2.89 \%$  und  $wR_2 = 6.41 \%$  erreicht.

### 8.2.3. Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ ( $x = 0.5$ )

**Bei -150 °C:** Die Probe der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Eine Verdreifachung der  $a$ -Achse, wie dies bei  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  der Fall ist, wurde nicht festgestellt. Eine Fehlordnung der Cu-Atome ist bei -150 °C nicht vorhanden. Die Cu-Atome besetzen ausschließlich gegenüberliegende Oktaederflächen der Oktaederlücken und sind alle tetraedrisch koordiniert. Da keine Fehlordnung vorhanden ist, wurden die beiden Cu-Lagen als vollbesetzt angenommen. Aufgrund der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Chalkogen-Lagen gelangt man zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.470}\text{Se}_{1.530}$ , was innerhalb der Standardabweichung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  entspricht. Die Struktur ist isotyp zu der von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  und ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Bei der Verfeinerung wurden  $R_1 = 2.39 \%$  und  $wR_2 = 6.03 \%$  erreicht.

**Bei 22 °C:**  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  kristallisiert bei Raumtemperatur in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Eine Verdreifachung der  $a$ -Achse, wie dies bei  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  der Fall ist, wurde bei Raumtemperatur ebenfalls nicht festgestellt. Die Cu-Atome sind im hohen Maße fehlgeordnet, was dadurch deutlich wird, dass vier Oktaederflächen der Oktaederlücken mit Cu-Atomen besetzt sind. Neben der trigonal planaren Koordination der Cu-Atome sind die Cu-Atome, Cu1A und Cu2D, tetraedrisch koordiniert. Auch hier sind die 8d-Lagen gegenüber den 4c-Lagen bevorzugt. Die Struktur ist isotyp zur Struktur von  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Die Verfeinerung aller Besetzungsfaktoren der Cu-Lagen und der Chalkogen-Lagen

ergibt eine Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.955}\text{SbS}_{1.495}\text{Se}_{1.505}$ , was innerhalb der Standardabweichung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  entspricht. Die Struktur ist in Abbildung 8.10 in Kapitel 8.4 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden  $R$ -Werte von  $R_1 = 3.02 \%$  und  $wR_2 = 6.04 \%$  erreicht.

**Bei 127 °C:** Auch bei 127 °C kristallisiert  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Entsprechend der Struktur bei Raumtemperatur sind die Cu-Atome im hohen Maße fehlgeordnet, was ebenfalls dadurch deutlich wird, dass vier Oktaederflächen der Oktaederlücken mit Cu-Atomen besetzt sind. Neben der trigonal planaren Koordination der Cu-Atome sind die Cu-Atome Cu1A und Cu2D tetraedrisch koordiniert. Auch hier sind die 8d-Lagen gegenüber den 4c-Lagen bevorzugt. Die Struktur ist isotyp zur Struktur von  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Die verfeinerten Besetzungsfaktoren der Cu-Atome und der Chalkogen-Atome führen zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.923}\text{SbS}_{1.505}\text{Se}_{1.495}$ . Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei der Tieftemperaturmessung und der Hochtemperaturmessung um denselben Kristall handelt, wird trotzdem die ideale Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  angenommen. Die Differenz zur idealen Zusammensetzung kann dadurch erklärt werden, dass bei 127 °C die Cu-Ionen sehr mobil sind, dadurch die Elektronendichte stark verschwimmt und die Strukturlösung ein Teil der Elektronendichte nicht berücksichtigt. Dies spiegelt sich auch im  $wR_2$ -Wert wider. Die Einführung weiterer Cu-Lagen ist jedoch aufgrund der anisotropen Auslenkungsparameter dieser zusätzlichen Cu-Lagen nicht sinnvoll. Die Struktur ist in Abbildung 8.10 in Kapitel 8.4 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden  $R$ -Werte von  $R_1 = 2.75 \%$  und  $wR_2 = 6.52 \%$  erreicht.

#### 8.2.4. Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$ ( $x = 0.8$ )

**Bei -150 °C:** Die Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei -150 °C gleicht der Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei -150 °C und kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Auch eine Fehlordnung der Cu-Atome ist nicht vorhanden. Die Cu-Atome besetzen ausschließlich gegenüberliegende Oktaederflächen der Oktaederlücken und sind alle tetraedrisch koordiniert. Da keine Fehlordnung vorhanden ist, wurden die beiden Cu-Lagen als vollbesetzt angenommen. Aufgrund der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Chalkogen-Lagen gelangt man zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.560}\text{Se}_{2.440}$ . Die Struktur ist isotyp zu der von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  und ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Bei der Verfeinerung wurden  $R$ -Werte von  $R_1 = 1.81 \%$  und  $wR_2 = 4.11 \%$  erreicht.

**Bei 22 °C:** Die Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 22 °C gleicht sehr der Struktur bei -150 °C und kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Es ist eine minimale Fehlordnung des Cu1-Atoms zu beobachten, welches in ein Cu1A- und ein direkt benachbartes Cu1B-Atom aufspaltet. Dabei verbleiben 85 % der Cu1-Atome auf der Cu1A-Lage, was der vorherigen Cu1-Lage entspricht und nur 15 % der Cu1-Atome besetzen die Cu1B-Lage. Die Cu-Atome besetzen ausschließlich gegenüberliegende Oktaederflächen der Oktaederlücken. Die Cu1A- und Cu2-Atome sind tetraedrisch koordiniert, während das Cu1B-Atom stark verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, was an dem langen Chalkogen-Kupfer-Abstand  $d(\text{S1/Se1-Cu1B}) = 2.86(5) \text{ \AA}$  gegenüber den

wesentlich kürzeren Abständen  $d(\text{S2/Se2-Cu1B}) = 2.38(2) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{S2/Se2-Cu1B}) = 2.38(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{S1/Se1-Cu1B}) = 2.44(4) \text{ \AA}$  deutlich wird. Durch die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Cu- und Chalkogen-Lagen gelangt man zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.970}\text{SbS}_{0.565}\text{Se}_{2.435}$ . Die Struktur ist isotyp zu der von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei Raumtemperatur und ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden  $R_1 = 1.85 \%$  und  $wR_2 = 3.70 \%$  erreicht.

**Bei 127 °C:**  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  gleicht bei 127 °C der Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei 127 °C und kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Die Cu-Atome sind stark fehlgeordnet, was dadurch deutlich wird, dass vier Oktaederflächen der Oktaederlücken von Cu-Atomen besetzt werden. Neben der trigonal planaren Koordination der Cu-Atome sind die Cu-Atome Cu1A und Cu2D tetraedrisch koordiniert. Die 8d-Lagen sind gegenüber den 4c-Lagen bevorzugt, jedoch ist dies bei  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  nicht so deutlich wie bei  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ . Die Struktur ist isotyp zur Struktur von  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Die verfeinerten Besetzungsfaktoren der Cu-Atome und der Chalkogen-Atome führen zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.948}\text{SbS}_{0.595}\text{Se}_{2.405}$ . Die Struktur ist in Abbildung 8.10 in Kapitel 8.4 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden  $R_1 = 2.58 \%$  und  $wR_2 = 4.92 \%$  erreicht.

### 8.2.5. Strukturbestimmung von $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ( $x = 1$ )

**Bei -150 °C:** Die Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei -150 °C gleicht der Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei -150 °C, kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62) und gibt dieser Ordnungsvariante ihren Namen. Eine Fehlordnung der Cu-Atome ist nicht vorhanden. Die Cu-Atome besetzen ausschließlich gegenüberliegende Oktaederflächen der Oktaederlücken und sind alle tetraedrisch koordiniert. Da keine Fehlordnung vorhanden ist, wurden die beiden Cu-Lagen als vollbesetzt angenommen. Die Struktur ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Bei der Verfeinerung wurden  $R_1 = 1.99 \%$  und  $wR_2 = 4.20 \%$  erreicht.

**Bei 20 °C:** Die Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei 20 °C gleicht der Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 22 °C und kristallisiert auch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Es ist ferner eine minimale Fehlordnung des Cu1-Atoms zu beobachten, welches in ein Cu1A- und ein direkt benachbartes Cu1B-Atom aufspaltet. Dabei verbleiben 84 % der Cu1-Atome auf der Cu1A-Lage, was der vorherigen Cu1-Lage entspricht und nur 13 % der Cu1-Atome besetzen die Cu1B-Lage. Die fehlenden 3 % kommen durch die freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren zustande. Die Cu-Atome besetzen ausschließlich gegenüberliegende Oktaederflächen der Oktaederlücken. Die Cu1A- und Cu2-Atome sind tetraedrisch koordiniert, während das Cu1B-Atom trigonal planar koordiniert ist, wobei sich das Cu-Atom leicht über der Ebene befindet, die von den Se-Atomen aufgespannt wird. Durch die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Cu-Lagen gelangt man zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.970}\text{SbSe}_3$ , was im Rahmen der Standardabweichung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  entspricht. Die Struktur ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden  $R_1 = 2.23 \%$  und  $wR_2 = 5.25 \%$  erreicht.



**Bei 127 °C:** Bei 127 °C gleicht die Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  der Struktur bei 20 °C und kristallisiert auch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Die Fehlordnung des Cu1-Atoms ist bei 127 °C stärker ausgeprägt als bei 20 °C. Das Cu1-Atom spaltet auch bei 127 °C in ein Cu1A- und ein direkt benachbartes Cu1B-Atom auf. Dabei verbleiben jedoch nur 70 % der Cu1-Atome auf der Cu1A-Lage, was der vorherigen Cu1-Lage entspricht und 23 % der Cu1-Atome besetzen die Cu1B-Lage. Die fehlenden 7 % kommen durch die freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren zustande. Die Cu-Atome besetzen ausschließlich gegenüberliegende Oktaederflächen der Oktaederlücken. Die Cu1A- und Cu2-Atome sind tetraedisch koordiniert, während das Cu1B-Atom trigonal planar koordiniert ist, wobei sich das Cu-Atom leicht über der Ebene befindet, die von den Se-Atomen aufgespannt wird. Durch die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Cu-Lagen gelangt man zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{2.930}\text{SbSe}_3$ . Da es sich um den gleichen Kristall wie in der Tieftemperatur- und Raumtemperaturmessung handelt, wird trotzdem eine ideale Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  angenommen. Die Struktur ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Es wurden nur die Cu-Atome dargestellt die auf einer Oktaederfläche sitzen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu bieten. Bei der Verfeinerung wurden *R*-Werte von  $R_1 = 2.59 \%$  und  $wR_2 = 6.40 \%$  erreicht.

### 8.3. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Von den mikrokristallinen Proben der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $x = 0 - 1$ ;  $\Delta x = 0.1$ ) wurden Pulverdiffraktogramme bei -150 °C, 25 °C und 127 °C aufgenommen. Dafür wurden die homogenisierten Proben in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.3 mm gefüllt, evakuiert und abgeschmolzen. Aufgrund der vorhergegangenen thermischen Analyse war bekannt, dass eine Temperatur von 127 °C genügen würde, um alle Phasenumwandlungen beobachten zu können. Dies hatte den Vorteil, dass für die Bereitstellung der benötigten Temperatur der Hochtemperaturmessungen ein *Cryostream* benutzt werden konnte, der auch für Tieftemperaturmessungen verwendet wurde, da dieser eine maximale Temperatur von 127 °C lieferte. Die Verwendung des *Cryostreams* trug wiederum zur Güte der Pulverdiffraktogramme bei, da der bei Hochtemperaturmessungen sonst übliche Ofen, aufgrund der Apparatur, einen Teil der Intensität der Röntgenstrahlung absorbiert, was bei Cu-Strahlung besonders ins Gewicht fällt. Um die Reversibilität aller Phasenumwandlungen zu untersuchen, wurden vor und nach den Hochbeziehungsweise Tieftemperaturmessungen Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Wie sich herausstellte, sind alle Phasenumwandlungen reversibel.

#### 8.3.1. Tieftemperatur-Pulverdiffraktometrie bei -150 °C

Die Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  bei -150 °C lassen sich formal in drei Bereiche einteilen:  $x = 0$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.3$  und  $0.4 \leq x \leq 1$ . Alle Pulverdiffraktogramme lassen sich mit einer orthorhombischen Zelle indizieren. Die Zuordnung der einzelnen Bereiche zu bestimmten Phasen beziehungsweise Ordnungsvarianten erfolgt auf der Basis von Einkristallstrukturanalysen, aus Kapitel 8.2.

Bei  $x = 0$  handelt es sich um  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ , der Tieftemperaturphase von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Da  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  die einzige Phase ist, die in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisiert, ist es nicht verwunderlich, dass die Gitterparameter von  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  in keinem linearen Zusammenhang zu den übrigen Gitterparametern der gemessenen Proben stehen. Vor allem die  $a$ -Achse ist wesentlich größer als man das aufgrund der übrigen Gitterparameter der Proben des Bereichs  $0.4 \leq x \leq 1$ , in welchem die Cu-Atome ohne Fehlordnung vorliegen, erwarten würde.  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  besitzt eine  $a$ -Achse, die ähnlich groß ist wie die von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  ( $x = 0.8$ ). Die  $b$ - und  $c$ -Achsen sind ebenfalls größer gegenüber dem Verlauf der übrigen Gitterparameter, jedoch nicht so ausgeprägt, was sich wiederum im Volumen  $V$  zeigt, das ähnlich groß des Volumens von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$  ( $x = 0.4$ ) ist.

Die Gitterparameter des Bereichs von  $0.1 \leq x \leq 0.3$  haben einen linearen Verlauf. Der Bereich ist dem  $3a$ -Typ zuzuordnen. Bei diesen Proben sind die  $a$ -Achsen in etwa dreimal so groß wie dies zu erwarten wäre. Im Pulverdiffraktogramm sieht man dies an den Überstruktureflexen, die in den übrigen Pulverdiffraktogrammen nicht auftreten. Besonders gut sind die Überstruktureflexe im Bereich  $33^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$  zu erkennen. Die durch drei geteilte  $a$ -Achse ist wesentlich größer als dies aufgrund des linearen Verlaufs der übrigen Gitterparameter des Bereichs  $0.4 \leq x \leq 1$  zu erwarten wäre. Dies ist gut mit der starken Fehlordnung der Cu-Atome im  $3a$ -Typ zu erklären, die mit Hilfe von Einkristallstrukturanalyse bestimmt wurde. In der graphischen Auftragung in Abbildung 8.4 sind die  $a$ -Achsen des Bereichs  $0.1 \leq x \leq 0.3$  ebenfalls durch drei geteilt, um dadurch eine bessere Vergleichbarkeit zu schaffen. Die gedrittelten  $a$ -Achsen des Bereichs  $0.1 \leq x \leq 0.3$  entsprechen circa den  $a$ -Achsen des Bereichs  $0.4 \leq x \leq 0.6$ . Die  $b$ -Achsen und die Volumina  $V$  sind nur unwesentlich größer als die des linearen Verlaufs, während die  $c$ -Achsen sogar deutlich kleiner sind. Wie in der DSC kann keine Umwandlung des  $3a$ -Typs in den  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ beobachtet werden, was aber wiederum mit der von A. Pfitzner beschriebenen mehrtägigen Hysterese erklärt werden kann, da die mikrokristallinen Proben für das Pulverdiffraktogramm nur wenige Stunden gekühlt wurden.

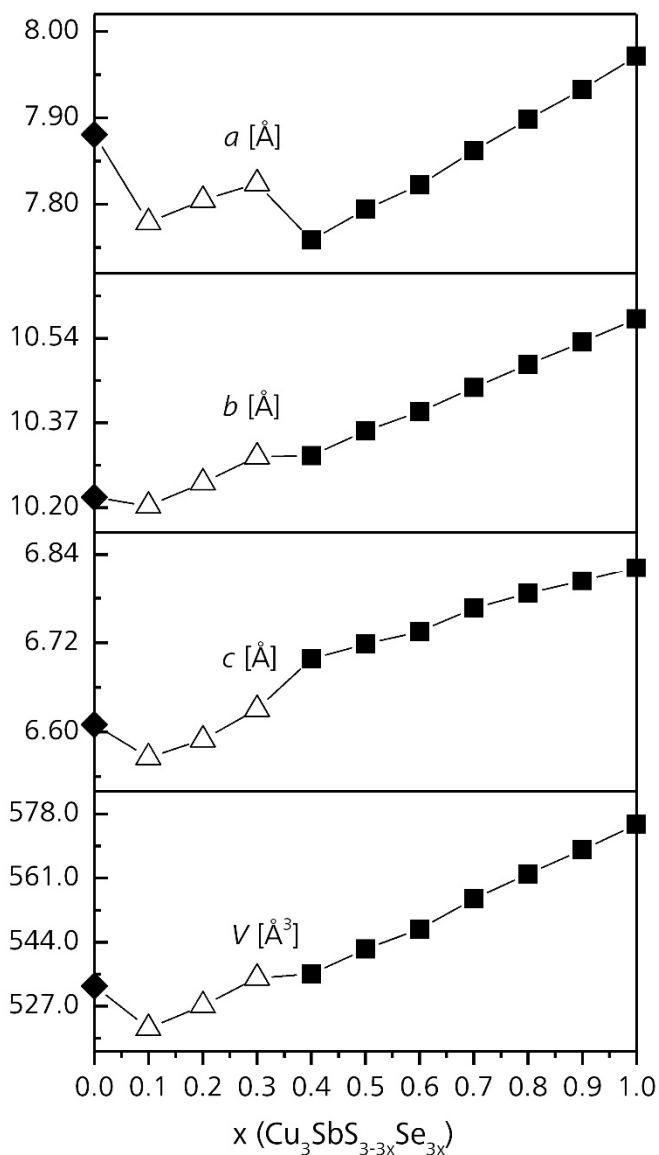
Auffällig ist, dass die Güte des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$  ( $x = 0.3$ ) wesentlich schlechter ist als die der übrigen Pulverdiffraktogramme, was auf eine schlechtere Kristallinität dieser Probe hindeutet. Allerdings ist dies erst der Fall, nachdem die Probe einmal auf  $127^\circ\text{C}$  aufgeheizt wurde. Die Raumtemperatur-Probe sieht vor dem Aufheizen bezüglich ihrer Kristallinität genauso gut aus wie die übrigen Proben. Die Raumtemperatur-Proben nach der Hochtemperaturmessung und nach der Tieftemperaturmessung weisen jedoch ebenfalls eine schlechtere Kristallinität auf als die erste Raumtemperatur-Messung. Dies rührt daher, dass die Zusammensetzung der Probe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$  ( $x = 0.3$ ) gerade an der Grenze zwischen  $3a$ -Typ und  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ) beziehungsweise  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ (bei  $-150^\circ\text{C}$ ) liegt. Nach der Phasenumwandlung, die vor und nach der Hochtemperaturmessung abläuft, müsste die Probe daher länger getempert werden, um die ursprüngliche Kristallinität zurückzuerhalten.

Auch der Bereich von  $0.4 \leq x \leq 1$  hat einen linearen Verlauf und ist dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zuzuordnen. Sowohl  $a$ -,  $b$ - als auch  $c$ -Achsen besitzen einen mit zunehmenden  $x$  linearen Anstieg. Somit sind auch die Volumina  $V$  linear ansteigend.

Die Gitterparameter und die Volumina aller indizierten Zellen sind in Tabelle 8.3 aufgelistet. Die  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse und das Volumen  $V$  sind in Abbildung 8.4 graphisch dargestellt, wobei die  $a$ -Achsen und die Volumina des  $3a$ -Typs durch drei geteilt wurden, um die erhaltenen Werte besser vergleichen zu können. Ebenfalls in Abbildung 8.4 dargestellt sind die bei  $-150\text{ °C}$  aufgenommenen Pulverdiffraktogramme in einem Bereich von  $25\text{ °} \leq 2\theta \leq 45\text{ °}$ . Dieser Bereich wurde gewählt, um die Änderung der Pulverdiffraktogramme besser sichtbar zu machen.

**Tabelle 8.3** Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [Å] und Zellvolumina  $V$  [Å<sup>3</sup>] der Mischreihe von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  bei  $-150\text{ °C}$ .

$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
0	7.8806(4)	10.2204(4)	6.6100(3)	532.39(5)
0.1	23.337(4)	10.203(1)	6.5659(7)	1563.4(5)
0.2	23.415(4)	10.250(1)	6.5895(10)	1581.5(5)
0.3	23.472(8)	10.302(3)	6.631(2)	1603.4(6)
0.4	7.7586(6)	10.3042(6)	6.6983(5)	535.50(8)
0.5	7.7942(8)	10.3540(9)	6.7182(6)	542.2(1)
0.6	7.822(1)	10.392(2)	6.735(1)	547.5(2)
0.7	7.8620(3)	10.4409(4)	6.7666(3)	555.44(5)
0.8	7.8983(6)	10.4873(7)	6.7864(4)	562.13(8)
0.9	7.9330(6)	10.5318(6)	6.8039(5)	568.46(9)
1	7.9715(4)	10.5790(5)	6.8215(3)	575.26(6)



**Abbildung 8.4 Links:** Verlauf der Gitterparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) bei  $-150^\circ\text{C}$ . Die Gitterparameter  $a$  der Proben des 3a-Typs wurden für eine bessere Vergleichbarkeit durch drei geteilt. Es sind zwei lineare Bereiche sichtbar, einer von  $0.1 \leq x \leq 0.3$  der dem 3a-Typ zugeordnet wird und einer von  $0.4 \leq x \leq 1$  der dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zugeordnet wird.  $x = 0$  ist  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  welches die Raumgruppe  $P2_12_12_1$  besitzt.

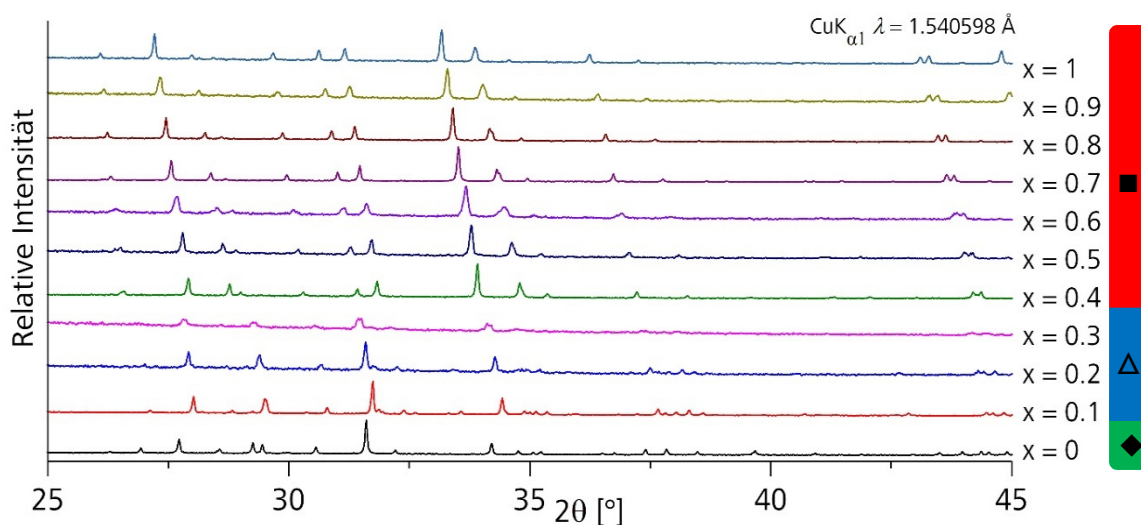
◆ =  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$

△ = 3a-Typ mit  $a/3$ ,  $b$ ,  $c$  und  $V/3$

■ =  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ

**Unten:**

Pulverdiffraktogramme bei  $-150^\circ\text{C}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) im Bereich von  $25^\circ$  bis  $45^\circ$ . Der Bereich wurde gewählt, um die Änderung der Diffraktogramme sichtbar zu machen. Von unten nach oben nimmt  $x$ , also der Selengehalt, zu. Die Bereiche sind neben den Pulverdiffraktogrammen mit Hilfe der obigen Symbole gekennzeichnet.



### 8.3.2. Raumtemperatur-Pulverdiffraktogramme bei 22 °C

Bei 22 °C lassen sich die Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  in vier Bereiche einteilen:  $x = 0$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.4 \leq x \leq 0.6$  und  $0.7 \leq x \leq 1$ . Alle Pulverdiffraktogramme, bis auf das von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  ( $x = 0$ ), welches sich monoklin indizieren lässt, können mit einer orthorhombischen Zelle indiziert werden. Die Zuordnung der einzelnen Bereiche zu bestimmten Phasen beziehungsweise Ordnungsvarianten erfolgt auf der Basis von Einkristallstrukturanalysen, aus Kapitel 8.2.

$\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  ( $x = 0$ ) liegt bei Raumtemperatur als monoklines  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  vor und ist damit die einzige monokline Phase der gesamten Mischreihe. Dies ist insofern ungewöhnlich, da somit die Raumtemperaturphase eine geringere Symmetrie als die Tieftemperaturphase aufweist. Die  $a$ -Achse bei 25 °C ist zwar die kleinste der Mischreihe, aber wesentlich größer als dies aufgrund des linearen Verlaufs des Bereichs von  $0.7 \leq x \leq 1$  zu erwarten wäre. Der Bereich von  $0.7 \leq x \leq 1$  wird deswegen als Vergleich herangezogen, da es sich in diesem Bereich um die geordnete  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Phase handelt. Die  $b$ -Achse passt gut in den linearen Verlauf von  $0.7 \leq x \leq 1$  und ist nahezu gleich groß wie die  $b$ -Achse von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $x = 0.1$ ). Die  $c$ -Achse ist aufgrund der monoklinen Aufspaltung gegenüber den restlichen Proben in etwa verdoppelt. Vergleicht man die halbierte  $c$ -Achse mit den  $c$ -Achsen der übrigen Pulverproben, so ist diese etwas größer als erwartet und besitzt circa den Wert der  $c$ -Achse von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  ( $x = 0.2$ ). In der graphischen Darstellung der Gitterparameter in Abbildung 8.5 ist der Wert der  $c$ -Achse ebenfalls halbiert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Auch das Volumen ist, im Vergleich zum linearen Verlauf von  $0.7 \leq x \leq 1$  größer. Der  $\beta$ -Winkel weicht nur um  $0.289^\circ$  von  $90^\circ$  ab, was sich in der großen Ähnlichkeit des Pulverdiffraktogramms von  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  gegenüber den übrigen orthorhombischen Pulverdiffraktogrammen widerspiegelt.

Auch bei Raumtemperatur ist der Bereich von  $0.1 \leq x \leq 0.3$  dem 3a-Typ zuzuordnen, bei dem die  $a$ -Achsen in etwa verdreifacht sind. Im Bereich von  $33^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$  sind die Überstrukturreflexe besonders deutlich in den Pulverdiffraktogrammen zu sehen. Die Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Für die graphische Darstellung der Gitterparameter in Abbildung 8.5 wurden die Werte der  $a$ -Achsen gedrittelt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den  $a$ -Achsen der übrigen Proben zu schaffen. Die so erhaltenen Werte sind wesentlich größer, als dies aufgrund des linearen Verlaufs des Bereichs von  $0.7 \leq x \leq 1$  zu erwarten gewesen wäre. Dies kann wie bei den Tieftemperaturmessungen mit der Fehlordnung der Cu-Atome erklärt werden. Die  $b$ - und  $c$ -Achsen und das Volumen passen hingegen sehr gut zum linearen Verlauf des Bereichs  $0.7 \leq x \leq 1$ .

Die Proben des Bereichs  $0.4 \leq x \leq 0.6$  können dem  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ zugeordnet werden. Interessanterweise nimmt die Länge der  $a$ -Achse mit zunehmendem  $x$  ab. Dies hängt mit der Fehlordnung der Cu-Atome zusammen, die zusätzlichen Platz in der Elementarzelle beansprucht. Mit zunehmenden  $x$  nimmt die Fehlordnung ab bis diese bei  $x = 0.7$  völlig verschwunden ist und die folgenden Proben dem vollständig geordneten  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zugeordnet werden können. Dass  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$  ( $x = 0.6$ ) den Übergang zwischen dem  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ und dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ bildet, kann man auch gut an der Kristallinität der Probe erkennen, die schlechter ist als die der übrigen Proben. Betrachtet man die linearen Zusammenhänge der Gitterparameter in Abbildung 8.5 müsste

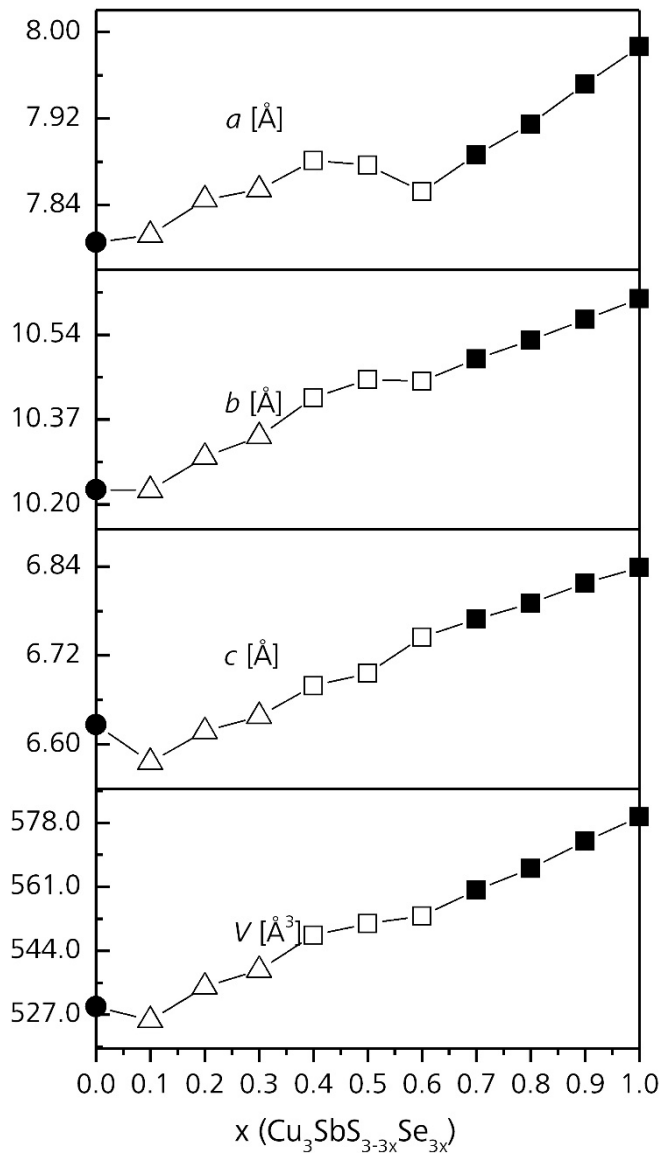
man  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$  ( $x = 0.6$ ) eher dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zuordnen, aufgrund des Pulverdiffraktogramms wird es aber dem  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ zugeordnet. Besonders deutlich wird dies an dem Verhältnis der Reflexe bei  $32^\circ$  und an den Reflexen bei  $35^\circ$ . Eine sicherere Zuordnung könnte mit Hilfe einer Einkristallstrukturanalyse getroffen werden, jedoch wurde von den Proben im Bereich  $0.4 \leq x \leq 0.6$  nur von  $x = 0.5$  eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die  $b$ -Achsen sind etwas größer als es der lineare Verlauf des Bereichs  $0.7 \leq x \leq 1$  vermuten lässt, die  $c$ -Achsen hingegen sind etwas kleiner als der lineare Verlauf und die Volumina sind etwas größer als der lineare Verlauf. Die Probe der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$  ( $x = 0.6$ ) passt allerdings bei allen Gitterparametern genau in den linearen Verlauf des Bereichs  $0.7 \leq x \leq 1$ .

Der Bereich von  $0.7 \leq x \leq 1$  hat einen linear ansteigenden Verlauf und ist dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zuzuordnen, in dem die Cu-Atome geordnet vorliegen. Dies trifft sowohl für  $a$ -,  $b$ - als auch  $c$ -Achsen zu und somit auch für die Volumina  $V$ .

Die Gitterparameter und die Volumina aller indizierten Zellen sind in Tabelle 8.4 aufgelistet. Die  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsen und das Volumen  $V$  sind in Abbildung 8.5 ebenfalls graphisch dargestellt, wobei die  $a$ -Achsen und die Volumina des  $3a$ -Typs durch drei geteilt wurden, um die erhaltenen Werte besser vergleichen zu können. Die  $c$ -Achse und das Volumen von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  wurden aus demselben Grund halbiert. Weiterhin in Abbildung 8.5 dargestellt, sind die bei  $25^\circ\text{C}$  aufgenommenen Pulverdiffraktogramme in einem Bereich von  $25^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ . Dieser Bereich wurde gewählt, um die Änderung der Pulverdiffraktogramme besser sichtbar zu machen.

**Tabelle 8.4** Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [Å],  $\beta$  [°] und Zellvolumina  $V$  [Å<sup>3</sup>] der Mischreihe von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  bei  $22^\circ\text{C}$ .

$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
0	7.8056(9)	10.2293(9)	13.255(2)	90.289(5)	1058.3(3)
0.1	23.436(2)	10.2282(8)	6.5763(6)		1576.4(3)
0.2	23.534(2)	10.2953(5)	6.6178(5)		1603.4(3)
0.3	23.561(2)	10.3359(6)	6.6379(4)		1616.5(3)
0.4	7.8810(6)	10.4137(6)	6.6792(5)		548.16(9)
0.5	7.8769(3)	10.4507(4)	6.6958(3)		551.19(5)
0.6	7.8524(6)	10.4467(7)	6.7446(7)		553.27(9)
0.7	7.8865(6)	10.4913(8)	6.7691(6)		560.08(9)
0.8	7.9148(4)	10.5290(6)	6.7902(4)		565.87(7)
0.9	7.9518(4)	10.5708(6)	6.8179(4)		573.08(6)
1	7.9863(2)	10.6125(3)	6.8384(2)		579.58(3)



**Abbildung 8.5 Links:** Verlauf der Gitterparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) bei 22 °C. Die Gitterparameter  $a$  der Proben des 3a-Typs wurden durch drei geteilt.  $c$  von  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  wurde durch zwei geteilt. Es sind drei lineare Bereiche sichtbar, einer von  $0.1 \leq x \leq 0.3$  der dem 3a-Typ zugeordnet wird, einer von  $0.4 \leq x \leq 0.6$  der dem  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ zugeordnet wird und einer von  $0.6 \leq x \leq 1$  der dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zugeordnet wird.

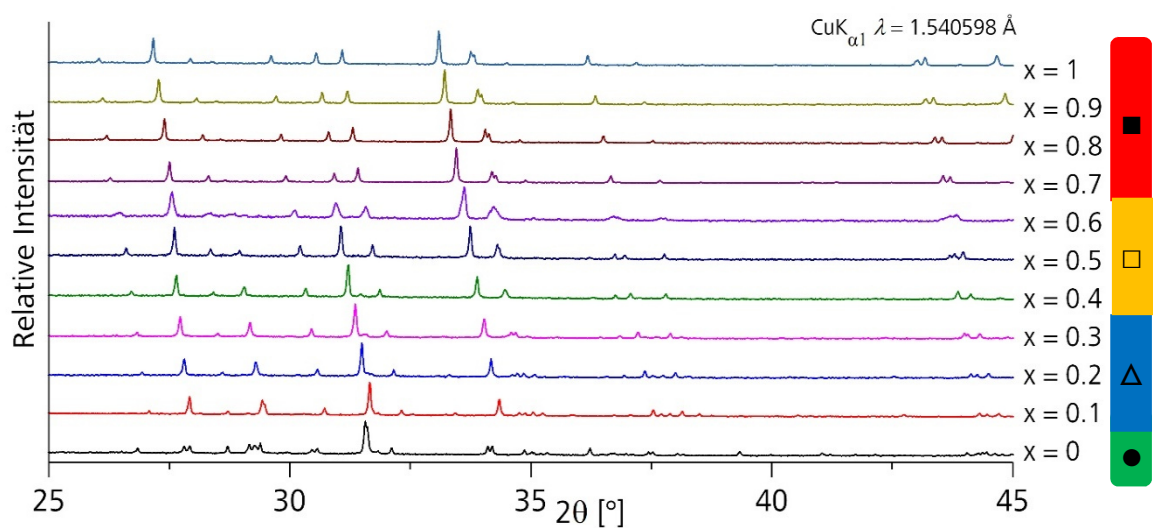
● =  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  mit  $a$ ,  $b$ ,  $c/2$  und  $V/3$

△ = 3a-Typ mit  $a/3$ ,  $b$ ,  $c$  und  $V/3$

□ =  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ

■ =  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ

**Unten:** Pulverdiffraktogramme bei 22 °C von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) im Bereich von 25 ° bis 45 °. Der Bereich wurde gewählt, um die Änderung der Diffraktogramme besser darzustellen. Von unten nach oben nimmt  $x$ , also der Selengehalt, zu.



### 8.3.3. Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme bei 127 °C

Die Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  bei 127 °C lassen sich in zwei Bereiche einteilen:  $0 \leq x \leq 0.8$  und  $0.9 \leq x \leq 1$ . Alle Pulverdiffraktogramme lassen sich mit einer orthorhombischen Zelle indizieren. Die Zuordnung der einzelnen Bereiche zu bestimmten Phasen beziehungsweise Ordnungsvarianten erfolgt auf der Basis von Einkristallstrukturanalysen, aus Kapitel 8.2.

Der 3a-Typ hat sich bei 127 °C vollständig in den  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ umgewandelt und es sind keinerlei Überstrukturreflexe mehr in den Pulverdiffraktogrammen zu sehen. Auch nimmt  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei 127 °C keine strukturelle Sonderstellung mehr ein, wie dies bei der Tieftemperatur- und Raumtemperaturphase der Fall ist, sondern lässt sich gut in einen linearen Zusammenhang mit den folgenden Pulverdiffraktogrammen bringen.

Im Bereich von  $0 \leq x \leq 0.8$  entsprechen die Pulverdiffraktogramme dem  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ. Sowohl  $a$ -,  $b$ - als auch  $c$ -Achsen, und somit auch die Volumina  $V$  nehmen mit höheren Werten von  $x$  linear zu.

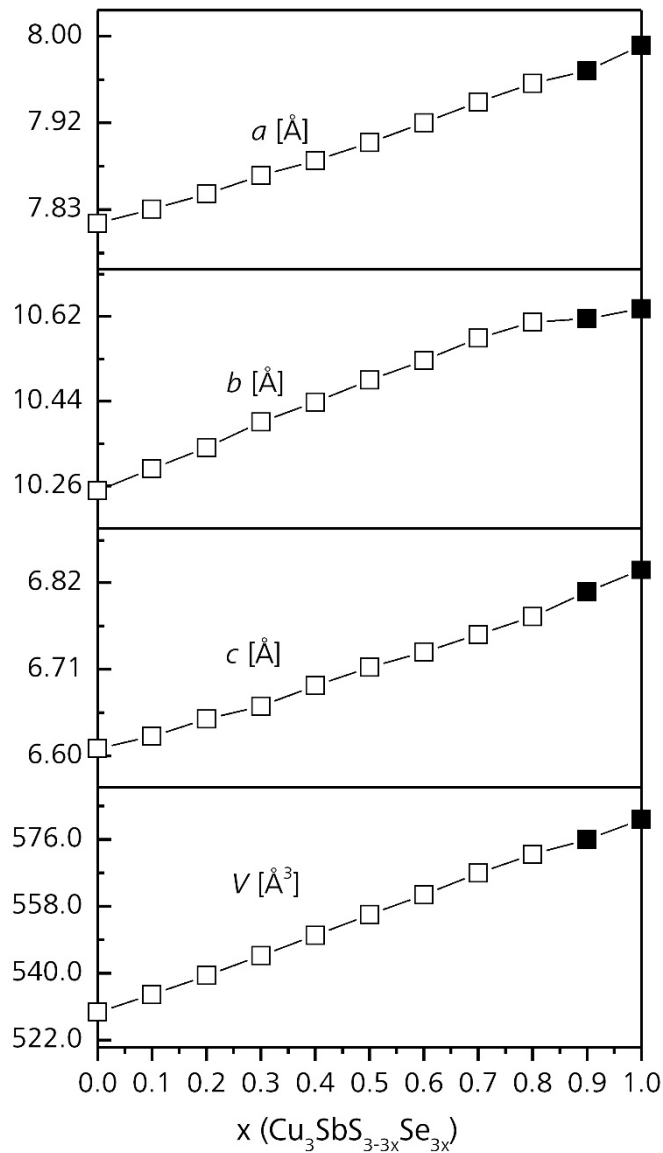
Die Pulverdiffraktogramme von  $x = 0.9$  und  $x = 1$  werden dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zugeordnet. Aufgrund dessen, dass bei  $x = 0.9$  und  $x = 1$  die Cu-Atome geordnet vorliegen, ist der Platzbedarf der selbigen gegenüber  $0 \leq x \leq 0.8$  geringer. Dies wird deutlich durch die kürzeren  $a$ - und  $b$ -Achsen und den geringeren Volumina gegenüber dem linearen Verlauf von  $0 \leq x \leq 0.8$ . Die  $c$ -Achse hingegen passt sehr gut in den linearen Verlauf.

Die Gitterparameter und die Volumina aller indizierten Zellen sind in Tabelle 8.5 aufgelistet. Die  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse und das Volumen  $V$  sind in Abbildung 8.6 graphisch dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 8.6 die bei 127 °C aufgenommenen Pulverdiffraktogramme in einem Bereich von  $25^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  dargestellt. Dieser Bereich wurde gewählt, um die Änderung der Pulverdiffraktogramme besser sichtbar zu machen.

**Tabelle 8.5** Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [Å] und Zellvolumina  $V$  [Å<sup>3</sup>] der Mischreihe von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  bei 127 °C.

$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
0	7.8161(5)	10.2501(5)	6.6092(4)	529.50(7)
0.1	7.8304(7)	10.2971(6)	6.6249(6)	534.2(1)
0.2	7.8458(7)	10.3421(8)	6.6467(6)	539.3(1)
0.3	7.864(4)	10.396(4)	6.663(4)	544.7(3)
0.4	7.8792(6)	10.4379(6)	6.6890(6)	550.12(9)
0.5	7.8971(6)	10.4854(7)	6.7123(6)	555.8(1)
0.6	7.9169(9)	10.527(1)	6.7318(9)	561.0(2)
0.7	7.9378(6)	10.5740(6)	6.7541(7)	566.9(1)
0.8	7.9566(4)	10.6077(4)	6.7766(4)	571.95(6)
0.9	7.9694(4)	10.6157(6)	6.8082(4)	575.99(6)
1	7.9947(5)	10.6364(8)	6.8365(5)	581.3(1)



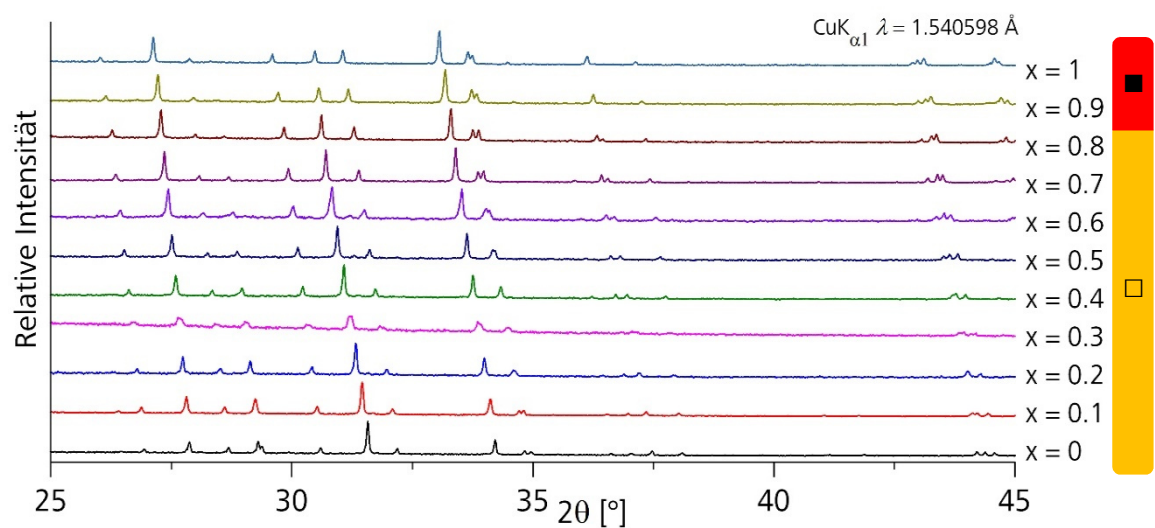


**Abbildung 8.6 Links:** Verlauf der Gitterparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) bei 127 °C. Der 3a-Typ hat sich bei 127 °C vollständig in den  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ umgewandelt. Es sind zwei lineare Bereiche sichtbar, einer von  $0 \leq x \leq 0.8$  der dem  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ zugeordnet wird und einer von  $0.9 \leq x \leq 1$  der dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zugeordnet wird.

□ =  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ

■ =  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ

**Unten:** Pulverdiffraktogramme bei 127 °C von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) im Bereich von 25 ° bis 45 °. Der Bereich wurde gewählt, um die Änderung der Diffraktogramme besser sichtbar zu machen. Von unten nach oben nimmt  $x$ , also der Selengehalt, zu. Die jeweiligen Bereiche sind neben den Pulverdiffraktogrammen mit Hilfe der obigen Symbole gekennzeichnet.



## 8.4. Diskussion der Ergebnisse und Einteilung in Ordnungsvarianten

Dieses Kapitel soll die beschriebenen Strukturen zusammenfassen und eine Übersicht über die Strukturen geben. Die Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  lässt sich gut in sechs unterschiedliche Ordnungsvarianten mit ähnlicher Struktur einteilen, indem die von den Chalkogen-Atomen gebildeten Oktaederlücken betrachtet werden. Die Oktaederlücken selbst werden aufgrund ihrer Besetzung der Oktaederflächen mit Cu-Atomen in drei Typen eingeteilt. Diese Klassifizierung ist an die Einteilung in Ordnungsvarianten aus der Arbeit von A. Pfitzner angelehnt, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten.<sup>[103, 136]</sup>

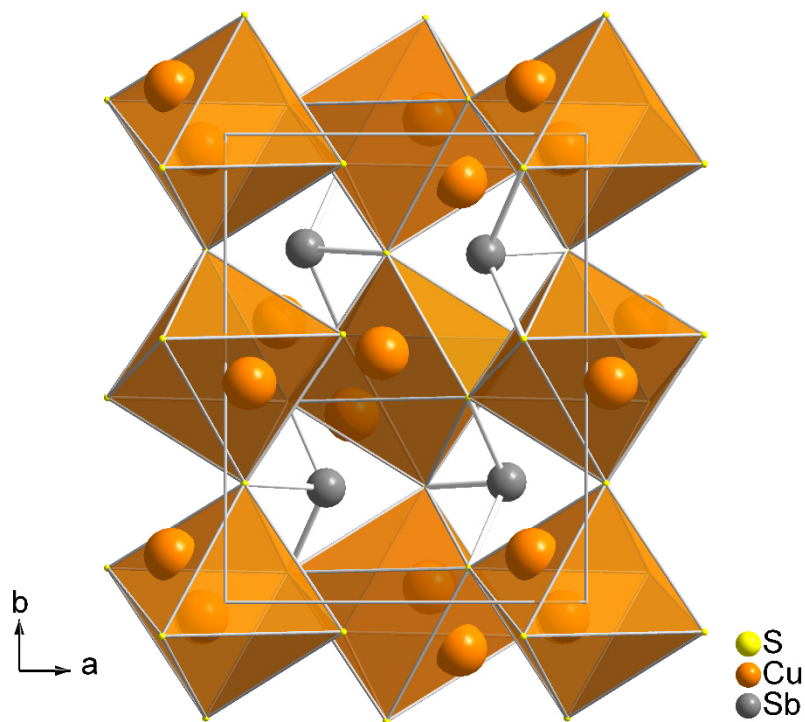
**Typ 1:** Es sind zwei gegenüberliegende Dreiecksflächen mit Cu-Atomen besetzt. (gelb)

**Typ 2:** Es sind zwei Dreiecksflächen besetzt, die sich ein gemeinsames Eckatom teilen. (orange)

**Typ 3:** Es sind mehr als zwei Dreiecksflächen besetzt. (weinrot)

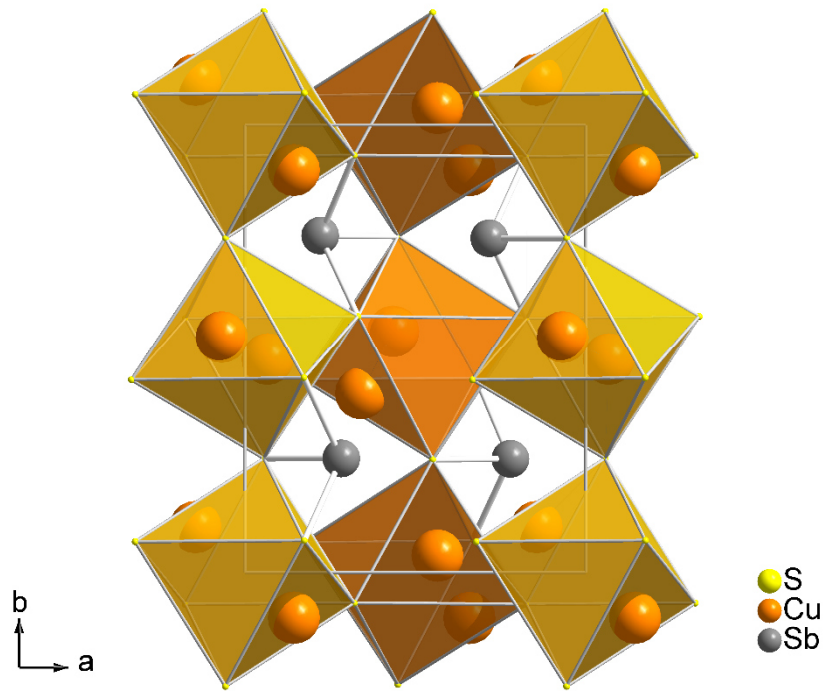
Ob nur zwei oder mehr Oktaederflächen besetzt sind, gibt zugleich Auskunft über die Fehlordnung der Cu-Atome. Umso mehr Oktaederflächen besetzt sind, desto größer ist die Fehlordnung der Cu-Atome. Die Se-Atome und Sb-Atome beeinflussen die Einteilung in die Ordnungsvarianten nicht, da diese immer das gleiche Grundgerüst bilden, welches dann mit Cu-Atomen gefüllt wird. Im Folgenden werden die einzelnen Ordnungsvarianten aufgezählt und diesen auf Grundlage der Pulver- und Einkristalldiffraktometrie die einzelnen Bereiche der Mischreihe zugeordnet.

Der  **$\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ**: Der einzige Vertreter der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$  dieses Typs ist die Tieftemperaturmodifikation  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Es sind ausschließlich Oktaederlücken des Typs 2 vorhanden, bei dem die Cu-Atome auf benachbarten Dreiecksflächen sitzen. Diese Ordnungsvariante ist in Abbildung 8.7 dargestellt. Cu-Atome, die sich nicht auf den Oktaederflächen befinden, wurden übersichtshalber nicht abgebildet. Alle Cu-Atome in  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  sind trigonal planar koordiniert.

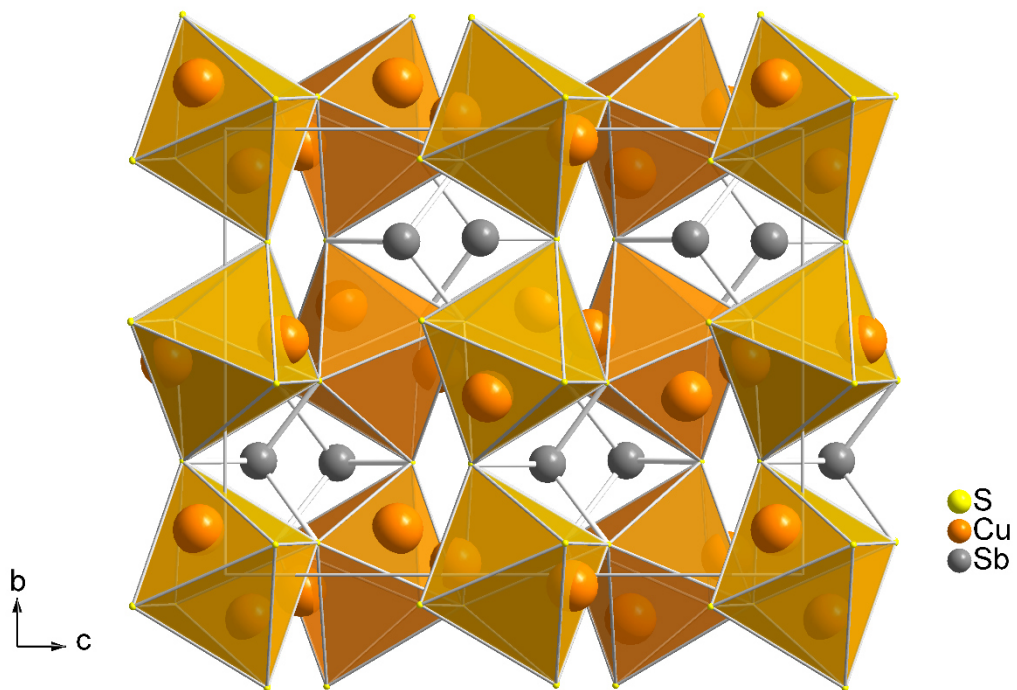


**Abbildung 8.7** Ordnungsvariante von  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ , bei der nur Oktaederlücken vom **Typ 2 (orange)** vorkommen.

Der  **$\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ**: Auch hier ist  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  der einzige Vertreter dieser Ordnungsvariante, jedoch in der Raumtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Es sind sowohl Oktaederlücken von Typ 1 als auch von Typ 2 vorhanden, die sich periodisch in Form von eckenverknüpften Ketten aus Oktaedern des Typs 1 und 2 abwechseln, das heißt eine Kette wird ausschließlich aus Oktaedern eines Typs aufgebaut. Dies ist anschaulich in Abbildung 8.8 dargestellt. Die Oktaeder unterschiedlichen Typs sind anhand ihrer unterschiedlichen Farbe in der Abbildung zu erkennen. Cu-Atome, die sich nicht auf den Oktaederflächen befinden, wurden übersichtshalber nicht mit abgebildet. Alle Cu-Atome in  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  sind ebenfalls wie in  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  trigonal planar koordiniert.  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  besitzt als einzige Verbindung der Mischreihe eine monokline Elementarzelle, was zu einer Verdopplung der c-Achse führt. Dies ist in Abbildung 8.9 dargestellt. Die Oktaeder unterschiedlichen Typs sind wieder farblich markiert.



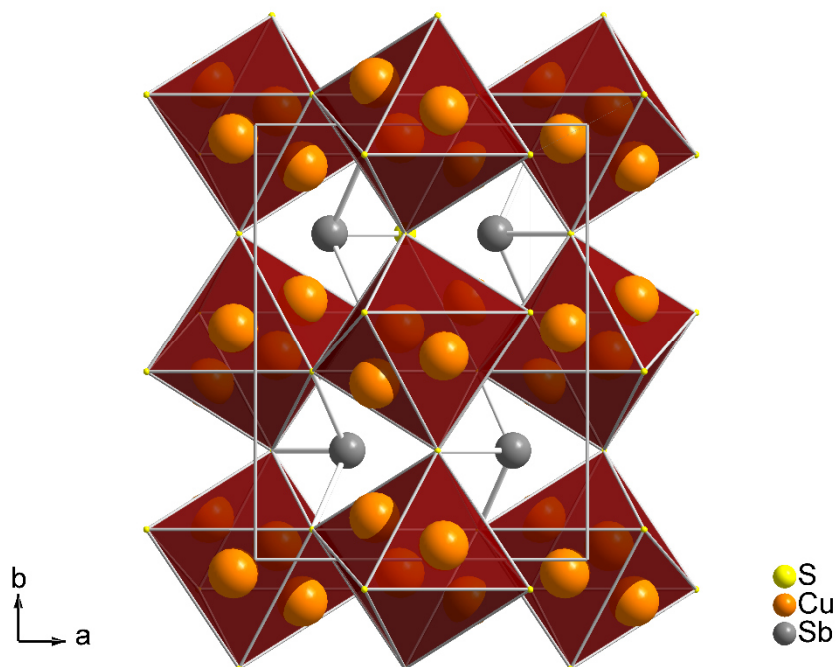
**Abbildung 8.8** Ordnungsvariante von  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ , bei der sowohl Oktaederlücken vom **Typ 1 (gelb)** als auch vom **Typ 2 (orange)** vorkommen. Blickrichtung ist entlang der  $c$ -Achse, weshalb die Verdopplung der  $c$ -Achse nicht sichtbar ist.



**Abbildung 8.9** Ordnungsvariante von  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ , bei der sowohl Oktaederlücken vom **Typ 1 (gelb)** als auch vom **Typ 2 (orange)** vorkommen. Blickrichtung ist entlang der  $a$ -Achse, wodurch die Verdopplung der  $c$ -Achse deutlich wird.

Der  **$\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ**: Dieser Typ entspricht der Hochtemperaturmodifikation  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Es sind ausschließlich Oktaeder des Typs 3 vorhanden. Dies bedeutet, dass bei allen Vertretern dieses Typs ein hoher Grad an Fehlordnung der Cu-Atome vorhanden ist. Aufgrund von Pulver- und Einkristalldiffraktometrie können die folgenden Bereiche der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  dem  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ zugeordnet werden:  $0.4 \leq x \leq 0.6$  bei 25 °C und  $0 \leq x \leq 0.8$  bei 127 °C. Bei -150 °C kommt der  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ nicht vor.

Dies bedeutet, dass ein hoher Selengehalt zur Ordnung der Cu-Atome beiträgt, während hohe Temperaturen zu Unordnung der Cu-Atome führt, was nicht verwunderlich ist, da hohe Temperaturen die Beweglichkeit der Cu-Ionen erhöht. Der  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ ist in Abbildung 8.10 dargestellt. Cu-Atome, die sich nicht auf den Oktaederflächen befinden, wurden übersichtshalber nicht mit abgebildet. Neben trigonal planarer Koordination tritt in dieser Ordnungsvariante zusätzlich tetraedrische Koordination einer Cu-Lage auf.

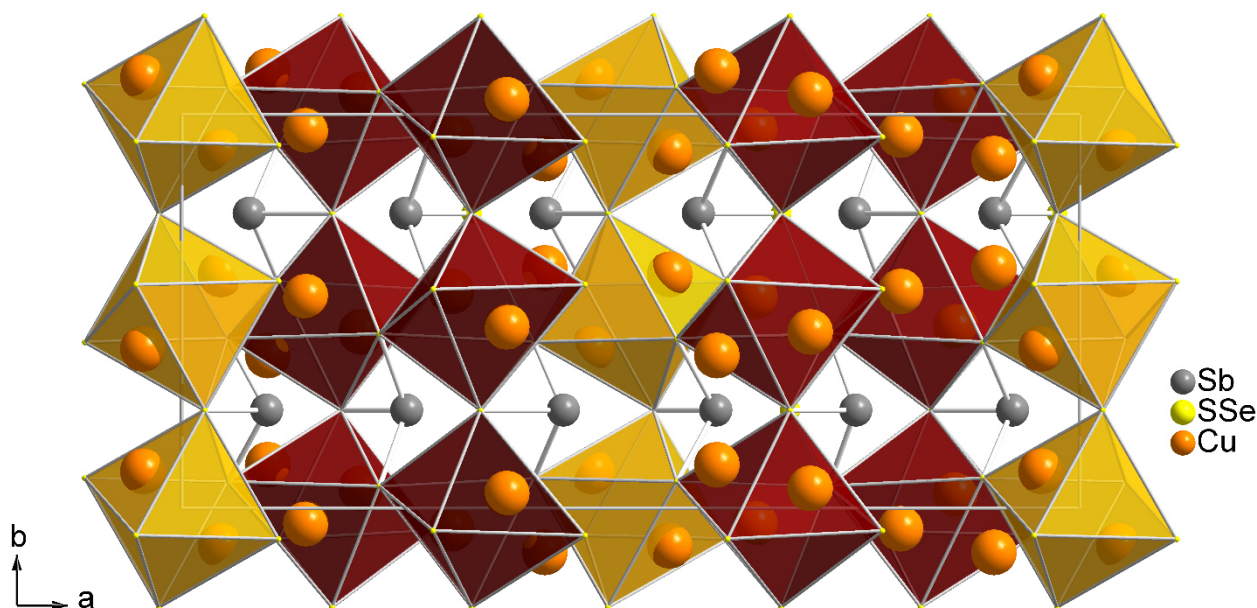


**Abbildung 8.10** Ordnungsvariante des  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typs, bei der nur Oktaederlücken vom **Typ 3 (weinrot)** vorkommen.

Der **Tieftemperatur-3a-Typ**: Diese Ordnungsvariante trägt ihren Namen aufgrund der Verdreifachung der  $a$ -Achse und tritt sicher bei  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  ( $x = 0.2$ ) bei Temperaturen von -150 °C auf. Wahrscheinlich tritt diese Ordnungsvariante ebenfalls bei  $x = 0.1$  und  $x = 0.3$  bei -150 °C auf, jedoch wurden von diesen Proben ausschließlich Pulverdiffraktogramme aufgenommen und keine Einkristallstrukturanalysen durchgeführt, was dazu führt, dass diese Proben nicht eindeutige vom Raumtemperatur-3a-Typ unterschieden werden können.

Der Tieftemperatur-3a-Typ zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl Oktaederlücken vom Typ 1 als auch vom Typ 3 in einer geordneten Abfolge vorkommen. Dargestellt ist dies in Abbildung 8.11. Cu-Atome, die sich nicht auf den Oktaederflächen befinden, wurden übersichtshalber nicht mit

abgebildet. Die unterschiedlichen Tetraedertypen sind farblich hervorgehoben. In dieser Ordnungsvariante sind die Cu-Atome sowohl trigonal planar als auch tetraedrisch koordiniert.

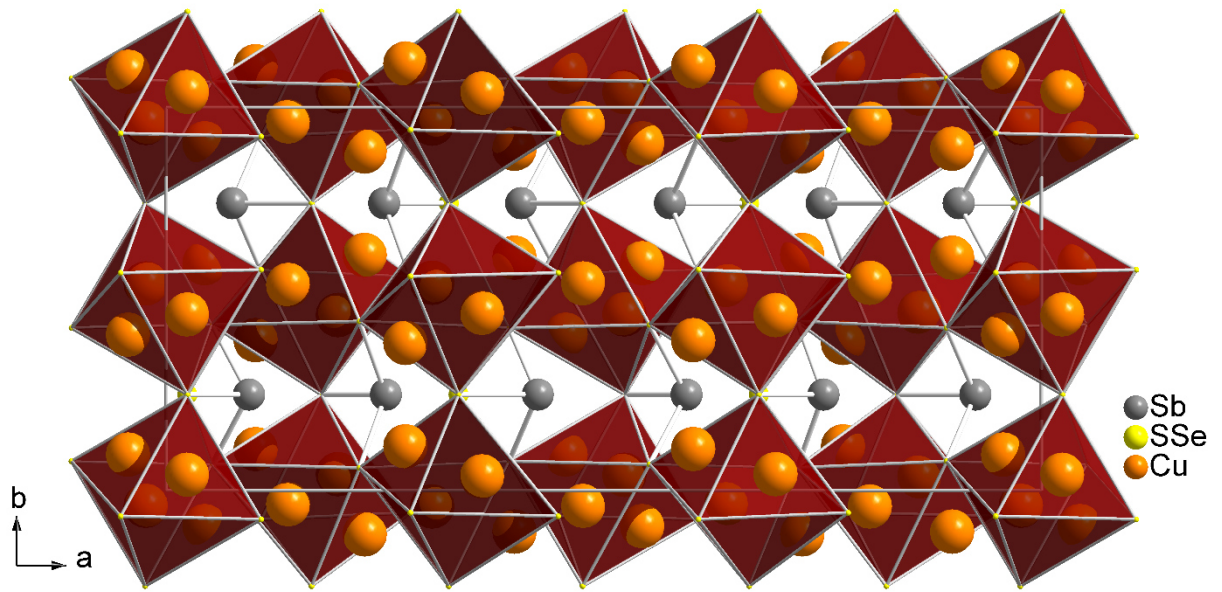


**Abbildung 8.11** Tieftemperatur-Ordnungsvariante des 3a-Typs, bei der sowohl Oktaederlücken vom **Typ 1 (gelb)** als auch vom **Typ 3 (weinrot)** vorkommen.

Der **Raumtemperatur-3a-Typ**: Diese Ordnungsvariante trägt ihren Namen ebenfalls aufgrund der Verdreifachung der  $a$ -Achse und tritt sicher bei  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  ( $x = 0.2$ ) bei Temperaturen von 25 °C auf. Wie beim Tieftemperatur-3a-Typ tritt diese Ordnungsvariante wahrscheinlich bei  $x = 0.1$  und  $x = 0.3$  bei 25 °C ebenfalls auf, jedoch wurden von diesen Proben ausschließlich Pulverdiffraktogramme aufgenommen und keine Einkristallstrukturanalysen durchgeführt, was dazu führt, dass diese Proben nicht eindeutig vom Tieftemperatur-3a-Typ unterschieden werden können.

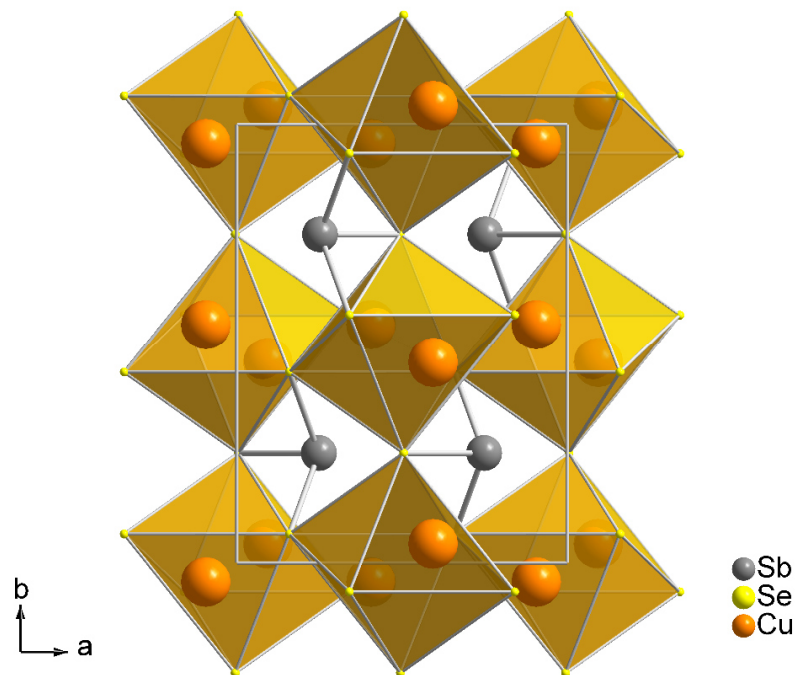
Im Raumtemperatur-3a-Typ kommen ausschließlich Oktaederlücken vom Typ 3 vor, was auf eine große Fehlordnung der Cu-Atome zurückzuführen ist. Diese Ordnungsvariante ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Cu-Atome, die sich nicht auf den Oktaederflächen befinden, wurden übersichtshalber nicht mit abgebildet. In dieser Ordnungsvariante sind die Cu-Atome sowohl trigonal planar als auch tetraedrisch koordiniert.





**Abbildung 8.12** Raumtemperatur-Ordnungsvariante des 3a-Typs, bei dem ausschließlich Oktaederlücken vom **Typ 3 (weinrot)** vorkommen.

Der  **$\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ**: In dieser Ordnungsvariante kommen nur Oktaederlücken vom Typ 1 vor, wie dies auch beim Namensgeber dieser Ordnungsvariante  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  der Fall ist. Die Cu-Atome des  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typs sind nicht fehlgeordnet und ausschließlich tetragonal koordiniert. Der Ordnungsvariante sind folgende Bereiche der Mischreihe zuzuordnen:  $0.4 \leq x \leq 1$  bei  $-150^\circ\text{C}$ ,  $0.7 \leq x \leq 1$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $0.9 \leq x \leq 1$  bei  $127^\circ\text{C}$ . Auch hier ist zusehen, dass die Fehlordnung mit steigender Temperatur zunimmt. Der  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Cu-Atome, die sich nicht auf den Oktaederflächen befinden, wurden übersichtshalber nicht mit abgebildet.



**Abbildung 8.13** Ordnungsvariante des  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typs, bei der nur Oktaederlücken vom **Typ 1 (gelb)** vorkommen.

## 8.5. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Von den Proben der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $x = 0 - 1$ ;  $\Delta x = 0.1$ ) wurden Ramanspektren bei Raumtemperatur angefertigt, um den Einfluss des Selengehalts auf die einzelnen Banden zu untersuchen. Dafür wurden die Proben homogenisiert und in Glaskapillaren gefüllt. In den Ramanspektren dominieren zwei Raman-Banden, nämlich eine bei  $320\text{ cm}^{-1}$  und eine bei  $212\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande mit der höheren Wellenzahl ist eine Valenzschwingung der  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Baueinheit, was mit den Literaturwerten übereinstimmt.<sup>[138]</sup> Die zweite sehr deutliche Bande bei  $212\text{ cm}^{-1}$  ist der Valenzschwingung der  $[\text{SbSe}_3]^{3-}$ -Baueinheit zuzuordnen, was sehr gut zu den Daten von  $\text{Na}_3\text{SbSe}_3$  passt.<sup>[139]</sup> Wie in der Pulverdiffraktometrie lässt sich das Ramanspektrum ebenfalls in vier Bereiche einteilen:  $x = 0$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.4 \leq x \leq 0.6$  und  $0.7 \leq x \leq 1$ . Die Ramanspektren sind in Abbildung 8.14 dargestellt.

Das Ramanspektrum von reinem  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  weicht von den übrigen Ramanspektren ab, da die Bande bei  $320\text{ cm}^{-1}$  in mehrere Signale aufspaltet, welche sich bei  $330\text{ cm}^{-1}$ ,  $308\text{ cm}^{-1}$  und  $291\text{ cm}^{-1}$  befinden. Eine genaue Zuordnung der aufgespalteten Signale kann nicht vorgenommen werden, jedoch ist klar weshalb das Spektrum aufspaltet.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  liegt bei Raumtemperatur als  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  vor, welches monoklin ist. Gegenüber den restlichen orthorhombischen Proben der Mischreihe spaltet die Sb-Lage in zwei kristallographisch unabhängige Sb-Lagen auf. Beide Sb-Lagen besitzen unterschiedlich lange Abstände zum Schwefel  $d(\text{Sb-S})$ , was sich in der Bindungsstärke der Sb- und S-Atome widerspiegelt und dadurch zu mehreren Raman-Signalen führt. Bei dem Signal bei  $125\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um Gitterschwingungen von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ .

Der Bereich von  $0.1 \leq x \leq 0.3$ , der aufgrund von Pulverdiffraktometrie dem 3a-Typ zugeordnet werden kann, hat relativ schmale Banden bei  $320\text{ cm}^{-1}$  und sehr breite Banden bei  $212\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $320\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden sich jeweils nur um einen reziproken Zentimeter. Mit steigendem  $x$  nimmt die Wellenzahl ab. Die Werte betragen  $320\text{ cm}^{-1}$ ,  $319\text{ cm}^{-1}$  und  $318\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der sehr breiten Signale bei  $212\text{ cm}^{-1}$  kann in diesem Wellenzahl-Bereich keine Aussage über den Verlauf getroffen werden.

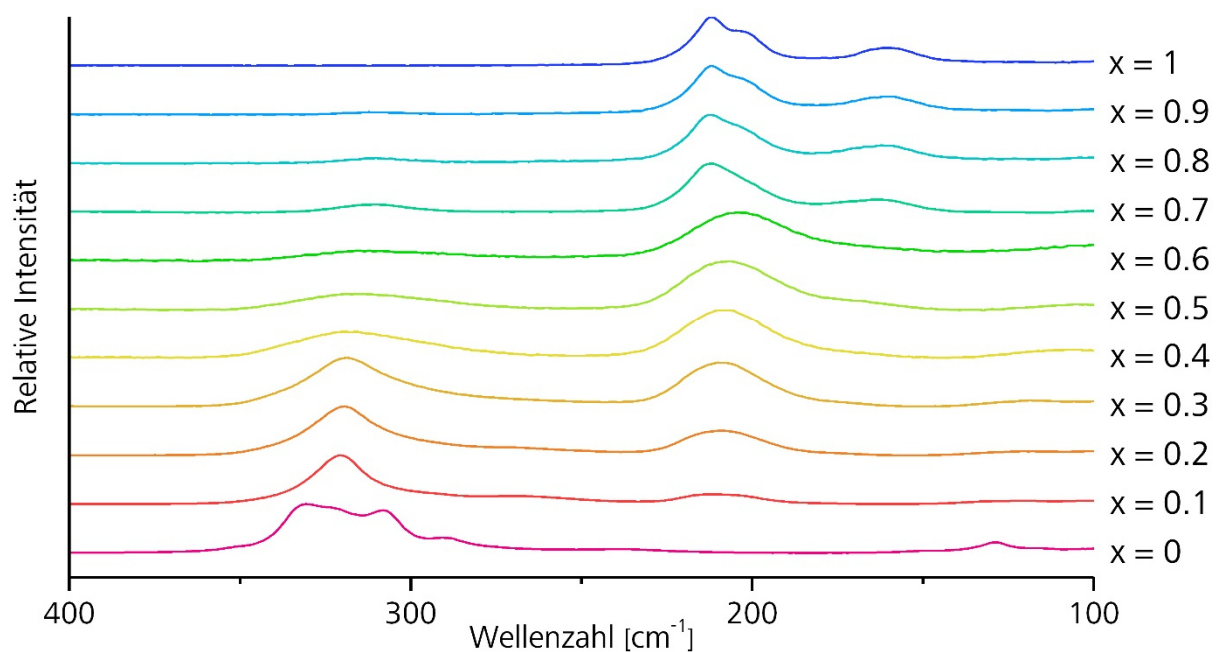
In dem Bereich von  $0.4 \leq x \leq 0.6$  sind sowohl die Signale bei  $320\text{ cm}^{-1}$ , die stetig in der Intensität abnehmen, als auch die Signale bei  $207\text{ cm}^{-1}$ , die stetig zunehmen, sehr breit. Die Banden von  $[\text{SbSe}_3]^{3-}$  sind gegenüber den  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Banden von reinem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  um  $5\text{ cm}^{-1}$  ins Rote verschoben. Das Signal bei  $207\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$  ( $x = 0.6$ ) ist besonders breit, was daran liegt, dass  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$  ( $x = 0.6$ ) an der Phasengrenze zwischen dem  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ und dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ liegt. Dies passt sehr gut zu den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie.

Die Signale der Proben mit  $0.7 \leq x \leq 1$  sind aufgrund von Pulverdiffraktometrie dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zuzuordnen und unterscheiden sich von den vorherigen Proben deutlich. Die Signale bei  $320\text{ cm}^{-1}$  nehmen in der Intensität weiter ab und bekommen ein sehr breites Profil, während die Intensität der Signale bei  $212\text{ cm}^{-1}$  zunimmt und das Profil deutlich schärfer wird. Außerdem sind die Peaks bei  $212\text{ cm}^{-1}$  nicht wie in dem Bereich von  $0.4 \leq x \leq 0.6$  ins Rote verschoben, sondern befinden sich exakt bei  $212\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich wird mit zunehmendem  $x$  deutlich, dass sich unter dem breiten und



asymmetrischen Signal noch ein zweites Signal bei  $204\text{ cm}^{-1}$  befindet, bei dem es sich um die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{Sb-Se})$  handelt, während das Signal bei  $212\text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_s(\text{Sb-Se})$  zuzuordnen ist. Das Signal bei  $160\text{ cm}^{-1}$  ist einer Deformationsschwingung  $\delta(\text{Sb-Se})$  zuzuordnen. Die großen Unterschiede dieses Bereichs sind damit zu erklären, dass in diesem Bereich keine Fehlordnung der Cu-Atome mehr vorhanden ist, was großen Einfluss auf die Form und Position der Raman-Signale hat.

Die Ergebnisse der Ramanspektroskopie zeigen ebenfalls wie die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie eine Einteilung in vier Bereiche, abhängig von deren Struktur und der Fehlordnung der Cu-Atome. Die erhaltenen Ergebnisse befinden sich in sehr guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie.



**Abbildung 8.14** Ramanspektren von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  von  $0 \leq x \leq 1$  in Schritten von  $\Delta x = 0.1$  bei Raumtemperatur.



## 9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei große Themengebiete: Topologische Isolatoren und thermoelektrische Materialien, wobei es hauptsächlich um deren Synthese, Struktur und spektroskopische Charakterisierung geht. Diese beiden Themengebiete sind bereits intrinsisch miteinander verbunden, da topologische Isolatoren zumeist auch gute Thermoelektrika sind. Umgekehrt kann dies ebenfalls der Fall sein, trifft jedoch nicht so häufig zu. Die Verbindungen, die im Zusammenhang mit topologischen Isolatoren untersucht wurden, haben gemeinsam, dass es sich um Schichtverbindungen handelt, während die Verbindungen mit thermoelektrischen Eigenschaften, alle ternäre Kupfer-Antimon-Chalkogenide beziehungsweise deren Derivate sind. Als roter Faden durch die gesamte Arbeit und der darin vorkommenden Verbindungen zieht sich, dass alle Verbindungen die schweren Chalkogene Selen oder Tellur enthalten.

Zu der Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  wurden neue Beiträge geleistet, wodurch die Charakterisierung vorangetrieben und deren Eigenschaft als topologischer Isolator weiter untersucht wurde. Es war erstmals möglich eine Einkristallstrukturanalyse an einem Kristall komplett ohne Verzwillingung durchzuführen und eine Strukturverfeinerung mit sehr guten Gütefaktoren zu erhalten. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass sich die Hochdrucksynthese nur bedingt eignet, um  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  zu synthetisieren. Die durchgeführte UV/Vis-Spektroskopie macht durch einen Vergleich mit dem UV/Vis-Spektrum von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  deutlich, dass es sich bei den auftretenden Absorptionsbanden nicht um die Bandlücke von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  handelt, welche im Vergleich zu der theoretisch berechneten Bandlücke von 0.19 eV viel zu groß wäre. Ramanspektren, die von *Peter Lemmens* vom Institut für Physik der Kondensierten Materie (IPKM) der TU Braunschweig durchgeführt wurden, decken sich sehr gut mit der Art und Lage der Ramanschwingungen, die *Florian Pielhofer* theoretisch berechnet hat. Da in dieser Arbeit sehr große Einkristalle von bis zu 10 mm Durchmesser dargestellt werden konnten, konnte an diesen Kristallen winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie durchgeführt werden. Ziel war es, die Dirac-Cones der Bandstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  sichtbar zu machen und somit experimentell zu beweisen, dass es sich um einen topologischen Isolator handelt. Dies war zum Teil möglich: Der untere der beiden Dirac-Cones ist deutlich sichtbar, während der obere Dirac-Cone nur im Ansatz zu sehen ist. Theoretische und praktische Untersuchungen zeigen, dass es sich bei  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$  um einen topologischen Isolator handelt.

Aufgrund der  $3d^5$  high-spin Konfiguration des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions in  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  handelt es sich dabei um eine weitere interessante Verbindung für die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie. Daher wurde versucht, von dieser Verbindung ebenfalls große Kristalle herzustellen, welche für diese Untersuchungsmethode geeignet wären. Da dies durch eine typische Festkörpersynthese nicht möglich war, wurde phasenreines  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  für sechs Wochen in einer LiCl/KCl-Salzschnmelze getempert. Dadurch wurden Kristalle mit einer Länge von bis zu 10 mm erhalten, deren Ausdehnung in der Breite jedoch nur wenige Zehntel Millimeter betrugen, weshalb an  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  keine winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie durchgeführt werden konnte. Allerdings konnte die Kristallstruktur von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  neu bestimmt werden, die die Struktur, im Gegensatz zu der Arbeit von *Djjeutedjeu et al.*, vollständig ohne Mischbesetzungen beschreibt und zu guten  $R$ -Werten führt.

Ein weiteres Gütekriterium der Strukturlösung ist, dass das aus der verfeinerten Struktur berechnete Pulverdiffraktogramm sehr gut mit dem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm übereinstimmt.

Das Kapitel über das System  $\text{NiPn}_{0.5}\text{Q}_{0.66}$  ( $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ ;  $\text{Q} = \text{Se, Te}$ ) bildet das Bindeglied zwischen topologischen Isolatoren und Thermoelektrika in dieser Arbeit, da die Kombination der verwendeten Elemente gute Voraussetzungen für topologische Isolatoren und Thermoelektrika schafft. Es war möglich, die Verbindungen  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$ ,  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  phasenrein zu synthetisieren, was durch Pulverdiffraktometrie nachgewiesen werden konnte. Die Verbindung  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  konnte hingegen nicht dargestellt werden, da sich hauptsächlich das zum Parkerit  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$  literaturbekannte schwerere Homologe  $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$  bildete. Von den Verbindungen  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  konnten Rietveldanalysen durchgeführt werden. Als passendes Strukturmodell wurde  $\text{NiAs}$  verwendet, welches in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194) kristallisiert. Durch die Rietveldanalysen konnten erste Strukturvorschläge für diese beiden Verbindungen genannt werden, die der Struktur von  $\text{NiAs}$  sehr ähnlich sind. Um Aufschluss über die genaue Struktur von  $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  und  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  zu erhalten, sind jedoch Einkristallstrukturanalysen notwendig. Allerdings war es trotz durchgeführten thermischen Analysen und ermittelter Schmelzpunkte nicht möglich, messbare Einkristalle dieser Verbindungen zu erhalten.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Synthese und Charakterisierung von ternären Kupfer-Antimon-Chalkogeniden und deren Derivaten und ist wiederum in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil widmet sich der Substitution von synthetischem Tetraedrit  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , während sich der zweite Teil ausführlich mit der Synthese und Charakterisierung der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  auseinandersetzt. Es war möglich, Antimon in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  durch Tellur zu ersetzen und somit phasenreines  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  darzustellen und dies mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie, Ramanspektroskopie und Thermogravimetrie zu untersuchen. Aufgrund der Elektroneutralität enthält  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  zwei Cu-Atome pro Formeleinheit weniger als Tetraedrit. Die Thermogravimetrie hat gezeigt, dass sich  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  ab 400 °C zu Tellur, Schwefel und unterschiedlichen Kupfersulfiden zersetzt. Dies ist bei der möglichen Verwendung als thermoelektrisches Material zu beachten. Mit Hilfe einer Rietveldverfeinerung konnte die Struktur von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  bestimmt werden. Als Strukturmodell diente Tetraedrit. Eine freie Verfeinerung der Cu-Lagen zeigte, dass sich die Leerstellen in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  gegenüber der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ausschließlich auf der trigonal planar koordinierten  $12e$ -Lagen befinden. Die tetraedrisch koordinierte  $12d$ -Lage hingegen bleibt vollbesetzt. Ansonsten ist die Struktur identisch zu der von Tetraedrit. In der Ramanspektroskopie sieht man die Banden der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Baueinheit, welche gut zu den Literaturwerten von Verbindungen passen, die ebenfalls  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Baueinheiten enthalten.

Als weitere Substitution konnte Antimon in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  zur Hälfte durch Arsen und zur Hälfte durch Tellur ersetzt werden, was zu der Summenformel  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  führte. Wie eine durchgeführte Thermogravimetrie zeigte, zersetzt sich auch diese Verbindung ab 400 °C. Durch eine Rietveldanalyse konnte die Struktur bestimmt werden, die sich bis auf die Mischbesetzung nicht von der des Tetraedrits unterscheidet. Ungewöhnlich in der Ramanspektroskopie war, dass für die Valenzschwingung nur ein Signal zu sehen war und nicht etwa zwei für  $[\text{AsS}_3]^{3-}$  und  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ . Um zu verifizieren, dass die Probe tatsächlich Arsen enthält, wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm

mit Molybdän-Strahlung angefertigt. Im Vergleich zu  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  war der Untergrund durch die auftretende Röntgenfluoreszenz von Arsen bei Molybdänstrahlung deutlich erhöht, was beweist, dass die Probe Arsen enthält. Als Erklärung für das einzelne Raman-Signal kann angeführt werden, dass die zu erwartenden Signale nur  $10\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt sein sollten, das Signal selbst aber bereits  $30\text{ cm}^{-1}$  breit ist. Insofern ist es sehr wahrscheinlich, dass sich unter dem einen Signal bereits beide Signale befinden.

Analog zur zuletzt genannten Verbindung konnte die ebenfalls quaternäre Verbindung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  phasenrein dargestellt werden.  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  zersetzt sich mit  $450\text{ °C}$  etwas später als  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ . Eine Rietveldanalyse zeigt, dass sich die Struktur bis auf die Mischbesetzung der Sb-Lage ebenfalls nicht von der des Tetraedrits unterscheidet. In der Ramanspektroskopie zeigt sich für die Valenzschwingung wiederum nur ein Signal, was wahrscheinlich auch an dem sehr breiten Signal liegt. Die Proben  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  konnten außerdem durch Hochdrucksynthese dargestellt werden, jedoch ist bei diesem Syntheseweg mit Fremdphasen zu rechnen. Proben dieser drei Zusammensetzungen wurden an das Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe geschickt, um diese auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Ergebnisse dazu liegen zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vor.

Neben der Verbindung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  existiert auch eine kupferreiche Variante  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Bei der Synthese von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  treten diese beiden Zusammensetzungen immer gemeinsam auf. In dieser Arbeit war es erstmals möglich, nahezu phasenreines  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  darzustellen. Dafür wurden eine sehr kurze Reaktionszeit von zwölf Stunden und eine Temperatur von  $400\text{ °C}$  gewählt. Die durchgeführte Rietveldanalyse zeigt, dass die zusätzlichen Cu-Atome eine  $24g$ -Lage besetzen, trigonal planar von S-Atomen koordiniert sind und einen Abstand von  $2.268(1)\text{ Å}$  zum nächsten Cu-Atom besitzen.

Die Untersuchung der Mischreihe  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), deren Endglieder  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  sind, zeigt anhand von Pulverdiffraktometrie, dass eine vollständige Mischung dieser beiden Verbindungen nicht möglich ist. Es entsteht lediglich die Verbindung  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$  mit einer gewissen Phasenbreite und zusätzlich die jeweiligen Endglieder der angedachten Mischreihe, falls eine zweite Phase zu finden ist.

Neben dem ternären Kupfer-Antimon-Sulfid  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und dessen Derivaten handelt der zweite Teil dieser Arbeit von der Synthese und Charakterisierung der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $\Delta x = 0.1$ ), die aus den ternären Kupfer-Antimon-Chalkogeniden  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  dargestellt wurde. Die Charakterisierung erfolgte durch DTA, DSC, Pulverdiffraktometrie, Einkristalldiffraktometrie und Ramanspektroskopie. Mit Hilfe der DTA und der DSC konnten die Phasenumwandlungs-Temperaturen und die Schmelzpunkte bestimmt werden. Sowohl die Einkristalldiffraktometrie als auch erstmals die Pulverdiffraktometrie wurden bei  $-150\text{ °C}$ ,  $22\text{ °C}$  und  $127\text{ °C}$  durchgeführt.

Die Pulverdiffraktometrie bei  $-150\text{ °C}$  zeigt deutlich, dass sich die Pulverdiffraktogramme bei dieser Temperatur in drei Bereiche einteilen lassen. Aussagen über die Raumgruppen und die Fehlordnung

der Cu-Atome können aufgrund der Einkristalldiffraktometrie getroffen werden.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  liegt hier in der Tieftemperaturmodifikation  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  vor, welches als einzige Verbindung der Mischreihe in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr.19) kristallisiert. Der Bereich von  $0.1 \leq x \leq 0.3$  ist dem 3a-Typ zuzuordnen. Hier ist die  $a$ -Achse, bezogen auf die orthorhombische Zelle des vorherrschenden  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typs, verdreifacht. Der dritte Bereich von  $0.4 \leq x \leq 1$  ist dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zuzuordnen, bei dem die Cu-Atome ohne Fehlordnung vorliegen.

Bei Raumtemperatur lassen sich die Pulverdiffraktogramme in vier Bereiche einordnen.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  hat sich in die monokline Raumtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  umgewandelt, welches in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14) kristallisiert. Der Bereich von  $0.1 \leq x \leq 0.3$  ist weiterhin dem 3a-Typ zuzuordnen, wobei die Fehlordnung der Cu-Atome weiter zugenommen hat. Die Verbindungen von  $0.4 \leq x \leq 0.6$  liegen im  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ vor, der der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  entspricht. Bei dieser Ordnungsvariante liegen die Cu-Atome stark fehlgeordnet vor. Der letzte Bereich von  $0.7 \leq x \leq 1$  entspricht, wie bei  $-150\text{ °C}$  auch, dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typs, bei dem die Cu-Atome geordnet vorliegen.

Bei  $127\text{ °C}$  kristallisiert auch  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  wie die restliche Mischreihe in der Raumgruppe  $Pnma$ . Die Hochtemperaturphase  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  ist Namensgeber für den  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ, der bei  $127\text{ °C}$  im Bereich von  $0 \leq x \leq 0.8$  vorliegt. Aufgrund der erhöhten Temperatur sind die Cu-Atome in diesem Bereich stark fehlgeordnet. Der 3a-Typ ist völlig verschwunden und hat sich in den  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ umgewandelt. Lediglich im Bereich  $0.9 \leq x \leq 1$  liegen die Cu-Atome geordnet vor. Die Verbindungen in diesem Bereich sind dem  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ zuzuordnen.

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden die Verbindungen  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$ ) bei  $-150\text{ °C}$ ,  $22\text{ °C}$  und  $127\text{ °C}$  untersucht. Dafür wurden die Kristalle mit Hilfe von UV-Kleber auf einen Glasfaden geklebt. Es ist erstmals gelungen von  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  eine Einkristallstrukturanalyse durchzuführen, da Einkristalle von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  üblicherweise beim Abkühlen zerspringen oder zu feinkristallinem Pulver zerfallen.  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr.19). Die Struktur von  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  konnte mit aktueller Technik bestätigt werden. Aufgrund der Einkristallstrukturanalyse lassen sich die untersuchten Proben in sechs Strukturen und Strukturtypen einordnen. Die Klassifizierung erfolgt aufgrund der Besetzung der Oktaederflächen der durch die Chalkogen-Atome gebildeten Oktaederlücken. Die Oktaederlücken lassen sich in drei Typen einteilen. Typ 1: Zwei sich gegenüberliegende Oktaederflächen sind mit Cu-Atomen besetzt. Typ 2: Zwei über eine Ecke verbundene Oktaederflächen sind mit Cu-Atomen besetzt. Typ 3: Mehr als zwei Oktaederflächen sind mit Cu-Atomen besetzt. In  $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  sind ausschließlich Oktaederlücken vom Typ 2 vorhanden, alle Cu-Atome sind geordnet und diese sind ausschließlich trigonal planar koordiniert. In  $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  sind sowohl Oktaederlücken vom Typ 1 als auch vom Typ 2 vorhanden. Auch hier sind alle Cu-Atome trigonal planar koordiniert und nicht fehlgeordnet. Der  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ zeichnet sich dadurch aus, dass ausschließlich Oktaederlücken vom Typ 3 vorhanden sind, die Cu-Atome stark fehlgeordnet sind und neben einer trigonal planaren Koordination der Cu-Atome zusätzlich eine tetraedrische Koordination vorhanden ist. Der 3a-Typ lässt sich durch Einkristallstrukturanalyse in den

Tieftemperatur-3a-Typ und den Raumtemperatur-3a-Typ aufteilen. Im Tieftemperatur-3a-Typ kommen Oktaederlücken vom Typ 1 und Typ 3 im Verhältnis eins zu zwei vor, die Cu-Atome sind fehlgeordnet und je nach kristallographischer Lage entweder trigonal planar oder tetraedisch koordiniert. Im Raumtemperatur-3a-Typ kommen hingegen nur Oktaederlücken vom Typ 3 vor. Die Cu-Atome sind stark fehlgeordnet und entweder trigonal planar oder tetraedisch koordiniert. Die letzte Ordnungsvariante ist der  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -Typ. Alle Oktaederflächen sind vom Typ 1, die Cu-Atome sind nicht fehlgeordnet und alle tetraedisch koordiniert.

Die Ramanspektroskopie zeigt, dass mit steigendem  $x$  der Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  das Signal, das  $[\text{SbS}_3]^{3-}$  zugeordnet werden kann, abnimmt und das Signal von  $[\text{SbSe}_3]^{3-}$  größer wird. Außerdem lassen sich die Signalpositionen und -formen sehr gut mit den Ergebnissen der Pulverdiffraktometrie erklären und vergleichen.





## 10. Literaturverzeichnis

- [1] M. Z. Hasan, C. L. Kane,  
*Colloquium: Topological insulators,*  
*Reviews of Modern Physics*, **2010**, 82, 3045-3067.
- [2] R. Chetty, A. Bali, R. Mallik,  
Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview,  
*Journal of Materials Chemistry C*, **2015**, 3, 12364-12378.
- [3] C. B. Vining,  
An inconvenient truth about thermoelectrics,  
*Nature materials*, **2009**, 8, 83-85.
- [4] R. W. Keyes,  
High-temperature thermal conductivity of insulating crystals: relationship to the melting point,  
*Physical Review*, **1959**, 115, 564.
- [5] G. A. Slack,  
Effect of isotopes on low-temperature thermal conductivity,  
*Physical Review*, **1957**, 105, 829.
- [6] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis,  
New and Old Concepts in Thermoelectric Materials,  
*Angewandte Chemie-International Edition*, **2009**, 48, 8616-8639.
- [7] N. N. Greenwood, A. Earnshaw,  
*Chemistry of the Elements*, 2. Auflage,  
Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**, 552
- [8] N. Wiberg,  
*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage,  
Walter de Gruyter, Berlin · New York, **2008**
- [9] G. Brauer,  
*Handbuch der präparativen anorganischen chemie*, 3. Auflage,  
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 971
- [10] A. J. Jacobson, B. E. F. Fender,  
Covalency Parameters in MnSe and MnSe<sub>2</sub>,  
*The Journal of Chemical Physics*, **1970**, 52, 4563-4566.
- [11] A. Weiss, A. Weiss,  
Siliciumchalkogenide. IV. Zur Kenntnis von Siliciumditellurid,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1953**, 273, 124-128.
- [12] H. Spandau, F. Klanberg,  
Über das thermische Verhalten von Metallsulfiden. I. Über das Thermische Verhalten der Sulfide des Germaniums,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1958**, 295, 291-299.

- [13] D. Mootz, H. Puhl,  
Die Kristallstruktur von  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  
*Acta Crystallographica*, **1967**, 23, 471-476.
- [14] L. G. Bailey,  
Preparation and properties of silicon telluride,  
*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1966**, 27, 1593-1598.
- [15] K. E. Petersen, U. Birkholz, D. Adler,  
Properties of Crystalline and Amorphous Silicon Telluride,  
*Physical Review B*, **1973**, 8, 1453-1461.
- [16] A. J. Haneveld, Vanderve.W, F. Jellinek,  
On Silicon Tritelluride  $\text{Si}_2\text{Te}_3$  and Alleged Phosphorus Tritelluride,  
*Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, **1968**, 87, 255-8.
- [17] K. Ploog, W. Stetter, A. Nowitzki, E. Schonherr,  
Crystal-Growth and Structure Determination of Silicon Telluride  $\text{Si}_2\text{Te}_3$ ,  
*Materials Research Bulletin*, **1976**, 11, 1147-1153.
- [18] K.-J. Range,  
Festkörperchemie bei hohen Drücken,  
*Chemie in unserer Zeit*, **1976**, 10, 180-188.
- [19] STOE & Cie GmbH,  
WinX<sup>POW</sup>, Programmpaket zur Verarbeitung von Pulverdaten,  
Version 3.2.2.0, Darmstadt, **2014**
- [20] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus,  
Crystallographic Computing System JANA2006: General features,  
*Zeitschrift Fur Kristallographie*, **2014**, 229, 345-352.
- [21] Rigaku,  
CrysAlisPro, Programm zur Datenreduktion,  
Version 38.37b, Tokyo, **2016**
- [22] G. M. Sheldrick,  
SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination,  
*Acta Crystallographica a-Foundation and Advances*, **2015**, 71, 3-8.
- [23] G. M. Sheldrick,  
A short history of SHELX,  
*Acta Crystallographica Section A*, **2008**, 64, 112-122.
- [24] A. Spek,  
Single-crystal structure validation with the program PLATON,  
*Journal of Applied Crystallography*, **2003**, 36, 7-13.
- [25] Crystal Impact GbR,  
Endeavour, Strukturzeichenprogramm,  
Version 1.7g, Bonn, **2015**

- [26] F. Kubelka, Munk P.,  
Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche,  
*Zeitschrift für Technische Physik*, **1931**, 12, 531.
- [27] Kubelka F.,  
New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I,  
*Journal of the Optical Society of America*, **1948**, 38, 448.
- [28] H. Kisch,  
Semiconductor Photocatalysis Mechanistic and Synthetic Aspects,  
*Angewandte Chemie-International Edition*, **2013**, 52, 812-847.
- [29] SETARAM,  
Setsoft2000, Programm zur Analyse von Differential-Thermoanalysen,  
Version 1.5, Caluire, **2000**
- [30] M. TOLEDO,  
STARe, Programm zur Analyse dynamischer Differenzkalorimetrie,  
Version 5.1, Gießen, **2003**
- [31] S. Seidlmayer,  
Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen,  
*Dissertation*, Universität Regensburg, **2010**.
- [32] S. Arabbagheri,  
Präparative Untersuchung an Thermoelektrischen Materialien,  
*Dissertation*, Universität Regensburg, **2015**.
- [33] F. Pielnhofer,  
Stabilität und neue Materialeigenschaften ternärer Verbindungen – DFT-Modellierungen und experimentelle Untersuchungen,  
*Dissertation*, Universität Regensburg, **2014**.
- [34] C. L. Kane, E. J. Mele,  
Z(2) topological order and the quantum spin Hall effect,  
*Physical Review Letters*, **2005**, 95.
- [35] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S. C. Zhang,  
Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells,  
*Science*, **2006**, 314, 1757-1761.
- [36] C. L. Kane, J. E. Moore,  
Topological Insulators,  
*Physics World*, **2011**, 24, 32-36.
- [37] J. E. Moore,  
The birth of topological insulators,  
*Nature*, **2010**, 464, 194-198.

- [38] O. A. Pankratov, S. V. Pakhomov, B. A. Volkov,  
Supersymmetry in Heterojunctions - Band-Inverting Contact on the Basis of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  and  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ,  
*Solid State Communications*, **1987**, 61, 93-96.
- [39] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, *et al.*,  
Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells,  
*Science*, **2007**, 318, 766-770.
- [40] L. Fu, C. L. Kane,  
Topological insulators with inversion symmetry,  
*Physical Review B*, **2007**, 76, 045302.
- [41] M. Shuichi,  
Phase transition between the quantum spin Hall and insulator phases in 3D: emergence of a topological gapless phase,  
*New Journal of Physics*, **2007**, 9, 356.
- [42] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, *et al.*,  
A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase,  
*Nature*, **2008**, 452, 970-974.
- [43] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, *et al.*,  
Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena,  
*Nature materials*, **2010**, 9, 546-549.
- [44] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, *et al.*,  
Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds,  
*Nature materials*, **2010**, 9, 541-545.
- [45] Y. Xu, I. Miotkowski, C. Liu, J. Tian, H. Nam, *et al.*,  
Observation of topological surface state quantum Hall effect in an intrinsic three-dimensional topological insulator,  
*Nature Physics*, **2014**, 10, 956-963.
- [46] L. Muechler, H. J. Zhang, S. Chadov, B. H. Yan, F. Casper, *et al.*,  
Topological Insulators from a Chemist's Perspective,  
*Angewandte Chemie-International Edition*, **2012**, 51, 7221-7225.
- [47] R. J. Cava,  
Topological Insulators Chemists Join In,  
*Nature materials*, **2013**, 12, 379-380.
- [48] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt,  
*Chemische Transportreaktionen*  
De Gruyter, **2011**
- [49] W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn,  
Über die Kristallstrukturen von  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1973**, 401, 97-112.

- [50] A. Wiedenmann, J. Rossat-Mignod, A. Louisy, R. Brec, J. Rouxel, Neutron diffraction study of the layered compounds  $\text{MnPSe}_3$  and  $\text{FePSe}_3$ , *Solid State Communications*, **1981**, 40, 1067-1072.
- [51] G. Ouvrard, E. Sandre, R. Brec, Synthesis and crystal structure of a new layered phase: The chromium hexatellurosilicate  $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ , *Journal of Solid State Chemistry*, **1988**, 73, 27-32.
- [52] R. E. Marsh, The crystal structure of  $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ : Corrigendum, *Journal of Solid State Chemistry*, **1988**, 77, 190-191.
- [53] D. L. Greenaway, G. Harbeke, Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1965**, 26, 1585-1604.
- [54] R. Groth, P. Schnabel, Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  durch reflexionsmessungen im ultraroten, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1964**, 25, 1261-1267.
- [55] P. Lemmens, *Persönliche Mitteilung*, 15. Oktober **2015**
- [56] F. Pielhofer, *Persönliche Mitteilung*, 3. Februar **2016**
- [57] L. D. Casto, A. J. Clune, M. O. Yokosuk, J. L. Musfeldt, T. J. Williams, *et al.*, Strong spin-lattice coupling in  $\text{CrSiTe}_3$ , *APL Materials*, **2015**, 3, 041515.
- [58] L. Fu, C. L. Kane, E. J. Mele, Topological Insulators in Three Dimensions, *Physical Review Letters*, **2007**, 98, 106803.
- [59] D. Kurowski, Mangan-Chalkogenometallate der 15. Gruppe und binäre Kupfertelluride, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2003**.
- [60] H. Djieutedjeu, J. P. A. Makongo, A. Rotaru, A. Palasyuk, N. J. Takas, *et al.*, Crystal Structure, Charge Transport, and Magnetic Properties of  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ , *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2011**, 2011, 3969-3977.
- [61] A. Lecker, D. Kurowski, A. Pfitzner, Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2006**, 632, 2144-2144.
- [62] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Progress in Inorganic Chemistry* John Wiley & Sons, Inc., **1995**, 151
- [63] J. A. Hanko, M. G. Kanatzidis, Polythioantimonate flux synthesis of the low-dimensional compounds  $\text{A}_2\text{AuSbS}_4$  (A=Rb, Cs), *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, 280, 71-76.

- [64] FTsalt - FACT Salt Phase Diagrams,  
[http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm),  
**2015**.
- [65] H. Djieutedjeu, P. F. P. Poudeu, N. J. Takas, J. P. A. Makongo, A. Rotaru, *et al.*,  
Structural-Distortion-Driven Cooperative Magnetic and Semiconductor-to-Insulator  
Transitions in Ferromagnetic FeSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>,  
*Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 9977-9981.
- [66] A. Pfitzner, D. Kurowski,  
A new modification of MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> crystallizing in the HgBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> structure type,  
*Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **2000**, 215, 373.
- [67] W. G. Mumme, J. A. Watts,  
HgBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: crystal structure and relationship with the pavonite homologous series,  
*Acta Crystallographica Section B*, **1980**, 36, 1300-1304.
- [68] H. P. Bortner,  
Untersuchungen an metallreichen ternären Chalkogeniden M<sub>3</sub>M'<sub>2</sub>X<sub>2</sub> mit Shandit- und  
Perkeritstruktur sowie an Chalkogeniden M<sub>x</sub>M'<sub>y</sub>X<sub>2-y</sub> mit NiAs-Struktur (M = Co, Ni, Rh, Pd /  
M' = In, Tl, Sn, Pb; Bi / X = S, Se; Te),  
*Dissertation*, Universität Regensburg, **1985**.
- [69] L. Mühler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, C. Felser,  
Topological insulators and thermoelectric materials,  
*physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, **2013**, 7, 91-100.
- [70] A. Clauss,  
Crystal-Structure of Ni<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>,  
*Naturwissenschaften*, **1977**, 64, 145-145.
- [71] R. Agarwala, A. Sinha,  
Crystal structure of nickel selenide–Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1957**, 289, 203-206.
- [72] F. Hulliger,  
New Compounds with Cobaltite Structure,  
*Nature*, **1963**, 198, 382-383.
- [73] T. K. Reynolds, J. G. Bales, F. J. DiSalvo,  
Synthesis and Properties of a New Metal-Rich Nickel Antimonide Telluride or Selenide:  
Ni<sub>7-δ</sub>SbX<sub>2</sub> (δ ≈ 1.3; X = Se or Te),  
*Chemistry of Materials*, **2002**, 14, 4746-4751.
- [74] J.-F. Berar, G. Baldinozzi,  
Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction,  
*Journal of Applied Crystallography*, **1993**, 26, 128-129.
- [75] G. Makovetskii, G. Shakhlevich,  
Phase-diagram and certain properties of alloys of the NiSb-NiTe system,  
*INORGANIC MATERIALS*, **1982**, 18, 186-189.

- [76] A. J. Foecker, W. Jeitschko,  
The Atomic Order of the Pnictogen and Chalcogen Atoms in Equiatomic Ternary Compounds  $TPnCh$  ( $T=Ni, Pd$ ;  $Pn=P, As, Sb$ ;  $Ch=S, Se, Te$ ),  
*Journal of Solid State Chemistry*, **2001**, 162, 69-78.
- [77] T. K. Reynolds, R. F. Kelley, F. J. DiSalvo,  
Electronic transport and magnetic properties of a new nickel antimonide telluride,  $Ni_2SbTe_2$ ,  
*Journal of Alloys and Compounds*, **2004**, 366, 136-144.
- [78] J.-H. Jun, J.-S. Jung, S.-L. Oh, Y.-R. Kim, S.-H. Lee, *et al.*,  
Oxidation behavior of amorphous metallic  $Ni_3(SbTe_3)_2$  compound,  
*Materials Research Bulletin*, **2006**, 41, 628-634.
- [79] M. R. Allazov, A. R. Kul, A. V. Einullae, M. B. Babanly,  
T-x-y diagram of the Ni-Bi-Se system,  
*Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, 51, 624-629.
- [80] S. M. Rommel, A. Krach, P. Peter, R. Wehrich,  
Conversion Reactions of Solids: From a Surprising Three-Step Mechanism towards Directed Product Formation,  
*Chemistry – A European Journal*, **2016**, 22, 6333-6339.
- [81] M. Fleet,  
The crystal structure of parkerite  $Ni_3Bi_2S_2$ ,  
*American Mineralogist*, **1973**, 58, 435-439.
- [82] M. Allazov, M. Mamedov,  
The Ni-Bi-Te ternary system,  
*Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **1990**, 35, 1351-1353.
- [83] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano,  
Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites  $Cu_{10}Tr_2Sb_4S_{13}$  with low thermal conductivity,  
*Applied Physics Express*, **2012**, 5, 051201.
- [84] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, *et al.*,  
High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites,  
*Advanced Energy Materials*, **2013**, 3, 342-348.
- [85] X. Lu, D. T. Morelli,  
Rapid synthesis of high-performance thermoelectric materials directly from natural mineral tetrahedrite,  
*MRS Communications*, **2013**, 3, 129-133.
- [86] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, *et al.*,  
High-performance thermoelectric mineral  $Cu_{12-x}Ni_xSb_4S_{13}$  tetrahedrite,  
*Journal of Applied Physics*, **2013**, 113, 043712.
- [87] X. Lu, D. T. Morelli,  
Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials,  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, 5762-5766.

- [88] X. Lu, D. Morelli,  
The Effect of Te Substitution for Sb on Thermoelectric Properties of Tetrahedrite,  
*Journal of Electronic Materials*, **2014**, 43, 1983-1987.
- [89] J. Heo, G. Laurita, S. Muir, M. A. Subramanian, D. A. Keszler,  
Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites,  
*Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 2047-2051.
- [90] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, V. Ozolins,  
Increasing the Thermoelectric Figure of Merit of Tetrahedrites by Co-Doping with Nickel and Zinc,  
*Chemistry of Materials*, **2015**, 27, 408-413.
- [91] Y. Bouyrie, C. Candolfi, V. Ohorodniichuk, B. Malaman, A. Dauscher, *et al.*,  
Crystal structure, electronic band structure and high-temperature thermoelectric properties of Te-substituted tetrahedrites  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$  ( $0.5 \leq x \leq 2.0$ ),  
*Journal of Materials Chemistry C*, **2015**, 3, 10476-10487.
- [92] D. J. James, X. Lu, D. T. Morelli, S. L. Brock,  
Solvothermal synthesis of tetrahedrite: speeding up the process of thermoelectric material generation,  
*ACS applied materials & interfaces*, **2015**, 7, 23623-23632.
- [93] R. Chetty, P. K. DS, G. Rogl, P. Rogl, E. Bauer, *et al.*,  
Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite,  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17, 1716-1727.
- [94] J. Heo, R. Ravichandran, C. F. Reidy, J. Tate, J. F. Wager, *et al.*,  
Design Meets Nature: Tetrahedrite Solar Absorbers,  
*Advanced Energy Materials*, **2015**, 5.
- [95] C. Tablero,  
Electronic and optical property analysis of the Cu-Sb-S tetrahedrites for high-efficiency absorption devices,  
*The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118, 15122-15127.
- [96] W. Lai, Y. Wang, D. T. Morelli, X. Lu,  
From Bonding Asymmetry to Anharmonic Rattling in  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  Tetrahedrites: When Lone - Pair Electrons Are Not So Lonely,  
*Advanced Functional Materials*, **2015**, 25, 3648-3657.
- [97] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Wang, W. Lai, Y. Xia, *et al.*,  
Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$  Solid Solutions,  
*Chemistry of Materials*, **2016**, 28, 1781-1786.
- [98] L. Pauling, E. Neuman,  
The crystal structure of binnite,  $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group,  
*Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **1934**, 88, 54-62.



- [99] B. J. Wuensch,  
The crystal structure of tetrahedrite,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ ,  
*Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **1964**, 119, 437-453.
- [100] R. Peterson, I. Miller,  
Crystal structure and cation distribution in freibergite and tetrahedrite,  
*Mineralogical Magazine*, **1986**, 50, 717-721.
- [101] E. Makovicky, B. J. Skinner,  
Studies of the sulfosalts of copper; VI, Low-temperature exsolution in synthetic tetrahedrite  
solid solution,  $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$ ,  
*The Canadian Mineralogist*, **1978**, 16, 611-623.
- [102] A. Pfitzner, M. Evain, V. Petricek,  
 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ : A temperature-dependent structure investigation,  
*Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1997**, 53, 337-345.
- [103] A. Pfitzner,  
Die präparative Anwendung der Kupfer(I)-halogenid-Matrix zur Synthese neuer Materialien,  
*Hibilitationsschrift*, Universität Siegen, **2000**.
- [104] M. L. Johnson, R. Jeanloz,  
A Brillouin-zone model for compositional variation in tetrahedrite,  
*American Mineralogist*, **1983**, 68, 220-226.
- [105] W. J. Sharwood,  
Gold tellurides,  
*Mining and Scientific Press*, **1907**, 94, 731-732.
- [106] F. L. Ransome, W. H. Emmons, G. H. Garrey,  
*The geology and ore deposits of Goldfield, Nevada*  
US Government Printing Office, **1909**
- [107] R. M. Thompson,  
Montbrayite, a new gold tellurid,  
*American Mineralogist*, **1946**, 31, 515 - 526.
- [108] W. Nowacki,  
Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze,  
*Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **1969**, 49, 109-156.
- [109] R. Kalbskopf,  
Synthese und Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{12-x}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ , dem Tellur-Endglied der Fahlerze,  
*Mineralogy and Petrology*, **1974**, 21, 1-10.
- [110] M. Dmitriyeva, V. Yefremov, V. Kovalenker,  
Crystal-structure of As-Goldfieldite,  
*Doklady Akademii Nauk USSR*, **1987**, 297, 141.
- [111] M. Shimizu, C. J. Stanley,  
Coupled substitutions in goldfieldite-tetrahedrite minerals from the Iriki mine, Japan,  
*Mineralogical Magazine*, **1991**, 55, 515-519.

- [112] A. G. Trudu, U. Knittel,  
Crystallography, mineral chemistry and chemical nomenclature of goldfieldite, the tellurian member of the tetrahedrite solid-solution series,  
*Canadian Mineralogist*, **1998**, 36, 1115-1138.
- [113] S. Karup-Møller,  
Phase relations in the Cu-Te-S system at temperatures between 350 and 900 °C,  
*Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, **1994**, 166.
- [114] D. Pohl, W. Liessmann, V. Okrugin,  
Rietveld analysis of selenium-bearing goldfieldites,  
*Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **1996**, 1-8.
- [115] O. Y. Plotinskaya, V. Kovalenker, V. Rusinov, R. Seltmann,  
Oscillatory zoning in goldfieldite from epithermal gold deposits,  
*Doklady Earth Sciences*, **2005**, 403, 799 - 802.
- [116] Y. Bouyrie, C. Candolfi, S. Pailhes, M. Koza, B. Malaman, *et al.*,  
From crystal to glass-like thermal conductivity in crystalline minerals,  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17, 19751-19758.
- [117] C. Pompe, C. Preitschaft, R. Weihrich, A. Pfitzner,  
Na<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub>-mP 24, and Na<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub>-mC 48: Crystal Structures and Optical and Electrical Properties of Sodium Chalcogenidotellurates (IV),  
*Inorganic Chemistry*, **2015**, 54, 11457-11464.
- [118] J. M. Babo, K. K. Wolff, T. Schleid,  
Two New Cesium Thiotellurates: Cs<sub>2</sub>[TeS<sub>2</sub>] and Cs<sub>2</sub>[TeS<sub>3</sub>],  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2013**, 639, 2875-2881.
- [119] F. Rieger, A.-V. Mudring,  
Synthesis, structure, and electronic and physical properties of Tl<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>, the first characterized thallium (I) thiotellurate (IV),  
*Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 221-228.
- [120] C. Preitschaft, M. Zabel, A. Pfitzner,  
Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub>: Preparation, Crystal Structure and Impedance Spectroscopic Characterization,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2005**, 631, 1227-1232.
- [121] A. Pfitzner,  
CuClCu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>: Synthesis, structure determination and Raman spectroscopic characterization of a novel zincblende derivative,  
*Inorganic Chemistry*, **1998**, 5164-5167.
- [122] A. Pfitzner, S. Zimmerer,  
(CuI)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>: Layers of Cu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> in Copper (I) Iodide,  
*Angewandte Chemie International Edition in English*, **1997**, 36, 982-984.
- [123] X. Zhang, M. G. Kanatzidis,  
AMTeS<sub>3</sub> (A=K, Rb, Cs M=Cu, Ag) - a New Class of Compounds Based on a New Polychalcogenide Anion, TeS<sub>3</sub><sup>2-</sup>,  
*Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116, 1890-1898.

- [124] B. Abeles,  
Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures,  
*Physical Review*, **1963**, 131, 1906.
- [125] T. P. Mernagh, A. G. Trudu,  
A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals,  
*Chemical Geology*, **1993**, 103, 113-127.
- [126] P. Lemoine, C. Bourguès, T. Barbier, V. Nassif, S. Cordier, *et al.*,  
High temperature neutron powder diffraction study of the  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  and  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  phases,  
*Journal of Solid State Chemistry*, **2017**, 247, 83-89.
- [127] E. Makovicky, B. J. Skinner,  
Studies of the sulfosalts of copper; VII, Crystal structures of the exsolution products  
 $\text{Cu}_{12.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  and  $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  of unsubstituted synthetic tetrahedrite,  
*The Canadian Mineralogist*, **1979**, 17, 619-634.
- [128] B. J. Wuensch, J. M. Cowley, J. Cohen, M. Salamon, B. Wuensch,  
Superstructures in sulfide minerals,  
*AIP Conference Proceedings*, **1979**, 53, 337-354.
- [129] W. Hofmann,  
Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltyp  $\text{ABC}_2$ ,  
*Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **1933**, 84, 177-203.
- [130] V. Gaines,  
Luzonite, famatinite, and some related minerals,  
*American Mineralogist*, **1957**, 42, 766-779.
- [131] A. Pfitzner,  
 $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ : Zur Kristallstruktur und Polymorphie,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1994**, 620, 1992-1997.
- [132] J. Zhou, G.-Q. Bian, Q.-Y. Zhu, Y. Zhang, C.-Y. Li, *et al.*,  
Solvothermal crystal growth of  $\text{CuSbQ}_2$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) and the correlation between macroscopic  
morphology and microscopic structure,  
*Journal of Solid State Chemistry*, **2009**, 182, 259-264.
- [133] A. Pfitzner,  
Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate (V),  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ ,  
*Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **1994**, 209, 685.
- [134] T. Wada, T. Maeda,  
Optical properties and electronic structures of  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{CuSbSe}_2$ , and  $\text{CuSb}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  solid  
solution,  
*physica status solidi (c)*, **2017**.
- [135] E. J. Skoug, J. D. Cain, D. T. Morelli,  
High thermoelectric figure of merit in the  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ - $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  solid solution,  
*Applied Physics Letters*, **2011**, 98, 261911.

- [136] A. Pfitzner,  
Disorder of  $\text{Cu}^+$  in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ : structural investigations of the high- and low-temperature modification,  
*Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **1998**, 213, 228.
- [137] A. Pfitzner,  
 $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ : Synthese und Kristallstruktur,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1995**, 621, 685-688.
- [138] A. Pfitzner,  
 $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ : Copper Iodide as Solid Solvent for Thiometalate ions,  
*Chemistry—A European Journal*, **1997**, 3, 2032-2038.
- [139] C. Pompe, A. Pfitzner,  
 $\text{Na}_3\text{SbSe}_3$ : Synthesis, Crystal Structure Determination, Raman Spectroscopy, and Ionic Conductivity,  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2012**, 638, 2158-2162.

## A. Anhang

### A.1. Definitionen

Gütefaktoren ( $R$ -Werte) der Einkristallstrukturanalyse:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - |\bar{F}_o|^2|}{\sum |\bar{F}_o|^2} \quad (\text{A.I})$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (\text{A.II})$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (\text{A.III})$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad (\text{A.IV})$$

$$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0.01 \cdot u \cdot F_o^2)^2) \quad (\text{A.V})$$

$m$  = Anzahl der Reflexe,  $n$  = Anzahl der verfeinerten Parameter,  $u$  = Wichtungsfaktor

$U_{eq}$  ist ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Gütefaktoren ( $R$ -Werte) der Profilanpassung:

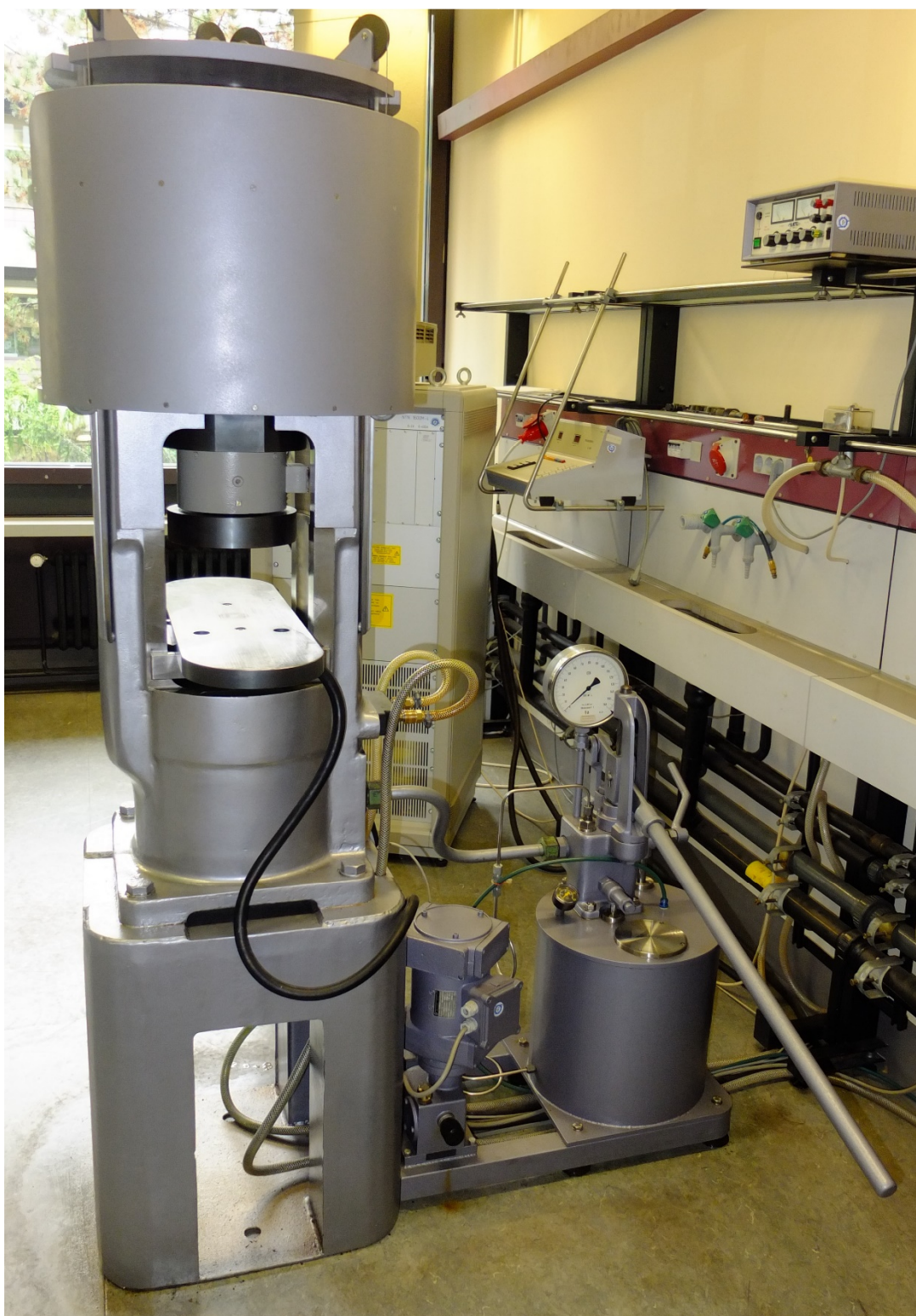
$$R_p = \frac{\sum |y_o - y_c|}{\sum y_o} \quad (\text{A.VI})$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w(y_o - y_c)^2}{\sum w y_o^2}} \quad (\text{A.VII})$$

$$w = 1/y_o \quad (\text{A.VIII})$$

$y_o, y_c$  = beobachtet und berechnete Einzelzählrate im Pulverdiffraktogramm

### A.3. Anhang zu Kapitel 3



**Abbildung A.3.1** Zur Synthese verwendete Hochdruckpresse.



Abbildung A.3.2 Verwendeter Ofen mit Gaseinleitung zur Reinigung von Edukten.

## A.4. Anhang zu Kapitel 4

### A.4.1. DTA

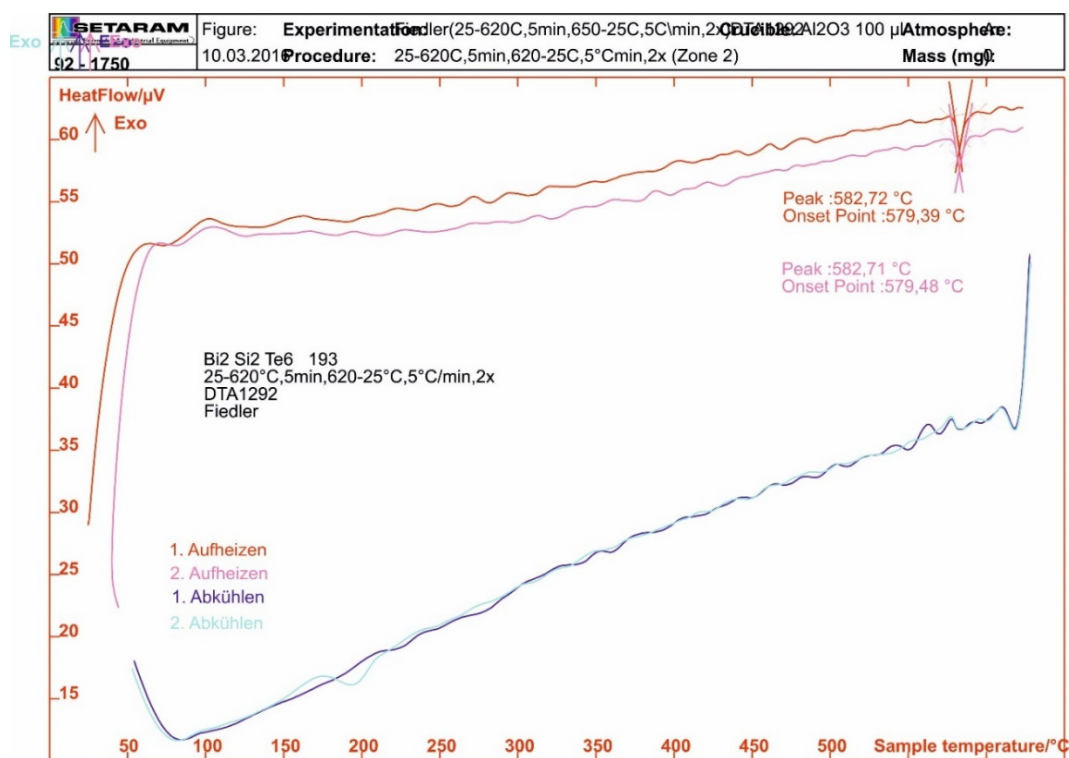
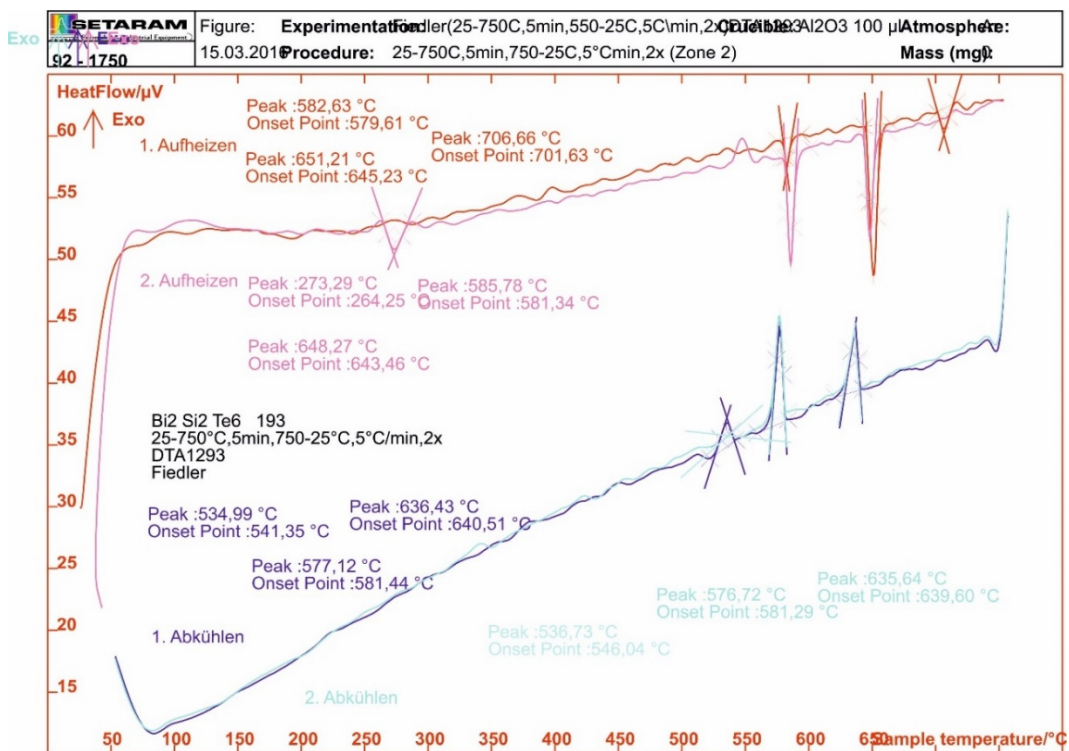
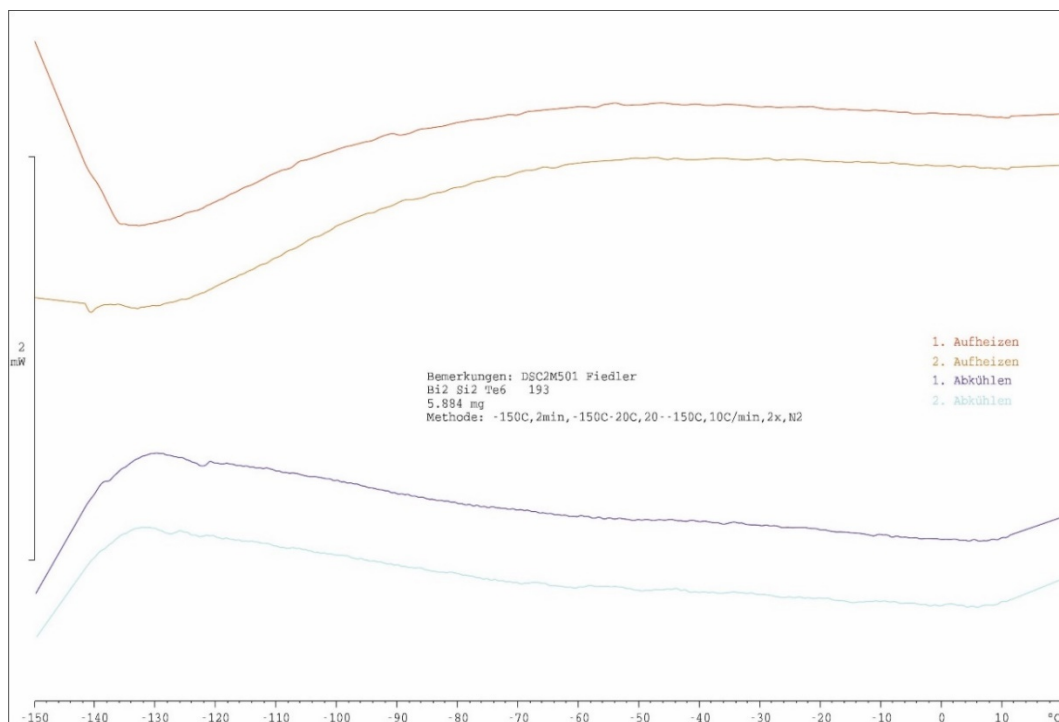


Abbildung A.4.1 DTA zu Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> von 25 °C bis 620 °C



Abbildung A.4.2 DTA zu Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> von 25 °C bis 750 °C

## A.4.2. DSC

Abbildung A.4.3 DSC von Bi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> von -150 °C bis 20 °C



### A.4.3. Kristallographische Tabellen

**Tabelle A.4.1** Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ .

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Bi	$6c$	$2/3$	$1/3$	0.49981(2)	0.0207(1)
Te	$18f$	0.32717(3)	0.32582(3)	0.40621(2)	0.0160(1)
Si	$6c$	0	0	0.44568(7)	0.0149(3)

**Tabelle A.4.2** Standardaufstellung der Ortskoordinaten von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ .

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Bi	$6c$	0	0	0.33352(2)	0.0207(1)
Te	$18f$	0.00135(3)	0.32717(3)	0.09379(2)	0.0160(1)
Si	$6c$	0	0	0.05432(7)	0.0149(3)

**Tabelle A.4.3** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ . Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen  $6c$ ,  $U_{11} = U_{22}$ ,  $U_{12} = 0.5xU_{11}$  und  $U_{13} = U_{23} = 0$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi	0.0178(1)	0.0178	0.0264(1)	0.00893	0	0
Te	0.0154(1)	0.0152(1)	0.0148(2)	0.00569	0.00056(7)	0.00041(7)
Si	0.0150(4)	0.0150	0.0146(8)	0.0075(2)	0	0

**Tabelle A.4.4** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ .

Bi – Te	3.151(1)	3x	Te – Bi – Te	94.63(1)	2x
	3.167(1)	3x		94.65(1)	1x
				178.44(1)	3x
Te – Si	2.518(1)	3x	Si – Te – Bi	99.71(1)	1x
				99.35(1)	1x
Si – Si	2.312(2)	1x			
Te – Bi – Te	84.28(1)	3x	Si – Si – Te	109.49(1)	3x
	94.65(1)	1x			
	94.63(1)	2x	Te – Si – Te	109.45(1)	3x

## A.5. Anhang zu Kapitel 5

### A.5.1. DTA

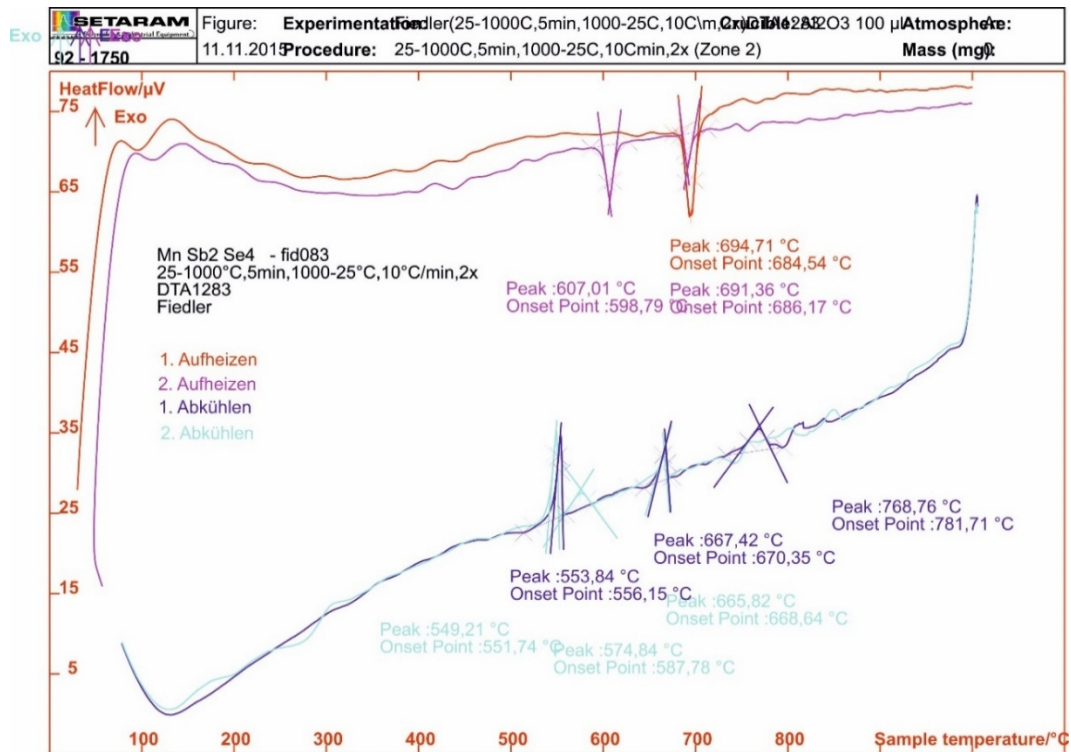


Abbildung A.5.1 DTA zu MnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> von 25 °C bis 1000 °C

### A.5.2. Kristallographische Tabellen

Tabelle A.5.1 Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von MnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Sb1	4i	0.22629(3)	1	0.86726(3)	0.0085(1)
Sb2	4i	0.35859(3)	0.5	0.62448(3)	0.0090(1)
Se1	4i	0.38416(5)	1	0.104293(4)	0.0068(1)
Se2	4i	0.34228(5)	0.5	0.44837(4)	0.0076(1)
Se3	4i	0.33615(5)	0.5	0.82338(4)	0.0081(1)
Se4	4i	0.51320(5)	0	0.68088(4)	0.0094(1)
Mn1	2d	0.5	0	0.5	0.0056(2)
Mn2	2a	0.5	0.5	1	0.0093(3)

**Tabelle A.5.2** Ortskoordinaten der Standardaufstellung von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ 

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Sb1	$4i$	0.23411(3)	0	0.37552(3)	0.0085(1)
Sb2	$4i$	0.35903(3)	0	0.13274(3)	0.0090(1)
Se1	$4i$	0.01277(5)	0	0.17662(4)	0.0068(1)
Se2	$4i$	0.16768(5)	0	0.68088(4)	0.0076(1)
Se3	$4i$	0.39392(5)	0	0.55164(4)	0.0081(1)
Se4	$4i$	0.65877(5)	0	0.04293(4)	0.0094(1)
Mn1	$2d$	0	0	0.5	0.0056(2)
Mn2	$2a$	0	0	0	0.0093(3)

**Tabelle A.5.3** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0.0063(2)	0.0068(2)	0.00107(2)	0	0.0020(2)	0
Sb2	0.0096(2)	0.0073(2)	0.0098(2)	0	0.0041(2)	0
Se1	0.0049(3)	0.0053(3)	0.00100(3)	0	0.0030(2)	0
Se2	0.0068(3)	0.0071(3)	0.0094(3)	0	0.0041(2)	0
Se3	0.0077(3)	0.0066(3)	0.00109(3)	0	0.0049(2)	0
Se4	0.0078(3)	0.0068(3)	0.00103(3)	0	0.0010(2)	0
Mn1	0.0022(5)	0.0029(5)	0.0099(6)	0	0.0010(5)	0
Mn2	0.0067(6)	0.0073(6)	0.00137(6)	0	0.0045(5)	0

**Tabelle A.5.4** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ . Mit **i** gekennzeichnet sind die langen Abstände innerhalb der Schichten. Mit **ii** gekennzeichnet die langen Abstände zwischen den Schichten.

Mn1 – Se2	2.727(2)	4x	Se4 – Mn1 – Se4	180	1x
– Se4	2.714(1)	2x	Se2 – Mn1 – Se2	180	2x
			Se4 – Mn1 – Se2	90.26(1)	2x
Mn2 – Se1	2.753(1)	4x		89.74(1)	2x
– Se3	2.633(8)	2x	Se2 – Mn1 – Se2	92.72(0)	1x
				87.28(0)	1x
Sb1 – Se1	2.595(8)	1x			
– Se3	2.708(1)	2x	Se3 – Mn2 – Se3	180	1x
– Se1 <sup>i</sup>	3.119(2)	2x	Se1 – Mn2 – Se1	180	2x
			Se3 – Mn2 – Se1	92.61(1)	2x
Sb2 – Se2	2.626(1)	1x		87.39(1)	2x
– Se4	2.699(2)	2x	Se1 – Mn4 – Se1	91.59(0)	1x
– Se2 <sup>i</sup>	3.101(4)	2x		88.41(0)	1x
– Se3 <sup>ii</sup>	3.206(1)	1x			

## A.6. Anhang zu Kapitel 6

### A.6.1. DTA

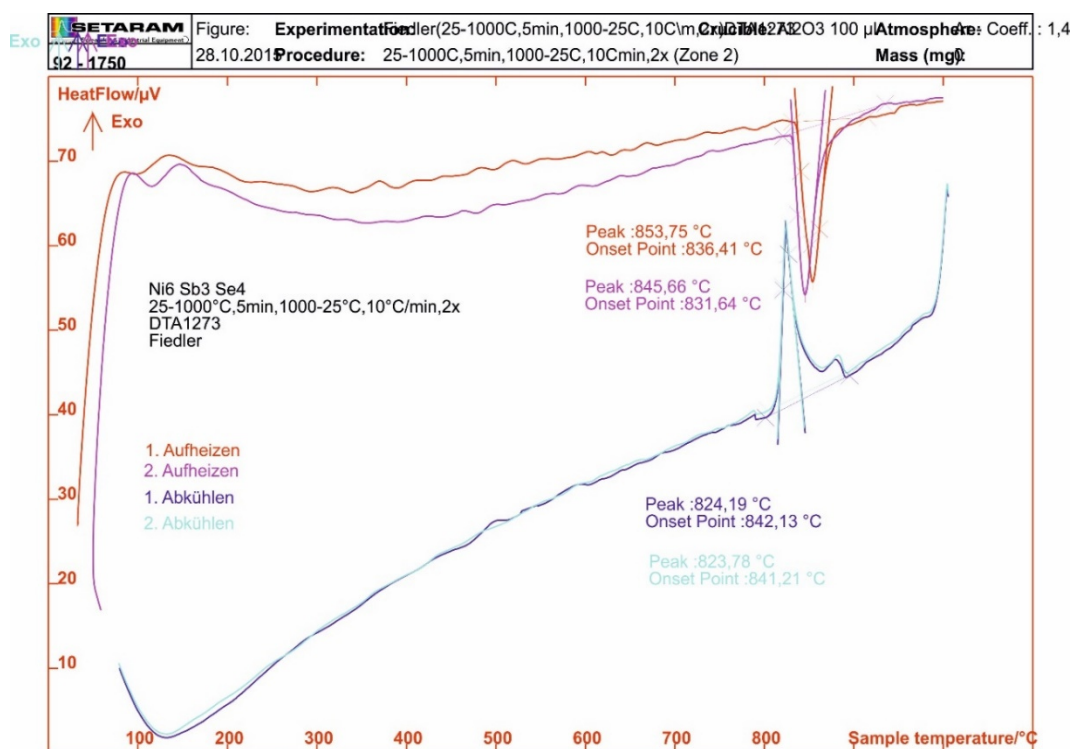


Abbildung A.6.1 DTA zu NiSb<sub>0.5</sub>Se<sub>0.66</sub> von 25 °C bis 1000 °C

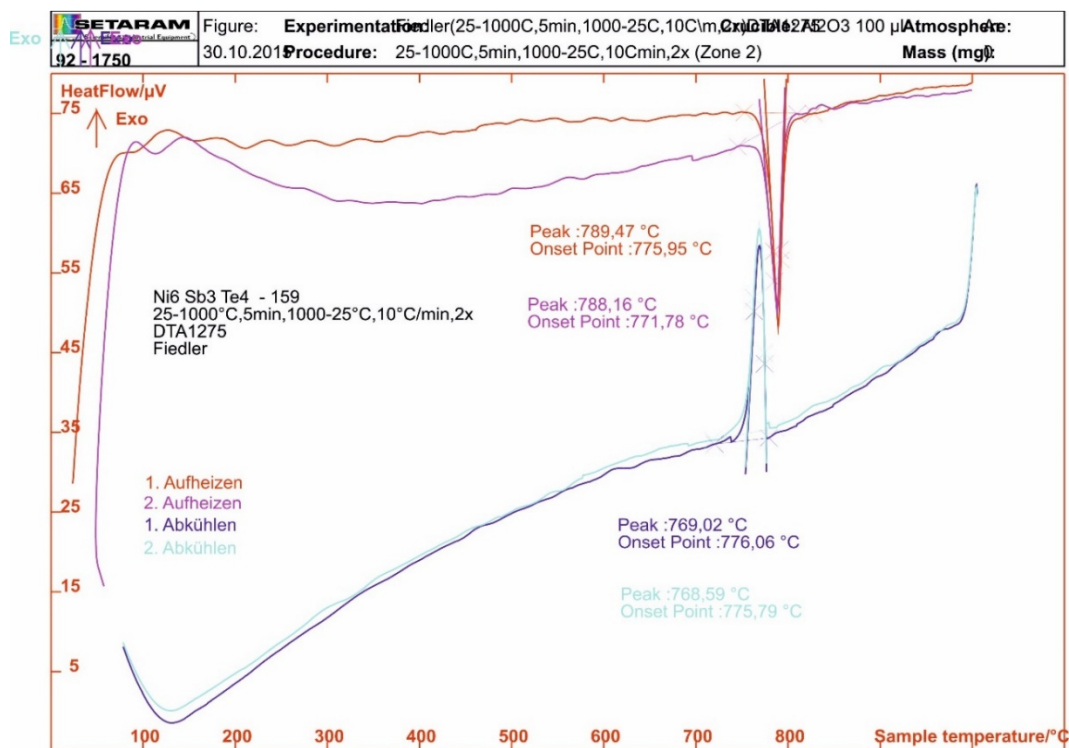
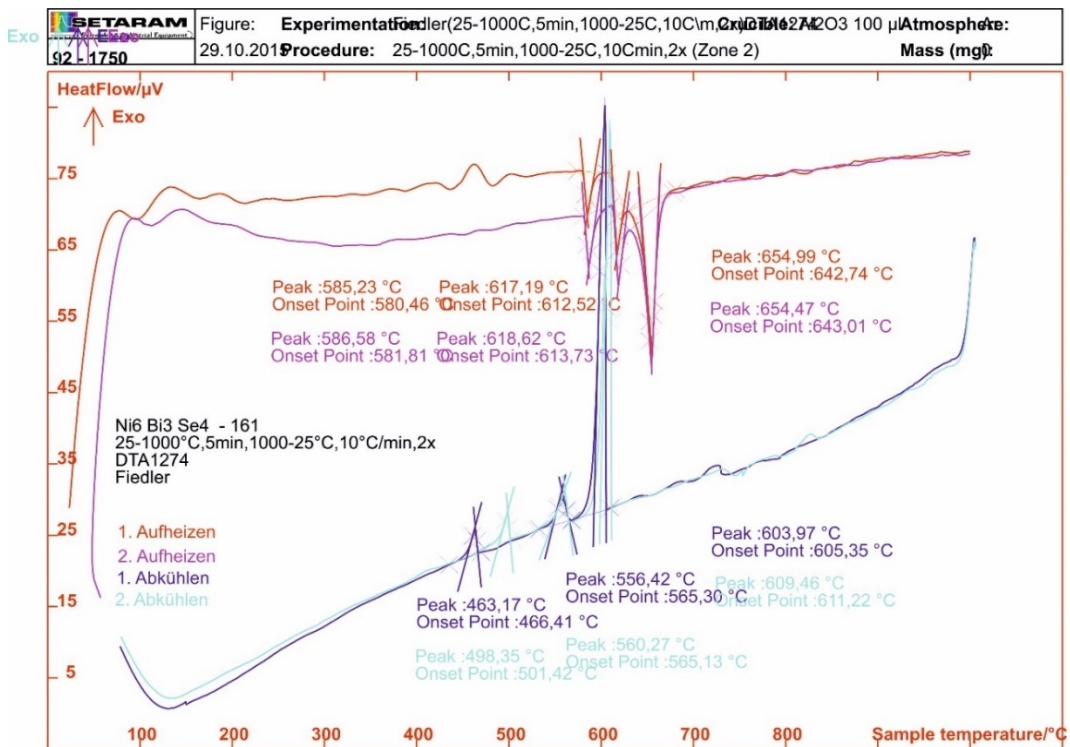
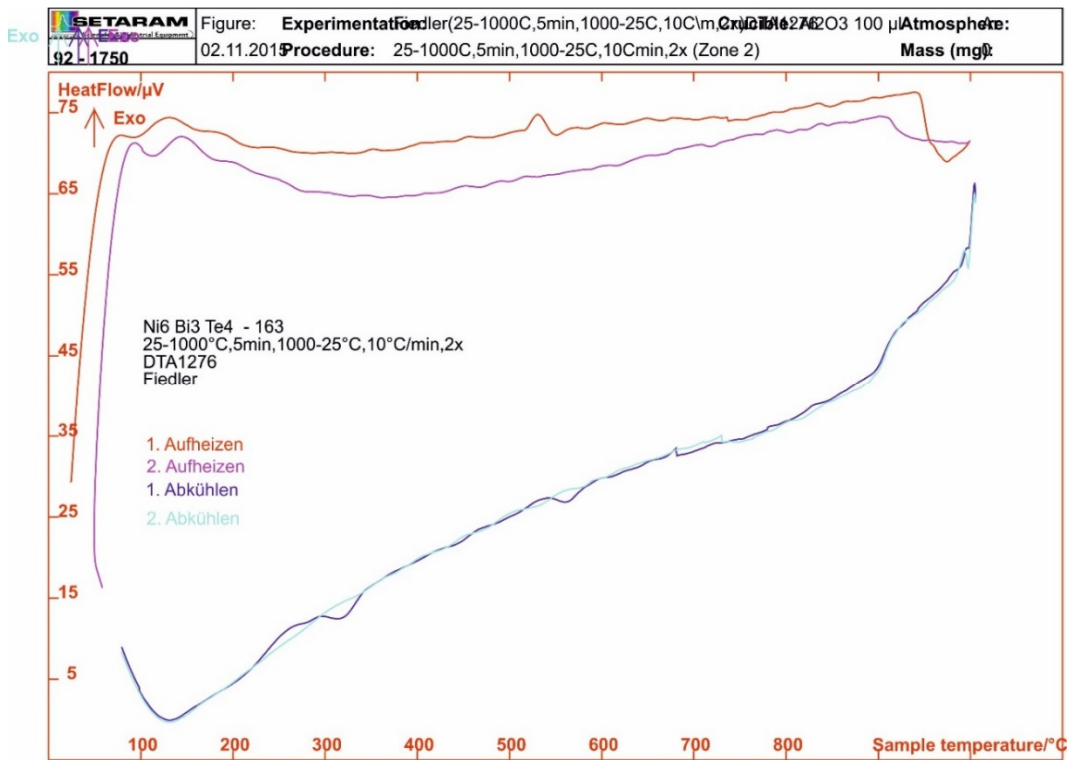


Abbildung A.6.2 DTA zu NiSb<sub>0.5</sub>Te<sub>0.66</sub> von 25 °C bis 1000 °C



**Abbildung A.6.3** DTA zu  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Se}_{0.66}$  von 25 °C bis 1000 °C



**Abbildung A.6.4** DTA zu  $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.66}$  von 25 °C bis 1000 °C

## A.6.2. Kristallographische Tabellen

### A.6.1 Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}$ von $\text{NiSb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ni1	0.036(1)	0.036(1)	0.030(2)	0.0178(6)	0	0
Sb1	0.0031(6)	0.0031(6)	0.0041(8)	0.0016(3)	0	0
Se1	0.0031(6)	0.0031(6)	0.0041(8)	0.0016(3)	0	0

### A.6.2 Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij}$ von $\text{NiBi}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ni1	0.045(2)	0.045(2)	0.046(3)	0.022(1)	0	0
Bi1	0.004(1)	0.004(1)	0.016(1)	0.002(1)	0	0
Te1	0.004(1)	0.004(1)	0.016(1)	0.002(1)	0	0

## A.7. Anhang zu Kapitel 7

### A.7.1. TG

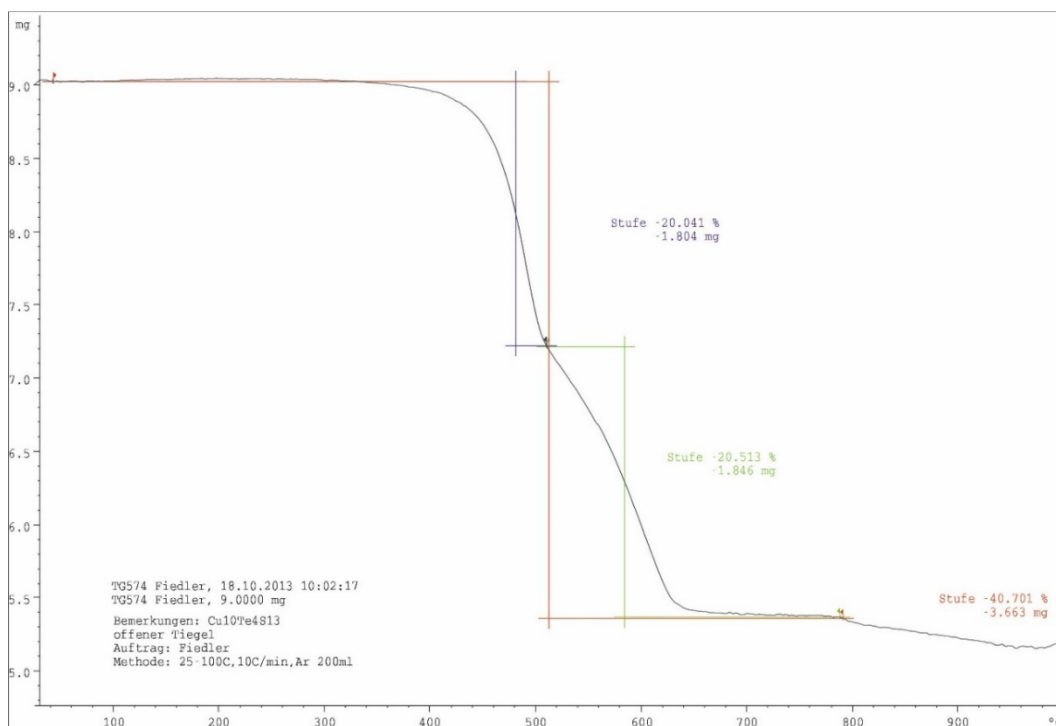
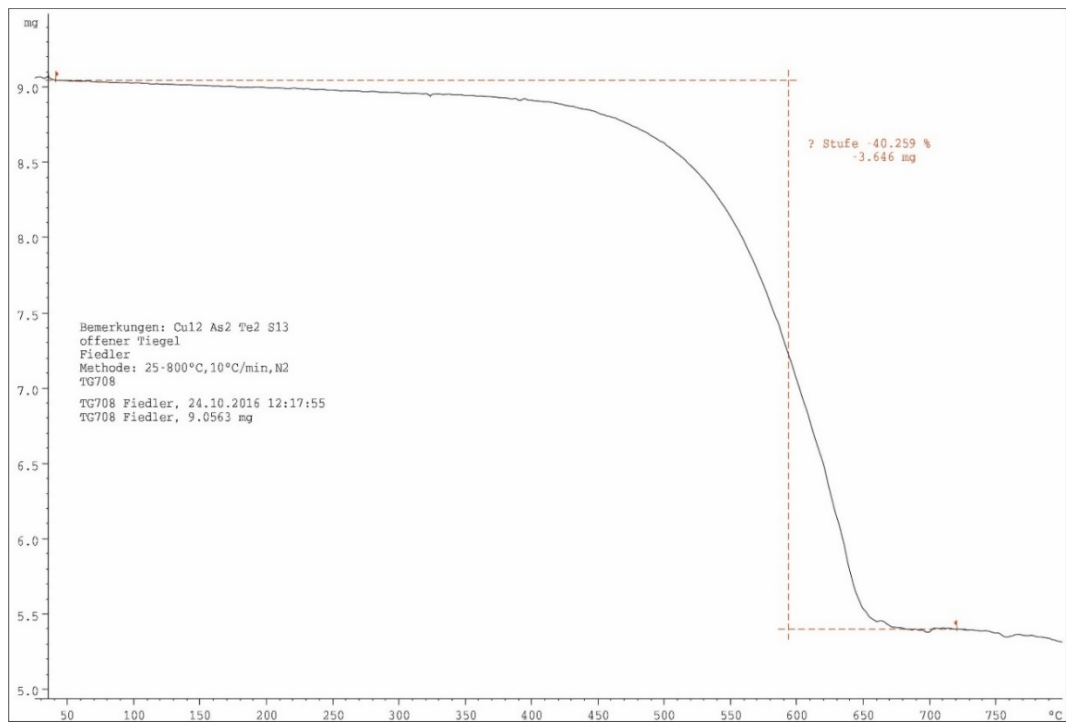
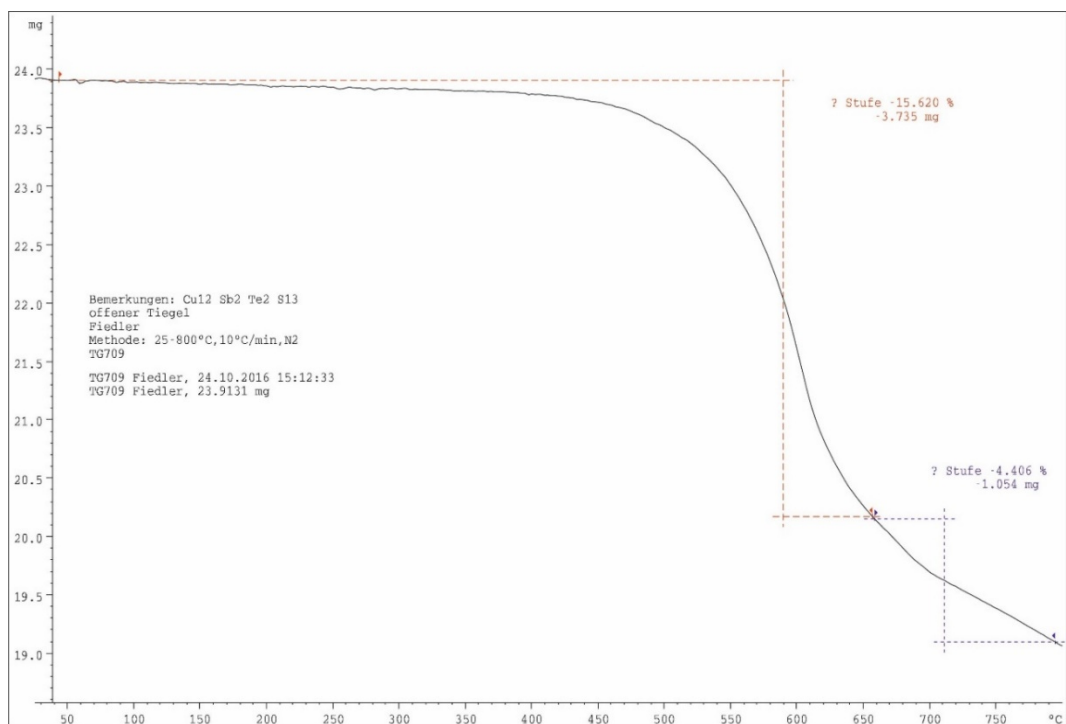


Abbildung A.7.1 Thermogravimetrie von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Abbildung A.7.2 Thermogravimetrie von Cu<sub>12</sub>As<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>13</sub>Abbildung A.7.3 Thermogravimetrie von Cu<sub>12</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>13</sub>



## A.7.2. Pulverdiffraktogramme

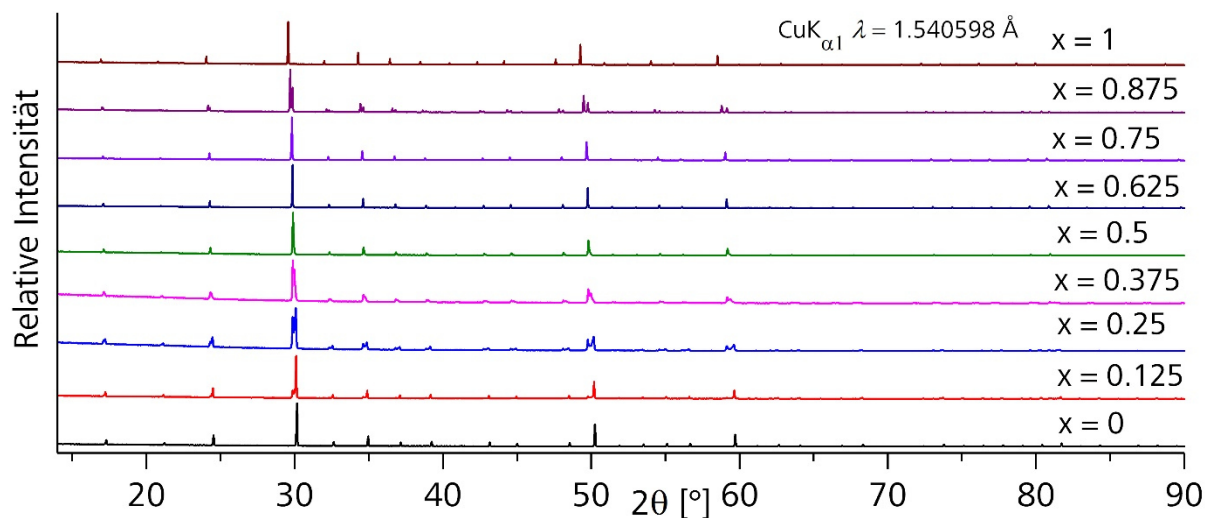


Abbildung A.7.4: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$  ( $x = 0-1$ ).

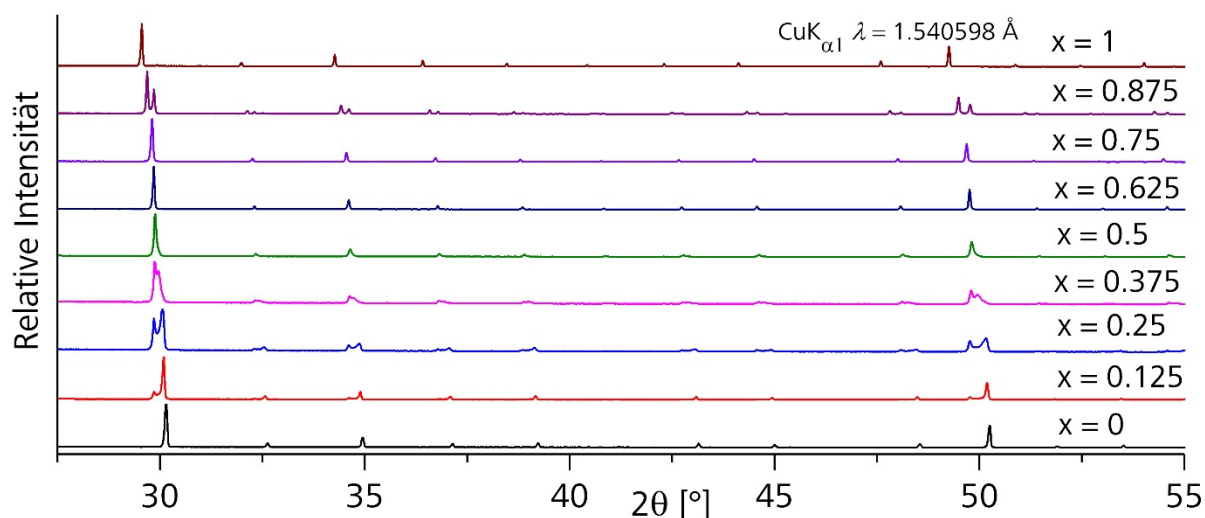


Abbildung A.7.5 Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{10+4x}\text{Sb}_{4x}\text{Te}_{4-4x}\text{S}_{13}$  ( $x = 0-1$ ). Ausschnitt von  $25^\circ$  bis  $55^\circ$  um die Reflexe beider Phasen besser darzustellen.

## A.7.3. Kristallographische Tabellen

Tabelle A.7.1 Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu1	0.022(2)	0.022(2)	0.022(2)	0	0	0
Cu2	0.037(3)	0.037(3)	0.027(4)	-0.007(3)	0	0
Te	0.0128(4)	0.0128(4)	0.0128(4)	-0.0023(7)	-0.0023(7)	-0.0023(7)
S1	0.0096(1)	0.0096(1)	0.012(3)	0.001(2)	-0.004(1)	-0.004(1)
S2	0.014(3)	0.014(3)	0.014(3)	0	0	0

**Tabelle A.7.2** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu1	0.013(3)	0.020(2)	0.020(2)	0	0	0
Cu2	0.025(4)	0.069(3)	0.069(3)	0	0	-0.065(3)
As1	0.0062(8)	0.0062(8)	0.0062(8)	-0.007(1)	-0.007(1)	-0.007(1)
Te1	0.0062(8)	0.0062(8)	0.0062(8)	-0.007(1)	-0.007(1)	-0.007(1)
S1	0.006(2)	0.006(2)	-0.002(4)	0.003(3)	0.010(2)	0.010(2)
S2	-0.006(3)	-0.006(3)	-0.006(3)	0	0	0

**Tabelle A.7.3** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}_{13}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu1	0.027(3)	0.001(2)	0.001(2)	0	0	0
Cu2	-0.002(3)	0.079(2)	0.079(2)	0	0	-0.068(3)
Sb1	0.0052(5)	0.0052(5)	0.0052(5)	-0.0030(7)	-0.0030(7)	-0.0030(7)
Te1	0.0052(5)	0.0052(5)	0.0052(5)	-0.0030(7)	-0.0030(7)	-0.0030(7)
S1	0.004(2)	0.004(2)	0.016(3)	0.007(3)	0.010(2)	0.010(2)
S2	0.006(4)	0.006(4)	0.006(4)	0	0	0

**Tabelle A.7.4** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu1	0.060(5)	0.011(2)	0.011(2)	0	0	0
Cu2	-0.006(4)	0.087(4)	0.087(4)	0	0	-0.081(4)
Cu3	0.23(5)	0.23(5)	0.73(9)	0.05(4)	-0.34(5)	-0.34(5)
Sb1	0.020(1)	0.020(1)	0.020(1)	-0.008(1)	-0.008(1)	-0.008(1)
S1	0.004(2)	0.004(2)	0.030(5)	0.026(4)	0.003(3)	0.003(3)
S2	0.004(6)	0.004(6)	0.004(6)	0	0	0

## A.8. Anhang zu Kapitel 8

### A.8.1. DTA

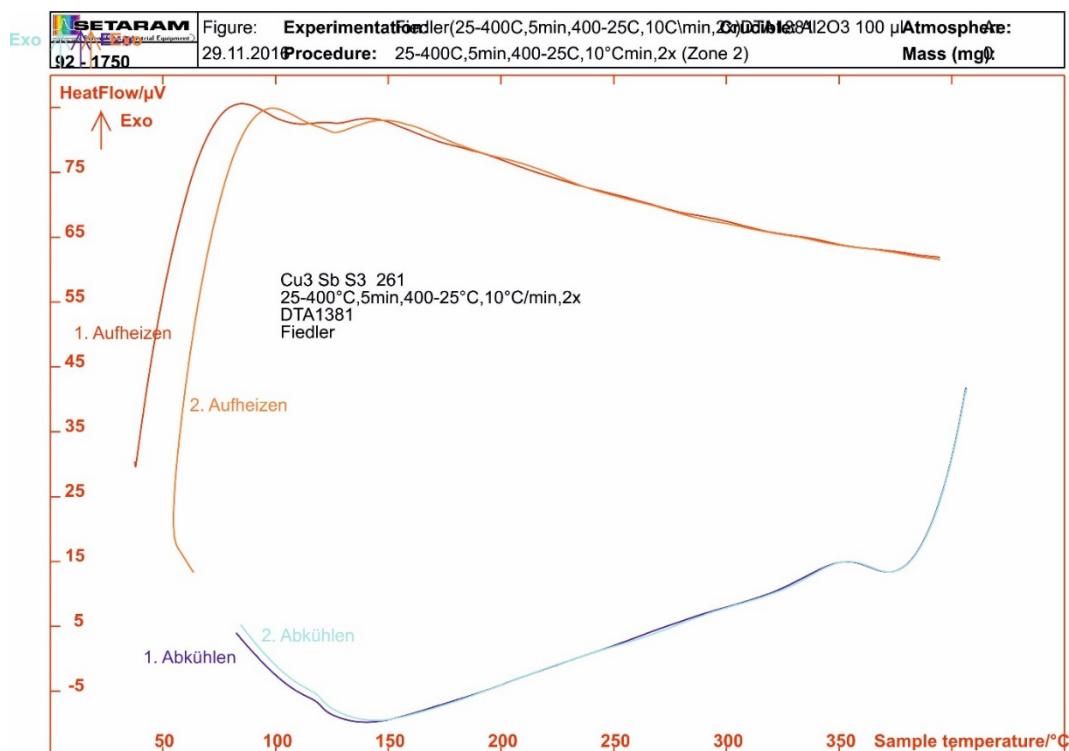


Abbildung A.8.1 DTA von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  von 25 °C bis 400 °C.

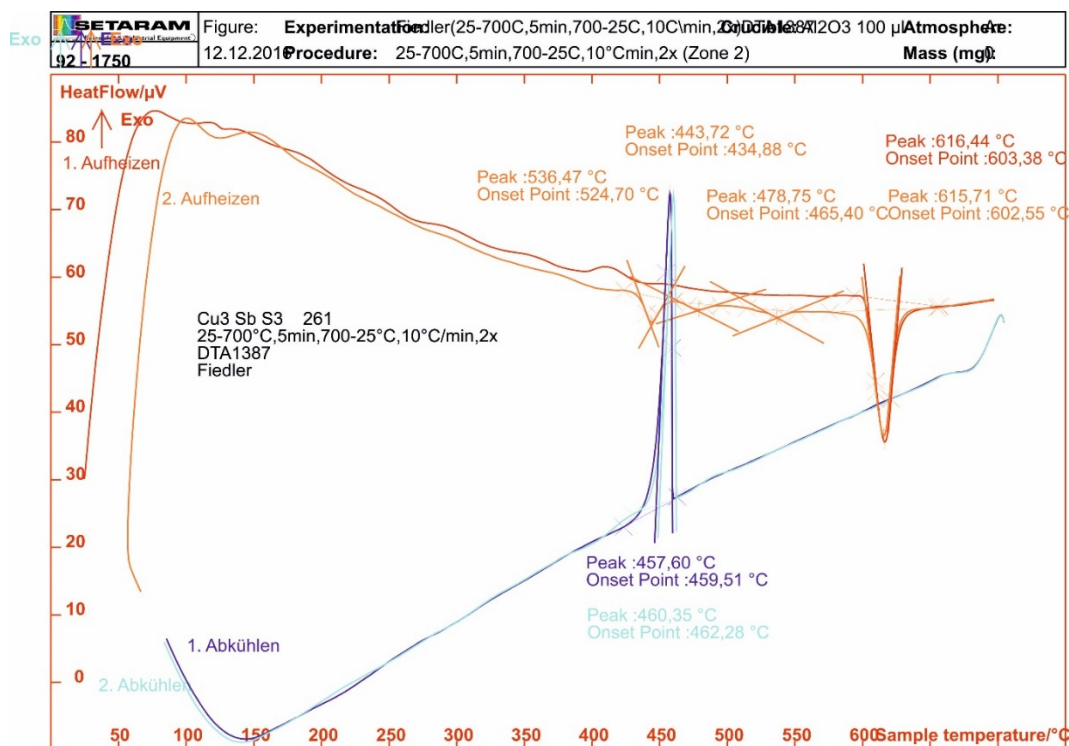


Abbildung A.8.2 DTA von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  von 25 °C bis 700 °C.

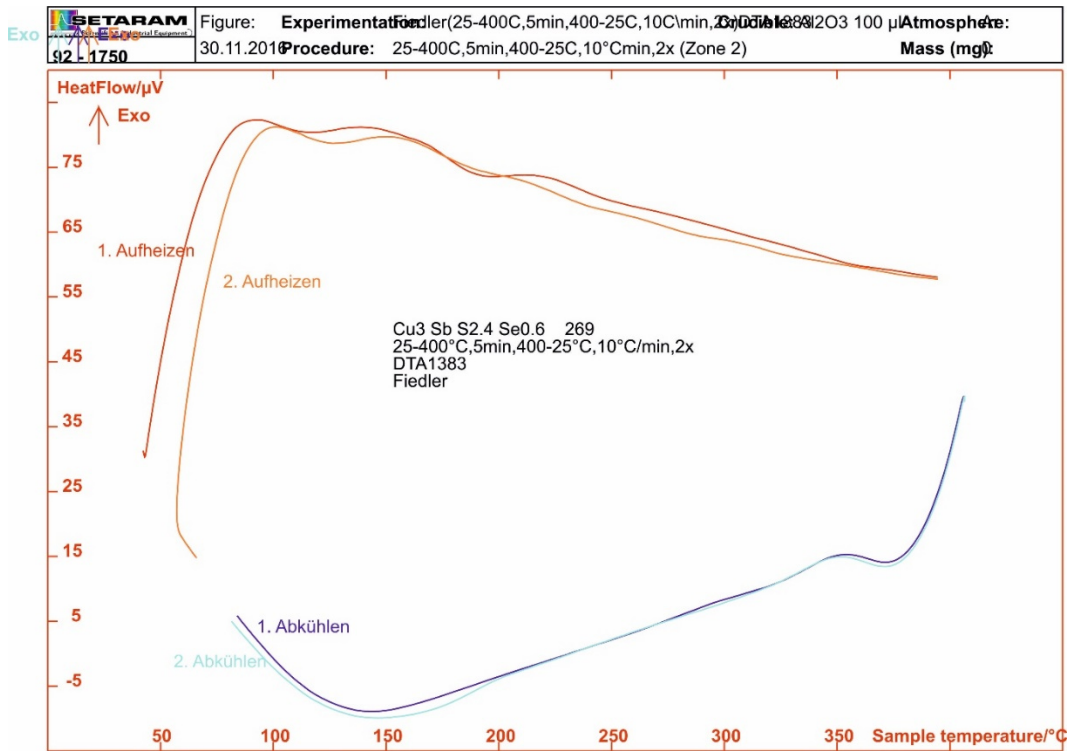


Abbildung A.8.3 DTA von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> von 25 °C bis 400 °C.

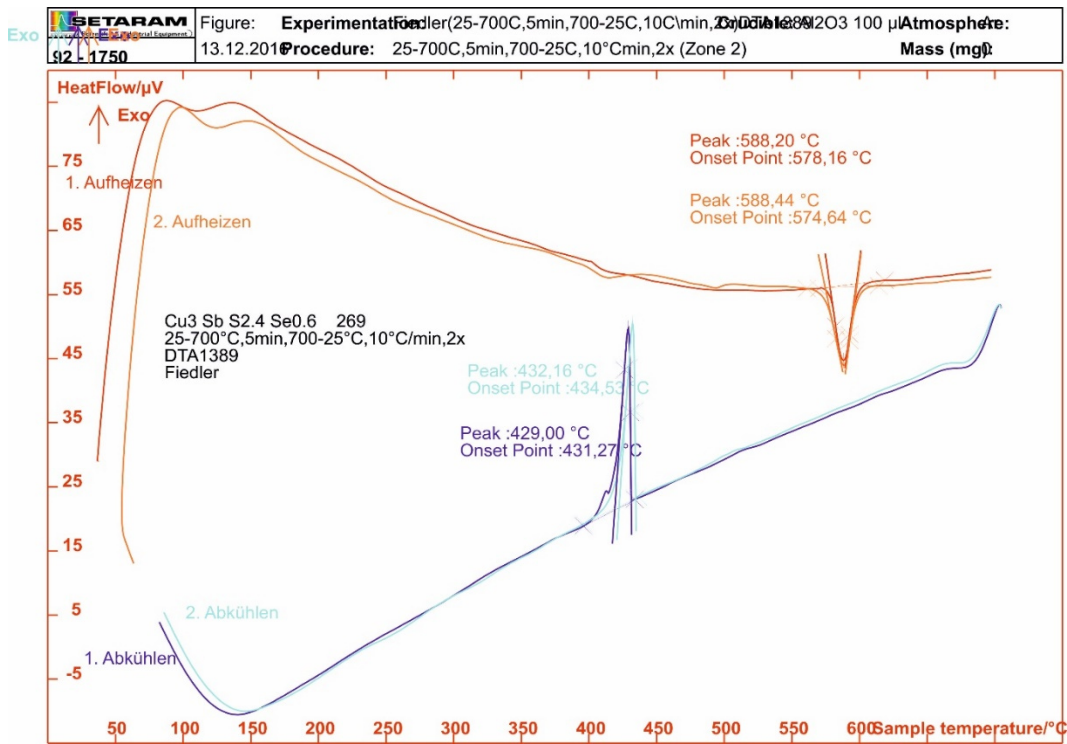
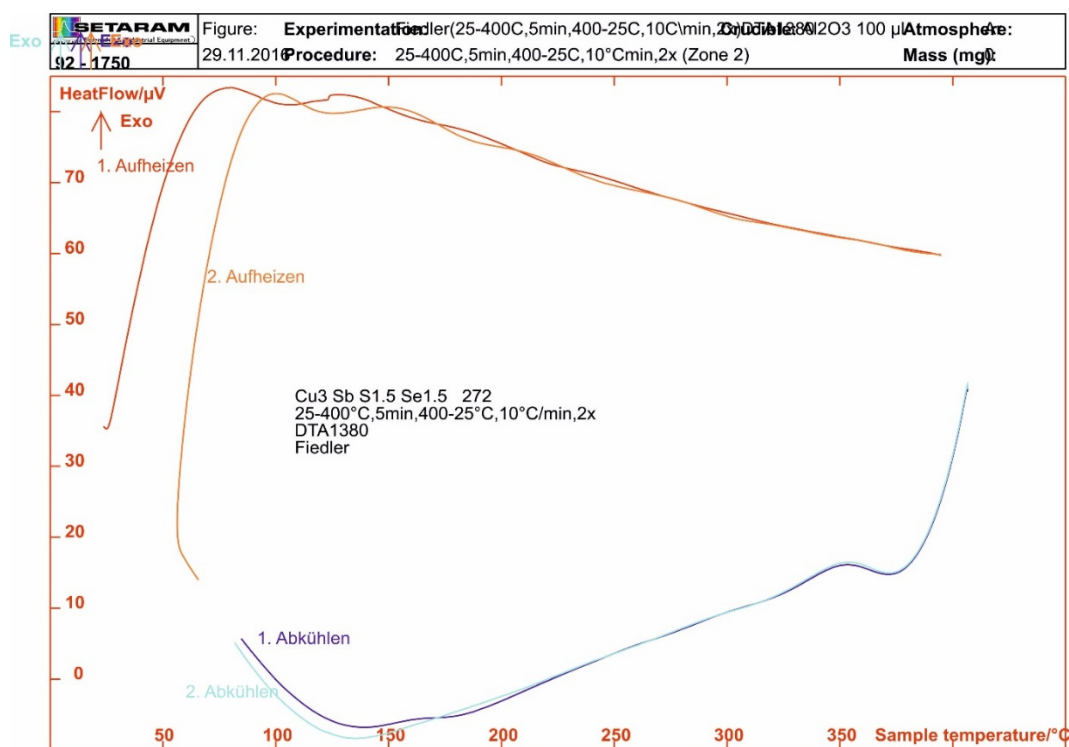
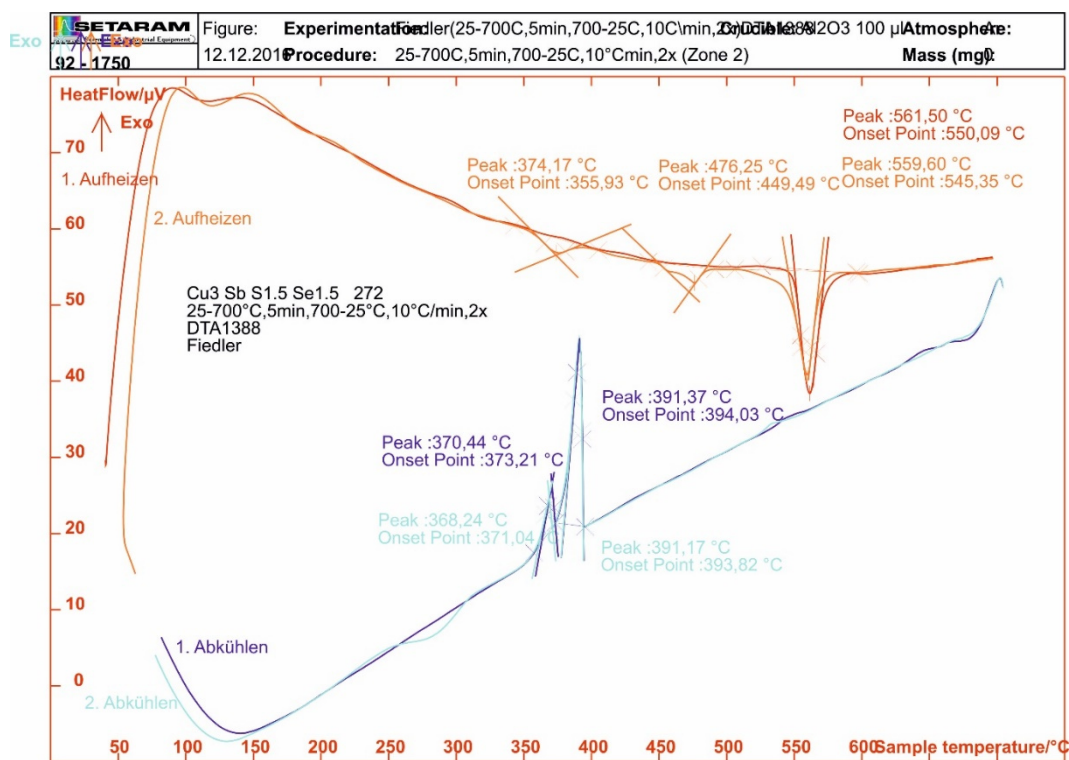


Abbildung A.8.4 DTA von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> von 25 °C bis 700 °C.

Abbildung A.8.5 DTA von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>1.5</sub>Se<sub>1.5</sub> von 25 °C bis 400 °C.Abbildung A.8.6 DTA von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>1.5</sub>Se<sub>1.5</sub> von 25 °C bis 700 °C.

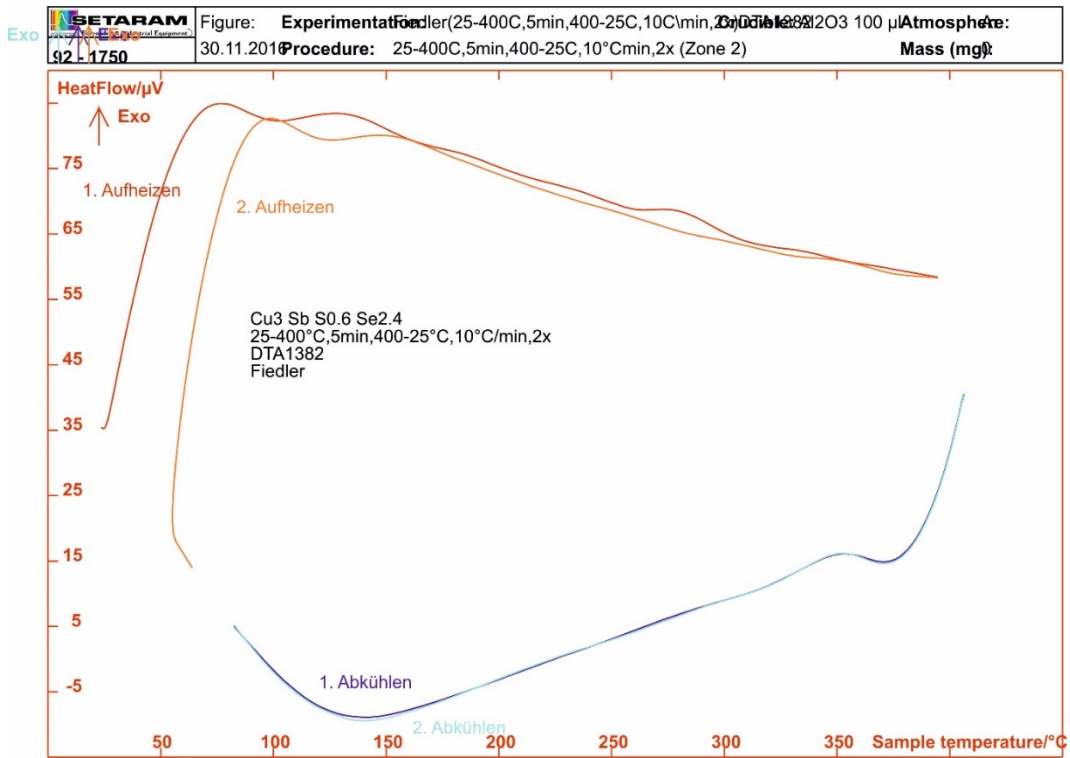


Abbildung A.8.7 DTA von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>0.6</sub>Se<sub>2.4</sub> von 25 °C bis 400 °C.

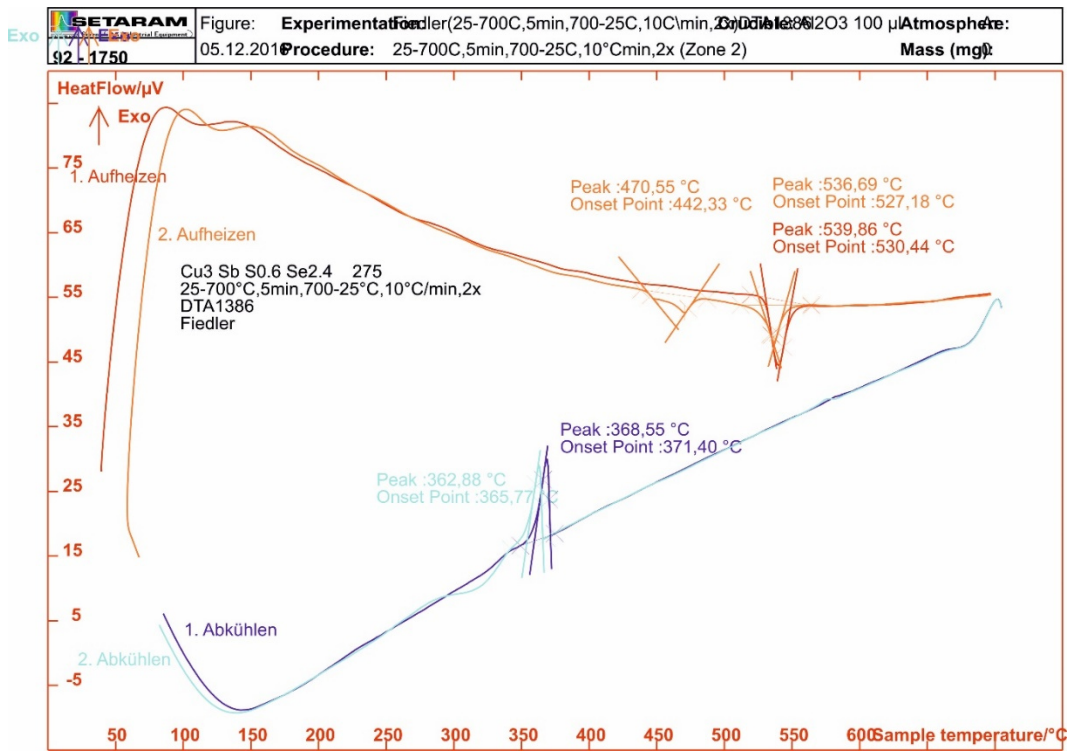
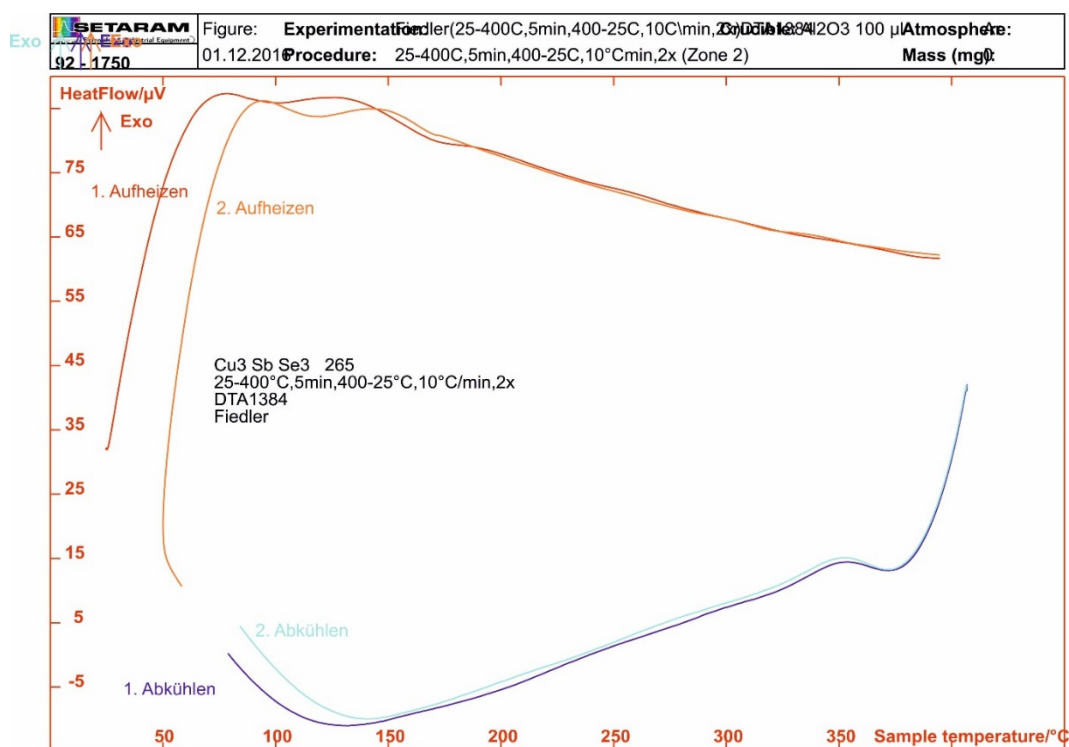
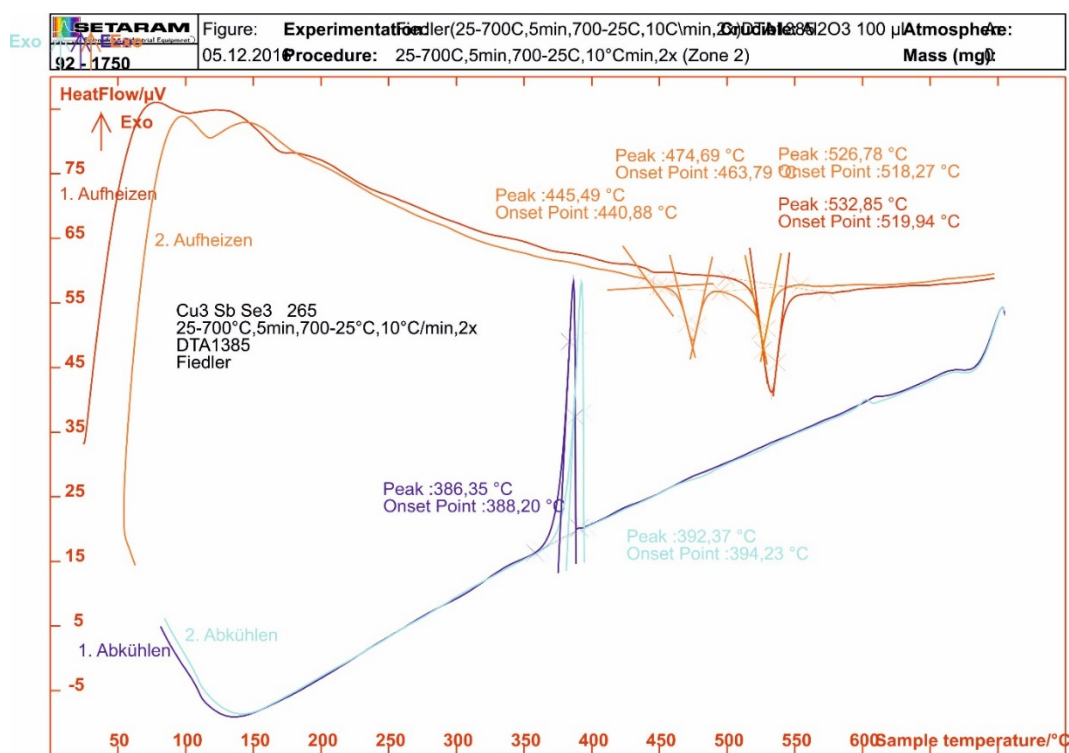
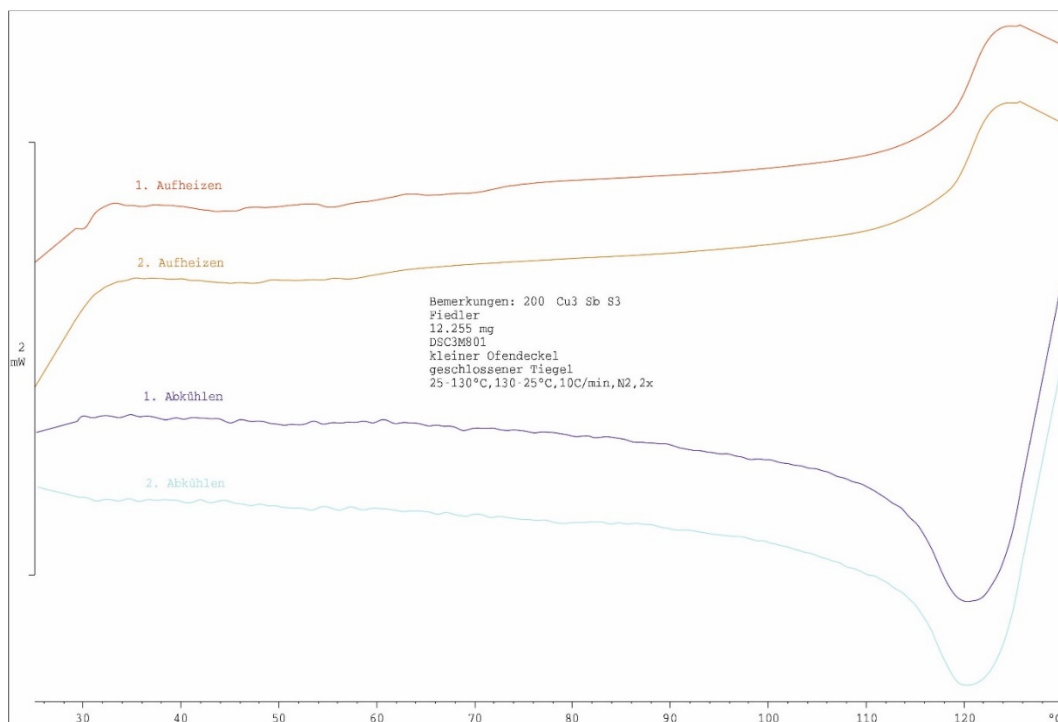
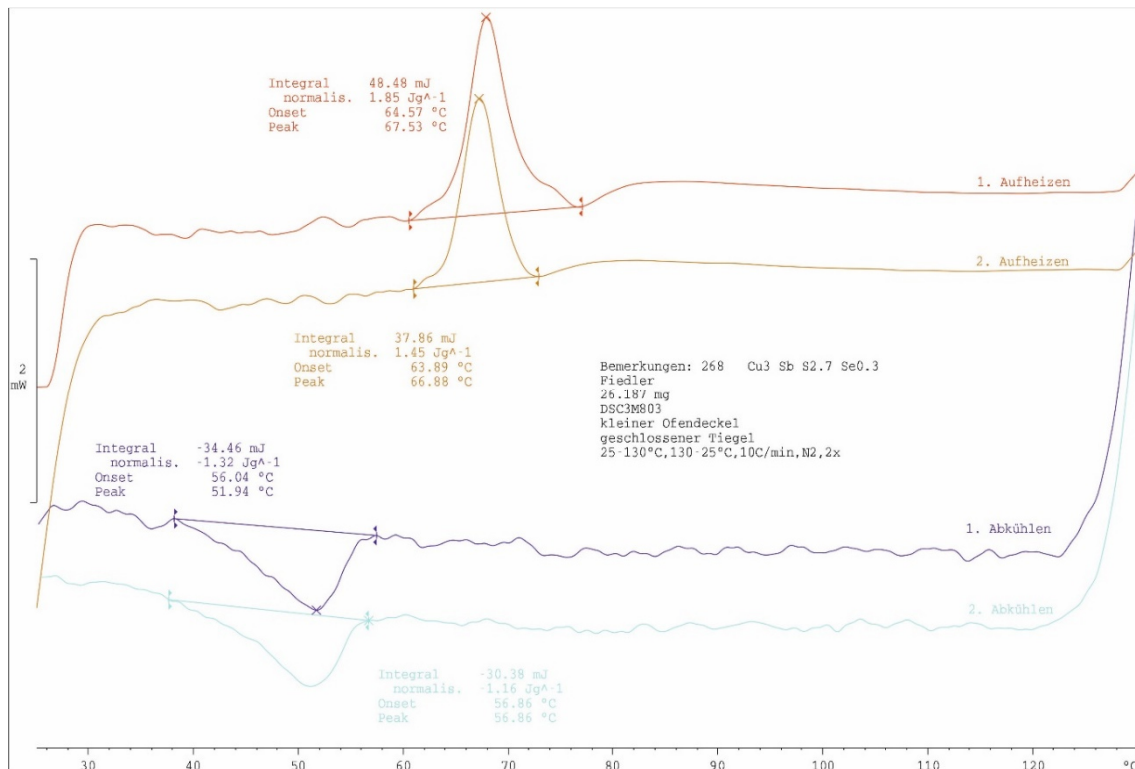


Abbildung A.8.8 DTA von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>0.6</sub>Se<sub>2.4</sub> von 25 °C bis 700 °C.

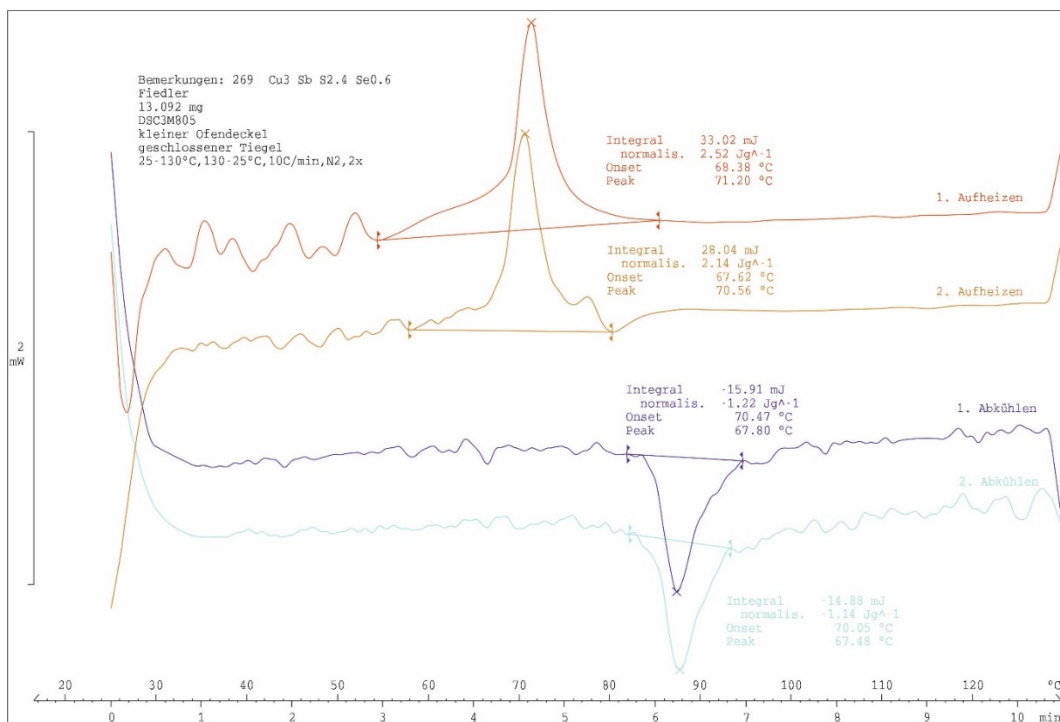
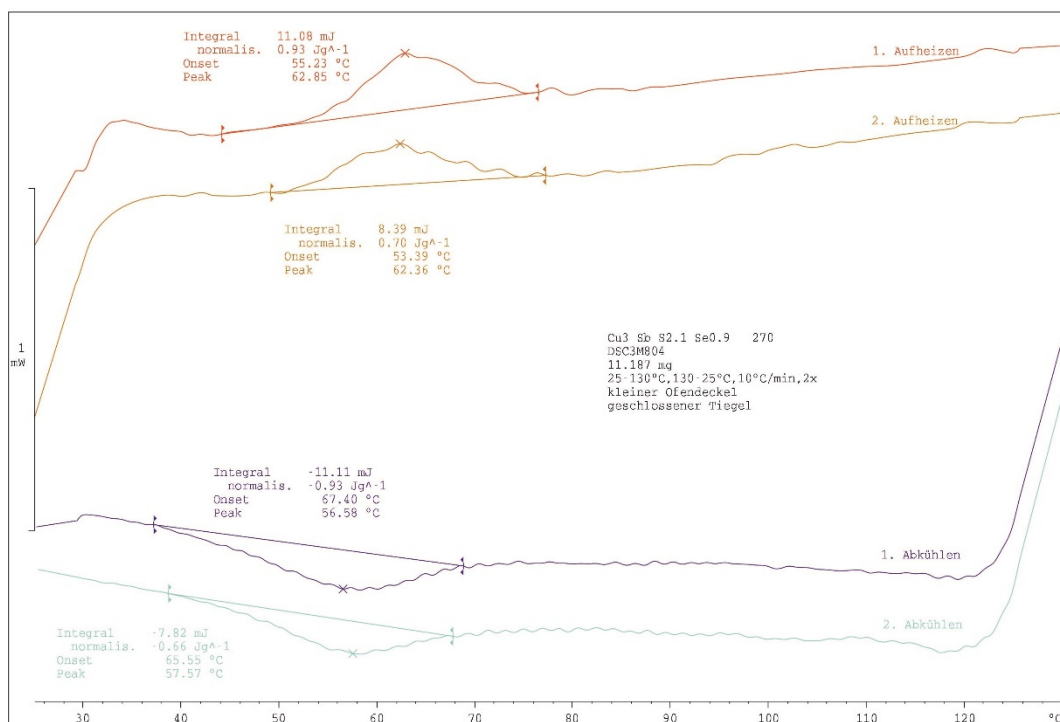


Abbildung A.8.9 DTA von Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> von 25 °C bis 400 °C.Abbildung A.8.10 DTA von Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> von 25 °C bis 700 °C.

## A.8.2. DSC von Raumtemperatur bis 130 °C

Abbildung A.8.11 DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> von RT bis 130 °C.Abbildung A.8.12 DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> von RT bis 130 °C.



Abbildung A.8.13 DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> von RT bis 130 °C.Abbildung A.8.14 DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>2.1</sub>Se<sub>0.9</sub> von RT bis 130 °C.

### A.8.3. DSC von -150 °C bis Raumtemperatur

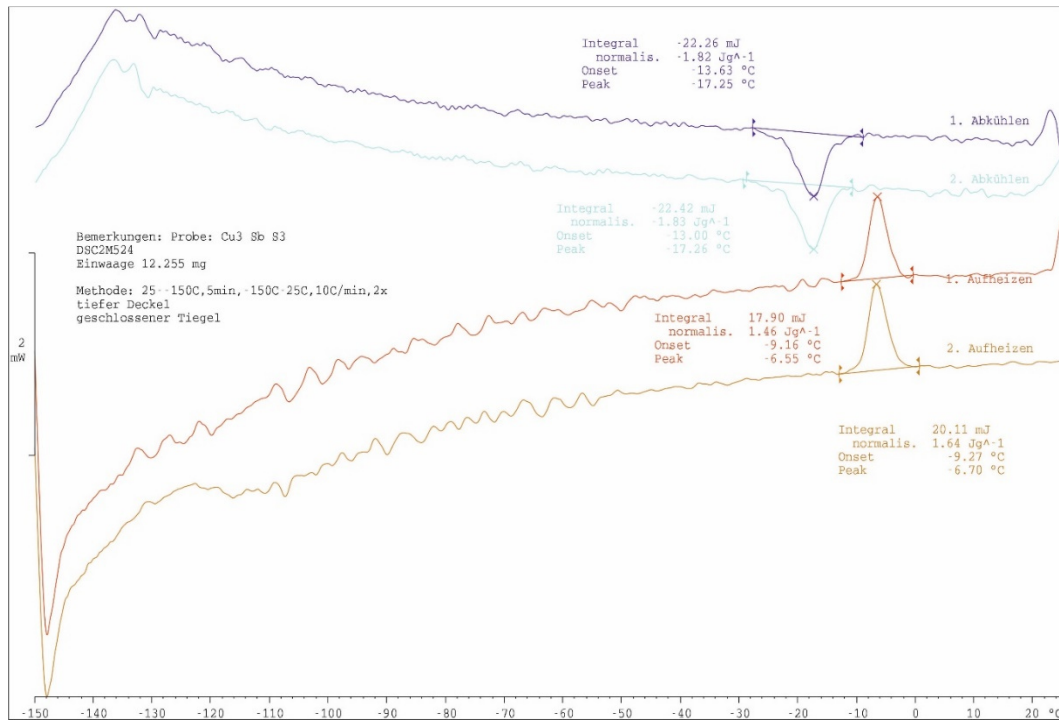


Abbildung A.8.15 DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> von -150 °C bis RT.

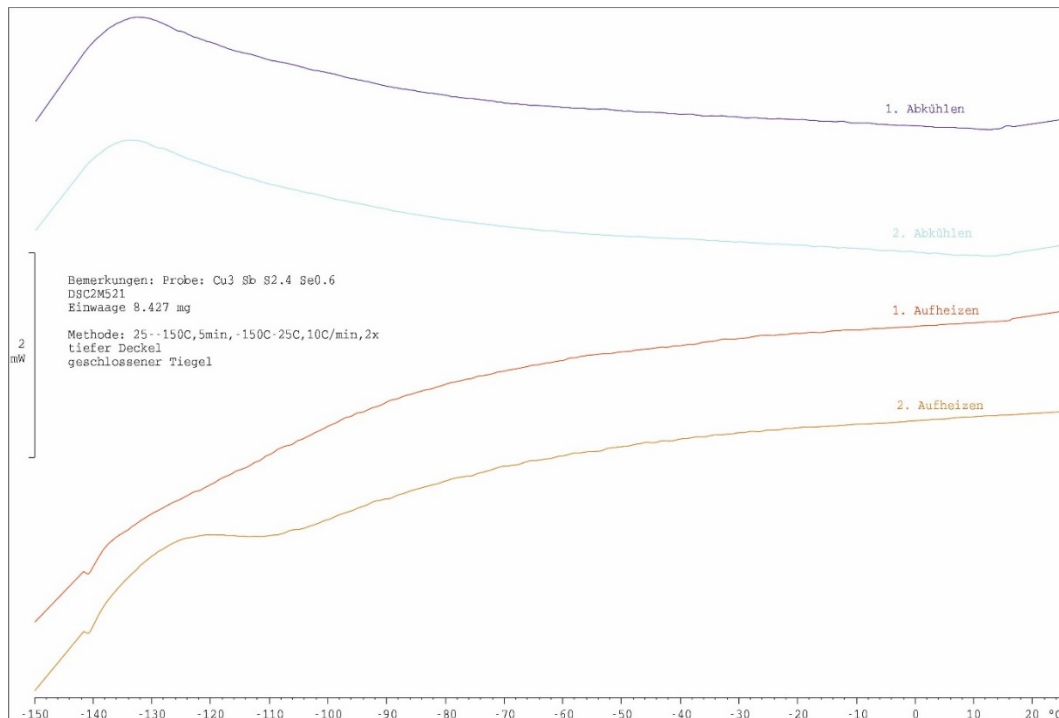
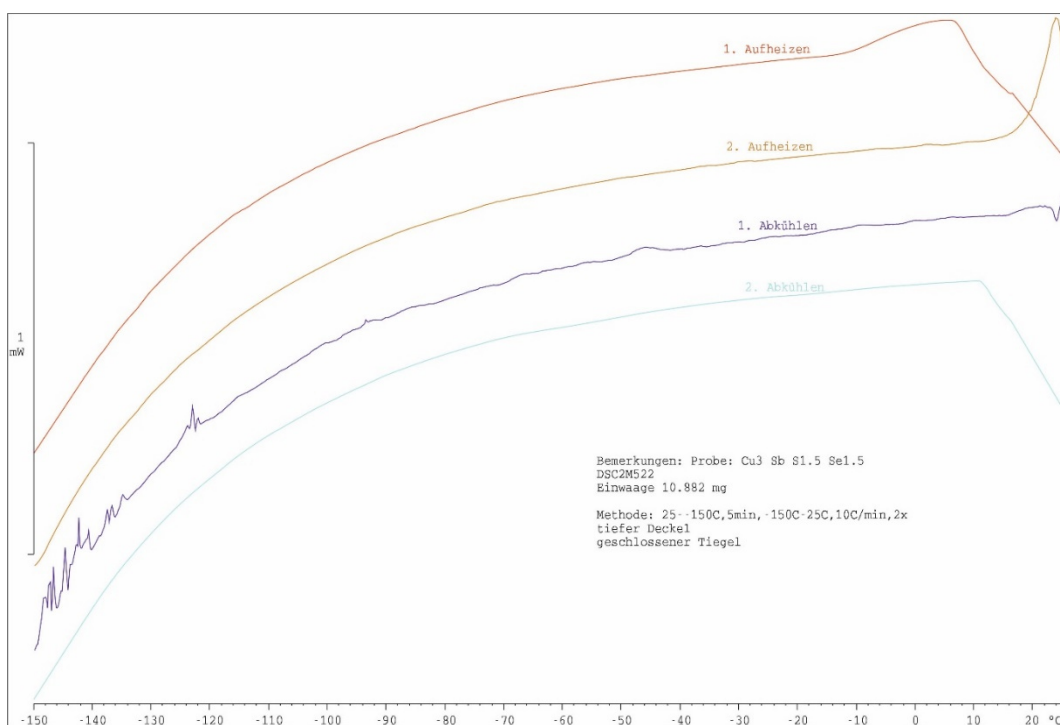
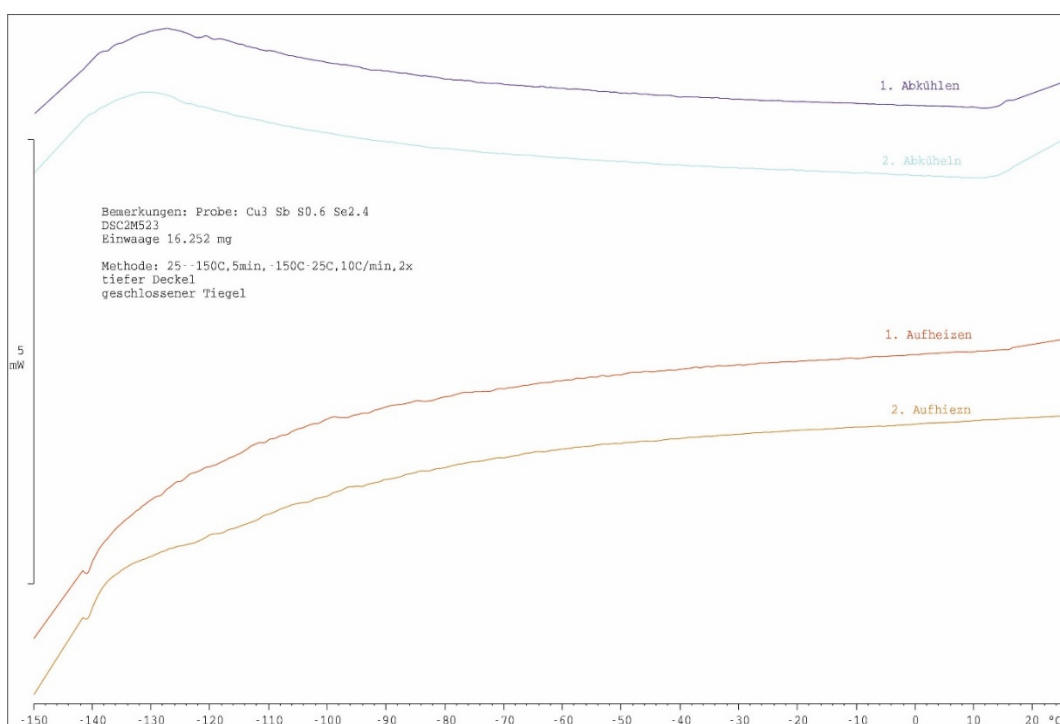


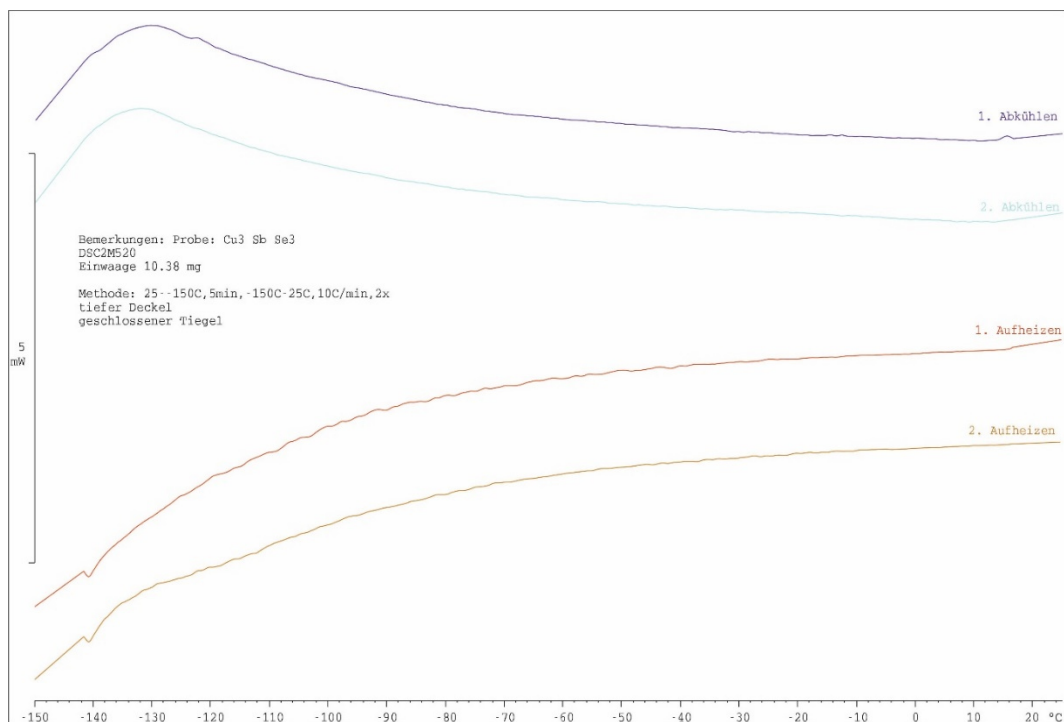
Abbildung A.8.16 DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> von -150 °C bis RT.



**Abbildung A.8.17** DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>1.5</sub>Se<sub>1.5</sub> von -150 °C bis RT.

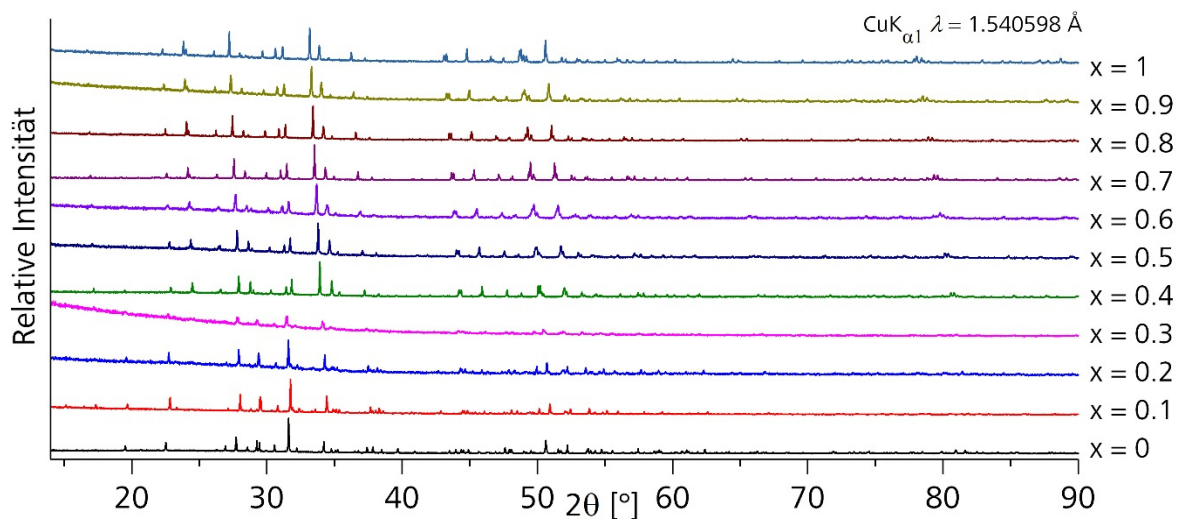


**A.8.18** DSC von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>0.6</sub>Se<sub>2.4</sub> von -150 °C bis RT.

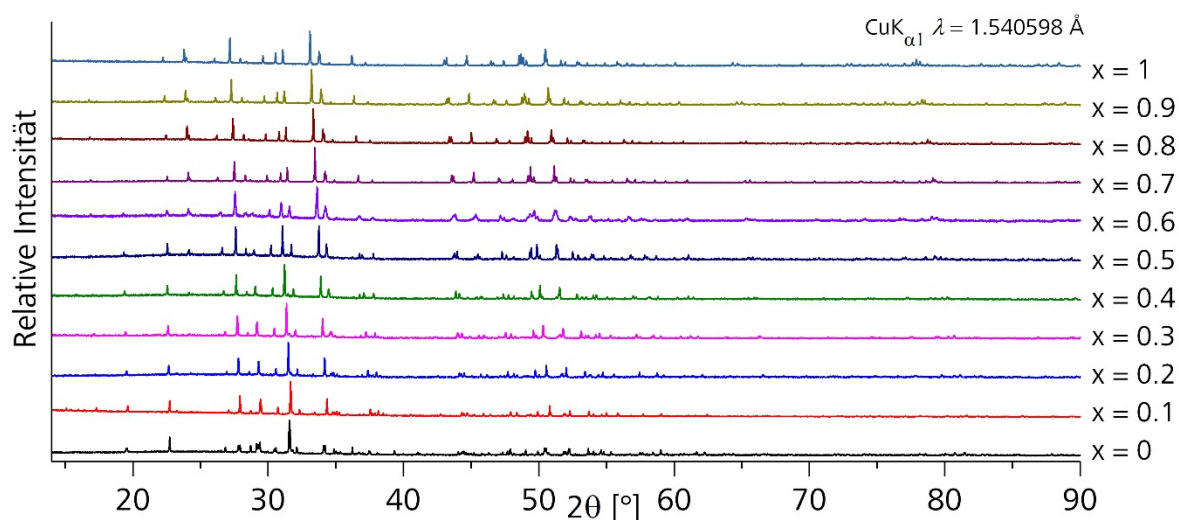


**A.8.19** DSC von Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> von -150 °C bis RT.

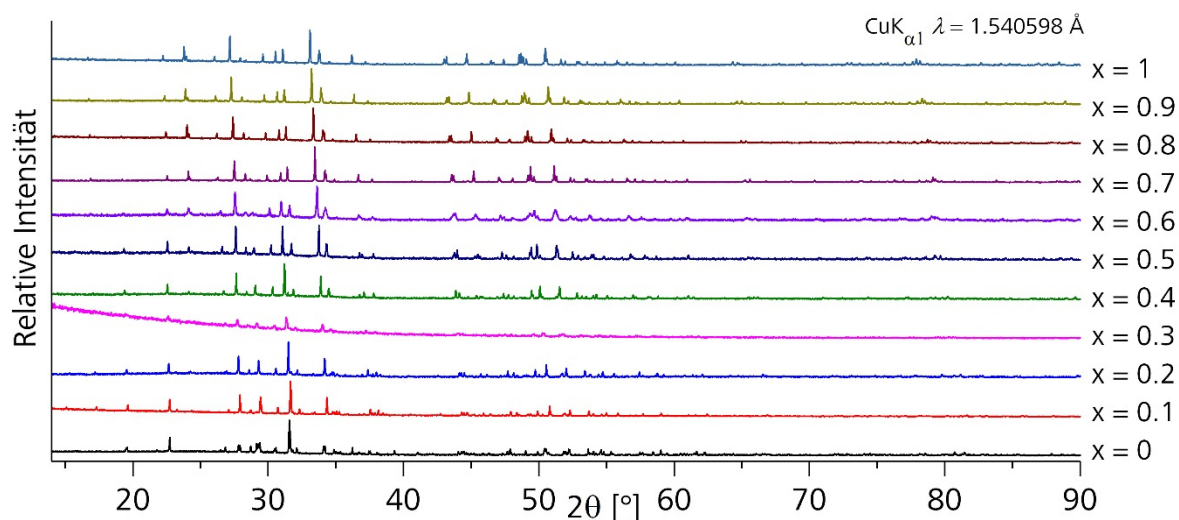
#### A.8.4. Pulverdiffraktogramme



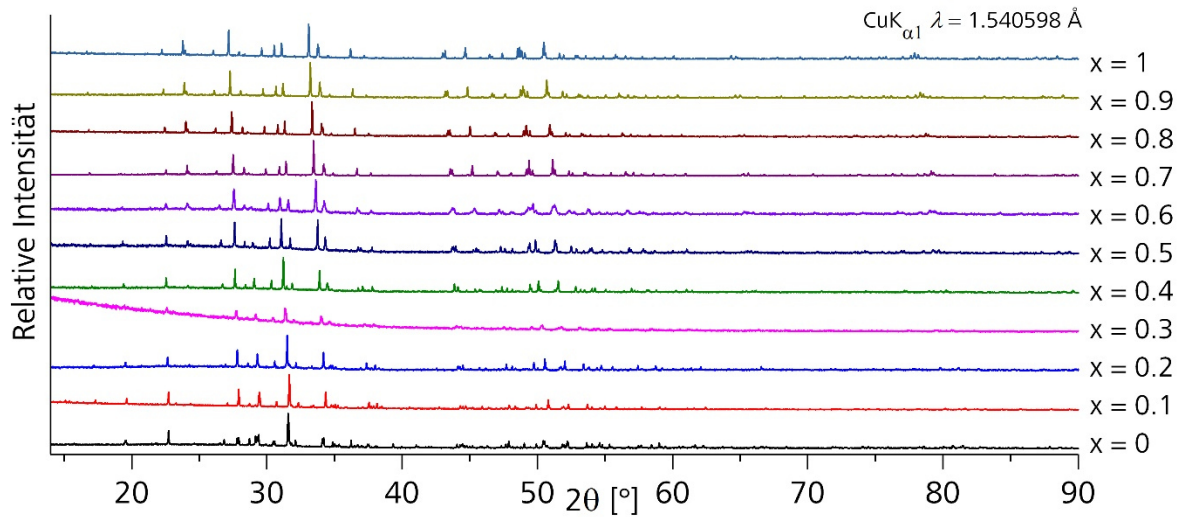
**Abbildung A.8.20** Gesamtes Pulverdiffraktogramm von Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3-3x</sub>Se<sub>3x</sub> (x = 0-1) bei -150 °C



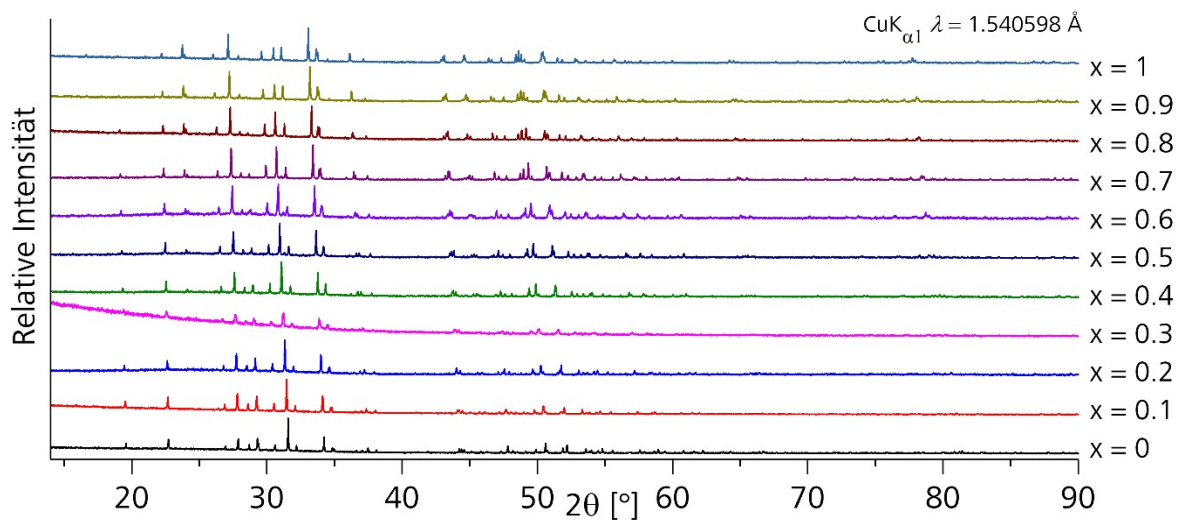
**Abbildung A.8.21** Gesamtes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $x = 0-1$ ) bei 25 °C vor der Hochtemperatur- und der Tieftemperaturmessung.



**Abbildung A.8.22** Gesamtes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $x = 0-1$ ) bei 25 °C nach der Hochtemperaturmessung und vor der Tieftemperaturmessung.



**Abbildung A.8.23** Gesamtes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $x = 0-1$ ) bei  $25^\circ\text{C}$  nach der Hochtemperatur- und der Tieftemperaturmessung.



**Abbildung A.8.24** Gesamtes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$  ( $x = 0-1$ ) bei  $127^\circ\text{C}$

## A.8.5. Kristallographische Tabellen

**Tabelle A.8.1** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Verbindung		$\text{Cu}_3\text{SbS}_3$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		408.55
Kristallfarbe, Kristallform		rot, Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.086x 0.071 x 0.040
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$P2_12_12_1$ (Nr.19), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	a	6.608(1)
	b	7.877(1)
	c	10.217(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	V	531.75(1)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.103
Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	T	-150
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_\alpha$ $\lambda = 0.71073\text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		17.870
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.406, 0.609
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^\circ$ ]	$2\theta$	$6.532 \leq 2\theta \leq 65.026$
$hkl$ -Bereich		$-9 \leq h \leq 9$ $-11 \leq k \leq 11$ $-14 \leq l \leq 15$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	15341, 0.027
davon symmetrieunabhängig		1853
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma$ )		1830
Anzahl der Parameter		65
Strukturlösung		SHELXT
Strukturverfeinerung		SHELXL-2016
Wichtungparameter $g1, g2$		0.0129, 0.1601
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )		0.0123, 0.0287
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0126, 0.0288
Goof		1.190
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0.51, -1.08
Flack-Parameter		0.41 (1)
Zwillingsmatrix		$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %		59(1) : 41(1)



**Tabelle A.8.2** Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei -150 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4a	0.62507(3)	0.27877(2)	0.24383(2)	0.00707(4)
Cu1	4a	0.02178(6)	0.56625(5)	0.03197(4)	0.01137(8)
Cu2	4a	0.14197(6)	0.35024(5)	0.39978(4)	0.01321(8)
Cu3	4a	0.07742(6)	0.18311(6)	0.10215(4)	0.0196(1)
S1	4a	0.1146(1)	0.55373(9)	0.24645(7)	0.0081(1)
S2	4a	0.4141(1)	0.1742(1)	0.06358(7)	0.0090(1)
S3	4a	0.4157(1)	0.1751(1)	0.42738(6)	0.0077(1)

**Tabelle A.8.3** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei -150 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.00863(8)	0.00634(8)	0.00623(8)	-0.0005(1)	0.00025(7)	-0.0002(1)
Cu1	0.0156(2)	0.0095(2)	0.0090(2)	-0.0017(1)	-0.0004(1)	-0.0001(1)
Cu2	0.0098(2)	0.0156(2)	0.0143(2)	-0.0006(1)	-0.0001(1)	0.0064(2)
Cu3	0.0107(2)	0.0349(3)	0.0133(2)	0.0043(2)	0.0026(1)	0.0081(2)
S1	0.0092(3)	0.0108(3)	0.0070(3)	-0.0016(2)	-0.0010(3)	0.0013(3)
S2	0.0075(3)	0.0095(3)	0.0073(3)	0.0009(2)	-0.0005(2)	-0.0003(2)
S3	0.0077(3)	0.0085(3)	0.0069(3)	-0.0004(2)	-0.0001(2)	0.0000(2)



**Tabelle A.8.4** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei 22 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_3</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		408.55
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.086x 0.071 x 0.040
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe, Z		$P2_1/c$ (Nr.14), 8
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.820(1)
	$b$	10.254(1)
	$c$	13.286(1)
	$\beta$	90.259(2)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	1065.53(3)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.094
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	22
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}\text{K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		17.836
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.369, 0.560
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$6.056 \leq 2\theta \leq 64.642$
$hkl$ -Bereich		$-10 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-14 \leq l \leq 19$
Anzahl der Reflexe aller Zwillingsindividuen, $R_{\text{int}}$		9523, 0.028
davon symmetrieunabhängig Hauptindividuum		3350
davon berücksichtigt Hauptindividuum ( $I > 2\sigma_I$ )		2820
Anzahl der Parameter		129
Strukturlösung		SHELXT
Strukturverfeinerung		SHELXL-2016
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0252, 0.4916
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0292, 0.0617
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0377, 0.0675
Goof		1.104
Extinktionskoeffizient		0.0075(2)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.12, -1.42
Zwillingsmatrix		$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %		94.7(1) : 5.3(1)

**Tabelle A.8.5** Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei 22 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ [Å]
Sb1	$4e$	0.72137(3)	0.24749(2)	0.80559(2)	0.01635(8)
Sb2	$4e$	0.21678(3)	0.24645(3)	0.44208(2)	0.01648(8)
Cu1	$4e$	0.64421(9)	0.10078(7)	0.04540(6)	0.0348(2)
Cu2	$4e$	0.15858(9)	0.10133(6)	0.70166(5)	0.0323(2)
Cu3	$4e$	0.81106(17)	0.09818(8)	0.58026(7)	0.0686(4)
Cu4	$4e$	0.43266(7)	0.02478(6)	0.60085(5)	0.0283(2)
Cu5	$4e$	0.93510(8)	0.03742(6)	0.13134(5)	0.0314(2)
Cu6	$4e$	0.30726(13)	0.10507(7)	0.17003(6)	0.0504(3)
S1	$4e$	0.44342(14)	0.24659(9)	0.57295(9)	0.0179(2)
S2	$4e$	0.82070(13)	0.06822(10)	0.91284(9)	0.0185(2)
S3	$4e$	0.94890(14)	0.24896(9)	0.67623(9)	0.0203(2)
S4	$4e$	0.32627(13)	0.06696(9)	0.33740(9)	0.0182(2)
S5	$4e$	0.83205(13)	0.07161(10)	0.41107(8)	0.0178(2)
S6	$4e$	0.32558(13)	0.07103(9)	0.84059(8)	0.0171(2)

**Tabelle A.8.6** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei 22 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0.0153(1)	0.0142(1)	0.0196(2)	0.00116(9)	-0.0005(1)	0.0001(1)
Sb2	0.0147(1)	0.0141(1)	0.0206(2)	0.00027(9)	0.0011(1)	0.0004(1)
Cu1	0.0388(4)	0.0367(3)	0.0288(4)	0.0175(3)	0.0041(3)	0.0036(3)
Cu2	0.0382(4)	0.0346(3)	0.0240(4)	0.0155(3)	-0.0011(3)	-0.0026(3)
Cu3	0.139(1)	0.0383(5)	0.0287(6)	-0.0410(5)	0.0281(5)	-0.0105(3)
Cu4	0.0229(3)	0.0236(3)	0.0385(4)	0.0012(2)	0.0026(3)	0.0041(3)
Cu5	0.0240(3)	0.0211(3)	0.0492(5)	0.0000(2)	0.0043(3)	-0.0023(3)
Cu6	0.0904(7)	0.0360(4)	0.0246(5)	-0.0261(4)	-0.0067(4)	0.0072(3)
S1	0.0223(5)	0.0133(4)	0.0181(6)	-0.0003(4)	-0.0021(4)	0.0014(4)
S2	0.0196(5)	0.0145(4)	0.0215(6)	0.0014(4)	0.0032(4)	0.0019(4)
S3	0.0254(5)	0.0146(4)	0.0209(7)	0.0043(4)	0.0055(4)	0.0029(4)
S4	0.0235(5)	0.0139(4)	0.0172(6)	0.0004(4)	-0.0011(4)	-0.0014(4)
S5	0.0230(5)	0.0141(4)	0.0162(6)	-0.0010(4)	-0.0018(4)	-0.0011(4)
S6	0.0191(5)	0.0145(4)	0.0177(6)	-0.0004(3)	0.0005(4)	0.0002(4)

**Tabelle A.8.7** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei 127 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_3</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		408.55
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.128 x 0.107 x 0.077
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.820(1)
	$b$	10.258(1)
	$c$	6.610(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	530.32(2)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.117
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	127
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		17.918
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.260, 0.456
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.334 \leq 2\theta \leq 64.830$
$hkl$ -Bereich		$-11 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 15$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	9282, 0.0349
davon symmetrieunabhängig		970
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		872
Anzahl der Parameter		87
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0133, 0.6346
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0192, 0.0388
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0232, 0.0403
GooF		1.110
Extinktionskoeffizient		0.0099(4)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.02, -0.87

**Tabelle A.8.8** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei 127 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Sb	$4c$	0.27650(3)	1/4	0.61654(3)	1	0.02583(9)
S1	$4c$	0.0495(1)	1/4	0.3567(1)	1	0.0303(2)
S2	$8d$	0.32828(8)	0.56880(5)	0.32716(9)	1	0.0252(1)
Cu1A	$4c$	0.235(3)	1/4	0.072(2)	0.047	0.11(2)
Cu1B	$4c$	0.082(1)	1/4	0.043(1)	0.058	0.037(3)
Cu2A	$8d$	0.0665(3)	0.0312(2)	0.287(1)	0.437	0.0428(6)
Cu2B	$8d$	0.3590(5)	0.0960(3)	0.0958(6)	0.305	0.040(1)
Cu2C	$8d$	0.1845(7)	0.0979(3)	0.1648(2)	0.439	0.091(3)
Cu2D	$8d$	0.314(3)	0.119(2)	0.0989(2)	0.16	0.090(5)
Cu2E	$8d$	0.094(2)	0.046(1)	0.206(4)	0.093	0.039(4)

**Tabelle A.8.9** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bei 127 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0232(1)	0.0220(1)	0.0323(1)	0.00000	0.00258(8)	0.00000
S1	0.0423(5)	0.0202(4)	0.0283(4)	0.00000	-0.0074(3)	0.00000
S2	0.0308(3)	0.0205(3)	0.0243(3)	-0.0004(2)	0.0001(2)	0.0000(2)
Cu1A	0.09(2)	0.22(4)	0.020(7)	0.00000	-0.002(7)	0.00000
Cu1B	0.043(6)	0.045(5)	0.023(4)	0.00000	0.004(3)	0.00000
Cu2A	0.0332(5)	0.0355(6)	0.060(2)	-0.0018(5)	0.0011(7)	-0.0077(7)
Cu2B	0.044(1)	0.038(2)	0.038(1)	-0.0174(9)	-0.002(1)	0.0063(6)
Cu2C	0.181(6)	0.055(1)	0.0366(8)	0.056(3)	-0.024(2)	-0.0135(9)
Cu2D	0.094(9)	0.126(9)	0.051(4)	-0.057(7)	-0.044(4)	0.019(4)
Cu2E	0.038(5)	0.023(4)	0.057(8)	0.015(3)	-0.003(5)	-0.001(4)

**Tabelle A.8.10** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei -150 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		436.69
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.101 x 0.059 x 0.021
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Pnma</i> (Nr.62), 12
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	<i>a</i>	23.430(1)
	<i>b</i>	10.257(1)
	<i>c</i>	6.593(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	<i>V</i>	1584.52(4)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.492
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	<i>T</i>	-150
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		21.889
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.302, 0.672
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$6.420 \leq 2\theta \leq 64.890$
<i>hkl</i> -Bereich		$-34 \leq h \leq 34$ $-15 \leq k \leq 15$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	94855, 0.0660
davon symmetrieeunabhängig		2940
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		2773
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		140, 6
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter <i>g1, g2</i>		0.0247, 7.7203
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0232, 0.0547
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0255, 0.0558
GooF		1.117
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	2.77, -1.39

**Tabelle A.8.11** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei -150 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Sb1A	4 <i>c</i>	0.25049(2)	1/4	0.62213(4)	1	0.00691(6)
Sb1B	4 <i>c</i>	0.09463(2)	1/4	0.85985(4)	1	0.00638(6)
Sb1C	4 <i>c</i>	0.42487(2)	1/4	0.90678(4)	1	0.00779(6)
S1A	4 <i>c</i>	0.17731(3)	1/4	0.3463(1)	0.778	0.0092(2)
Se1A	4 <i>c</i>	0.17731(3)	1/4	0.3463(1)	0.222	0.0092(2)
S1B	4 <i>c</i>	0.02554(3)	1/4	0.1517(1)	0.775	0.0097(2)
Se1B	4 <i>c</i>	0.02554(3)	1/4	0.1517(1)	0.225	0.0097(2)
S1C	4 <i>c</i>	0.33267(3)	1/4	0.1004(1)	0.778	0.0084(2)
Se1C	4 <i>c</i>	0.33267(3)	1/4	0.1004(1)	0.222	0.0084(2)
S2A	8 <i>d</i>	0.27981(2)	0.55669(5)	0.32055(8)	0.81	0.0071(2)
Se2A	8 <i>d</i>	0.27981(2)	0.55669(5)	0.32055(8)	0.19	0.0071(2)
S2B	8 <i>d</i>	0.05116(2)	0.06847(5)	0.65910(8)	0.806	0.0077(2)
Se2B	8 <i>d</i>	0.05116(2)	0.06847(5)	0.65910(8)	0.194	0.0077(2)
S2C	8 <i>d</i>	0.10763(3)	0.57742(5)	0.16073(8)	0.806	0.0092(2)
Se2C	8 <i>d</i>	0.10763(3)	0.57742(5)	0.16073(8)	0.194	0.0092(2)
Cu2A	8 <i>d</i>	0.1997(2)	0.0513(9)	0.1898(13)	0.213	0.024(1)
Cu2C	8 <i>d</i>	0.2164(2)	0.0855(3)	0.1635(2)	0.777	0.0384(9)
Cu3B	8 <i>d</i>	0.0486(2)	0.0743(4)	0.3118(5)	0.173	0.048(2)
Cu3C	8 <i>d</i>	0.09577(3)	0.11119(5)	0.35237(8)	0.818	0.0175(2)
Cu4A	8 <i>d</i>	0.36181(2)	0.03820(4)	0.18928(6)	1	0.01129(8)
Cu4C	8 <i>d</i>	0.45671(2)	0.09454(4)	0.40352(6)	1	0.01525(9)
Cu5	4 <i>c</i>	0.35508(2)	1/4	0.44531(8)	1	0.0122(1)

**Tabelle A.8.12** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei -150 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1A	0.0049(1)	0.0066(1)	0.0093(1)	0.00000	0.0018(1)	0.00000
Sb1B	0.0055(1)	0.0058(1)	0.0078(1)	0.00000	-0.0007(1)	0.00000
Sb1C	0.0095(1)	0.0077(1)	0.0062(1)	0.00000	-0.0018(1)	0.00000
S1A	0.0098(4)	0.0101(4)	0.0076(4)	0.00000	-0.0018(2)	0.00000
Se1A	0.0098(4)	0.0101(4)	0.0076(4)	0.00000	-0.0018(2)	0.00000
S1B	0.0105(4)	0.0128(4)	0.0058(4)	0.00000	0.0005(2)	0.00000
Se1B	0.0105(4)	0.0128(4)	0.0058(4)	0.00000	0.0005(2)	0.00000
S1C	0.0106(4)	0.0064(3)	0.0081(4)	0.00000	0.0005(2)	0.00000
Se1C	0.0106(4)	0.0064(3)	0.0081(4)	0.00000	0.0005(2)	0.00000
S2A	0.0080(3)	0.0065(3)	0.0069(3)	-0.0004(2)	0.0004(2)	0.0002(2)
Se2A	0.0080(3)	0.0065(3)	0.0069(3)	-0.0004(2)	0.0004(2)	0.0002(2)
S2B	0.0102(3)	0.0067(2)	0.0063(3)	-0.0001(2)	0.0007(2)	0.0007(2)
Se2B	0.0102(3)	0.0067(2)	0.0063(3)	-0.0001(2)	0.0007(2)	0.0007(2)
S2C	0.0142(3)	0.0076(3)	0.0059(3)	-0.0023(2)	0.0025(2)	0.0000(2)
Se2C	0.0142(3)	0.0076(3)	0.0059(3)	-0.0023(2)	0.0025(2)	0.00000(2)
Cu2A	0.018(2)	0.011(2)	0.043(2)	0.011(1)	-0.015(1)	-0.014(1)
Cu2C	0.075(2)	0.0246(9)	0.0157(5)	0.029(1)	-0.0205(6)	-0.0109(4)
Cu3B	0.081(4)	0.046(2)	0.016(2)	0.050(2)	0.018(2)	0.017(1)
Cu3C	0.0290(3)	0.0147(3)	0.0088(2)	-0.0047(2)	0.0021(2)	0.0010(2)
Cu4A	0.0108(2)	0.0091(2)	0.0140(2)	0.0012(1)	-0.0012(1)	0.0001(1)
Cu4C	0.0176(2)	0.0166(2)	0.0115(2)	-0.0017(1)	-0.0029(1)	-0.0015(1)
Cu5	0.0123(2)	0.0166(2)	0.0079(2)	0.00000	-0.0021(2)	0.00000



**Tabelle A.8.13** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei 22 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		436.69
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.132 x 0.082 x 0.035
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Pnma</i> (Nr.62), 12
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	<i>a</i>	23.506(1)
	<i>b</i>	10.276(1)
	<i>c</i>	6.605(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	<i>V</i>	1595.58(4)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.454
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	<i>T</i>	22
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		21.737
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.230, 0.556
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$6.408 \leq 2\theta \leq 58.380$
<i>hkl</i> -Bereich		$-31 \leq h \leq 31$
		$-14 \leq k \leq 12$
		$-9 \leq l \leq 8$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	19888, 0.0320
davon symmetrieunabhängig		2146
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		1950
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		191, 6
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungparameter <i>g1</i> , <i>g2</i>		0.0269, 3.0612
$R_1$ , $wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0225, 0.0522
$R_1$ , $wR_2$ (alle Reflexe)		0.0257, 0.0540
GooF		1.110
Extinktionskoeffizient		0.0049(1)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.06, -1.16

**Tabelle A.8.14** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei 22 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Sb1A	4 <i>c</i>	0.25099(2)	1/4	0.61705(5)	1	0.0179(1)
Sb1B	4 <i>c</i>	0.09450(2)	1/4	0.86045(5)	1	0.0169(1)
Sb1C	4 <i>c</i>	0.42457(2)	1/4	0.90299(5)	1	0.0200(1)
S1A	4 <i>c</i>	0.17721(4)	1/4	0.3461(1)	0.782	0.0198(3)
Se1A	4 <i>c</i>	0.17721(4)	1/4	0.3461(1)	0.218	0.0198(3)
S1B	4 <i>c</i>	0.02418(4)	1/4	0.1478(1)	0.784	0.0212(3)
Se1B	4 <i>c</i>	0.02418(4)	1/4	0.1478(1)	0.216	0.0212(3)
S1C	4 <i>c</i>	0.33401(4)	1/4	0.1042(1)	0.786	0.0203(3)
Se1C	4 <i>c</i>	0.33401(4)	1/4	0.1042(1)	0.214	0.0203(3)
S2B	8 <i>d</i>	0.05226(3)	0.06789(6)	0.6596(1)	0.816	0.0178(2)
Se2B	8 <i>d</i>	0.05226(3)	0.06789(6)	0.6596(1)	0.184	0.0178(2)
S2C	8 <i>d</i>	0.10822(3)	0.57597(6)	0.1621(1)	0.816	0.0196(2)
Se2C	8 <i>d</i>	0.10822(3)	0.57597(6)	0.1621(1)	0.184	0.0196(2)
S2A	8 <i>d</i>	0.27898(3)	0.55879(6)	0.3201(1)	0.814	0.0173(2)
Se2A	8 <i>d</i>	0.27898(3)	0.55879(6)	0.3201(1)	0.186	0.0173(2)
Cu1	4 <i>c</i>	0.2363(4)	1/4	0.057(2)	0.074	0.045(4)
Cu2A	8 <i>d</i>	0.1961(2)	0.0422(7)	0.222(2)	0.252	0.072(2)
Cu2B	8 <i>d</i>	0.2733(9)	0.115(2)	0.081(2)	0.048	0.071(8)
Cu2C	8 <i>d</i>	0.2172(2)	0.0869(3)	0.1635(2)	0.744	0.070(1)
Cu3A	8 <i>d</i>	0.024(1)	0.040(2)	0.229(6)	0.051	0.06(1)
Cu3B	8 <i>d</i>	0.0526(6)	0.0811(9)	0.3177(6)	0.267	0.075(5)
Cu3C	8 <i>d</i>	0.0896(6)	0.1143(6)	0.353(1)	0.39	0.036(2)
Cu3D	8 <i>d</i>	0.1021(8)	0.1078(8)	0.352(1)	0.31	0.033(2)
Cu4A	8 <i>d</i>	0.36065(2)	0.03645(5)	0.1924(1)	0.948	0.0277(2)
Cu4B	8 <i>d</i>	0.386(2)	0.087(2)	0.313(2)	0.048	0.13(2)
Cu4C	8 <i>d</i>	0.45626(2)	0.09333(5)	0.40616(8)	0.926	0.0307(2)
Cu5	4 <i>c</i>	0.35580(3)	1/4	0.4463(1)	0.884	0.0277(3)

**Tabelle A.8.15** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei 22 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1A	0.0137(2)	0.0164(2)	0.0235(2)	0.00000	0.0028(1)	0.00000
Sb1B	0.0141(2)	0.0156(2)	0.0211(2)	0.00000	-0.0013(1)	0.00000
Sb1C	0.0193(2)	0.0199(2)	0.0208(2)	0.00000	-0.0013(1)	0.00000
S1A	0.0216(5)	0.0182(5)	0.0198(5)	0.00000	-0.0026(3)	0.00000
Se1A	0.0216(5)	0.0182(5)	0.0198(5)	0.00000	-0.0026(3)	0.00000
S1B	0.0221(5)	0.0239(5)	0.0175(5)	0.00000	0.0021(3)	0.00000
Se1B	0.0221(5)	0.0239(5)	0.0175(5)	0.00000	0.0021(3)	0.00000
S1C	0.0248(5)	0.0153(5)	0.0208(5)	0.00000	0.0037(3)	0.00000
Se1C	0.0248(5)	0.0153(5)	0.0208(5)	0.00000	0.0037(3)	0.00000
S2A	0.0186(4)	0.0157(4)	0.0177(4)	-0.0007(2)	0.0001(2)	0.0001(2)
Se2A	0.0186(4)	0.0157(4)	0.0177(4)	-0.0007(2)	0.0001(2)	0.0001(2)
S2B	0.0212(4)	0.0159(3)	0.0163(4)	-0.0008(2)	0.0004(2)	0.0007(2)
Se2B	0.0212(4)	0.0159(3)	0.0163(4)	-0.0008(2)	0.0004(2)	0.0007(2)
S2C	0.0266(4)	0.0161(4)	0.0161(4)	-0.0030(3)	0.0025(2)	0.0004(2)
Se2C	0.0266(4)	0.0161(4)	0.0161(4)	-0.0030(3)	0.0025(2)	0.0004(2)
Cu1	0.028(6)	0.08(1)	0.026(6)	0.00000	0.002(4)	0.00000
Cu2A	0.043(2)	0.036(2)	0.136(5)	0.024(2)	-0.049(3)	-0.038(3)
Cu2B	0.10(2)	0.09(1)	0.026(7)	-0.06(1)	-0.029(7)	0.017(7)
Cu2C	0.125(2)	0.053(1)	0.0320(7)	0.053(1)	-0.0282(8)	-0.0187(6)
Cu3A	0.05(1)	0.030(7)	0.08(2)	0.012(7)	0.04(1)	0.036(9)
Cu3B	0.12(1)	0.076(5)	0.028(2)	0.073(7)	0.016(3)	0.018(2)
Cu3C	0.043(4)	0.041(2)	0.023(1)	0.012(3)	0.009(2)	0.009(1)
Cu3D	0.040(4)	0.028(2)	0.030(2)	-0.018(2)	0.009(2)	-0.008(2)
Cu4A	0.0232(3)	0.0227(3)	0.0371(4)	0.0025(2)	-0.0009(2)	0.0012(2)
Cu4B	0.29(4)	0.10(2)	0.012(8)	0.15(2)	0.04(1)	0.023(9)
Cu4C	0.0313(3)	0.0332(3)	0.0277(3)	-0.0051(2)	-0.0015(2)	-0.0036(2)
Cu5	0.0269(4)	0.0365(5)	0.0197(4)	0.00000	-0.0043(3)	0.00000

**Tabelle A.8.16** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei 127 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		436.69
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.101 x 0.059 x 0.021
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Pnma</i> (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	<i>a</i>	7.876(1)
	<i>b</i>	10.386(1)
	<i>c</i>	6.671(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	<i>V</i>	545.77(3)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.315
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	<i>T</i>	127
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		21.183
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.243, 0.665
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.26 \leq 2\theta \leq 64.660$
<i>hkl</i> -Bereich		$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-9 \leq l \leq 10$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	7825, 0.0534
davon symmetrieeunabhängig		991
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		879
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		91, 2
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter <i>g1, g2</i>		0.0272, 1.3554
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0289, 0.0641
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0342, 0.0679
GooF		1.112
Extinktionskoeffizient		0.043(2)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.68, -1.89

**Tabelle A.8.17** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei 127 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Sb	4 <i>c</i>	0.27248(5)	1/4	0.61774(6)	1	0.0283(2)
S1	4 <i>c</i>	0.0414(2)	1/4	0.3585(2)	0.777	0.0363(4)
Se1	4 <i>c</i>	0.0414(2)	1/4	0.3585(2)	0.223	0.0363(4)
S2	8 <i>d</i>	0.3322(1)	0.56759(6)	0.3314(1)	0.811	0.0255(2)
Se2	8 <i>d</i>	0.3322(1)	0.56759(6)	0.3314(1)	0.189	0.0255(2)
Cu1A	4 <i>c</i>	0.222(2)	1/4	0.071(2)	0.097	0.074(7)
Cu1B	4 <i>c</i>	0.079(1)	1/4	0.043(1)	0.099	0.037(3)
Cu2A	8 <i>d</i>	0.0657(9)	0.0292(7)	0.294(1)	0.32	0.044(1)
Cu2B	8 <i>d</i>	0.3563(9)	0.0951(4)	0.0924(5)	0.312	0.048(1)
Cu2C	8 <i>d</i>	0.176(2)	0.0933(6)	0.1698(5)	0.395	0.112(6)
Cu2D	8 <i>d</i>	0.286(3)	0.135(2)	0.117(3)	0.12	0.077(5)
Cu2E	8 <i>d</i>	0.089(3)	0.042(2)	0.240(6)	0.23	0.059(6)

**Tabelle A.8.18** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bei 127 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0252(2)	0.0236(2)	0.0360(2)	0.00000	0.0042(1)	0.00000
S1	0.0562(8)	0.0222(5)	0.0305(6)	0.00000	-0.0127(5)	0.00000
Se1	0.0562(8)	0.0222(5)	0.0305(6)	0.00000	-0.0127(5)	0.00000
S2	0.0315(4)	0.0218(4)	0.0231(4)	-0.0009(2)	-0.0001(2)	0.0001(2)
Se2	0.0315(4)	0.0218(4)	0.0231(4)	-0.0009(2)	-0.0001(2)	0.0001(2)
Cu1A	0.07(1)	0.12(2)	0.027(5)	0.00000	0.002(5)	0.00000
Cu1B	0.041(5)	0.049(5)	0.021(3)	0.00000	0.004(3)	0.00000
Cu2A	0.034(1)	0.042(2)	0.055(3)	-0.006(2)	0.004(2)	-0.007(1)
Cu2B	0.051(2)	0.050(2)	0.041(1)	-0.018(1)	-0.002(1)	0.006(1)
Cu2C	0.23(1)	0.070(4)	0.041(2)	0.078(6)	-0.036(4)	-0.020(2)
Cu2D	0.058(9)	0.13(1)	0.043(5)	-0.02(1)	-0.020(4)	-0.019(7)
Cu2E	0.038(5)	0.033(3)	0.11(1)	0.015(3)	-0.020(6)	-0.011(6)

**Tabelle A.8.19** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei -150 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		478.90
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.217 x 0.139 x 0.120
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Pnma</i> (Nr.62), 4
Gitterkonstante [Å]	<i>a</i>	7.799(1)
	<i>b</i>	10.361(1)
	<i>c</i>	6.721(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	<i>V</i>	543.12(1)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.857
Temperatur [°C]	<i>T</i>	-150
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo-K $\alpha$ $\lambda = 0.71073\text{Å}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		26.972
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.076, 0.196
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [°]	$2\theta$	$7.226 \leq 2\theta \leq 64.998$
<i>hkl</i> -Bereich		$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-9 \leq l \leq 10$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	9600, 0.0685
davon symmetrieunabhängig		995
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		929
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		42, 2
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter <i>g1, g2</i>		0.0296, 1.9070
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0239, 0.0603
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0263, 0.0617
GooF		1.071
Extinktionskoeffizient		0.0088(5)
Restelektronendichte [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	2.08, -1.79

**Tabelle A.8.20** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	$4c$	0.25097(4)	1/4	0.60793(5)	1	0.0077(1)
S1	$4c$	0.00576(8)	1/4	0.3615(1)	0.477	0.0081(2)
Se1	$4c$	0.00576(8)	1/4	0.3615(1)	0.523	0.0081(2)
S2	$8d$	0.33770(6)	0.56680(5)	0.34337(7)	0.496	0.0076(2)
Se2	$8d$	0.33770(6)	0.56680(5)	0.34337(7)	0.504	0.0076(2)
Cu1	$4c$	0.1974(1)	1/4	0.0714(1)	1	0.0200(2)
Cu2	$8d$	0.08814(6)	0.03984(5)	0.26017(9)	1	0.0194(2)

**Tabelle A.8.21** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0059(2)	0.0071(2)	0.0100(2)	0.00000	0.0020(1)	0.00000
S1	0.0087(3)	0.0071(3)	0.0084(3)	0.00000	-0.0002(2)	0.00000
Se1	0.0087(3)	0.0071(3)	0.0084(3)	0.00000	-0.0002(2)	0.00000
S2	0.0074(2)	0.0071(3)	0.0083(3)	-0.0002(2)	-0.0002(2)	-0.0008(2)
Se2	0.0074(2)	0.0071(3)	0.0083(3)	-0.0002(2)	-0.0002(2)	-0.0008(2)
Cu1	0.0292(4)	0.0183(4)	0.0126(3)	0.00000	0.0036(3)	0.00000
Cu2	0.0143(2)	0.0123(3)	0.0317(3)	0.0026(2)	-0.0011(2)	-0.0028(2)

**Tabelle A.8.22** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei 22 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		478.90
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.110 x 0.064 x 0.021
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Pnma</i> (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	<i>a</i>	7.876(1)
	<i>b</i>	10.453(1)
	<i>c</i>	6.696(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	<i>V</i>	551.27(2)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.770
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	<i>T</i>	22
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		26.574
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.188, 0.666
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.228 \leq 2\theta \leq 64.766$
<i>hkl</i> -Bereich		$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 14$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	8400, 0.0377
davon symmetrieunabhängig		1005
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		896
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		91, 2
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter <i>g1, g2</i>		0.0125, 4.9954
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0302, 0.0604
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0352, 0.0633
GooF		1.086
Extinktionskoeffizient		0.0079(4)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	2.61, -3.02



**Tabelle A.8.23** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei 22 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i>	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4c	0.26474(6)	1/4	0.61746(8)	1	0.0287(2)
S1	4c	0.0240(2)	1/4	0.3652(4)	0.468	0.0376(4)
Se1	4c	0.0240(2)	1/4	0.3652(2)	0.532	0.0376(4)
S2	8d	0.33589(8)	0.56594(6)	0.33756(9)	0.514	0.0209(2)
Se2	8d	0.33589(8)	0.56594(6)	0.33756(9)	0.486	0.0209(2)
Cu1A	4c	0.2063(7)	1/4	0.0686(7)	0.261	0.042(2)
Cu1B	4c	0.0746(8)	1/4	0.0462(7)	0.179	0.033(2)
Cu2A	8d	0.0789(4)	0.0370(3)	0.278(2)	0.557	0.045(1)
Cu2B	8d	0.3574(9)	0.0932(4)	0.0898(7)	0.214	0.036(2)
Cu2C	8d	0.195(6)	0.100(2)	0.167(2)	0.206	0.13(1)
Cu2D	8d	0.274(4)	0.139(4)	0.121(3)	0.08	0.10(2)
Cu2E	8d	0.113(2)	0.057(2)	0.203(2)	0.2	0.043(4)

**Tabelle A.8.24** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei 22 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0243(2)	0.0185(2)	0.0433(3)	0.00000	0.0101(2)	0.00000
S1	0.0625(8)	0.0189(4)	0.0315(5)	0.00000	-0.0132(5)	0.00000
Se1	0.0625(8)	0.0189(4)	0.0315(5)	0.00000	-0.0132(5)	0.00000
S2	0.0226(3)	0.0183(3)	0.0216(3)	-0.0003(2)	-0.0005(2)	-0.0008(2)
Se2	0.0226(3)	0.0183(3)	0.0216(3)	-0.0003(2)	-0.0005(2)	-0.0008(2)
Cu1A	0.054(3)	0.045(3)	0.027(2)	0.00000	0.005(2)	0.00000
Cu1B	0.041(4)	0.033(3)	0.023(2)	0.00000	0.006(2)	0.00000
Cu2A	0.0304(9)	0.0317(8)	0.071(3)	0.0055(7)	-0.009(1)	-0.012(1)
Cu2B	0.036(3)	0.041(2)	0.031(2)	-0.013(2)	-0.002(2)	0.006(1)
Cu2C	0.29(3)	0.058(7)	0.034(4)	0.08(2)	-0.02(1)	-0.009(5)
Cu2D	0.06(2)	0.21(4)	0.022(6)	-0.08(2)	0.001(6)	-0.02(1)
Cu2E	0.051(6)	0.048(5)	0.031(5)	0.030(3)	-0.003(4)	-0.009(4)

**Tabelle A.8.25** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei 127 °C.

Verbindung		$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		478.90
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.217 x 0.139 x 0.120
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.900(1)
	$b$	10.489(1)
	$c$	6.713(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	556.31(1)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	5.718
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	127
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		26.333
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.122, 0.225
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.206 \leq 2\theta \leq 64.872$
$hkl$ -Bereich		$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-9 \leq l \leq 10$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	19583, 0.0736
davon symmetrieunabhängig		1032
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		942
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		91, 2
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0296, 2.1583
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0275, 0.0652
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0311, 0.0679
GooF		1.057
Extinktionskoeffizient		0.036(1)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.40, -2.19

**Tabelle A.8.26** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei 127 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4c	0.26853(4)	1/4	0.61821(6)	1	0.0302 (2)
S1	4c	0.0333(1)	1/4	0.3604(1)	0.473	0.0393(3)
Se1	4c	0.0333(1)	1/4	0.3604(1)	0.527	0.0393(3)
S2	8d	0.33532(7)	0.56655(5)	0.33491(7)	0.516	0.0258(2)
Se2	8d	0.33532(7)	0.56655(5)	0.33491(7)	0.484	0.0258(2)
Cu1A	4c	0.215(1)	1/4	0.0701(9)	0.176	0.061(3)
Cu1B	4c	0.0778(9)	1/4	0.0441(9)	0.13	0.042(2)
Cu2A	8d	0.0736(6)	0.0333(4)	0.284(2)	0.48	0.052(1)
Cu2B	8d	0.3539(9)	0.0950(5)	0.0902(7)	0.25	0.052(2)
Cu2C	8d	0.176(3)	0.094(1)	0.172(1)	0.291	0.120(7)
Cu2D	8d	0.278(2)	0.140(2)	0.122(2)	0.117	0.080(6)
Cu2E	8d	0.107(2)	0.051(2)	0.210(3)	0.17	0.046(4)

**Tabelle A.8.27** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$  bei 127 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0239(2)	0.0245(2)	0.0422(2)	0.00000	0.0073(1)	0.00000
S1	0.0600(6)	0.0236(4)	0.0343(4)	0.00000	-0.0143(4)	0.00000
Se1	0.0600(6)	0.0236(4)	0.0343(4)	0.00000	-0.0143(4)	0.00000
S2	0.0289(3)	0.0226(3)	0.0260(3)	-0.0002(2)	-0.0009(2)	-0.0003(2)
Se2	0.0289(3)	0.0226(3)	0.0260(3)	-0.0002(2)	-0.0009(2)	-0.0003(2)
Cu1A	0.066(5)	0.083(6)	0.035(3)	0.00000	0.008(3)	0.00000
Cu1B	0.052(5)	0.046(4)	0.029(3)	0.00000	0.008(2)	0.00000
Cu2A	0.035(1)	0.0443(9)	0.078(4)	0.005(1)	-0.006(1)	-0.013(1)
Cu2B	0.052(3)	0.058(2)	0.045(2)	-0.020(2)	-0.005(2)	0.009(1)
Cu2C	0.25(2)	0.067(6)	0.045(3)	0.075(9)	-0.027(6)	-0.015(3)
Cu2D	0.051(7)	0.15(2)	0.039(5)	-0.03(1)	-0.008(3)	-0.021(7)
Cu2E	0.043(5)	0.044(4)	0.050(6)	0.024(3)	-0.002(4)	-0.004(4)

**Tabelle A.8.28** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei -150 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		521.11
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.182 x 0.109 x 0.081
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.898(1)
	$b$	10.489(1)
	$c$	6.784(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	561.97(2)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	6.159
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	-150
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}\text{K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		31.563
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.113, 0.271
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.154 \leq 2\theta \leq 58.398$
$hkl$ -Bereich		$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-9 \leq l \leq 8$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	11385, 0.0587
davon symmetrieunabhängig		760
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		725
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		42, 2
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0192, 0.5730
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0181, 0.0411
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0197, 0.0417
GooF		1.127
Extinktionskoeffizient		0.0034(2)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0.97, -0.93

**Tabelle A.8.29** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei -150 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4c	0.24932(4)	1/4	0.60997(5)	1	0.0067(1)
S1	4c	0.00456(7)	1/4	0.36210(7)	0.173	0.0071(2)
Se1	4c	0.00456(7)	1/4	0.36210(7)	0.827	0.0071(2)
S2	8d	0.33950(4)	0.56601(4)	0.34488(5)	0.193	0.0067(1)
Se2	8d	0.33950(4)	0.56601(4)	0.34488(5)	0.807	0.0067(1)
Cu1	4c	0.19425(9)	1/4	0.07034(9)	1	0.0153(2)
Cu2	8d	0.09152(6)	0.04193(4)	0.25621(7)	1	0.0162(1)

**Tabelle A.8.30** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei -150 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0049(2)	0.0077(2)	0.0075(2)	0.00000	0.0016(1)	0.00000
S1	0.0072(3)	0.0077(3)	0.0065(3)	0.00000	-0.0001(2)	0.00000
Se1	0.0072(3)	0.0077(3)	0.0065(3)	0.00000	-0.00001(2)	0.00000
S2	0.0070(2)	0.0071(2)	0.0059(2)	0.0002(1)	-0.0004(1)	-0.0006(1)
Se2	0.0070(2)	0.0071(2)	0.0059(2)	0.0002(1)	-0.0004(1)	-0.0006(1)
Cu1	0.0211(4)	0.0155(3)	0.0091(3)	0.00000	0.0026(3)	0.00000
Cu2	0.0117(2)	0.0119(2)	0.0252(3)	0.0022(2)	-0.0020(2)	-0.0028(2)

**Tabelle A.8.31** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 22 °C.

Verbindung		$\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		521.11
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.182 x 0.109 x 0.081
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.909(1)
	$b$	10.515(1)
	$c$	6.793(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	564.91(2)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	6.127
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	22
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}\text{K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		31.398
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.113, 0.279
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.142 \leq 2\theta \leq 58.132$
$hkl$ -Bereich		$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 9$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	11299, 0.0537
davon symmetrieunabhängig		770
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		724
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		50, 2
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0130, 0.9183
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0185, 0.0370
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0209, 0.0378
GooF		1.132
Extinktionskoeffizient		0.0103(3)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.06, -0.73

**Tabelle A.8.32** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 25 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4c	0.25194(4)	1/4	0.60998(5)	1	0.0154(1)
S1	4c	0.00610(7)	1/4	0.36384(8)	0.174	0.0160(2)
Se1	4c	0.00610(7)	1/4	0.36384(8)	0.826	0.0160(2)
S2	8d	0.33783(5)	0.56614(3)	0.34380(5)	0.195	0.0146(2)
Se2	8d	0.33783(5)	0.56614(3)	0.34380(5)	0.805	0.0146(2)
Cu1A	4c	0.1952(3)	1/4	0.0732(4)	0.82	0.0302(6)
Cu1B	4c	0.152(7)	1/4	0.048(4)	0.15	0.065(6)
Cu2	8d	0.08897(6)	0.04115(4)	0.25896(9)	1	0.0358(2)

**Tabelle A.8.33** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 25 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0122(2)	0.0152(2)	0.0187(2)	0.00000	0.0030(1)	0.00000
S1	0.0161(3)	0.0141(3)	0.0177(3)	0.00000	-0.0002(2)	0.00000
Se1	0.0161(3)	0.0141(3)	0.0177(3)	0.00000	-0.0002(2)	0.00000
S2	0.0150(2)	0.0130(2)	0.0159(2)	-0.0000(1)	-0.0005(1)	-0.0009(1)
Se2	0.0150(2)	0.0130(2)	0.0159(2)	-0.0000(1)	-0.0005(1)	-0.0009(1)
Cu1A	0.037(2)	0.033(1)	0.021(1)	0.00000	0.0038(6)	0.00000
Cu1B	0.17(2)	0.006(4)	0.020(5)	0.00000	0.00(1)	0.00000
Cu2	0.0251(3)	0.0234(3)	0.0590(4)	0.0052(2)	-0.0075(2)	-0.0078(2)

**Tabelle A.8.34** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 127 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		521.11
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.182 x 0.109 x 0.081
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Pnma</i> (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	<i>a</i>	7.956(1)
	<i>b</i>	10.606(1)
	<i>c</i>	6.775(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	<i>V</i>	571.66(3)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	6.055
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	<i>T</i>	127
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		31.028
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.077, 0.258
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.138 \leq 2\theta \leq 57.824$
<i>hkl</i> -Bereich		$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 8$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	6940, 0.0494
davon symmetrieunabhängig		754
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		683
Anzahl der Parameter, Einschränkungen		81, 2
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter <i>g1</i> , <i>g2</i>		0.0086, 4.1892
$R_1$ , $wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0258, 0.0492
$R_1$ , $wR_2$ (alle Reflexe)		0.0302, 0.0511
GooF		1.080
Extinktionskoeffizient		0.0129(5)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$	1.84, -1.50



**Tabelle A.8.35** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 127 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4c	0.26171(6)	1/4	0.61641(8)	1	0.0295(2)
S1	4c	0.0200(1)	1/4	0.3647(1)	0.197	0.0342(3)
Se1	4c	0.0200(1)	1/4	0.3647(1)	0.803	0.0342(3)
S2	8d	0.33730(7)	0.56583(5)	0.33939(8)	0.199	0.0241(2)
Se2	8d	0.33730(7)	0.56583(5)	0.33939(8)	0.801	0.0241(2)
Cu1A	4c	0.204(1)	1/4	0.0695(7)	0.377	0.047(2)
Cu1B	4c	0.087(2)	1/4	0.044(1)	0.166	0.048(4)
Cu2A	8d	0.0862(3)	0.0403(3)	0.2612(9)	0.778	0.067(1)
Cu2B	8d	0.348(1)	0.0932(8)	0.089(1)	0.167	0.059(4)
Cu2C	8d	0.148(5)	0.082(2)	0.192(2)	0.164	0.09(1)
Cu2D	8d	0.257(3)	0.152(5)	0.132(3)	0.093	0.13(2)

**Tabelle A.8.36** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$  bei 127 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0239(3)	0.0233(3)	0.0411(3)	0.00000	0.0092(2)	0.00000
S1	0.0488(6)	0.0222(5)	0.0317(5)	0.00000	-0.0066(4)	0.00000
Se1	0.0488(6)	0.0222(5)	0.0317(5)	0.00000	-0.0066(4)	0.00000
S2	0.0259(3)	0.0211(3)	0.0251(3)	0.0001(2)	-0.0016(2)	-0.0008(2)
Se2	0.0259(3)	0.0211(3)	0.0251(3)	0.0001(2)	-0.0016(2)	-0.0008(2)
Cu1A	0.055(5)	0.051(3)	0.036(2)	0.00000	0.002(2)	0.00000
Cu1B	0.07(1)	0.040(4)	0.031(4)	0.00000	0.009(4)	0.00000
Cu2A	0.042(1)	0.043(1)	0.116(3)	0.0129(7)	-0.026(1)	-0.023(1)
Cu2B	0.061(6)	0.069(5)	0.046(4)	-0.030(4)	-0.017(4)	0.022(3)
Cu2C	0.15(2)	0.07(1)	0.042(6)	0.07(1)	-0.027(8)	-0.028(5)
Cu2D	0.05(1)	0.29(5)	0.06(1)	-0.04(2)	0.011(8)	-0.08(2)

**Tabelle A.8.37** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei -150 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbSe}_3</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		549.25
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.109 x 0.080 x 0.031
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.965(1)
	$b$	10.575(1)
	$c$	6.821(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	574.58(1)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	6.349
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	-150
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}\text{K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		34.453
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.158, 0.486
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.108 \leq 2\theta \leq 58.352$
$hkl$ -Bereich		$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 9$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	11652, 0.0479
davon symmetrieunabhängig		789
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		755
Anzahl der Parameter		38
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0085, 3.0642
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0199, 0.0420
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0217, 0.0424
GooF		1.311
Extinktionskoeffizient		0.0023(1)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.21, -1.13

**Tabelle A.8.38** Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei -150 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	$4c$	0.24830(5)	1/4	0.61161(6)	0.0068(1)
Se1	$4c$	0.00496(8)	1/4	0.36200(9)	0.0066(2)
Se2	$8d$	0.34050(5)	0.56564(4)	0.34564(6)	0.0061(1)
Cu1	$4c$	0.1945(1)	1/4	0.0698(1)	0.0116(2)
Cu2	$8d$	0.09385(7)	0.04333(6)	0.25233(9)	0.0132(2)

**Tabelle A.8.39** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei -150 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0058(2)	0.0071(2)	0.0076(2)	0.00000	0.0013(2)	0.00000
Se1	0.0073(3)	0.0062(3)	0.0064(3)	0.00000	0.0003(2)	0.00000
Se2	0.0064(2)	0.0059(2)	0.0061(2)	0.0001(2)	-0.0001(2)	-0.0005(2)
Cu1	0.0145(4)	0.0107(4)	0.0095(4)	0.00000	0.0013(3)	0.00000
Cu2	0.0093(3)	0.0094(3)	0.0210(4)	0.0017(2)	-0.0028(2)	-0.0026(2)

**Tabelle A.8.40** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei 20 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbSe}_3</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		549.25
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.109 x 0.080 x 0.031
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.980(1)
	$b$	10.606(1)
	$c$	6.834(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	578.44(5)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	6.307
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	20
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}\text{K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		34.223
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.100, 0.445
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.092 \leq 2\theta \leq 58.138$
$hkl$ -Bereich		$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 9$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	6937, 0.0447
davon symmetrieunabhängig		780
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		733
Anzahl der Parameter		46
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0100, 4.3253
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0223, 0.0525
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0247, 0.0517
GooF		1.279
Extinktionskoeffizient		0.0059(2)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.02, -0.80

**Tabelle A.8.41** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei 20 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4c	0.25068(6)	1/4	0.61120(8)	1	0.0153(2)
Se1	4c	0.00580(9)	1/4	0.3640(1)	1	0.0153(2)
Se2	8d	0.33886(6)	0.56589(5)	0.34452(8)	1	0.0139(2)
Cu1A	4c	0.1938(4)	1/4	0.0722(9)	0.84	0.0254(8)
Cu1B	4c	0.15(2)	1/4	0.046(7)	0.13	0.05(2)
Cu2	8d	0.09124(9)	0.04251(7)	0.2559(1)	1	0.0324(2)

**Tabelle A.8.42** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei 20 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0128(3)	0.0159(3)	0.0172(3)	0.00000	0.0028(2)	0.00000
Se1	0.0161(4)	0.0137(4)	0.0160(4)	0.00000	-0.0001(3)	0.00000
Se2	0.0147(3)	0.0133(3)	0.0137(3)	-0.0001(2)	-0.0004(2)	-0.0011(2)
Cu1A	0.030(2)	0.027(2)	0.020(2)	0.00000	0.0020(8)	0.00000
Cu1B	0.14(4)	0.002(6)	0.014(9)	0.00000	0.01(2)	0.00000
Cu2	0.0221(4)	0.0218(4)	0.0534(6)	0.0045(3)	-0.0082(4)	-0.0071(4)

**Tabelle A.8.43** Kristallographische Daten zu  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei 127 °C.

<b>Verbindung</b>		<b><math>\text{Cu}_3\text{SbSe}_3</math></b>
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]		549.25
Kristallfarbe		schwarz
Kristallform		Bruchstück
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]		0.109 x 0.080 x 0.031
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr.62), 4
Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	$a$	7.995(1)
	$b$	10.636(1)
	$c$	6.834(1)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	$V$	581.12(2)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{calc}}$	6.278
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$	127
Diffraktometer		Agilent SuperNova Eos, Mo- $\text{K}_{\alpha}$ $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}\text{K}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]		34.065
min./ max. Transmission	$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.187, 0.427
Absorptionskorrektur		numerisch
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2\theta$	$7.088 \leq 2\theta \leq 57.940$
$hkl$ -Bereich		$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-8 \leq l \leq 9$
Anzahl der Reflexe,	$R_{\text{int}}$	11691, 0.0524
davon symmetrieunabhängig		791
davon berücksichtigt ( $I > 2\sigma_I$ )		746
Anzahl der Parameter		46
Strukturlösung		<i>SHELXT</i>
Strukturverfeinerung		<i>SHELXL-2016</i>
Wichtungsparemeter $g1, g2$		0.0212, 5.4583
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma_I$ )		0.0259, 0.0640
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)		0.0282, 0.0649
GooF		1.200
Extinktionskoeffizient		0.0187(7)
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	1.11, -1.21

**Tabelle A.8.44** Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalente Koeffizienten  $U_{eq}$  der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei 127 °C.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$s.o.f.$	$U_{eq}$ [Å]
Sb	4c	0.25332(6)	1/4	0.61184(9)	1	0.0217(2)
Se1	4c	0.00765(1)	1/4	0.3656(1)	1	0.0221(2)
Se2	8d	0.33769(7)	0.56586(5)	0.34348(8)	1	0.0195(2)
Cu1A	4c	0.1960(5)	1/4	0.0727(8)	0.7	0.039(1)
Cu1B	4c	0.133(14)	1/4	0.050(5)	0.23	0.08(2)
Cu2	8d	0.08943(1)	0.04225(9)	0.2579(2)	1	0.2579(2)

**Tabelle A.8.45** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  bei 127 °C.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	0.0190(3)	0.0221(3)	0.0242(3)	0.00000	0.0045(2)	0.00000
Se1	0.0255(4)	0.0194(4)	0.0213(4)	0.00000	-0.0005(3)	0.00000
Se2	0.0213(3)	0.0186(3)	0.0187(3)	-0.0002(2)	-0.0008(2)	-0.0006(2)
Cu1A	0.043(4)	0.042(2)	0.031(2)	0.00000	0.002(1)	0.00000
Cu1B	0.18(4)	0.021(4)	0.028(6)	0.00000	0.03(1)	0.00000
Cu2	0.0345(5)	0.0325(5)	0.0817(9)	0.0082(4)	-0.0146(5)	-0.0130(5)