

**Die präparative Anwendung der Kupfer(I)-halogenid-Matrix
zur Synthese neuer Materialien
Untersuchungen an Kupferhalogenid-Addukten und
-chalkogenometallaten**

**Habilitationsschrift
zur Erlangung der Venia Legendi**

**vorgelegt von
Dr. Arno Pfitzner
aus Netphen**

**Fachbereich Chemie der
Universität-Gesamthochschule Siegen**

Oktober 2000

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an polynären Kupfer(I)-Verbindungen vorgestellt, die in der Zeit von 1991 bis 1997 an der Universität Stuttgart und der Universität-Gesamthochschule Siegen durchgeführt wurden.

Danksagungen

Herr Prof. Dr. H.J. Deiseroth hat diese Arbeit mit Interesse, Wohlwollen, Abstand, Geduld und Ungeduld ermöglicht.

Zu nennen ist auch die Unterstützung und teilweise die Mitarbeit folgender Angehöriger seiner Arbeitsgruppe: Dr. S. Zimmerer und Dr. E. Freudenthaler.

Während eines mehrmonatigen Forschungsaufenthaltes am Institut des Matériaux de Nantes hatte ich Gelegenheit, französische Gastfreundschaft zu genießen. Besonders den Herren Prof. Dr. M. Evain und Dr. V. Petricek aus Prag danke ich für die gute Zusammenarbeit seit dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. H.D. Lutz danke ich für die Möglichkeit zur Benutzung der Infrarot- und Ramanspektrometer sowie Fr. R. Stötzel für die Aufnahme der Spektren.

Frau Dr. G. Prinz und Herrn Prof. Dr. W. Mader (Universität Bonn) danke ich für die Aufnahme einiger Elektronenbeugungsaufnahmen.

Herr P. Wilk und Herr Prof. Dr. H.L. Keller (Uni Dortmund) führten dankeswerterweise Überführungsmessungen an quaternären Kupferantimonchalkogeniden durch.

Erste orientierende Sb-Mößbauerspektren an diesen Verbindungen wurden von Herrn Dr. Mosel und Prof. Dr. Eckert (Uni Münster) aufgenommen.

Herrn Dipl.-Chem. F. Baumann und Herrn Prof. Dr. W. Kaim danke ich für die Aufnahme und Interpretation von ESR-Spektren.

Daneben habe ich allen hier nicht namentlich Genannten zu danken, die durch Anregungen, Kritik und Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie danken, die mich während dieser Zeit unterstützt und aufgemuntert hat.

Finanziell wurde das Projekt gefördert durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Pf324/2-1), einen Sachkostenzuschuß des Fonds der Chemischen Industrie sowie einen Zuschuß der Kommission für Forschung und wissenschaftlichen Nachwuchs der Universität-Gesamthochschule Siegen.

Inhalt	
1	Einführung 1
2	Experimentelles 4
2.1	Darstellungsverfahren 4
2.2	Charakterisierung 4
2.2.1	Röntgenographische Methoden 4
2.2.2	Spektroskopische Untersuchungen 7
2.2.3	Leitfähigkeitsmessungen 7
3	Neutrale Moleküle, Polyanionen und Thiometallate in einer Kupfer(I)-halogenid-Matrix 9
3.1	Übersicht 9
3.2	Kupfer(I)-halogenide als Matrix für neue polymere und oligomere Hauptgruppenelementfragmente 11
3.2.1	Phosphorpolymere 11
3.2.2	Neutrale Chalkogenbaugruppen 14
3.2.2.1	Heteroatomare Chalkogenketten 14
3.2.2.2	Gemischte Chalkogenringe 16
3.3	Komposit-Materialien aus Kupfer(I)-halogeniden und -chalkogeniden 18
3.3.1	Verbindungen $(\text{CuX})_n\text{Cu}_m\text{MS}_x$ mit $M = \text{Te}$ 18
3.3.1.1	$(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ 18
3.3.1.2	$\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ 20
3.3.1.3	$\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ 24
3.3.1.4	Ramanspektroskopische Untersuchungen 31
3.3.2	Verbindungen $(\text{CuX})_n\text{Cu}_m\text{MS}_x$ mit $M = \text{Sb}$ 33
4	Untersuchungen an ternären Kupfer-Antimon- Chalkogeniden 35
4.1	Einführung 35
4.2	Verbindungen der Zusammensetzung Cu_3SbQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$) 36
4.2.1	Präparation und Charakterisierung mikrokristalliner Proben 36

4.2.2	Die Kristallstrukturen von Cu_3SbQ_3	38
4.2.3	Kupferionenleitung in Cu_3SbS_3	44
4.3	Untersuchungen an synthetischem Tetraedrit	48
4.3.1	Überblick	48
4.3.2	Tetraedrite mit unterschiedlichem Kupfergehalt	49
4.3.3	Die Struktur von $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	51
4.3.4	Strukturbeschreibung	52
4.4	Die elektronische Struktur von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	56
4.4.1	Überblick	56
4.4.2	Bandstrukturechnungen	57
5	Untersuchungen im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$	61
5.1	Einführung	61
5.2	Mikrokristalline Proben	62
5.3	Strukturuntersuchungen	66
5.3.1	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	66
5.3.1.1	Der 3a-Typ bei Raumtemperatur	66
5.3.1.2	Strukturbeschreibung und Diskussion	68
5.3.2	Hochtemperaturuntersuchungen an $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	74
5.3.2.1	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 60 °C	74
5.3.2.2	Die fehlgeordnete Hochtemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	75
5.3.3	Tieftemperaturuntersuchungen an $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	76
5.3.3.1	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -45 °C	76
5.3.3.2	Die Tieftemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	79
5.3.4	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	82
5.3.5	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $0.7 \leq x \leq 1$	85
5.4	Das System $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ im Überblick	86
5.4.1	Die Ordnungsvarianten	86
5.4.2	Die $[\text{SbQ}_3]^{3-}$ -Einheiten	90
6	Zusammenfassung	93
7	Literaturverzeichnis	98

8	Kristallographischer Anhang	109
8.1	Definitionen	109
8.2	Kristallographische Tabellen zu Kapitel 3	110
8.3	Kristallographische Tabellen zu Kapitel 4	115
8.4	Kristallographische Tabellen zu Kapitel 5	118
9	Veröffentlichungen zu dieser Arbeit	136

1 Einführung

Das Design neuer Feststoffe mit anwendungsorientierten Eigenschaften erfordert die systematische Variation verschiedener Parameter, mit denen diese Eigenschaften beeinflusst und optimiert werden können. Seit Mitte der 60er Jahre werden Feststoffe intensiv im Hinblick auf ihre Ionenleitfähigkeit untersucht, wobei jedoch besonders zu Beginn dieser Arbeiten nach dem Motto „try and see“ [West, 84] vorgegangen wurde. Inzwischen kennt man die für ionenleitende Materialien wichtigsten Parameter [West, 84]. Das sind die Zahl der Ladungsträger, die Zahl von Zwischengitterplätzen, die für einen Sprung der mobilen Ionen zur Verfügung stehen, die potentielle Energie der regulären und der Zwischengitterplätze sowie die Potentialbarriere zwischen diesen Plätzen, die Kristallstruktur des Feststoffes, die bevorzugterweise ein dreidimensionales Gerüst mit offenen Kanälen aufweisen sollte und die Polarisierbarkeit der Anionen, die möglichst groß sein sollte. Nach wie vor ist es jedoch nicht möglich, die Ionenleitfähigkeit neuer Materialien auch bei Kenntnis ihrer Kristallstruktur sicher vorherzusagen.

Bisher beschränkten sich die Arbeiten an Kupferionenleitern im wesentlichen auf die binären Kupfer(I)-halogenide und -chalkogenide. Ein weiterer Schwerpunkt ist seit etwa 15 Jahren die Untersuchung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{RbCu}_4\text{Cl}_{5-x}\text{I}_x$ mit $x \approx 2$, die zu RbAg_4I_5 – einem der besten Silberionenleiter bei Raumtemperatur – isotyp sind [Kanno, 93 und dort zitierte Literatur].

In der vorliegenden Arbeit werden systematische Untersuchungen zur Optimierung der Leitfähigkeit von Kupferionenleitern vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt darauf, neue Substanzklassen präparativ zu erschließen und die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu bestimmen.

Die Chemie des einwertigen Kupfers ist geprägt von der geringen Größe sowie der Polarisierbarkeit des Cu^+ -Ions. Je nach der Art der Gegenionen bzw. der Bindungspartner sind die Kupferatome bzw. -ionen linear, trigonal planar oder tetraedrisch koordiniert. Sehr häufig liegt eine ausgeprägte temperaturinduzierte Polymorphie von Kupfer(I)-verbindungen unter Änderung der Umgebung des Kupfers vor. Auch die hohe Ionenleitfähigkeit der Kupfer(I)-halogenide CuCl , CuBr und CuI sowie der Kupfer(I)-chalkogenide $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ und $\alpha\text{-Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ hängt mit der Polarisierbarkeit des Cu^+ -Ions zusammen. Diese Tendenz zu Platzwechselforgängen deutet sich in den Kristallstrukturen

einer Vielzahl von Verbindungen des einwertigen Kupfers schon bei Raumtemperatur durch vergleichsweise große Auslenkungsparameter an. In vielen Fällen ist es sogar nicht möglich, definierte Positionen für die Kupferatome zu bestimmen. Das ist auch der Fall für $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ [Möller, 86] sowie für CuClTe , CuBrTe und CuTe [Milius, 90, Alpen, 78, Bachmann, 82, Fenner, 76, 79]. Diese Verbindungen haben ein gemeinsames Bauprinzip. Sie bestehen aus formal neutralen Polymeren von Phosphor bzw. Tellur und zumindest ein Teil der Kupferatome koordiniert die freien Elektronenpaare dieser Polymere. Damit kann man sie in Analogie zu z.B. $\text{CuBr}\cdot\text{S}_4\text{N}_4$ [Thewalt, 82] als Lewis-Säure–Lewis-Base Addukte ansehen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß man Kupfer(I)-halogenide ähnlich wie die in den letzten Jahren intensiv untersuchten Polychalkogenid-schmelzen oder auch solventothermale Verfahren zur Darstellung von neuen Feststoffen mit interessanten Eigenschaften nutzen kann. So ist unter Berücksichtigung der eingangs erwähnten Lewis-Acidität der Kupfer(I)-halogenide eine Reihe von Verbindungen zu erwarten, in denen bisher nicht bekannte, neutrale oder niedrig geladene Polymere von Hauptgruppenelementen als Lewis-Basen fungieren. Die schon erwähnten Verbindungen $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$, CuXTe ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $\text{CuBr}\cdot\text{S}_4\text{N}_4$ zeigen, daß insbesondere die Elemente der 15. und 16. Gruppe als Bindungspartner in solchen Lewis-Säure–Lewis-Base Addukten prädestiniert sind, da sie eine ausreichend große Zahl von freien Elektronenpaaren zur Verfügung stellen. Bei diesen Untersuchungen liegt das Hauptaugenmerk auf der Darstellung von neuen Phosphorpolymeren und heteroatomaren Chalkogenketten und -ringen. Dabei soll gezeigt werden, daß die Kupferhalogenidmatrix aufgrund ihrer strukturellen Flexibilität sehr gut geeignet ist, solche Moleküle in kristalliner Form zu erhalten und so einer kristallographischen Charakterisierung zugänglich zu machen. In diese Untersuchungen sind auch neutrale heteroatomare, schwefelhaltige Chalkogenmoleküle in einer Kupferhalogenidmatrix eingeschlossen. Bisher existieren kaum detaillierte Kenntnisse über solche Moleküle, da die entsprechenden kristallinen Verbindungen – sofern sie überhaupt existieren – in der Regel eine starke Fehlordnung aufweisen. Aufgrund der vermutlich schwachen Bindungswechselwirkungen zwischen Kupfer und den neutralen Polymeren sollten diese Feststoffe gute Kupfer(I)-ionenleiter sein.

Vergleicht man die Reaktivität der Kupfer(I)-halogenide gegenüber den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur mit der entsprechenden Reaktivität der Silber- und Goldhalogenide, so stellt man fest, daß für die Kupfer(I)-halogenide bisher nur Verbindungen mit formal neutralen Chalkogenmolekülen beschrieben worden sind. Demgegenüber liegen in den Silber- und Goldverbindungen ausschließlich Chalkogenid- bzw. Polychalkogenidionen vor. Als bisher einzige Ausnahme wurde vor kurzem AgITe , das eine formal neutrale Tellurkette in einer Silberiodidmatrix enthält, charakterisiert [Schnieders, 95]. Aussichtslos schien es, gemischte Kupferchalkogenidhalogenide zu erhalten, da schon 1912 beschrieben worden war, daß im System $\text{CuCl-Cu}_2\text{S}$ keine Verbindungsbildung beobachtet wird [Truthe, 12]. Im Hinblick auf ihre Kupfer(I)-ionenleitfähigkeit sind solche Verbindungen – sofern sie existieren – jedoch besonders interessant, da sowohl die Kupfer(I)-halogenide als auch die Kupfer(I)-chalkogenide bei hohen Temperaturen beachtliche Leitfähigkeiten aufweisen. So wurde auch ein präparativer Zugang zu solchen gemischten Kupferchalkogenidhalogeniden gesucht.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschreibt Untersuchungen an ternären und quaternären Kupferantimonchalkogeniden. Insbesondere für die kupferreichen Verbindungen Cu_3SbS_3 und $\text{Cu}_{\approx 12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ gibt es in der Literatur Hinweise auf eine – zumindest bei hohen Temperaturen – ausgeprägte Mobilität der Kupferionen. Die strukturelle Charakterisierung dieser Feststoffe ist wie auch die Bestimmung ihrer spezifischen Leitfähigkeiten jedoch nur unzureichend bzw. noch gar nicht erfolgt. Es ist naheliegend, die Verteilung der Kupferatome im Existenzbereich der verschiedenen Phasen zu analysieren und die Ionenleitfähigkeiten zu bestimmen. Ein möglicher Ansatz zur Optimierung der Leitfähigkeit möglichst schon bei Raumtemperatur ist, die Sulfidionen in Cu_3SbS_3 durch leichter polarisierbare Selenidionen zu substituieren, um so die Mobilität der Kupferionen zu erhöhen. Dazu wird das System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_3$ untersucht und die darin vorliegenden Phasen werden strukturell charakterisiert.

Da ein größerer Teil der hier beschriebenen Untersuchungen bereits publiziert ist, sind die entsprechenden Ergebnisse nur kurz im Gesamtzusammenhang mit einem Verweis auf die jeweilige Publikation dargestellt.

2 Experimentelles

2.1 Darstellungsverfahren

Zur Synthese phasenreiner mikrokristalliner oder auch einkristalliner Präparate wurden stöchiometrische Mengen reiner Edukte in evakuierten Quarzglasampullen bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Als Ausgangsmaterialien für ternäre und quaternäre Kupfer(I)-halogenide wurden neben den Kupferhalogeniden die jeweiligen Elemente eingesetzt. Für halogenidfreie Präparate kamen die Elemente bzw. einfache binäre Chalkogenide zum Einsatz. Wenn möglich wurden die Eduktgemische durch Aufschmelzen und anschließendes Verreiben homogenisiert. Je nach Verwendungszweck (mikrokristalline Präparate, Einkristalle) schlossen sich mehrere Temperphasen (einige Tage bis mehrere Wochen) bei Temperaturen wenig unterhalb der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur an. In jedem Fall wurde die Homogenität der Präparate durch Röntgenpulverdiagramme überprüft. Die polynären Kupfer(I)-halogenide ließen sich aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit der beteiligten Komponenten in der Regel innerhalb kurzer Zeit durch Abscheidung aus der Gasphase in Form von Einkristallen erhalten. Im Gegensatz dazu waren zur Herstellung von einkristallinen Präparaten der ternären und quaternären Kupferantimonchalkogenide längere Temperzeiten notwendig. Auf den Einsatz von Iod als Mineralisator mußte verzichtet werden, da sich als Konkurrenzprodukte die entsprechenden Antimonchalkogenidiodide bildeten. Weitere Details sind in den jeweiligen Publikationen angegeben.

2.2 Charakterisierung

2.2.1 Röntgenographische Methoden

Die Präparate wurden in allen Fällen durch Röntgenpulverbeugung (Guinier-Film- und Diffraktometeraufnahmen) hinsichtlich ihrer Reinheit überprüft. Dazu standen das Huber-Guinier-System 600, ein STOE STADIP- sowie ein SIEMENS D5000-Pulverdiffraktometer zur Verfügung. Es wurde jeweils mit monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) gearbeitet. Die Gitterkonstanten wurden durch least-squares

Verfahren mit dem Programm LSUCR [Evans, 63] gegen α -SiO₂ als inneren Standard bzw. mit dem Programm VISUAL X^{POW} [Stoe, 96] verfeinert.

Zur Strukturanalyse wurden die Beugungsintensitäten geeigneter Einkristalle auf automatischen Vierkreisdiffraktometern (CAD4, Fa. Nonius; P4, Fa. Siemens) bestimmt. Dazu wurde üblicherweise monochromatische MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und in einigen Fällen AgK α -Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) eingesetzt. Die Verwendung der kurzwelligeren AgK α -Strahlung ist bei der Untersuchung stark absorbierender Substanzen vorteilhaft, da bis auf wenige Ausnahmen die Absorptionskoeffizienten deutlich kleiner als für MoK α -Strahlung sind. Bei der Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde besonderer Wert auf die Behandlung der Auslenkungsparameter gelegt. Diese zeigen bei guten Ionenleitern in der Regel sehr starke Abweichungen von einem reinen Gauss-Verhalten. Hier sollen kurz die wichtigsten Grundlagen der bei einigen Strukturen angewendeten nicht-harmonischen Verfeinerung unter Verwendung der Gram-Charlier-Erweiterung zur Beschreibung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mobiler Ionen angegeben werden.

Wie üblich werden die Strukturfaktoren $F(\vec{h}) = \int n_k f_k(\vec{h}) T_k(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \vec{r}_k)$ für die Reflexe hkl in einem least-squares-Verfahren an die gemessenen Beugungsintensitäten angepaßt. Dabei beschreibt $T_k(\vec{h}) = \exp(-2\pi i a_i^* a_j^* U^{ij})$ im harmonischen Fall den sog. Temperatur- oder Debye-Waller-Faktor mit einer Gauss-Verteilung der Elektronendichte ρ_k für ein Atom k im Abstand r von einem Ort r_0 . Die Parameter U^{ij} werden Auslenkungsparameter genannt. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (probability density function) p.d.f., kurz Aufenthaltswahrscheinlichkeit, wird durch Fourier-Transformation des Temperaturfaktors erhalten. Sie beschreibt die räumlich und zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeit, ein Atom k in einem Volumenelement um seine Gleichgewichtslage zu finden.

Zur Beschreibung von anharmonischen Schwingungen und Fehlordnungsphänomenen – zusammengefaßt unter dem Oberbegriff nicht-harmonische Effekte – hat sich von verschiedenen Modellen besonders die sog. Gram-Charlier-Erweiterung des Temperaturfaktors bewährt [Kuhs, 92]. In dieser Reihenentwicklung ist er definiert als

$$T_{GC}(\vec{h}) = T_{harm.}(\vec{h}) \left[1 + \frac{(2\pi i)^3}{3!} C^{pqr} h_p h_q h_r + \frac{(2\pi i)^4}{4!} D^{pqrs} h_p h_q h_r h_s + \dots \right].$$

Die p.d.f. eines Atoms im Abstand \vec{u} von der Position \vec{u}_0 ist dann gegeben als

$$\text{p.d.f.}(\vec{u}) = \text{p.d.f.}_{harm.}(\vec{u}) \left[1 + \frac{C^{pqr} H_{pqr}(\vec{u})}{3!} + \frac{D^{pqrs} H_{pqrs}(\vec{u})}{4!} + \dots \right].$$

Dabei handelt es sich bei C^{pqr} und D^{pqrs} um sog. Quasimomente 3. bzw. 4. Ordnung. Die hermiteschen Polynome $H_{pq\dots}(\vec{u})$ sind tabelliert in [Johnson, 74, Zucker, 82]. Überlappen die Aufenthaltsbereiche einzelner Atome am Ort \vec{u} , so berechnet man die „joint probability density function“ gemäß

$$\text{j.p.d.f.}(\vec{u}) = \sum_i w_i \text{p.d.f.}_i(\vec{u}).$$

Dabei werden die Beiträge einzelner Atome i mit ihrem Besetzungsfaktor w_i gewichtet. Näherungsweise kann man aus der p.d.f. unter der Annahme, daß $\text{p.d.f.}(\vec{u}_0) = 0$ gilt, das sog. effektive Einteilchenpotential (one particle potential) o.p.p. ableiten. Es ist definiert

$$\text{als } V(\vec{u}) = -kT \ln \left[\frac{\text{p.d.f.}(\vec{u})}{\text{p.d.f.}(\vec{u}_0)} \right].$$

Wie von *Bachmann* und *Schulz* [Bachmann, 84] gezeigt wurde, kann man aus der temperaturabhängigen Änderung dieses o.p.p. Rückschlüsse ziehen auf das Vorliegen von anharmonischen Schwingungen (dynamische Effekte) oder aber das Vorliegen von nicht aufgelösten Split-Positionen (statische Effekte).

Durch die Verwendung des nicht-harmonischen Ansatzes für die Strukturverfeinerung von Ionenleitern ergeben sich gegenüber dem konventionellen (harmonischen) Verfahren einige Vorteile. So lassen sich Splitpositionen durch eine einzige Position beschreiben. Dadurch werden Korrelationen stark reduziert. Durch die temperaturabhängigen Änderungen der Parameter ist eine Unterscheidung zwischen geordneten und fehlgeordneten Strukturen möglich. Zusätzlich kann man die Verteilung mobiler Ionen in der Kristallstruktur relativ einfach beschreiben, insbesondere wenn man die p.d.f. in Form von dreidimensionalen (3D-) Isoflächen darstellt.

Die Strukturlösung erfolgte in allen Fällen durch Direkte Methoden, für die Verfeinerung wurden die Programme JANA96 [Petricek, 96] sowie JANA98 (beta-Version) [Petricek,

97] verwendet. Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm DIAMOND [Brandenburg, 96]. 3D-Isoflächen der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten wurden mit dem Programmpaket SCIAN [Pepke, 93] berechnet und als Graphik ausgegeben.

Neben den Beugungsverfahren kamen zur quantitativen Analyse einzelner Verbindungen auch die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) bzw. die wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse (WDX) zum Einsatz. Dafür stand ein Rasterelektronenmikroskop Cam Scan 44 (Fa. EOS) mit einem EDX-Zusatz (EDAX) sowie einem WDX-Zusatz (Microspec 3-PC) zur Verfügung. Trotz der geringeren spektralen Auflösung konnten im Fall der hier untersuchten Substanzen mit dem EDX-Detektor „bessere“ Ergebnisse erzielt werden. Der Grund ist die geringere thermische Belastung im Vergleich zur WDX-Analyse. Dort werden höhere Probenströme benötigt, was leicht zur Zersetzung der Proben führt.

2.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Um den Einfluß der Kupferhalogenidmatrix auf die darin isolierten Thiometallationen nachzuweisen, wurden die entsprechenden Substanzen ramanspektroskopisch charakterisiert. Dazu wurde ein Ramanspektrometer RFS100/S (Fa. Bruker) mit einem Nd:YAG-Laser (Anregungswellenlänge $\lambda = 1064$ nm) verwendet. Mit diesem Raman-Spektrometer lassen sich in vielen Fällen auch Raman-Spektren von schwarzen Substanzen ohne nennenswerte Probenzersetzung aufnehmen.

Zum Nachweis von Radikalanionen wurden ESR-Spektren unter Heliumkühlung auf einem X-Band-ESR-Spektrometer ESP 300 E (Fa. Bruker) aufgenommen. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaim, Universität Stuttgart, durchgeführt.

2.2.3 Leitfähigkeitsmessungen

Temperaturabhängige Leitfähigkeitswerte wurden mit einem Impedanzmeßplatz IM6 (Fa. Zahner) ermittelt. Dazu wurden Pulverpreßlinge angefertigt und mit blockierenden

Goldelektroden versehen. Die Impedanzspektren, s. Abbildung 2.1, wurden im Frequenzbereich von 4 MHz bis 100 mHz in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Zur Vermeidung von Oxidationsprozessen wurde die Meßzelle während dieser Messungen mit Argon gespült. Aus diesen Impedanzspektren lassen sich spezifische Leitfähigkeitsdaten im Schnittpunkt des linearen, niederfrequenten Astes mit der realen Achse ermitteln.

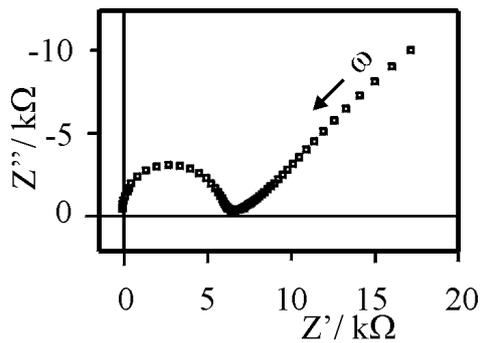


Abb. 2.1 Typisches Impedanzspektrum der in dieser Arbeit untersuchten Kupferionenleiter zwischen blockierenden Elektroden.

3 **Neutrale Moleküle, Polyanionen und Thiometallate in einer Kupfer(I)-halogenid-Matrix**

3.1 **Übersicht**

Die binären Kupfer(I)-halogenide CuCl, CuBr und CuI kristallisieren bei tiefen Temperaturen (γ -Modifikation) im Zinkblende-Typ. Es gibt jedoch zumindest für CuCl signifikante Auslenkungen bzw. Abweichungen der Lageparameter der Kupferatome von der Idealposition im Tetraederzentrum [Sakata, 74, Graneli, 88, Pfitzner, 93]. Ob diese Abweichungen auch für CuBr und CuI auftreten ist strittig [Bührer, 77, Yude, 91]. Für CuBr und CuI existieren bei hohen Temperaturen zwei weitere Modifikationen, β und α . Reines CuCl dagegen geht beim Erwärmen nur in die β -Modifikation über und schmilzt bevor die Umwandlung in die α -Phase auftritt. Man kann jedoch die Hochtemperaturphase α -CuCl durch Zugabe von zweiwertigen Übergangsmetallchloriden (z.B. MnCl₂) stabilisieren [Pfitzner, 93]. Während in der Literatur weitgehend Einigkeit herrscht über die Struktur der α -Modifikation (kubisch dichte Anionenpackung, Kupfer fehlgeordnet über alle Tetraederlücken) [Yude, 91, Pfitzner, 93], liegen unterschiedliche Meinungen vor über die Struktur der β -Phase (hexagonal dichte Anionenpackung, Kupfer fehlgeordnet über Tetraeder- und möglicherweise Oktaederlücken, Diskussion bezüglich Isotypie zum Wurtzit-Typ) [Yude, 91, Sakata, 74, Graneli, 88, Bührer, 77]. Vermutlich kann man den Wurtzit-Typ jedoch für die β -Modifikation der Kupfer(I)-halogenide ausschließen, da dieser Strukturtyp nicht in Einklang mit den experimentellen Befunden steht. Als Folge der starken Fehlordnung der Kupferatome insbesondere in der α -Modifikation wird für die binären Kupfer(I)-halogenide eine gute Ionenleitfähigkeit beobachtet. Neben diesen temperaturbedingten Phasenumwandlungen werden zusätzlich druckinduzierte strukturelle Umwandlungen für binäre Kupfer(I)-halogenide beschrieben, wonach bei hohen Drücken u.a. eine anti-PbO- sowie eine Steinsalz-Variante auftreten [Hull, 94].

Diese strukturelle bzw. koordinative Flexibilität der Kupfer(I)-halogenide schlägt sich nieder in einer Vielzahl von Verbindungen mit komplexen Halogenocuprat(I)-Ionen, die in den letzten Jahren insbesondere von den Arbeitsgruppen um *Jagner* bzw. *Hartl* hergestellt und charakterisiert wurden [Jagner, 91]. Als besonders interessantes Iodocuprat sei hier [P(C₆H₅)₄][Cu₃I₄] genannt, eine Verbindung in der die Iodatome des Polyanions

$^1_\infty[\text{Cu}_3\text{I}_4^{1-}]$ eine eindimensionale unendliche Tetraederhelix ausbilden [Hartl, 94]. Für die Kupferatome in dieser Tetraederhelix wurde eine temperaturabhängige Fehlordnung nachgewiesen. Ein Beispiel für die strukturelle Vielfalt solcher Iodocuprate(I) ist die Verbindung $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$, von der inzwischen vier verschiedene Modifikationen bekannt sind [Hartl, 85, A1]. Darin liegen entweder planare oder gefaltete Dianionen $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ vor und die $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ -Einheiten sind in verschiedenen gepackten Säulen entlang einer kristallographischen Richtung gestapelt. Als Beispiele für Verbindungen, in denen Kupfer(I)-halogenide als Bindeglied zwischen großen Ringsystemen dienen und so zum Aufbau offener zwei- und dreidimensionaler Schicht- bzw. Netzwerkstrukturen beitragen, seien hier $^2_\infty[\text{CuX}\{\text{cyclo}-(\text{CH}_3\text{AsO})_4\}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $^3_\infty[\text{Cu}_3\text{X}_3\{\text{cyclo}-(\text{CH}_3\text{AsO})_4\}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) genannt [Müller, 97a]. In kupferhalogenidreicheren Verbindungen dieses Typs, z.B. $^1_\infty[\{(\text{CuBr})_2(\text{CuBr}\cdot\text{CH}_3\text{CN})_2\}\{\text{cyclo}-(\text{CH}_3\text{AsO})_4\}]$, kommt es zur Ausbildung eindimensionaler Kupferhalogenid-Teilstrukturen [Müller, 97b]. Aufgrund der Kristallstrukturen dieser und verwandter Verbindungen wird den Kupfer(I)-halogeniden in diesen Substanzen eine strukturbestimmende Rolle zugeschrieben.

Eine weitere interessante Verbindungsklasse sind die Addukte von Kupfer(I)-halogeniden an neutrale Oligomere bzw. Polymere von Elementen der 15. und 16. Gruppe. Während es sich bei den entsprechenden Silber- und Goldverbindungen bis auf das vor kurzem beschriebene AgITe [Schnieders, 95] ausschließlich um gemischte Chalkogenid-halogenide mit Chalkogenid- oder Polychalkogenidionen handelt, waren für die Kupfer(I)-halogenide nur neun Verbindungen mit neutralen Chalkogenfragmenten und eine mit einem neutralen Phosphorpolymer bekannt. Es handelt sich dabei um CuXTe ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), CuClSe_2 , CuXTe_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), CuXSe_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) [Rabenau, 69a, 69b, 70], und $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ (publiziert als $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$) [Möller, 86]. Die Kristallstrukturen der Kupferchalkogenhalogenide wurden teilweise erst in jüngerer Zeit bestimmt [Fenner, 76a, 76b, 79, Carkner, 76, Alpen, 78, Haendler, 79, Bachmann, 82, Milius, 87, 88, 89, 90, Sakuma, 91]. Dabei wurden die Chalkogenverbindungen immer wieder als Chalkogenide bezeichnet und unterschiedliche Schreibweisen (CuXTe bzw. CuTeX) gewählt, obwohl schon relativ früh bekannt war, daß die eingelagerten Chalkogenpolymere als formal neutral zu betrachten sind. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit werden diese Verbindungen durchgehend als Kupferchalkogen- bzw. Kupferphosphorhalogenide bezeichnet und die Formeln z.B. als CuXTe oder im Fall höherer Kupfergehalte als

$(\text{CuX})_n\text{P}_m$ geschrieben. Um die Systematik der Verbindungen zu verdeutlichen, wird diese Schreibweise auch für bisher unbekannte gemischte Chalkogenidhalogenide und Polyphosphidhalogenide beibehalten.

Die Verbindungsklasse der Addukte von Kupfer(I)-halogeniden an neutrale Elementfragmente von Elementen der 15. und 16. Gruppe wurde im Rahmen dieser Arbeit aus verschiedenen Gründen näher untersucht. So sollte sie Zugang zu neuen Polymeren oder Oligomeren dieser Hauptgruppenelemente, eingebettet in eine feste Kupferhalogenid-Matrix, bieten. Wie die hohe Ionenleitfähigkeit der schon bekannten Verbindungen zeigt [Bachmann, 84, Möller, 86, Beeken, 92], ist vermutlich aufgrund der relativ schwachen Bindungswechselwirkungen zwischen Kupfer und den neutralen Polymeren mit einer erhöhten Mobilität der Kupferatome in solchen Materialien zu rechnen. Die für den Chemiker interessante Frage nach der Existenz von weiteren, bisher unbekanntem Kupfer(I)-halogenid-Addukten an neutrale schwefelhaltige Polymere oder Oligomere (z.B. in Analogie zu CuBrSe_3 , in dem Se_6 -Ringe vorliegen) und auch von echten Chalkogenidhalogeniden des Kupfers waren weitere Ausgangspunkte für die hier vorgestellten Untersuchungen.

3.2 Kupfer(I)-halogenide als Matrix für neue polymere und oligomere Hauptgruppenelementfragmente

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über neue Polymere und Oligomere von Elementen der 15. und 16. Gruppe gegeben werden, die – eingebettet in eine Kupfer(I)-halogenid-Matrix – erhalten werden konnten. Da die hier vorgestellten Ergebnisse schon publiziert sind [A2-A10], werden die entsprechenden Verbindungen nur kurz beschrieben.

3.2.1 Phosphorpolymere

Die neutralen bzw. niedrig geladenen Phosphorpolymere ${}^1[\text{P}_{12}^{\pm 0}]$ [A3], ${}^1[\text{P}_{14}^{\pm 0}]$ [A5], ${}^1[\text{P}_{15}^{1-}]$ [A2] und ${}^1[\text{P}_{20}^{2-}]$ [A4] konnten erstmals in Form ihrer Kupfer(I)-halogenid-Addukte $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$, $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$, $(\text{CuI})_2\text{CuP}_{15}$ bzw. $(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}$ erhalten und strukturell eindeutig charakterisiert werden. Diese Verbindungen enthalten neben dem schon aus

dem entsprechenden Alkalimetallpolyphosphid KP_{15} [Schnering, 67] bekannten $\infty[\text{P}_{15}^{1-}]$ neuartige Polymere, die bisher trotz einer Vielzahl von bekannten Verbindungen mit oligomeren und polymeren Phosphorbaugruppen [Schnering, 88, 94, Baudler, 87, 93] nicht bekannt waren.

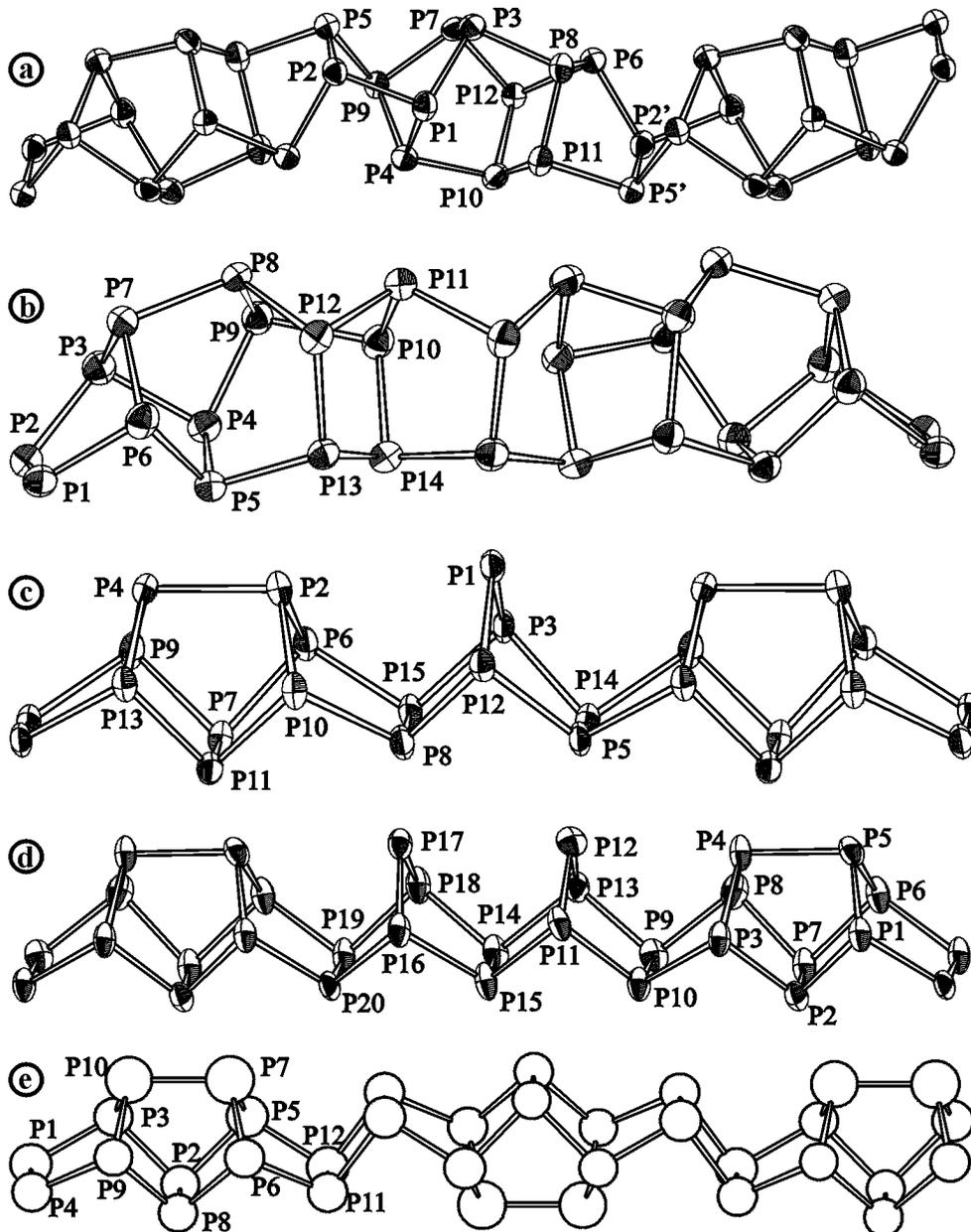


Abb. 3.1 Strukturen der Phosphorpolymere in a) $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$: $\infty[\text{P}_2[\text{P}_{10}]$,
 b) $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$: $\infty[\text{P}_2[\text{P}_{12}(4)]$, c) $(\text{CuI})_2\text{CuP}_{15}$: $\infty[\text{P}_2[\text{P}_3]\text{P}_2[\text{P}_8]^{1-}]$ und d)
 $(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}$: $\infty[\text{P}_2[\text{P}_3]\text{P}_2[\text{P}_3]\text{P}_2[\text{P}_8]^{2-}]$ sowie e) zum Vergleich das von Möller
 [Möller, 86] beschriebene $\infty[\text{P}_4(4)[\text{P}_8]]$ in $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$. Die Ellipsoide entsprechen einer
 Wahrscheinlichkeit von 95%. Strukturdaten sind im Anhang wiedergegeben [A2-A5].

Solche Phosphorpolymere waren Gegenstand theoretischer Untersuchungen und wurden von Häser auf Basis eines Verknüpfungsschemas [Häser, 94, Böcker, 95] für kleine Phosphorbaugruppen konstruiert. Dieses Verknüpfungsschema wird z.B. durch die Schreibweise]P2[P3]P2[P8] für das aus einer norbornananalogen P₇- und einer bisnoradamantan- oder As₄S₄-analogen P₈-Einheit bestehende P₁₅¹⁻-Ion deutlich. Während der im ¹_∞(]P2[P10])-Polymer enthaltene [P10]-Käfig schon aus dem Phosphan P₁₄H₁₄ [Baudler, 87] bekannt ist, konnte mit dem [P12(4)]-Käfig in ¹_∞(]P2[P12(4)]) die letzte im Konzept von Häser fehlende Baugruppe erstmals experimentell nachgewiesen werden [Häser, 96a].

Durch quantenchemische Rechnungen wurden die Stabilitäten verschiedener mit Hilfe der Verknüpfungsregeln erhaltener Polymere bestimmt. Als besonders stabil – vergleichbar mit Hittorfschem Phosphor – vorhergesagt wurde das Polymer ¹_∞(]P2[P10]) [Böcker, 95, Häser, 96a]. Als freies Polymer sollte es nach den Rechnungen eine inkommensurable Helix mit schlechten Packungseigenschaften ausbilden. Im Festkörper (CuI)₃P₁₂ dagegen liegen zwei periodische, kristallographisch unterschiedliche Stränge vor, deren dreidimensionale Packung durch die Kupferiodid-Matrix ermöglicht wird. Die von Häser durchgeführten ab-initio Rechnungen für die freien Polymere zeigen deutlich, daß die Kupfer(I)-halogenid-Matrix zusätzlich einen stabilisierenden Einfluß auf die Phosphorstränge hat. Die Stabilisierung kommt durch bindende Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Phosphoratome mit umgebenden Kupferatomen zustande. So können auch die Polymere ¹_∞(]P2[P12(4)]) und ¹_∞(]P4(4)[P8]) eingebettet in Kupferiodid erhalten werden, obwohl die für sie quantenchemisch berechneten Stabilitäten deutlich geringer als die von ¹_∞(]P2[P10]) oder Hittorfschem Phosphor sind [Böcker, 95, Häser, 96b].

Trotz dieser Bindungswechselwirkungen mit den Phosphorpolymeren sind die Cu¹⁺-Ionen in einem Teil dieser Verbindungen mobil, so daß eine relativ hohe Ionenleitfähigkeit beobachtet wird [A9, A10]. Dies trifft auch für das Polyphosphid (CuBr)₁₀Cu₂P₂₀, das eine ausgeprägte Fehlordnung der Kupferatome zeigt, zu. Erwartungsgemäß nimmt die Ionenleitfähigkeit mit sinkendem Kupferhalogenidgehalt der Substanzen ab. Zusätzlich kann man davon ausgehen, daß in den Polyphosphiden ausschließlich die

Kupferionen, die nicht an die formal einfach negativ geladenen Phosphoratome gebunden sind, zur Leitfähigkeit beitragen.

3.2.2 Neutrale Chalkogenbaugruppen

3.2.2.1 Heteroatomare Chalkogenketten

Wie eingangs erwähnt, waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit neun Verbindungen bekannt, die neutrale Selen- und Tellurketten bzw. sechsgliedrige Selenringe in einer Kupfer(I)-halogenid-Matrix enthalten. Bei einem systematischen Vergleich dieser Substanzen fällt auf, daß die darin vorliegenden Chalkogenmoleküle als relativ starr angesehen werden können und die Kristallstrukturen dominieren. So hängt die Länge der b-Achse – diese entspricht der Translationsperiode der Chalkogenketten – für CuXQ_2 ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{Q} = \text{Chalkogen}$) nur davon ab, ob es sich bei Q um Selen oder Tellur handelt [A6]. Da in diesem Strukturtyp die neutralen, pseudo-vierzähligen Chalkogenketten $\infty^1[\text{Q}_2]$ durch zwei kristallographisch unterschiedliche Chalkogenatome aufgebaut werden, lag es nahe, auch heteroatomare Ketten in einer Kupferhalogenid-Matrix zu synthetisieren. Es konnten die Verbindungen CuXSeTe ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) und CuXSTe ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) erhalten werden, während Versuche zur Synthese von CuISTe scheiterten, s. Kapitel 3.3.1.1. Wie die in [A6, A7] beschriebenen Untersuchungen zeigen, sind diese Ketten im Fall von $\infty^1[\text{SeTe}]$ und auch $\infty^1[\text{STe}]$ nahezu vollständig geordnet. Die hier als $\infty^1[\text{STe}]$ bezeichneten Ketten weisen jedoch einen leichten Tellurüberschuß auf. Es liegt also eine alternierende Abfolge von Selen- und Telluratomen bzw. von Schwefel- und Telluratomen vor. Solche geordneten Ketten waren in kristalliner Form bisher nicht bekannt. Während man z.B. in reinen Se-Te-Mischkristallen eine statistische Verteilung der beiden Atomsorten innerhalb einer solchen Kette findet, werden sie in einer Kupferhalogenid-Matrix wohldefiniert aufgebaut. Eine solche geordnete $\infty^1[\text{SeTe}]$ -Kette ist neben einer Kette aus elementarem Tellur in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Bindungswinkel an den Chalkogenatomen in der heteroatomaren Kette $\infty^1[\text{SeTe}]$ sind nahezu gleich denen in den Elementstrukturen. Auch die interatomaren Abstände innerhalb der Chalkogenketten entsprechen denen vergleichbarer kovalenter Einfachbindungen. Demgegenüber unterscheiden sich die Torsionswinkel beträchtlich. Die Torsionswinkel sind – bei konstanten Bindungswinkeln und -abständen – die einzigen Parameter, mit

denen die Chalkogenketten auf ihre verschiedene Umgebung im Reinelement bzw. der Kupferhalogenid-Matrix reagieren können.

Der Grund für die Ordnung der Chalkogenatome in den heteroatomaren Ketten wird deutlich, wenn man ihre übernächsten Nachbarn in die Betrachtung einbezieht. Diese sind in CuXQ_2 auf zwei gegenüberliegenden Seiten durch Kupferatome koordiniert, so daß es in der Kristallstruktur zur Ausbildung von Schichten kommt. Die Schichten sind parallel zur ab-Ebene ausgerichtet. Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten treten auf zwischen den Halogenidionen der einen Schicht und den Chalkogenatomen der anderen Schicht. Die Ordnung in den heteroatomaren Ketten $\infty^1[\text{QQ}']$ erfolgt so, daß die Telluratome dicht benachbart zu den Halogenidionen der Nachbarschicht lokalisiert sind und durch diese positiv polarisiert werden. Die Schwefel- oder Selenatome dagegen bevorzugen diejenige kristallographische Lage, die eine negative Polarisierung ermöglicht [A7], s. Abbildung 3.3. Die Abstände $d(\text{Te-X})$ sind deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen van der Waals-Radien und vergleichbar mit denen in Verbindungen mit Tellurpolykationen [z.B. Beck, 94, 95], aber wesentlich länger als kovalente Tellur-Halogen-Bindungen. Demnach sind die verschiedenen Atome in den insgesamt neutralen Chalkogenketten entgegengesetzt polarisiert.

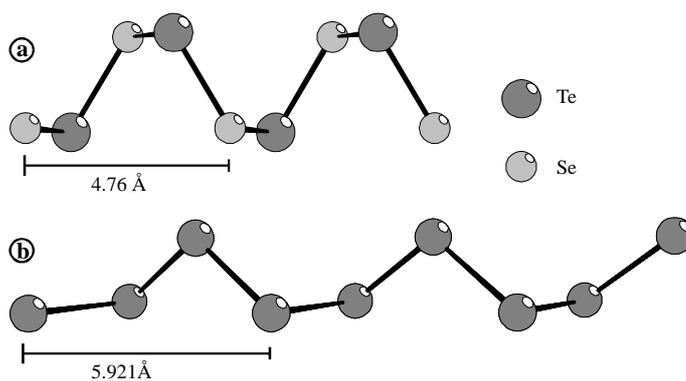


Abb. 3.2 Chalkogenpolymere

a) $\infty^1[\text{SeTe}]$ in CuClSeTe und

b) $\infty^1[\text{Te}]$ in trigonalem Tellur

[Adenis, 89]. Die Ketten

werden durch eine 2_1 -Schraubenachse

($\infty^1[\text{SeTe}]$) bzw.

durch eine 3_1 -Schraubenachse

($\infty^1[\text{Te}]$) generiert. Während die Bindungswinkel an den Chalkogenatomen in $\infty^1[\text{SeTe}]$ nahezu denen in den Elementstrukturen entsprechen [A6], unterscheiden sich die Torsionswinkel stark (43 bzw. 56° in $\infty^1[\text{SeTe}]$, aber 100.7° in Tellur).

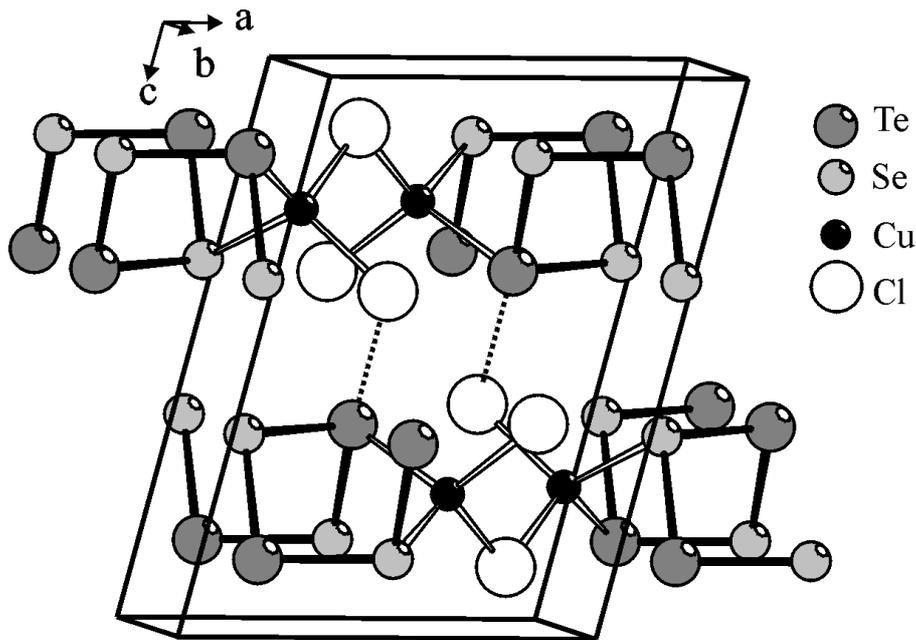


Abb. 3.3 Kristallstruktur von CuClSeTe als Beispiel für die geordneten heteroatomaren Chalkogenketten in einer Kupferhalogenid-Matrix. Telluratome besetzen bevorzugt diejenige Position, von der aus ein relativ kurzer Abstand zu einem Halogenidion der Nachbarschicht auftritt ($d(\text{Te-Cl}) = 3.203 \text{ \AA}$).

3.2.2.2 Gemischte Chalkogenringe

Neben heteroatomaren Chalkogenketten konnten ausgehend von CuBrSe_3 und CuISe_3 auch gemischte sechsgliedrige Chalkogenringe in Kupfer(I)-bromid bzw. -iodid erhalten werden. Da eine ganze Reihe ringförmiger neutraler Schwefelmoleküle (S_6 , S_7 , S_8 , ...) bekannt ist, war zu erwarten, daß in CuBrSe_3 und CuISe_3 gemischte Chalkogenringe mit einem großen Schwefelgehalt erhalten werden könnten. Neutrale Tellurringe waren zu Beginn dieser Untersuchungen nicht bekannt. Entgegen der Erwartung läßt sich wesentlich mehr Selen durch Tellur als durch Schwefel in den Se_6 -Ringen substituieren [A8]. Wie die Strukturanalysen von $\text{CuBrSe}_{2.36}\text{S}_{0.64}$, $\text{CuISe}_{2.6}\text{S}_{0.4}$ und $\text{CuISe}_{1.93}\text{Te}_{1.07}$ zeigen, sind die verschiedenen Chalkogenatome sowohl in den $\text{Se}_{6-x}\text{S}_x$ - als auch in den $\text{Se}_{6-x}\text{Te}_x$ -Ringen im Gegensatz zu den heteroatomaren Ketten in CuXQQ' fehlgeordnet auf drei kristallographisch unterschiedlichen Positionen verteilt.

In den zu CuISe_3 isotypen Verbindungen liegen zwei unterschiedlich durch Kupfer koordinierte Chalkogenringe vor. Ein Strukturausschnitt aus $\text{CuISe}_{3-x}\text{Q}_x$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

ist in Abbildung 3.4 wiedergegeben. Die Chalkogenatome eines Ringes (Q_1) sind alle an Kupfer koordiniert während nur drei Chalkogenatome des zweiten Sechsrings (Q_2, Q_3) an Kupfer koordiniert sind. In diesem zweiten Ring findet man sowohl für Schwefel als auch für Tellur einen höheren Substitutionsgrad auf der an Kupfer koordinierten Position Q_2 . Die Gesamtzusammensetzung der beiden kristallographisch unterschiedlichen, gemischten Chalkogenringe ist jedoch nahezu identisch.

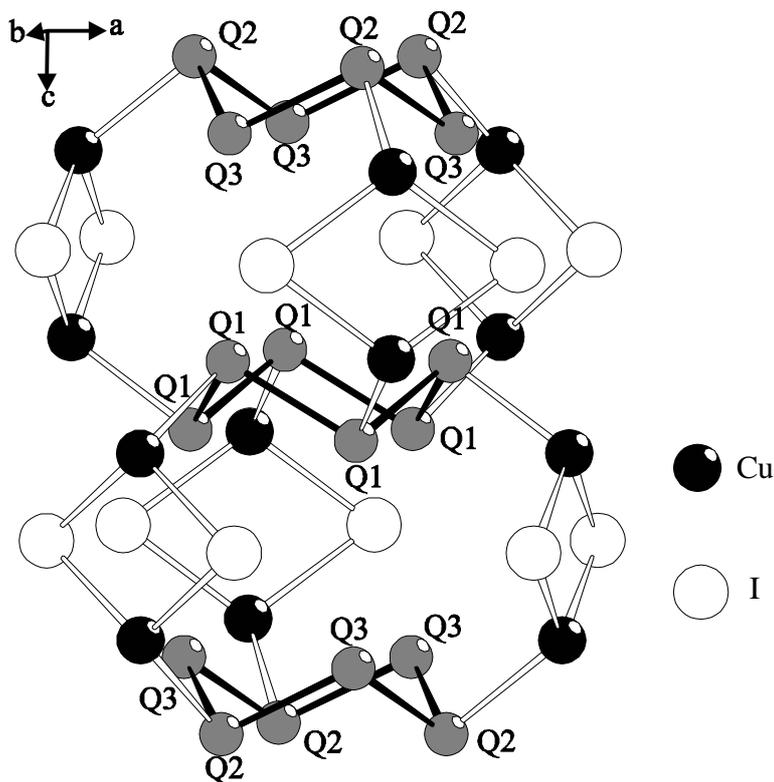


Abb. 3.4 Strukturausschnitt aus $\text{CuISe}_{3-x}\text{Q}_x$. In dem von Q_1 gebildeten Chalkogenring sind alle Atome an Kupfer koordiniert, in dem aus Q_2 und Q_3 gebildeten Ring nur jedes zweite Atom. In diesem Ring findet eine bevorzugte Substitution auf der Position Q_2 statt. Die tetraedrische Koordination der Kupferatome ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht vollständig dargestellt.

Sechsgliedrige, formal neutrale Selenringe als Liganden wurden vor kurzem auch in PdCl_2Se_6 und PdBr_2Se_6 [Neininger, 96] sowie in $\text{Rb}_3\text{AsSe}_4 \cdot 2\text{Se}_6$ [Wachhold, 97] nachgewiesen. Analoge Tellurringe wurden erstmals in $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ erhalten [Mironov, 96]. Sechsgliedrige gemischte selen- und tellurhaltige Chalkogenringe als Liganden waren

bisher nicht durch Strukturanalysen belegt. Etwa zeitgleich mit den hier vorgestellten Ergebnissen wurden neutrale Te_4Se_2 -Ringe auch in $\text{Cs}_3\text{AsSe}_4 \cdot 2\text{Cs}_2\text{As}_2\text{Se}_4 \cdot 6\text{Te}_4\text{Se}_2$ gefunden [Wachhold, 97]. Wie in $\text{CuISe}_{3-x}\text{Te}_3$ sind die Chalkogenringe auch in diesen Thioarsenaten kristallographisch fehlgeordnet. In der entsprechenden Publikation wird auch ein Modell, in dem Se_6^- - und Te_6^- -Ringe nebeneinander vorliegen, diskutiert.

3.3 Komposit-Materialien aus Kupfer(I)-halogeniden und -chalkogeniden

Neben den schon erwähnten binären Kupfer(I)-halogeniden sind auch die binären Kupfer(I)-chalkogenide als gute Kupferionenleiter bekannt. Es war also naheliegend, neue ionenleitende Materialien auf Basis von bisher nicht bekannten Kupfer(I)-chalkogenidhalogeniden zu synthetisieren. Einige Vertreter dieser Substanzklasse konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Diese Verbindungen kann man als Komposit-Materialien auffassen, die aus Kupfer(I)-halogeniden sowie ternären Kupferchalkogeniden bestehen. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, wird im folgenden in Analogie zu den oben beschriebenen Verbindungen mit neutralen Elementfragmenten die Schreibweise $(\text{CuX})_n\text{Cu}_m\text{MS}_x$ ($X = \text{Halogenid}$, $M = \text{Te, Sb}$) gewählt.

3.3.1 Verbindungen $(\text{CuX})_n\text{Cu}_m\text{MS}_x$ mit $M = \text{Te}$

Man erhält für jedes der verschiedenen Kupfer(I)-halogenide (also $X = \text{Cl, Br, I}$) und $M = \text{Te}$ mindestens eine Verbindung. Diese Verbindungen unterscheiden sich jedoch im Kupferhalogenidgehalt und z.T. ebenso in der Art der ausgebildeten Tellur-Schwefel-Anionen.

3.3.1.1 $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$

$(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$, das erste strukturell charakterisierte Kupferchalkogenidhalogenid, wurde bei Versuchen zur Synthese von CuISte erhalten [A11]. Der ausgeprägt zweidimensionale Charakter der Kristallstruktur dieser Verbindung äußert sich schon im Habitus und den mechanischen Eigenschaften einkristalliner Präparate. $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ bildet

große hexagonale Platten, die häufig aus sehr vielen dünnen Plättchen (Normale: [001]) bestehen.

Die Anionen in dieser Verbindung, Iodid- und Thiotellurat(IV)-ionen, sind alternierend in Schichten separiert, die entlang [001] gestapelt sind. Die Kupferionen zeigen eine starke Fehlordnung und sind trigonal planar bzw. tetraedrisch koordiniert, s. Abbildung 3.5 [A11]. Aufgrund der Besetzungsfaktoren ergibt sich bei Raumtemperatur eine Bevorzugung der trigonal planaren Koordination.

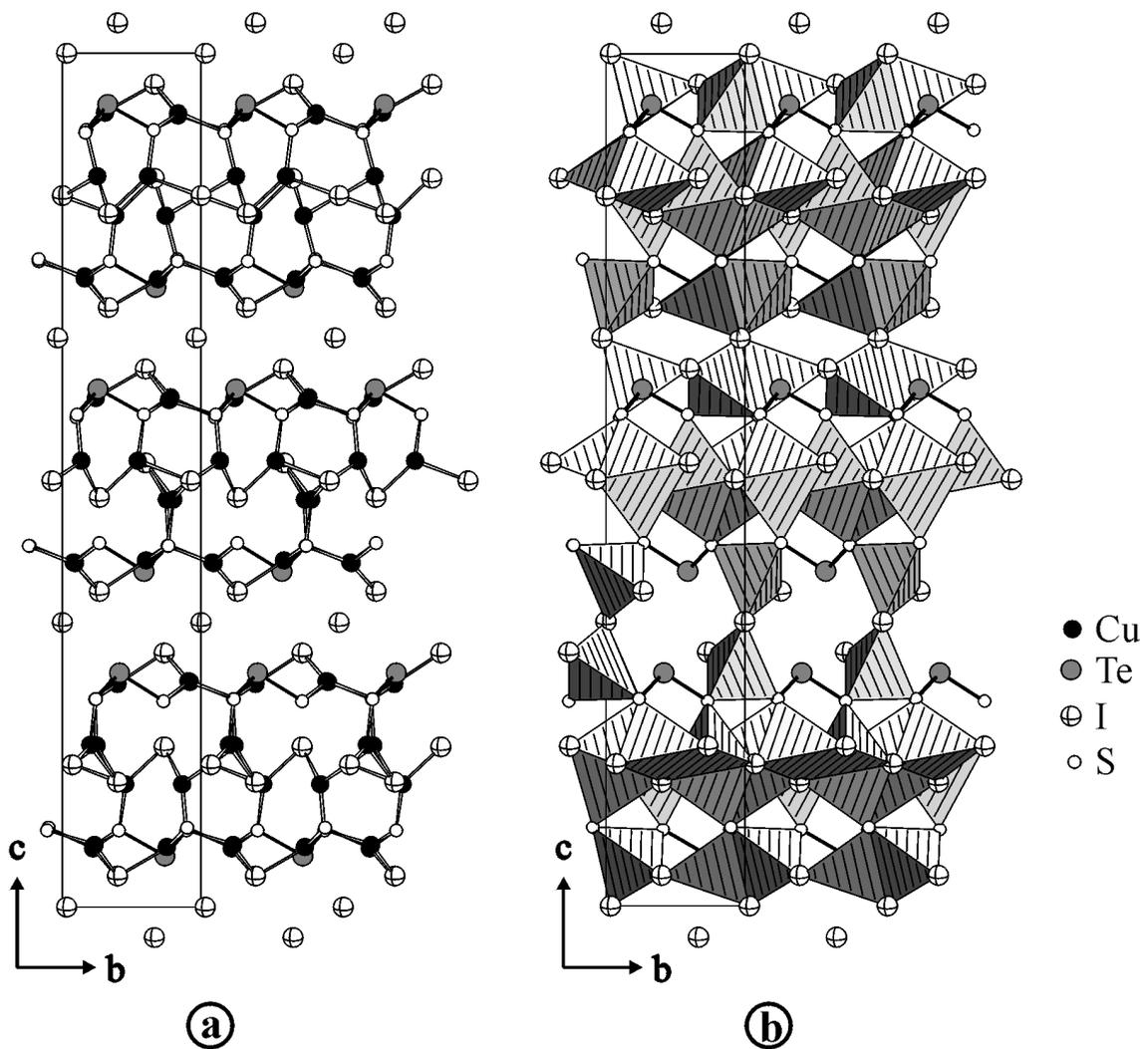


Abb. 3.5 Strukturausschnitt aus $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Kupfer ist fehlgeordnet und trigonal planar (a) bzw. tetraedrisch (b) durch Iod und Schwefel koordiniert.

Aufgrund der ausgeprägten Fehlordnung der Kupferatome kann man eine hohe Ionenleitfähigkeit für $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ erwarten. Durch Impedanzmessungen an Pulverpreßlingen konnten die in Abbildung 3.6 wiedergegebenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit ($40 \leq T \leq 260 \text{ }^\circ\text{C}$) erhalten werden. Die Meßergebnisse sind für jede einzelne Probe unabhängig davon, ob man die Aufheiz- oder Abkühlphase betrachtet. Die Meßwerte für verschiedene Pulverpreßlinge differieren maximal um den Faktor fünf. Diese Streuung kann als Hinweis auf eine bevorzugt zweidimensionale Leitfähigkeit in der ab-Ebene von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ gewertet werden. Da eine statistische Ausrichtung der plättchenförmigen Kristallite bei der Herstellung der Pulverpreßlinge nur schwer erreicht werden kann, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Meßreihen verständlich. Im Mittel beträgt die spezifische Leitfähigkeit $6 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. $3 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($200 \text{ }^\circ\text{C}$).

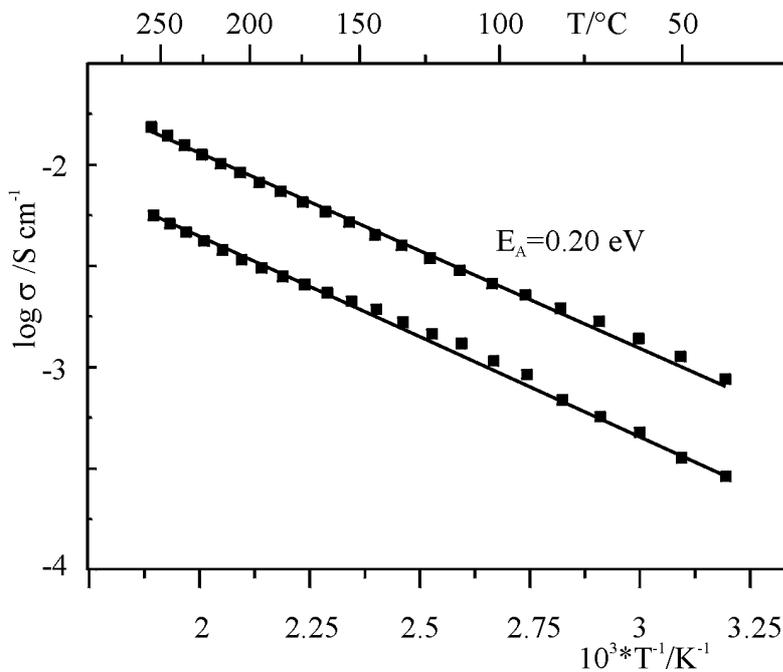


Abb. 3.6

Arrhenius-Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Die Meßreihen wurden an verschiedenen Proben durchgeführt.

3.3.1.2 $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$

Beim Versuch, die zu $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ homologe Verbindung mit CuCl darzustellen, wurde ein weiteres neues Kupferchalkogenidhalogenid erhalten. Anhand von Einkristallen konnte durch Röntgenstrukturanalyse, s. Tabelle 3.1, die Zusammensetzung zu $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ bestimmt werden. Die schwarze Verbindung läßt sich phasenrein durch die Reaktion stöchiometrischer Mengen von CuCl , Cu , Te und S ($\text{CuCl} : \text{Cu} : \text{Te} : \text{S} = 1 : 2 : 1 : 3$) erhalten.

Für die Strukturverfeinerung wurden alle Reflexe verwendet, sie konvergierte bei $R(F^2) = 0.0164$. Die Atomkoordinaten und die äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.2 angegeben, die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Das Vorliegen eines Inversionszwillinges wurde überprüft und kann ausgeschlossen werden. Problematisch ist die Bestimmung der Zusammensetzung allein auf Basis der röntgenographischen Untersuchungen, da Chlor und Schwefel nahezu gleiche Streufaktoren haben ($\Delta Z = 1$). Durch das Vorliegen phasenreiner Proben für die Zusammensetzung $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ kann diese aber als gesichert angenommen werden. Die Verteilung von Schwefel- und Chloratomen auf die Lagen für die Anionen erfolgt anhand von Abstandskriterien und der unterschiedlichen Zähligkeit der kristallographischen Punktlagen. Zur Absicherung wären jedoch Neutronenbeugungsexperimente wünschenswert.

Die Kristallstruktur von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ ist in Abbildung 3.7a dargestellt. Sie wird aufgebaut aus tetraedrisch koordinierten Kupferatomen $[\text{Cu}_{3/4}\text{Cl}_{1/3}]$ und trigonal pyramidal koordinierten Telluratomen $[\text{TeS}_{3/4}]$. Die Anionen sind tetraedrisch ($[\text{SCu}_{3/4}\text{Te}_{1/3}]$) bzw. trigonal planar ($[\text{ClCu}_{3/4}]$) koordiniert. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Man kann die Kristallstruktur von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ ableiten von der Struktur der Zinkblende, vgl. Abbildung 3.7. Dabei besetzen im Sinne einer Formulierung $\text{Cu}_3\text{TeS}_3\text{Cl}$ die Cu^+ - und Te^{4+} -Ionen in geordneter Weise die Kationenplätze, während die S^{2-} - und Cl^- -Ionen ebenfalls geordnet die Anionenplätze einnehmen. Legt man „normale“ Bindungsabstände zugrunde, so haben sowohl die Tellur- als auch die Chloridionen nur drei Bindungspartner, s. Tabelle 3.4. Dies ist durch eine Verschiebung der Chloridionen entlang $[001]$ zu erklären. Die Symmetriebeziehungen zwischen der Struktur der Zinkblende und der von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ sind in Form eines „Bärnighausen-Diagramms“ in Abbildung 3.8 dargestellt. Zur Verdeutlichung der Beziehung zwischen den beiden Strukturen sind die Lageparameter für $\gamma\text{-CuCl}$ (Zinkblende-Typ) in einer nicht ganz konventionellen Aufstellung angegeben.

Die rhomboedrische Verzerrung der Struktur von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ wird deutlich durch die Gitterkonstanten in rhomboedrischer Aufstellung. So ist der Rhomboederwinkel $\alpha = 84^\circ$ ($\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$) anstelle von $\alpha_{\text{kub.}} = 60^\circ$ für eine unverzerrte kubische Zelle.

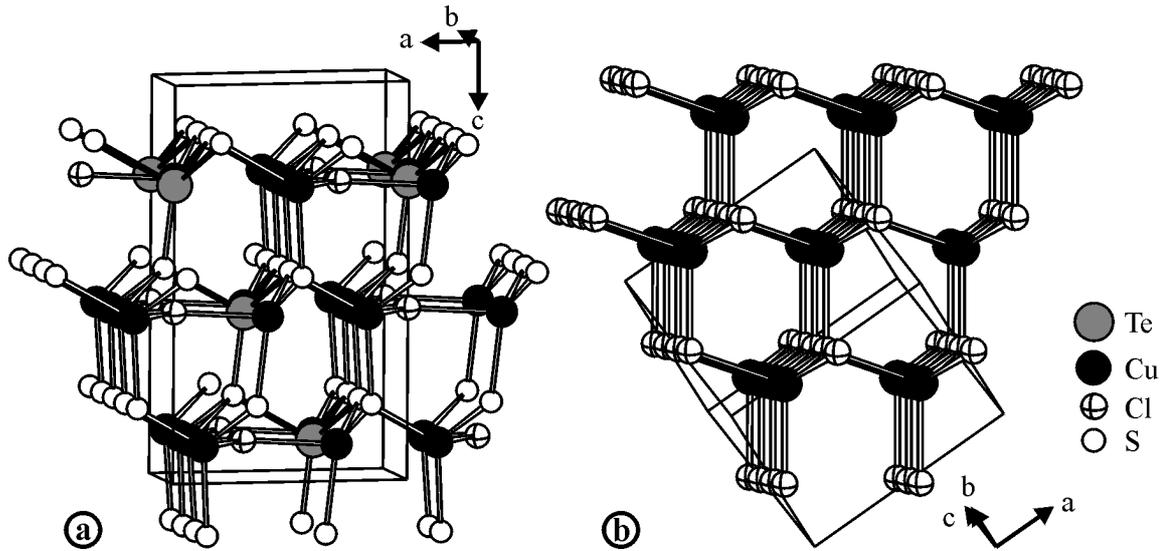
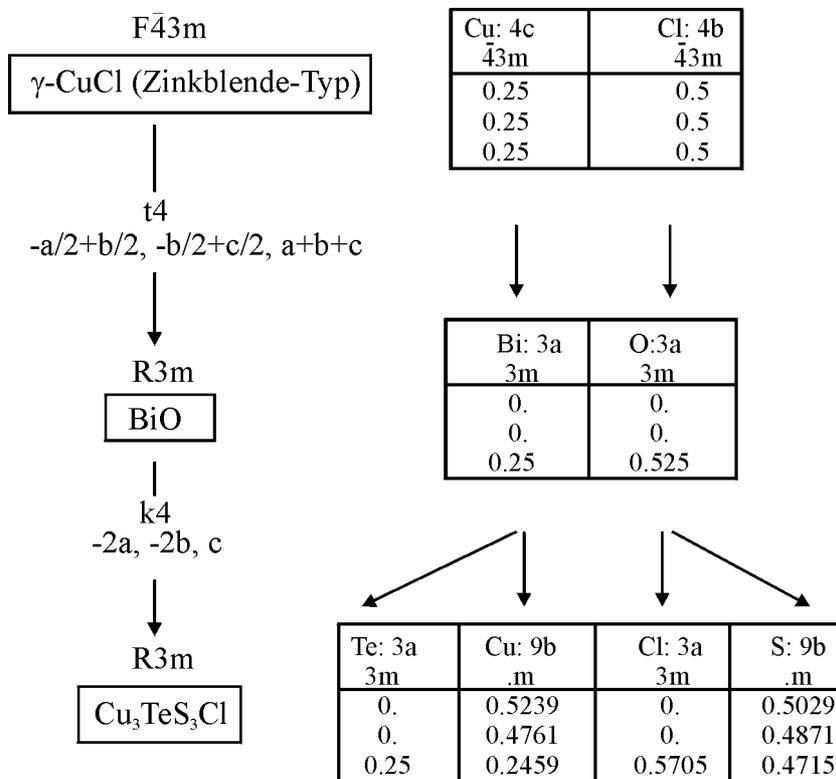


Abb. 3.7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von a) $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ und b) $\gamma\text{-CuCl}$ (Zinkblende-Typ). Man erkennt, daß durch die geordnete Verteilung der Kationen und Anionen die Struktur von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ im Vergleich zum Zinkblende-Typ verzerrt ist. Auch die trigonal-pyramidale Koordination von Tellur bzw. die trigonal-planare Umgebung des Chloridions in $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ werden deutlich.



Die Unterschiede zwischen der Struktur von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ und dem Zinkblende-Typ lassen sich mit dem Konzept

von Parthé [Parthé, 64] erklären. Nach der von ihm eingeführten Nomenklatur kann man die Zusammensetzung von $\text{Cu}_3\text{TeS}_3\text{Cl}$ beschreiben als $1_36_16_37_1$. Damit ist die Zahl der Valenzelektronen $3 \times 1 + 1 \times 6 + 3 \times 6 + 1 \times 7 = 34$. Die Zahl der Valenzelektronen für eine reguläre Tetraederstruktur sollte jedoch ein ganzzahliges Vielfaches von vier sein. Im Fall von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ liegen also zwei überschüssige Valenzelektronen vor, so daß zwei von acht Atomen (hier Te und Cl) nur drei kovalente Bindungen ausbilden können. Die überschüssigen Elektronen werden nach dieser Formulierung in einsamen Elektronenpaaren lokalisiert. So kommt es, daß Kupfer und Schwefel tetraedrisch koordiniert sind, während Tellur und Chlor nur drei Bindungspartner haben, s. Abbildung 3.9. Die kürzesten nichtbindenden Abstände für Chlor und Tellur sind in dieser Abbildung gestrichelt eingezeichnet, sie betragen $d(\text{Te-Cl}) = 3.325 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cl-S}) = 3.258 \text{ \AA}$.

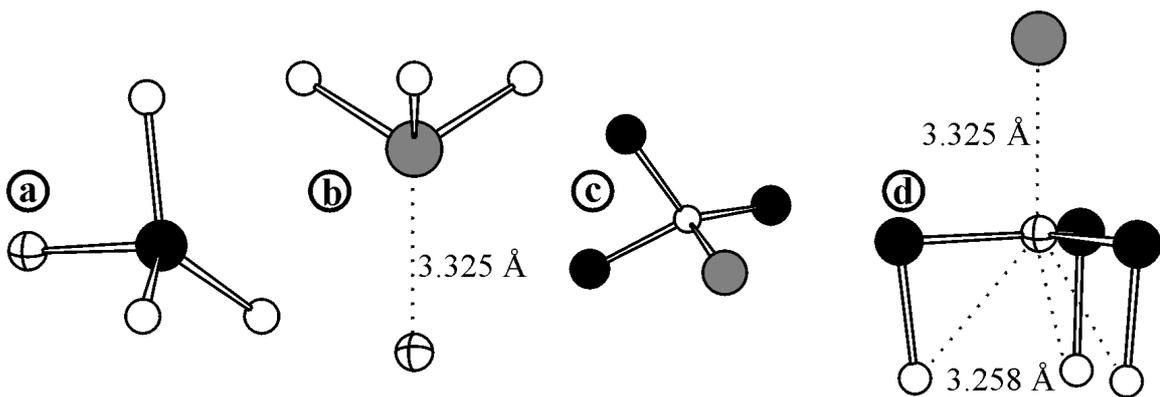


Abb. 3.9 Koordinationssphären der verschiedenen Atome in $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$.
 a) $[\text{CuCl}_1\text{S}_3]$, b) $[\text{TeS}_3]$ mit einem zusätzlichen Chloratom im Abstand $d(\text{Te-Cl}) = 3.325 \text{ \AA}$, c) $[\text{SCu}_3\text{Te}]$ und d) $[\text{ClCu}_3]$ mit einem Telluratom im Abstand $d(\text{Te-Cl}) = 3.325 \text{ \AA}$ sowie drei Schwefelatomen im Abstand $d(\text{Cl-S}) = 3.258 \text{ \AA}$.

3.3.1.3 $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$

Eine zu $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ homologe Verbindung $\text{CuBrCu}_2\text{TeS}_3$ konnte bisher nicht erhalten werden. In mehreren Ansätzen mit variablem Kupfer(I)-bromidgehalt, also $(\text{CuBr})_x\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ mit $x = 1, 2, \dots$, wurden jedoch immer wieder schwarze, plättchenförmige Kristalle mit bis zu einigen mm Kantenlänge beobachtet. Abbildung 3.10 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines solchen Plättchens. Der extreme Schichtcharakter (vgl. auch Kapitel 3.3.1.1) dieser Kristalle ist dort deutlich zu erkennen; ein vermeintlicher Einkristall besteht aus vielen übereinander gestapelten Plättchen mit einer Dicke deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$. Es gelang dennoch, die Struktur und Zusammensetzung dieser Verbindung aufzuklären. Kristallographische Daten sind in Tabelle 3.5 angegeben.

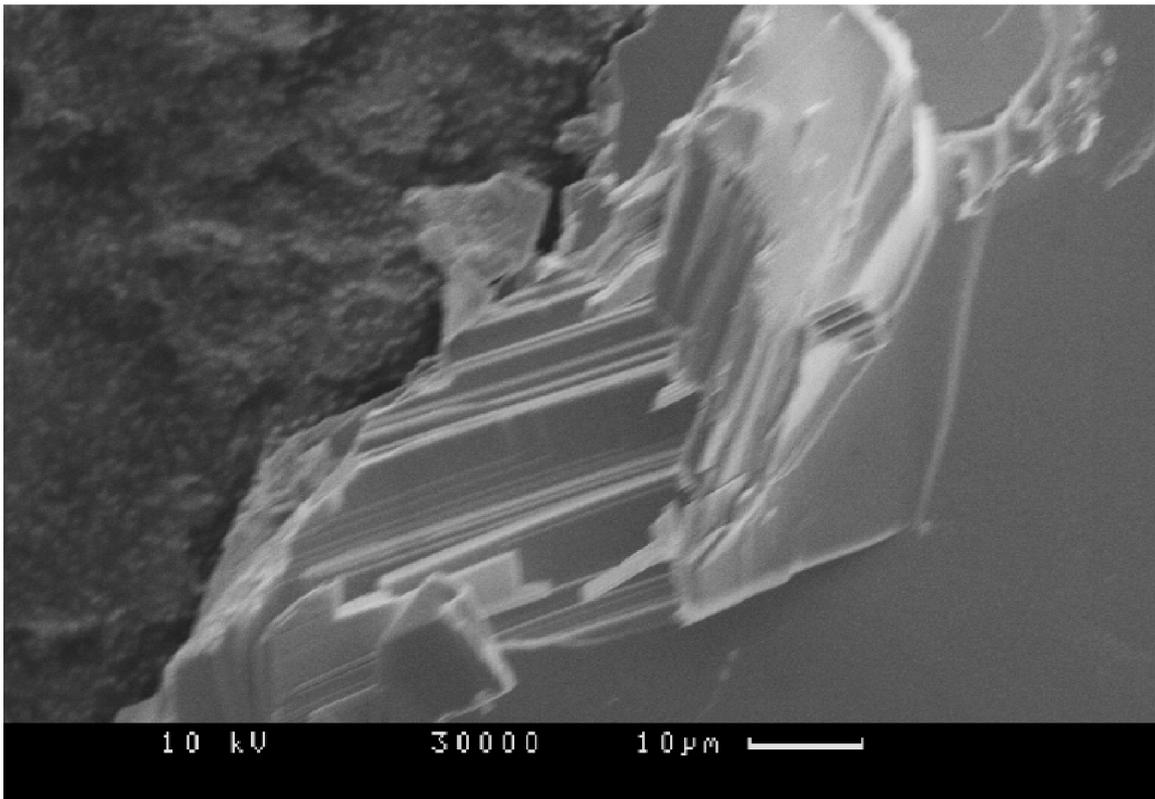


Abb. 3.10 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (x1200) der Bruchkante einer Kristallplatte von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$. Der schichtförmige Aufbau ist in der Regel nur an solchen Bruchstücken zu erkennen. Die Dicke einzelner Schichten liegt deutlich unter $1 \mu\text{m}$.

Wie schon im Lichtmikroskop zu erkennen, sind die Kristalle von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ systematisch verzwillingt. Abbildung 3.11 zeigt schematisch das Reflexionsverhalten solcher Kristalle. In der Verfeinerung wurde eine der Spiegelebenen der Laue-Gruppe $4/mmm$, die in der tatsächlich vorliegenden Laue-Gruppe $4/m$ nicht vorhanden sind, als Zwillings-element berücksichtigt. Die entsprechende Matrix ist $(0\ 1\ 0/1\ 0\ 0/0\ 0\ 1)$. Das Volumen des zweiten Individuums war 8.2(6)%.

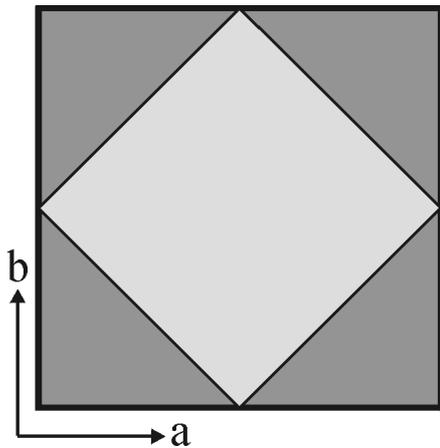


Abb. 3.11 Schematische Darstellung des Reflexionsverhaltens von Kristallen von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ unter dem Lichtmikroskop.

Tabelle 3.6 enthält die Lageparameter und die äquivalenten Auslenkungsparameter, anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.7 angegeben. Tabelle 3.8 enthält ausgewählte Abstände und Winkel. Während die Besetzungsfaktoren für Cu1-Cu3 innerhalb der dreifachen Standardabweichung vollbesetzten Positionen entsprechen, ist die Position von Cu4 deutlich unterbesetzt, so daß sich aus der Strukturverfeinerung eine Zusammensetzung von $\text{CuBrCu}_{1.203}\text{TeS}_2$ (im folgenden mit $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ bezeichnet) ergibt. Dieses Resultat wird durch präparative Untersuchungen bestätigt. Ansätze der nominellen Zusammensetzung CuBrCuTeS_2 liefern keine einphasigen Proben. Durch semiquantitative EDX-Analysen wurde die Zusammensetzung ausgewählter Einkristalle bestimmt zu: $\text{Cu} : \text{Br} : \text{Te} : \text{S} = 0.350 : 0.169 : 0.158 : 0.324$ (ber.: $0.355 : 0.161 : 0.161 : 0.322$). Eine nähere Betrachtung der in Abbildung 3.12 dargestellten Kristallstruktur von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ macht dieses Ergebnis verständlich.

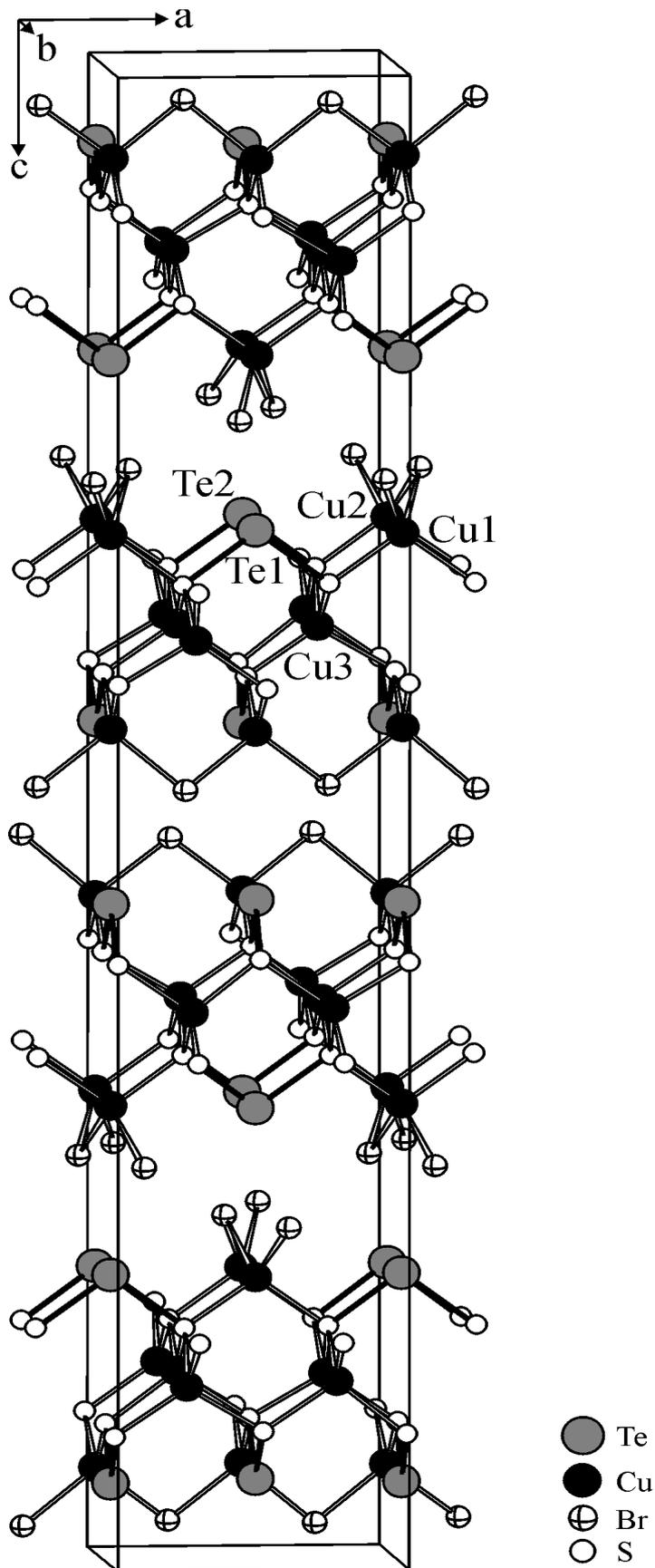


Abb. 3.12 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$. Um den Schichtcharakter der Verbindung hervorzuheben, sind die fehlgeordneten Kupferatome in den van der Waals-Lücken (Cu4) nicht dargestellt. Die Zentralatome einzelner Baugruppen (Te1 , Te2 , Cu1 , Cu2 und Cu3) sind markiert. Details werden in Abbildung 3.13 dargestellt.

Um Cu3 sind vier Schwefelatome tetraedrisch angeordnet. Diese Schwefelatome sind Bestandteil von vier verschiedenen $[\text{TeS}_2]$ -Gruppen und weiterhin an Cu1 und Cu2 gebunden. Cu1 und Cu2 bilden mit Br Zickzack-Ketten entlang $[100]$ bzw. $[010]$ aus. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die markierten Atome Cu1 und Te1 bzw. Cu2 und Te2 bei gleichen Lageparametern y und z in ihrer x -Koordinate um $\Delta x = 0.5$ unterscheiden.

Die Verbindung $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ enthält bisher in der Literatur nicht beschriebene $[\text{TeS}_2]$ -Polychalkogenidionen, s. Abbildung 3.13 und 3.14. Weitere Baugruppen sind $[\text{CuS}_4]$ - und $[\text{CuS}_2\text{Br}_2]$ -Tetraeder. Auch die fehlgeordneten Atome Cu_4 sind gemäß $[\text{CuTe}_2\text{Br}_2]$ vierfach koordiniert. Während in heteroatomaren Polysulfidselenid-Ionen (z.B. in $\alpha\text{-CsCu}(\text{S}_x\text{Se}_{4-x})$ und $\text{CsCu}(\text{S}_x\text{Se}_{6-x})$ [Raymond, 96]) Schwefel nur eine geringe Präferenz für die endständigen Positionen zeigt, sind in $[\text{TeS}_2]$ die Tellur- und Schwefelatome auf definierten, unterschiedlichen Positionen lokalisiert. Dabei nehmen die Telluratome immer die zentrale Lage in der gewinkelten Chalkogen-Dreierkette ein. Geht man für Kupfer von einer Formalladung von +1 und für Brom von -1 aus, dann ergibt sich bei einer Zusammensetzung von CuBrCuTeS_2 für diese Polychalkogenidionen $[\text{TeS}_2]$ eine formale Ladung von -1. Es handelt sich also um Radikalanionen mit 19 Valenzelektronen. Mit $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ liegt somit eine Verbindung vor, die die Reihe solcher Radikalanionen (vgl. O_3^{1-} , S_3^{1-} , SeO_2^{1-}) um ein schwereres Homologes ergänzt. Jedes fünfte Polychalkogenid-Ion muß jedoch formal zweifach negativ geladen sein, da in die van der Waals-Lücken 0.2 Kupferatome pro Formeleinheit intercaliert sind. Zumindest bei Raumtemperatur kann röntgenographisch keine Ausordnung der $[\text{TeS}_2]^{\bullet 1-}$ - und $[\text{TeS}_2]^{2-}$ -Spezies nachgewiesen werden. Kristallchemisch läßt sich $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ beschreiben als $(\text{CuBr})_5\text{Cu}_6[\text{TeS}_2]_4^{\bullet 1-}[\text{TeS}_2]_1^{2-}$. Das „überschüssige“ Elektron ist zumindest bei Raumtemperatur im Sinne einer gemischtvalenten Verbindung nicht zu lokalisieren.

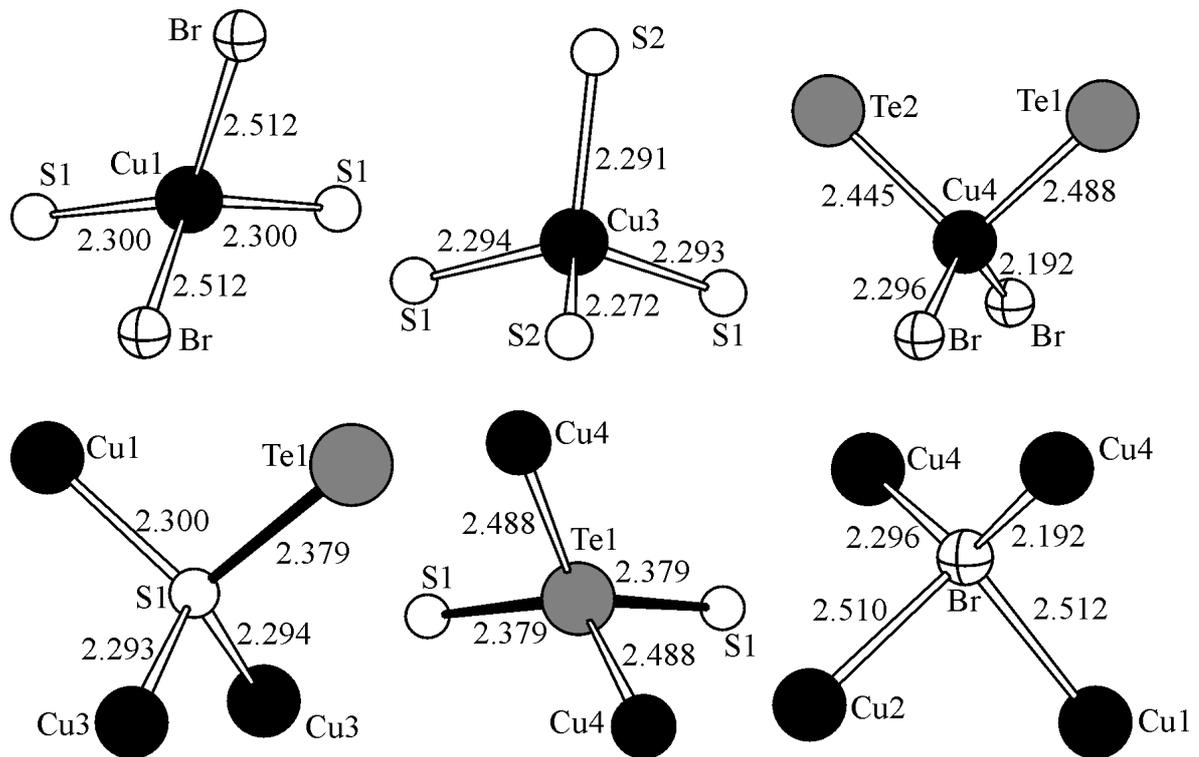


Abb. 3.13 Strukturdetails und Bindungsabstände [Å] für $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$. Die Koordinationssphären für Cu2 und Te2 sind nicht explizit dargestellt, da sie bis auf kleine Unterschiede denen von Cu1 bzw. Te1 entsprechen (vgl. Abbildung 3.12). Es ist zu berücksichtigen, daß die Position von Cu4 nur zu 20% besetzt ist. Dies kann als Grund für die zu kurzen Abstände $d(\text{Cu4-Br})$ und $d(\text{Cu4-Te})$ angesehen werden.

Man kann für eine hypothetische Verbindung $\text{CuBrCu}_2\text{TeS}_2$, also eine vollständig intercalierte Variante von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$, gemäß den von Parthé [Parthé, 64] aufgestellten Regeln aufgrund der Valenzelektronenzahl von $1 + 7 + 2 \cdot 1 + 3 \cdot 6 = 28$ für sieben Atome pro Formeleinheit eine Tetraederstruktur mit 4 Valenzelektronen pro Atom vorhersagen. Problematisch ist jedoch die Tatsache, daß drei Kationen (Cu) vier zumindest partiell negativ geladene Teilchen (Br, Te, S) gegenüberstehen. Es ist also nicht zu erwarten, daß eine geordnete Zinkblende- oder Wurtzitvariante auftritt. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 3.14 durch die Tetraederdarstellung verdeutlicht. Nur in der Mitte einer einzelnen Schicht – also um Cu3 – liegt ein Ausschnitt aus dem Zinkblende-Typ vor. Am oberen und unteren Rand einer solchen Schicht, also dort wo die $[\text{TeS}_2]$ -Polyanionen lokalisiert sind, kann die Anordnung der Atome in einer Zinkblende-Struktur nicht

aufrecht erhalten werden. Der Grund dafür ist, daß alle drei Atome des $[\text{TeS}_2]$ -Anions von Kupfer koordiniert werden. Um eine weitere Ausdehnung senkrecht zur Schicht zu ermöglichen, müßte Tellur neben den beiden Schwefelatomen an zwei weitere Anionen gebunden sein. Anstelle dieser Anionen liegen in der Kristallstruktur die Cu4-Atome als weitere Bindungspartner vor.

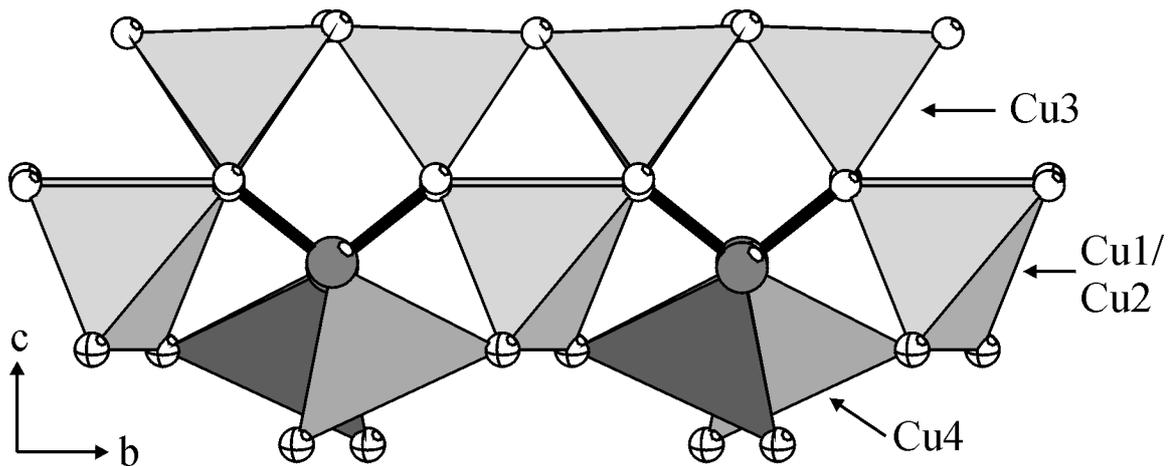


Abb. 3.14 Strukturausschnitt aus $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$. In den Tetraedern befinden sich jeweils Kupferatome. Anhand dieser Darstellung wird deutlich, daß die Telluratome „Kationenplätze“ in der Cu1/Cu2-Schicht besetzen. Infolgedessen unterscheidet sich die Orientierung der Tetraeder um Cu4 von der um die Kupferatome Cu1-Cu3. Eine zur Zinkblende analoge Anordnung ist demnach nicht möglich.

Zum Beweis für das Vorliegen von $[\text{TeS}_2]^{\bullet-}$ -Radikalanionen in $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ wurde eine mikrokristalline Probe bei 3.5 K im X-Band-ESR-Spektrometer untersucht. Beobachtet wurde ein intensives Signal, welches im Rahmen der relativ hohen Linienbreite axiale g-Komponentenaufspaltung aufweist: $g_1 = 2.0804$, $g_{2,3} = 2.0085$, s. Abbildung 3.15. Hyperfeinaufspaltung konnte nicht nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen ist das Signal nicht zu beobachten. Gründe dafür können die große Spin-Bahn-Kopplungskonstante (s.u.) und auch das oben diskutierte gemeinsame Auftreten von $[\text{TeS}_2]^{\bullet-}$ - und $[\text{TeS}_2]^{2-}$ -Anionen in $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ sein.

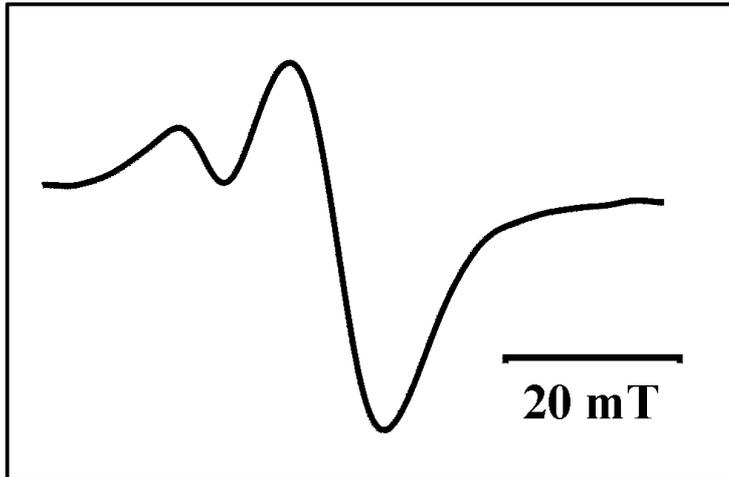


Abb. 3.15 ESR-Signal von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ bei 3.5 K.

Das Anion $\text{TeS}_2^{\bullet 1-}$ gehört zur großen Gruppe dreiatomiger Radikale mit 19 Valenzelektronen und $^2\text{B}_1$ -Grundzustand [Atkins, 67]. Vergleichsweise stabile Vertreter mit vorwiegend leichteren Atomen sind das neutrale ClO_2^\bullet [Atkins, 62a], das mit $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ im Gleichgewicht stehende $\text{SO}_2^{\bullet 1-}$ [Hodgson, 56] sowie dessen Homologes $\text{SeO}_2^{\bullet 1-}$ [Atkins, 64a], das $\text{NO}_2^{\bullet 2-}$ [Atkins, 62b] und NF_2^\bullet [Ettinger, 63], das Ozonid $\text{O}_3^{\bullet 1-}$ [Atkins, 64b] und das tiefblaue $\text{S}_3^{\bullet 1-}$ [Lunsford, 73] (farbgebender Bestandteil des Lapislazuli) [Seel, 74]. Zusammenfassende ESR-Untersuchungen über diese Radikalklasse, einschließlich Korrelationsbetrachtungen und der Abschätzung von d-Orbitalbeteiligungen, sind bereits erschienen [Atkins, 67].

Das dem hier erstmals beschriebenen $\text{TeS}_2^{\bullet 1-}$ am ehesten entsprechende $\text{SeO}_2^{\bullet 1-}$ zeigt eine nahezu axiale g-Komponentencharakteristik mit $g_1 \gg g_2, g_3$; eine ähnliche Aufspaltung ist auch für $\text{O}_3^{\bullet 1-}$ gefunden worden, s. Tabelle 3.9. Erwartungsgemäß nehmen die Abweichung von g_1 vom Wert 2.0023 für das freie Elektron sowie die g-Anisotropie $\Delta g = g_1 - g_3$ zu, wenn leichtere Atome durch schwerere Homologe mit stark steigender Spin-Bahn-Kopplungskonstante [Atkins, 67, Atkins, 64a] ersetzt werden, vgl. Tabelle 3.9. Da sich ein erheblicher Teil der Spindichte z.B. von $\text{SeO}_2^{\bullet 1-}$ am Zentralatom befindet, bewirkt die Einführung von Tellur eine deutliche Vergrößerung der Werte g_1 und Δg . Die ESR-Ergebnisse bestätigen somit widerspruchsfrei die strukturelle Identifikation von

$\text{TeS}_2^{\bullet 1-}$ und fügen einer der bekanntesten Klassen anorganischer Radikale einen neuen Vertreter hinzu.

Tabelle 3.9 ESR-Daten von 19 Valenzelektronen-Radikalen

	g_1	g_2/g_3	(g_{\perp})	$\Delta g = g_1 - g_3$	Lit.
$\text{O}_3^{\bullet 1-}$	2.0174	2.0025/2.0013	(2.0019)	0.0161	[Atkins, 64b]
$\text{SeO}_2^{\bullet 1-}$	2.0317	2.0066/1.9975	(2.0021)	0.0342	[Atkins, 64a]
$\text{TeS}_2^{\bullet 1-}$	2.0804		(2.0085)	0.0719	diese Arbeit

3.3.1.4 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Um die Bindungswechselwirkungen zwischen Tellur und Schwefel in den hier vorgestellten $[\text{TeS}_3]^{2-}$ - $[\text{TeS}_2]^{\bullet 1-}$ -Anionen mit denen in neutralen $^1[\text{STe}]$ -Polymeren vergleichen zu können, wurden Ramanspektren von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$, $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$, $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ und CuClSTe aufgenommen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Für die isolierten $[\text{TeS}_3]^{2-}$ - und $[\text{TeS}_2]^{\bullet 1-}$ -Ionen liegen die Valenzschwingungen $\nu(\text{Te-S})$ im Bereich von $371 - 328 \text{ cm}^{-1}$. Für das Thiotellurat(IV)-Ion sind bei C_{3v} -Symmetrie 3 Valenzschwingungen zu erwarten, wobei zwei ν_{as} entartet sind. Sie liegen im Fall von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ bei $\nu_{\text{as}} = 359 \text{ cm}^{-1}$. Die symmetrische Valenzschwingung liegt bei $\nu_{\text{s}} = 336 \text{ cm}^{-1}$. Im Fall von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ haben die Thiotellurat(IV)-Ionen keine ideale C_{3v} -Symmetrie. Demzufolge ist die Entartung der ν_{as} aufgehoben. Die entsprechende Bande zeigt eine Schulter bei ca. 355 cm^{-1} . Für das Radikalanion $[\text{TeS}_2]^{\bullet 1-}$ sind bei C_{2v} -Symmetrie zwei Schwingungen zu erwarten. Diese liegen ebenfalls bei ca. 350 cm^{-1} . Da der Winkel S-Te-S deutlich größer als 90° ist, ist die antisymmetrische Valenzschwingung bei größeren Wellenzahlen zu erwarten [Lutz, 97]. Der Mittelwert der Valenzschwingungen für die $[\text{TeS}_3]^{2-}$ - und $[\text{TeS}_2]^{\bullet 1-}$ -Ionen liegt bei ca. 350 cm^{-1} . Unterschiedliche Einflüsse, wie z.B. die verschiedene Zahl der Koordinationspartner des Tellurs und unterschiedliche Formalladungen, kompensieren

sich offensichtlich. Im Gegensatz dazu sind die Valenzschwingungen der neutralen ${}^1[\text{STe}]$ -Polymere zu deutlich kleineren Wellenzahlen (317 und 278 cm^{-1}) verschoben. In diesem Fall sind die Bindungen Te-S also deutlich schwächer, da die Schwefelatome an zwei Telluratome gebunden sind.

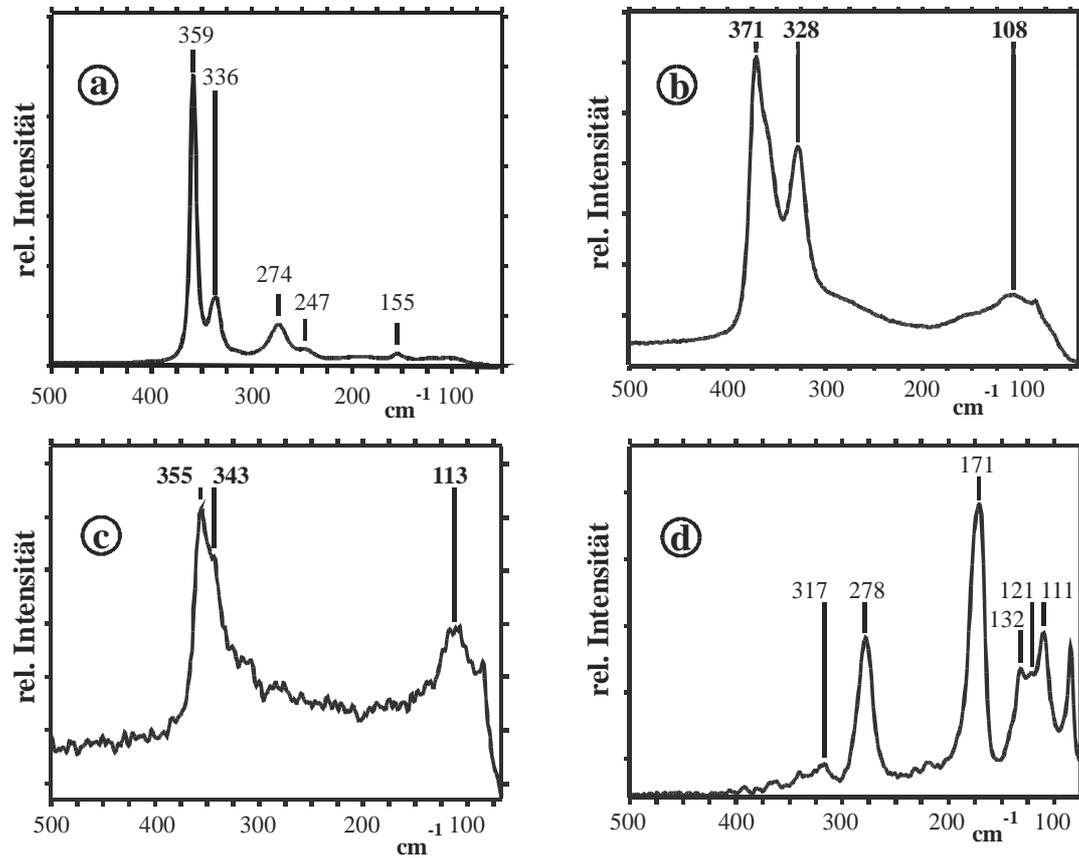


Abb. 3.16 Ramanspektren von a) $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$, b) $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$, c) $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$ und d) CuClSTe . Die Valenzschwingungen $\nu(\text{Te-S})$ für die isolierten $[\text{TeS}_3]^{2-}$ - (a, b) und $[\text{TeS}_2]^{1-}$ -Ionen (c) liegen im Bereich von $371 - 328\text{ cm}^{-1}$. Für die ${}^1[\text{STe}]$ -Polymere (d) dagegen beobachtet man die entsprechenden Banden bei 317 und 278 cm^{-1} . Die genaue Zuordnung der weiteren Banden ist noch unklar, es handelt sich dabei vermutlich um Cu-S- bzw. Cu-X-Valenzschwingungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

3.3.2 Verbindungen $(\text{CuX})_n\text{Cu}_m\text{MS}_x$ mit $\text{M} = \text{Sb}$

Ersetzt man die zweifach negativ geladenen Thiotellurat(IV)-Ionen in $(\text{CuX})_n\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) z.B. durch dreifach negativ geladene Thioantimonat(III)- oder Thioarsenat(III)-Ionen, so erhält man Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CuX})_n\text{Cu}_3\text{M}^{3+}\text{S}_3$. Als erster Vertreter dieser Verbindungsklasse konnte rot-oranges $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ phasenrein hergestellt und charakterisiert werden. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [A12] wiedergegeben, so daß diese hier nur kurz zusammengefaßt werden sollen.

Die Iodidionen in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ bilden in der Kristallstruktur eine eutaktische Packung, die vom hexagonalen Diamant abgeleitet werden kann. Ein Teil der Positionen in dieser Packung ist nicht durch Iodidionen sondern durch Thioantimonat(III)-Ionen besetzt. Diese $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten können aufgrund der Ergebnisse ramanspektroskopischer Untersuchungen als voneinander isoliert angesehen werden. Die Anionenteilstruktur von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ist in Abbildung 3.17 wiedergegeben.

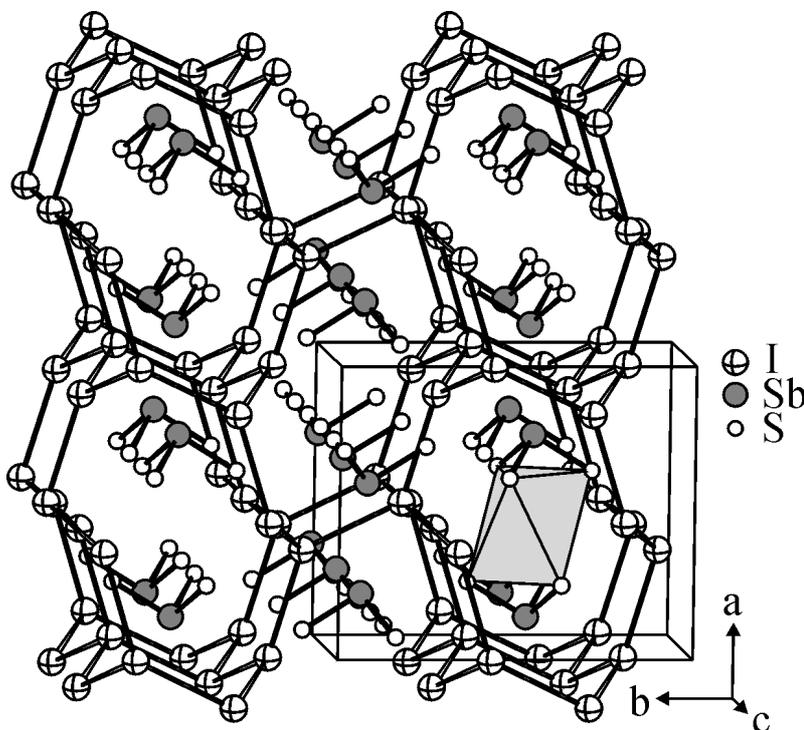


Abb. 3.17 Anordnung der Anionen in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$. Die Packung der Iodidionen läßt sich vom hexagonalen Diamant ableiten. Ein Teil der Iodidpositionen in dieser Packung ist nicht besetzt. In den entstehenden Lücken sind $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten lokalisiert. Die Schwefelatome je zweier solcher Anionen bilden verzerrte Oktaeder; ein solches Oktaeder ist hervorgehoben.

Die Kupferatome in dieser Verbindung sind tetraedrisch bzw. trigonal planar von Iod und Schwefel koordiniert. Dabei liegt eine ausgeprägte Fehlordnung vor, die mit der hohen Kupferionenleitfähigkeit in Zusammenhang steht. Die Verteilung der Kupferatome wurde durch eine Strukturverfeinerung unter Verwendung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter bestimmt. So waren ausgeprägte Aufenthaltsbereiche für die Kupferatome insbesondere auf den Flächen der in Abbildung 3.17 gezeigten Oktaeder nachzuweisen, s. Abbildung 3.18. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen konnte nachgewiesen werden, daß die Kupferatome mit sinkender Temperatur zumindest partiell eine lineare Koordination durch zwei Schwefelatome bevorzugen. Solche zweifach koordinierten Kupferatome sind typisch für Oxocuprate(I) [Müller-Buschbaum, 91].

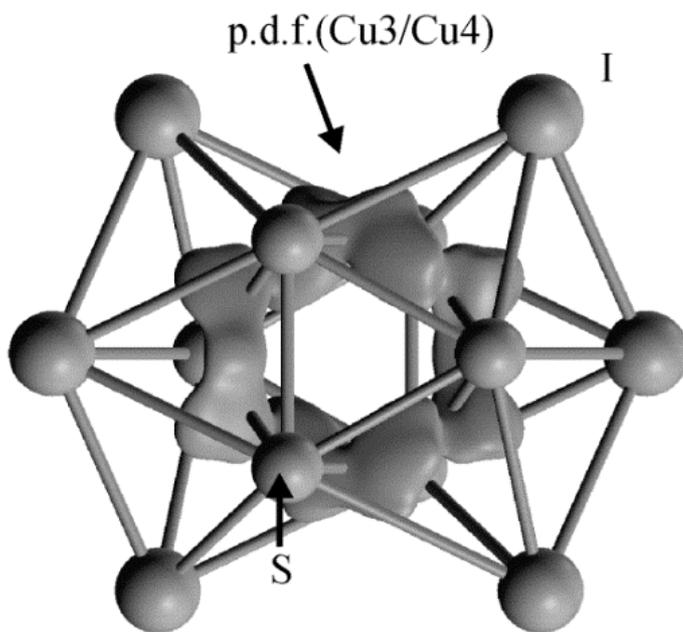


Abb. 3.18 Strukturdetail aus $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$. Gezeigt ist eine dreidimensionale Isofläche der p.d.f. für die Kupferatome auf den Dreiecksflächen eines in Abbildung 3.17 hervorgehobenen Oktaeders S_6 (kleine Kugeln). Die Koordinationssphäre der Kupferatome wird durch die umgebenden Iodatome (große Kugeln) vervollständigt.

4 Untersuchungen an ternären Kupfer-Antimon-Chalkogeniden

4.1 Einführung

Die metallreichen ternären Kupfer-Antimon-Chalkogenide Cu_3SbS_3 und Cu_3SbSe_3 sind erst seit wenigen Jahren bekannt. In älteren Arbeiten wurde Cu_3SbS_3 häufiger mit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ verwechselt, da sich beide Verbindungen nur geringfügig in ihrer Zusammensetzung unterscheiden ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} = 4 \times \text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{S}$). Während jedoch $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ kubisch kristallisiert, liegt Cu_3SbS_3 bei Zimmertemperatur monoklin vor. Cu_3SbS_3 wurde erstmals 1971 von *Godovikov* [Godovikov, 71] und kurze Zeit später von *Skinner et al.* [Skinner, 72] beschrieben. *Karup-Møller et al.* [Karup-Møller, 74] fanden das entsprechende Mineral *Skinnerit*. Für die bei Zimmertemperatur monokline Verbindung wurde eine Phasenumwandlung bei ca. 122 °C in eine orthorhombische Hochtemperatur-Modifikation beobachtet. Daraus wurde in Analogie zu Cu_3BiS_3 eine hohe Beweglichkeit der Kupferionen bei erhöhter Temperatur abgeleitet [Makovicky, 75, 83]. Unterhalb von -9 °C liegt Cu_3SbS_3 ebenfalls orthorhombisch vor. Für diese Tieftemperatur-Modifikation wurde von *Whitfield* [Whitfield, 80] auf der Basis von Pulveruntersuchungen die Raumgruppe $P2_12_12_1$ und der Cu_3BiS_3 -Typ [Matzat, 72, Kocman, 73] vorgeschlagen, eine Strukturbestimmung erfolgte jedoch nicht. Widersprüchliche Angaben gibt es zur thermodynamischen Stabilität von Cu_3SbS_3 . Die Verbindung wird sowohl als eine bei Zimmertemperatur metastabile [Skinner, 72] aber auch als stabile Phase [Bryndzia, 88] beschrieben.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit lagen keine Strukturbestimmungen von Cu_3SbSe_3 , das erstmals von *Whitfield* [Whitfield, 80] dargestellt wurde, und den verschiedenen polymorphen Formen von Cu_3SbS_3 vor. Aufgrund der nur geringen Unterschiede der Gitterkonstanten für die einzelnen Phasen von Cu_3SbS_3 (s. Tabelle 4.1) und der nahezu identischen Achsverhältnisse für Cu_3SbSe_3 sind jedoch interessante strukturelle Zusammenhänge für diese Kupferchalkogenoantimonate(III) zu erwarten. Auch die von *Makovicky* [Makovicky, 75, 83] vorhergesagte erhöhte Kupfer(I)-ionenleitfähigkeit der Hochtemperaturphase von Cu_3SbS_3 sollte im Rahmen dieser Arbeit genauer beleuchtet werden.

Da die strukturellen Grundlagen zu den einzelnen Modifikationen von Cu_3SbS_3 [A13, A14] sowie Daten zur Struktur von Cu_3SbSe_3 bei Raumtemperatur [A15] bereits

publiziert sind, sollen hier die dort beschriebenen Ergebnisse nur kurz im Gesamtzusammenhang mit weiterführenden Untersuchungen wiedergegeben werden.

Tabelle 4.1 Gitterkonstanten ([Å], Pulverdaten) von Cu_3SbS_3 bei verschiedenen Temperaturen sowie von Cu_3SbSe_3 bei Raumtemperatur

T/°C (Modifikation)	a	b	c	$\beta/^\circ$	V/Å ³	Lit.
Cu_3SbS_3						
-100 (γ)	7.884(2)	10.219(2)	6.623(2)	90	1067.2(4)/2	[A13]
-50 (γ)	7.884(1)	10.221(1)	6.624(1)	90	1067.6(2)/2	[A14]
-33 (γ)	7.84	10.22	6.60	90	1057.6/2	[Whitfield, 80]
25 (β)	7.808(1)	10.233(2)	13.268(2)	90.31(1)	1060.1(2)	[A13]
25 (β)	7.815(1)	10.252(3)	13.270(2)	90.35(2)	1063.2	[Karup, 74]
25 (β)	7.814(1)	10.242(1)	13.273(1)	90.29(1)	1062.2	[Makovicky, 95]
150 (α)	7.81	10.25	6.61	90	1058/2	[Makovicky, 75]
200 (α)	7.828(3)	10.276(4)	6.604(3)	90	1062.4(4)/2	[A13]
Cu_3SbSe_3						
-33	7.34	10.61	6.83	90	1156/2	[Whitfield, 80]
25	7.9865(8)	10.6138(9)	6.8372(7)	90	1159.2(2)/2	[A15]

4.2 Verbindungen der Zusammensetzung Cu_3SbQ_3 (Q = S, Se)

4.2.1 Präparation und Charakterisierung mikrokristalliner Proben

Die wesentlichen Angaben zur Präparation von Cu_3SbS_3 finden sich in [A13]. Stöchiometrische Mischungen von Cu_2S und Sb_2S_3 wurden bei 650 °C aufgeschmolzen, in Eiswasser abgeschreckt und anschließend bei 580 °C getempert. Nach ausreichend langer Temperzeit waren weder in abgeschreckten noch in langsam (20 °C/h) abgekühlten Proben röntgenographisch Nebenprodukte wie z.B. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ nachzuweisen,

ein entsprechendes Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Das spricht dafür, daß es sich bei Cu_3SbS_3 in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Bryndzia* [Bryndzia, 88] um eine auch bei Zimmertemperatur thermodynamisch stabile Verbindung handelt. Häufig tritt jedoch $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ als Nebenprodukt auf [A14]. Thermoanalytische Untersuchungen (DTA/DSC) bestätigen die für Cu_3SbS_3 beschriebenen reversiblen Phasenumwandlungen, eine bei 121 °C und eine zweite bei -9 °C [Makovicky, 72, Whitfield, 80, A13]. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Aufnahmen bestimmt, s. Tabelle 4.1. Danach liegt Cu_3SbS_3 bei Zimmertemperatur eindeutig monoklin vor (β -Phase), wobei die geringe Abweichung des Winkels β von 90° ($\beta = 90.31(1)^\circ$) vermutlich in älteren Arbeiten nicht erkannt wurde. Demzufolge wurde die Verbindung dort orthorhombisch indiziert.

Aus den Gitterkonstanten von Cu_3SbS_3 bei verschiedenen Temperaturen könnte geschlossen werden, daß sich die Kristallstrukturen der einzelnen Modifikationen nur geringfügig unterscheiden. Auffallend ist die im Vergleich zur α - und γ -Phase verdoppelte c-Achse der β -Phase. Daneben zeigt sich, daß sich das Kristallgitter in der Tieftemperatur-Modifikation in Richtung der a-Achse im Vergleich zur β -Modifikation aufweitet. Um die strukturellen Unterschiede der einzelnen Phasen aufzuklären, wurden röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen (α -, β - Cu_3SbS_3) sowie an polykristallinen Proben (γ - Cu_3SbS_3) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Von Cu_3SbSe_3 wurden ebenfalls Einkristallstrukturanalysen angefertigt. Daneben wurde diese Verbindung als Testsubstanz für ein neues Verfahren zur Überprüfung der Eindeutigkeit von Strukturanalysen verwendet [Pilz, 96, Fischer, 97, Pfitzner, 98].

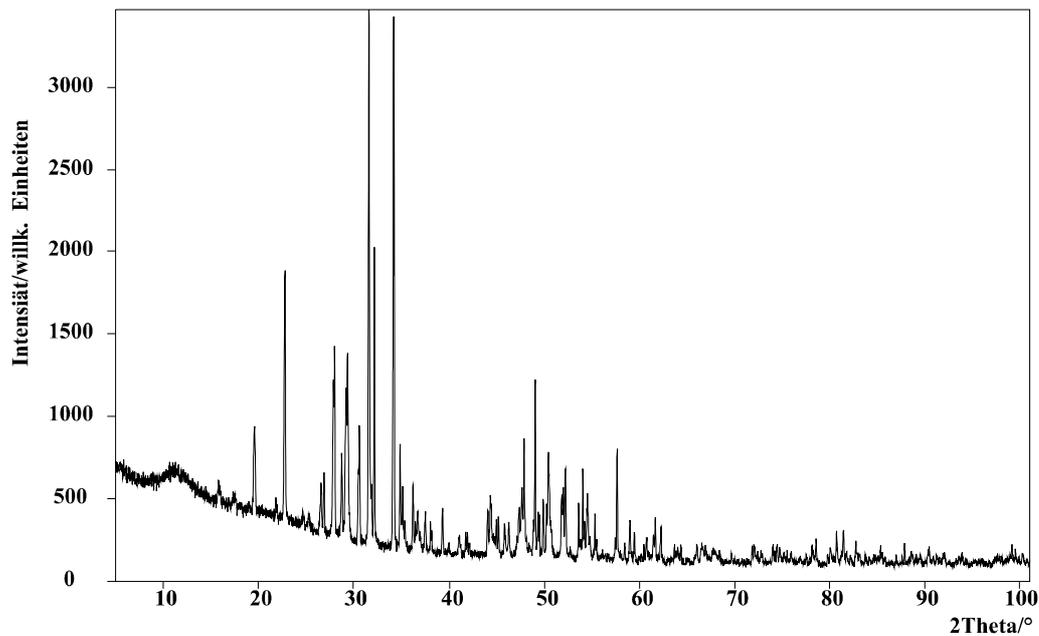


Abb. 4.1 Röntgenpulverdiffraktogramm von β - Cu_3SbS_3 bei Zimmertemperatur (Flachbettprobe).

4.2.2 Die Kristallstrukturen von Cu_3SbQ_3

Die Strukturuntersuchungen an den drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 (α = Hochtemperatur-Modifikation ($T > 121$ °C), β = Raumtemperatur-Modifikation ($-9 < T < 121$ °C), γ = Tieftemperatur-Modifikation ($T < -9$ °C)) sowie Cu_3SbSe_3 zeigen, daß wesentliche Teile der dreidimensionalen Atomanordnung in allen vier Phasen nahezu unverändert vorliegen. So ergeben sich für die Antimon- und Chalkogenpositionen nur geringfügige Änderungen. Die strukturellen Zusammenhänge sind in Abbildung 4.2 in Form eines „Bärnighausen-Diagramms“ [Bärnighausen, 80, 96] dargestellt.

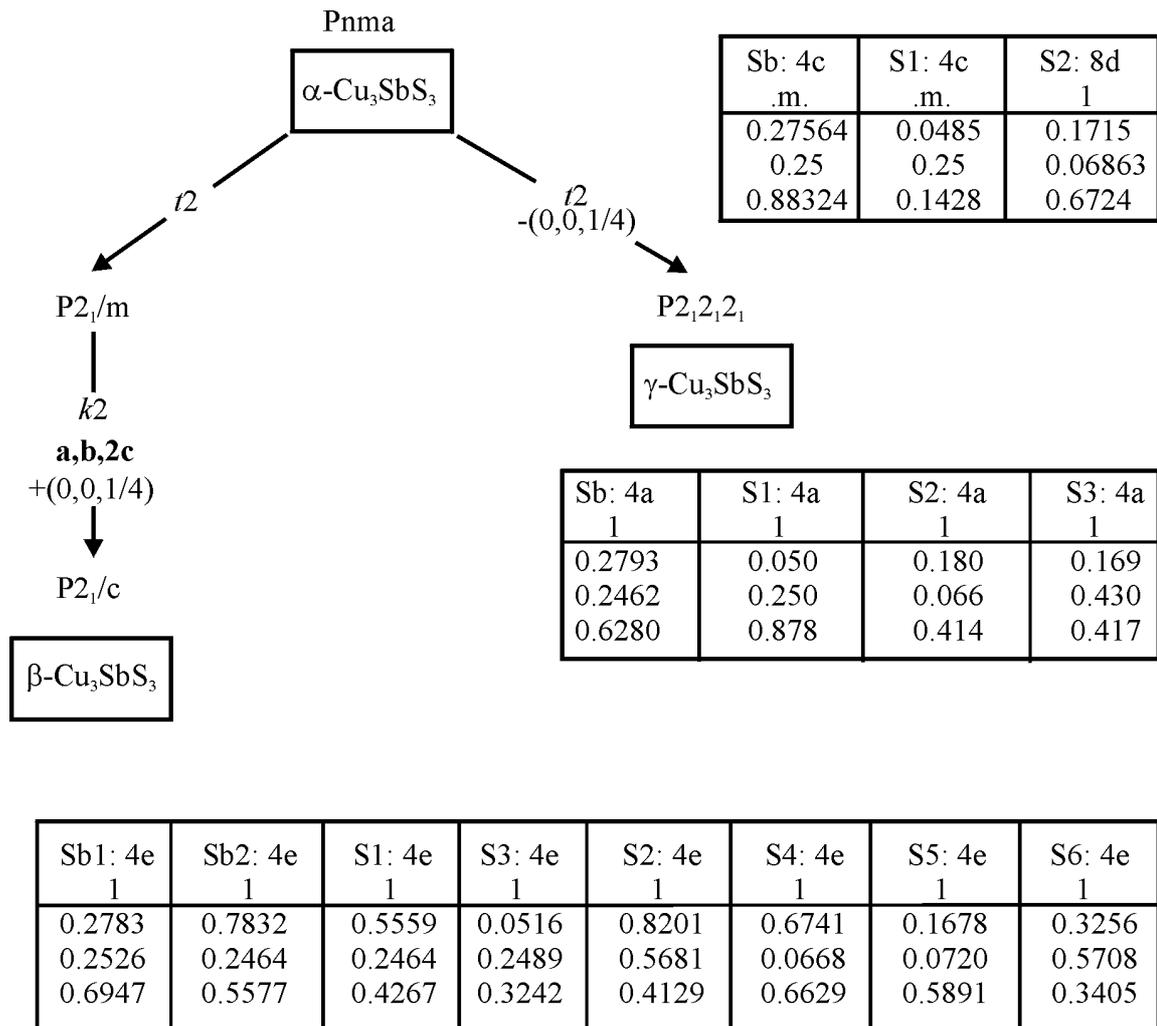


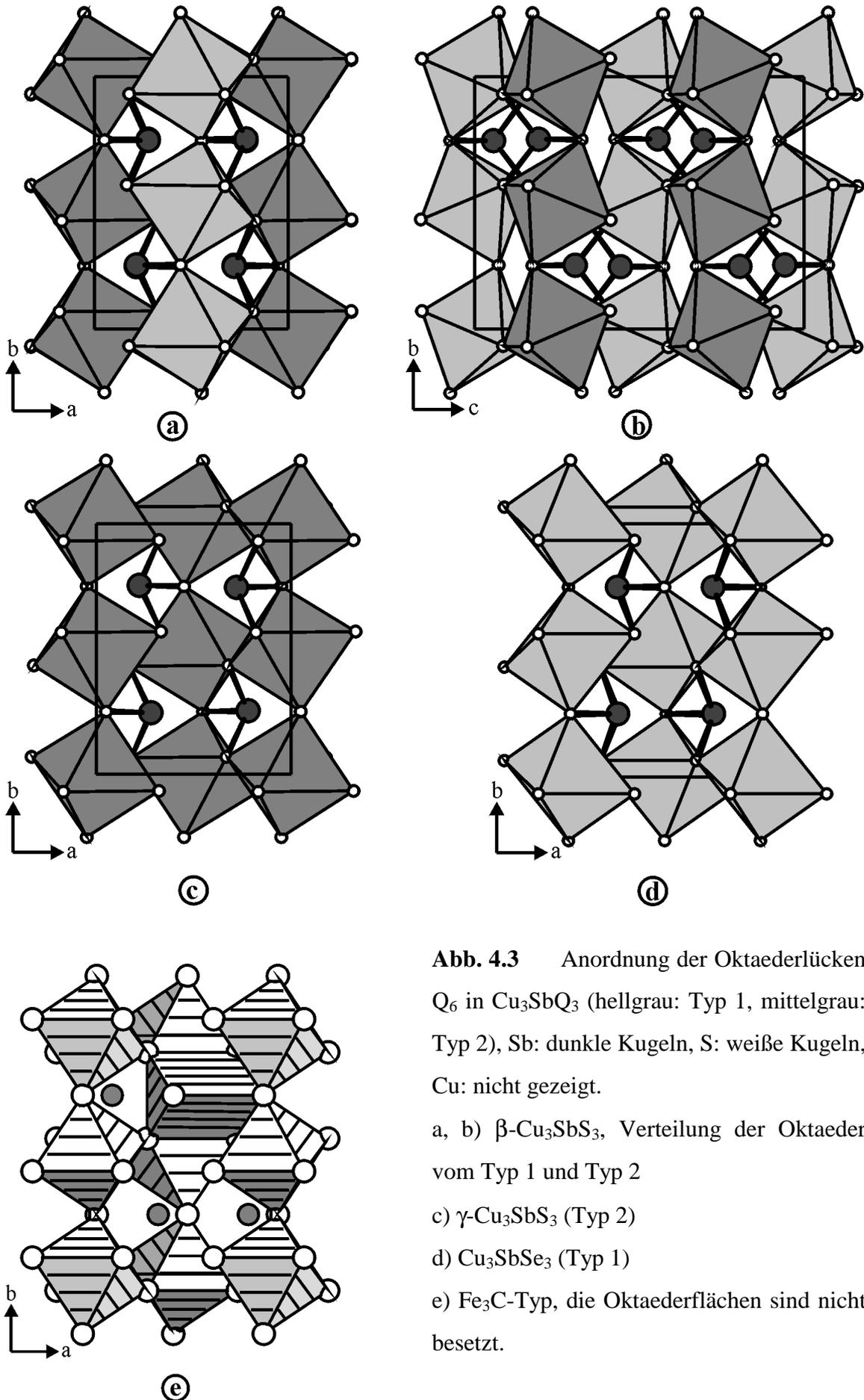
Abb. 4.2 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 (die Lageparameter für Antimon und Selen in Cu_3SbSe_3 entsprechen denen für $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten für $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ aus [A13] in die äquivalente Zelle mit dem Ursprung bei 0, 0.5, 0.5 transformiert. Interessanterweise ist die Symmetrie der Tieftemperatur-Modifikation $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ höher als die der Raumtemperatur-Modifikation $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$.

Der Aristotyp für die verschiedenen Strukturen der Kupfer-Antimon-Chalkogenide Cu_3SbQ_3 ist der Fe_3C -Typ. Darin liegen aus Eisenatomen gebildete, nicht besetzte Oktaederlücken sowie durch Kohlenstoff zentrierte trigonale Prismen vor (Abbildung 4.3e). In den Chalkogeniden Cu_3SbQ_3 werden die Lagen der Eisenatome durch die Chalkogenatome Q eingenommen und Antimon besetzt die Position des Kohlenstoffs in den trigonalen Prismen. Es ist jedoch aus dem Zentrum zu einer der beiden Dreiecks-

flächen hin verschoben, so daß nur drei kurze Abstände $d(\text{Sb-Q})$ resultieren. Kupfer besetzt zusätzliche, im Fe_3C nicht besetzte Lagen („aufgefüllter Fe_3C -Typ“). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Modifikationen von Cu_3SbS_3 und Cu_3SbSe_3 beruhen einzig auf der Verteilung der Kupferatome in den verschiedenen Phasen. Dabei lassen sich die auftretenden Strukturen gut anhand der Belegung der Oktaederflächen mit Kupfer unterscheiden. Die verschiedenen Möglichkeiten, je zwei Kupferatome auf den acht Flächen dieser Oktaederlücken anzuordnen, sind in [A14] beschrieben.

In $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ sind die fehlgeordneten Kupferatome auf vier trigonal planar sowie eine tetraedrisch koordinierte Position verteilt und es resultieren Oktaederlücken vom Typ 4. Der Übergang $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3 \rightarrow \beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ bei $121\text{ }^\circ\text{C}$ ist höherer Ordnung. Dabei spalten die Antimonposition Sb sowie die Schwefelposition S1 in je zwei symmetrieunabhängige Lagen auf (Sb1, Sb2; S1, S3 in $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$) und die Lage S2 geht über in vier Positionen (S2, S4, S5, S6). In $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ sind die Kupferatome geordnet auf sechs ausschließlich trigonal planar koordinierte Positionen verteilt. Durch die unterschiedliche Besetzung der Oktaederflächen mit Kupfer sind die Oktaederlücken nicht mehr symmetrieäquivalent. Es treten zwei verschiedene Typen (Typ 1, Typ 2) unter Verdopplung der c-Achse auf (Abbildung 4.3b). Der Übergang $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3 \rightarrow \gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ erfolgt unter Symmetrienerhöhung und ist eindeutig erster Ordnung. Einkristalle von $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ zerfallen bei dieser Phasenumwandlung in feinkristalline Pulver. Die Kupferatome sind in dieser Modifikation wiederum ausschließlich trigonal planar koordiniert. Ihre Verteilung auf die Flächen der Oktaederlücken erfolgt in $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ so, daß nur eine Sorte von Oktaedern (Typ 2) vorliegt (Abbildung 4.3c) und damit entspricht die Metrik der Tieftemperaturphase der der Hochtemperaturphase. In Cu_3SbSe_3 sind alle Oktaeder vom Typ 1 (Abbildung 4.3d). Geringfügige Änderungen der Achsverhältnisse kommen durch die unterschiedliche Verteilung des Kupfers in den Kristallstrukturen zustande.

Die Kupferatome in Cu_3SbS_3 sind unabhängig von der jeweiligen Modifikation vollständig (oder nahezu vollständig in $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$) in den Schichten der Oktaederlücken, also in Schichten parallel (010), lokalisiert.



Auf Elementarzellebene findet also eine Trennung von Bereichen statt, in denen entweder $[\text{CuS}_3]$ - oder aber $[\text{SbS}_3]$ -Einheiten vorliegen. Dies gilt nicht für Cu_3SbSe_3 , dort findet man Kupferatome sowohl in den Oktaederschichten als auch in den Bereichen der trigonalen Prismen.

Die Polymorphie von Cu_3SbS_3 kann neben der oben beschriebenen Einteilung nach unterschiedlich belegten Oktaederlücken auch anhand der Bereiche mit kurzen Abständen $d(\text{Cu-Cu}) \leq 3 \text{ \AA}$ erfaßt werden. In Abbildung 4.4 sind Ketten bzw. Kettenbruchstücke aus Kupferatomen wiedergegeben, die in Cu_3SbQ_3 vorliegen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind für die Hochtemperaturphase $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ nur die Atome Cu1 und Cu2 dargestellt, die Lage von Cu3 befindet sich zwischen diesen beiden Positionen im Zentrum einer trigonalen Bipyramide aus Schwefelatomen (s.u. und [A14]). Selbst für Cu1 und Cu2 muß man berücksichtigen, daß die dargestellten Kupferpositionen nur teilweise besetzt sind. Während man in $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ aufgrund der Kupfer-Fehlordnung ein zweidimensionales Netzwerk aus vier- und achtgliedrigen Ringen beobachtet, liegen in den geordneten Modifikationen β - und $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ Ketten aus acht Kupferatomen bzw. eindimensional unendliche Ketten vor. Beide Anordnungen können aus der Atomverteilung bei hohen Temperaturen durch kleine Verschiebungen einzelner Atome abgeleitet werden. Insgesamt gehören in beiden geordneten Varianten jeweils nur $2/3$ aller Kupferatome zu einer solchen Kette. Die Frage ob bindende Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen für die strukturellen Phasenübergänge in Cu_3SbS_3 ausschlaggebend sind, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Es zeigt sich jedoch, daß mit sinkender Temperatur eine möglichst lange Kette aus Kupferatomen ausgebildet wird, was durchaus für solche bindenden Wechselwirkungen spricht. Im Fall von CuS wurden schwach bindende Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen für einen Phasenübergang bei tiefen Temperaturen diskutiert, obwohl die dort beobachteten Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ deutlich größer als die in Cu_3SbS_3 sind [Fjellvag, 88]. Andere Autoren konnten jedoch zeigen, daß dieser Phasenübergang von CuS besser durch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen erklärt werden kann [Liang, 93]. Im Gegensatz zu Cu_3SbS_3 liegen in Cu_3SbSe_3 keine Ketten von Kupferatomen vor, sondern ausschließlich trimere Einheiten. Diese kommen dadurch zustande, daß drei Tetraeder $[\text{CuSe}_4]$ über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind [A15].

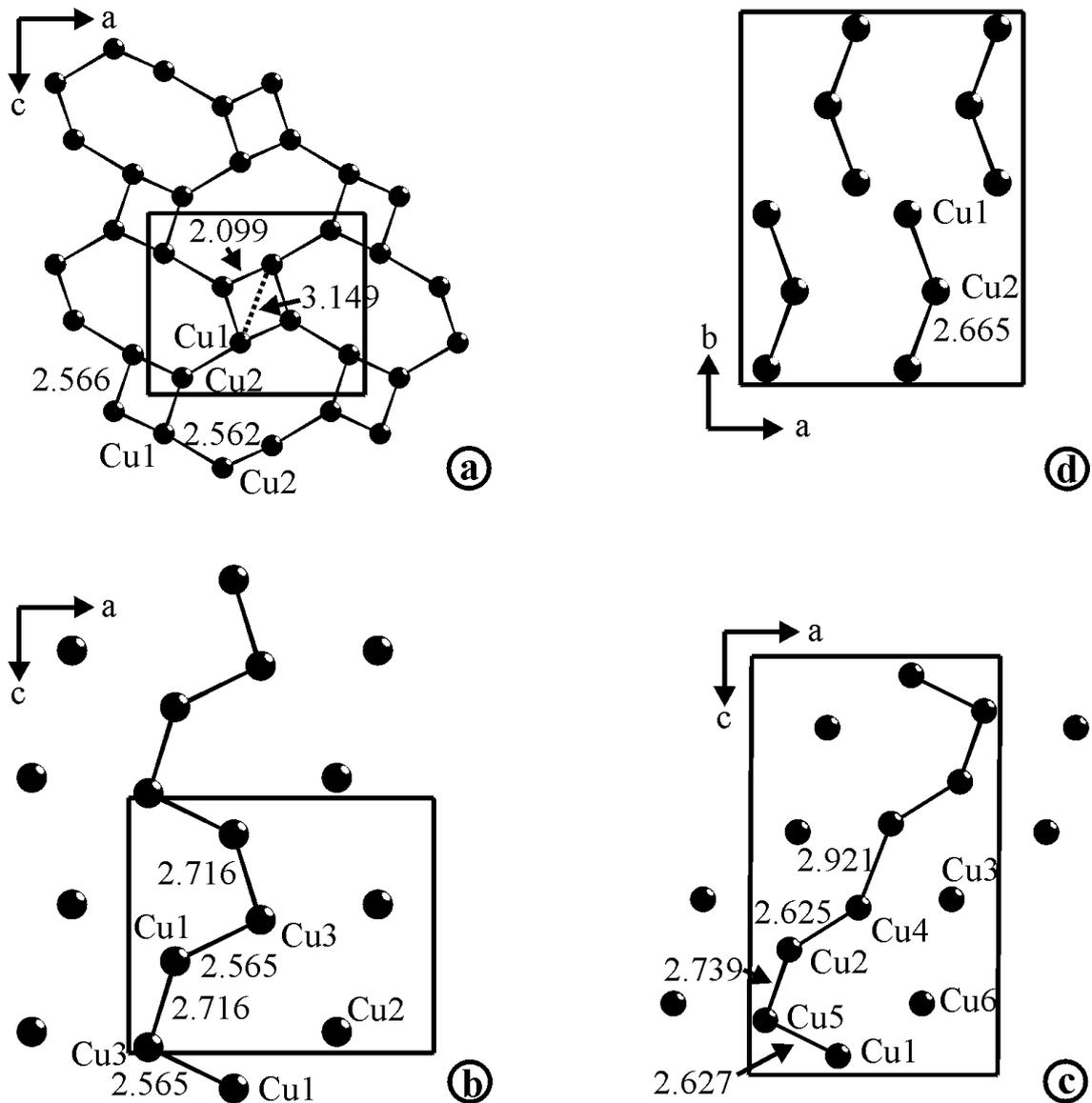


Abb. 4.4 Ketten von Kupferatomen in den unterschiedlichen Modifikationen von Cu_3SbS_3 sowie in Cu_3SbSe_3 .

a) $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ (es sind nur die Positionen von Cu1 und Cu2 dargestellt), b) $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, c) $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ und d) Cu_3SbSe_3 . Es sind nur Abstände $d(\text{Cu-Cu}) \leq 3.0 \text{ \AA}$ berücksichtigt. Man beachte die von (a-c) abweichende Blickrichtung in (d). Sowohl die in $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ als auch die in $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ vorliegende Ordnungsvariante der Kupferatome läßt sich durch geringfügige Verschiebung einzelner Kupferatome aus der Hochtemperaturphase $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ ableiten. Weitere Erläuterungen sind im Text gegeben.

4.2.3 Kupferionenleitung in Cu_3SbS_3

Bisher sind keine konkreten Angaben zur Ionenleitfähigkeit von Cu_3SbS_3 in der Literatur beschrieben. Die von *Lugakov et al.* [Lugakov, 74] unter Verwendung von ^{64}Cu -Isotopen bestimmte Aktivierungsenergie $E_A = 0.27 \text{ eV}$ für die Diffusion von Kupfer in Cu_3SbS_3 im Temperaturbereich von 200-450 °C zeigt jedoch deutlich die erhöhte Mobilität der Kupferatome in dieser Verbindung. In Abbildung 4.5 ist die aus Impedanzspektren von Pulverpreßlingen ermittelte Ionenleitfähigkeit von Cu_3SbS_3 in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Man kann anhand der Aktivierungsenergie zwei Bereiche unterscheiden. Die Änderung der Steigung tritt auf bei der Temperatur T_U , bei der auch der Phasenübergang von β - in α - Cu_3SbS_3 erfolgt.

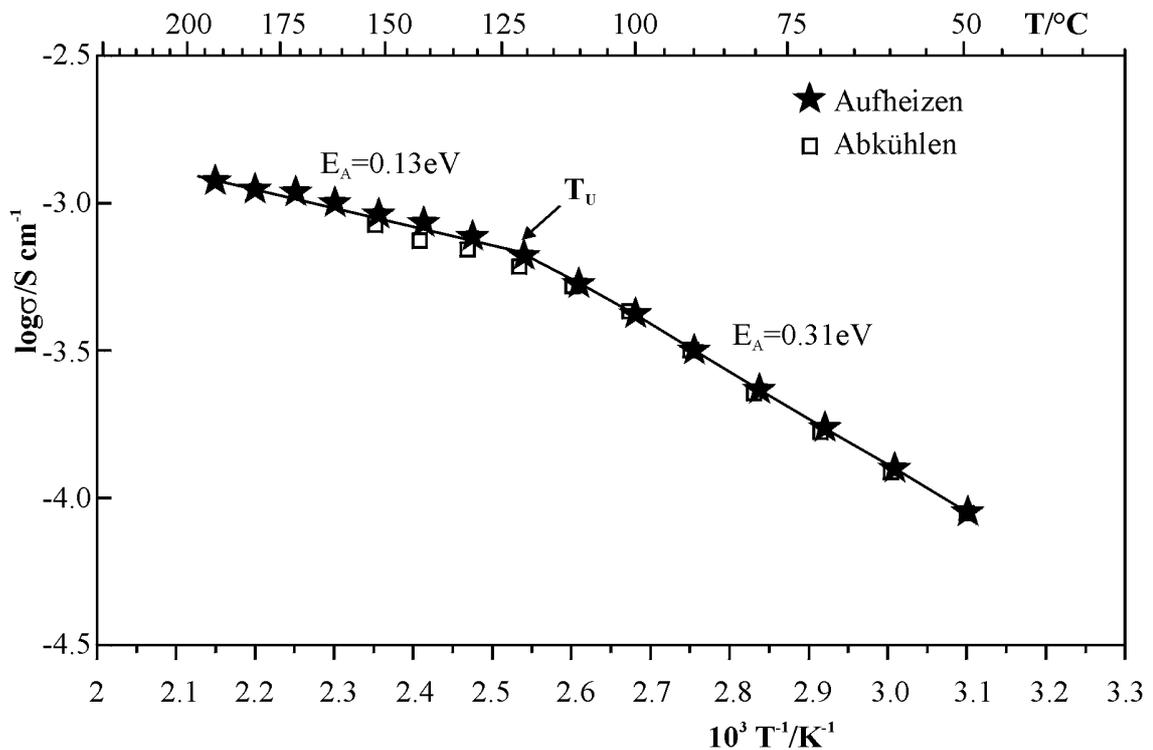


Abb. 4.5 Arrhenius-Darstellung der Ionenleitfähigkeit von Cu_3SbS_3 . Die Änderung der Aktivierungsenergie E_A erfolgt beim Übergang von der β - zur α -Modifikation.

Die Aktivierungsenergie $E_A = 0.13 \text{ eV}$ für die Hochtemperaturphase α - Cu_3SbS_3 ist relativ gering, aber für Kupfer- und Silberionenleiter nicht ungewöhnlich klein. Sie soll jedoch hier im Zusammenhang mit den Ergebnissen der röntgenographischen

Untersuchungen an α -Cu₃SbS₃ [A14] diskutiert werden. Dort konnte gezeigt werden, daß Kupfer in der Hochtemperaturphase über mindestens fünf Positionen delokalisiert ist. Die drei Lagen mit den größten Besetzungsfaktoren (Cu1-Cu3) beschreiben die Verteilung der Kupferatome in zwei flächenverknüpften Tetraedern aus Schwefelatomen. Zwei solcher Einheiten sind über ein weiteres Tetraeder jeweils über gemeinsame Flächen miteinander verbunden, s. Abbildung 4.6. Dieses Tetraeder ist durch das Atom Cu5 partiell besetzt. Die aus der j.p.d.f. abgeleiteten Potentialbarrieren für einen Platzwechsel von Kupfer innerhalb dieser Tetraedereinheiten betragen ca. 0.07 eV (Cu1 → Cu3 → Cu2) bzw. ca. 0.12 eV (Cu2 → Cu5 → Cu2'), s. Abbildung 4.7. Das höhere dieser beiden Potentiale entspricht sehr gut der aus den Impedanzmessungen ermittelten Aktivierungsenergie für die Ionenleitfähigkeit in α -Cu₃SbS₃.

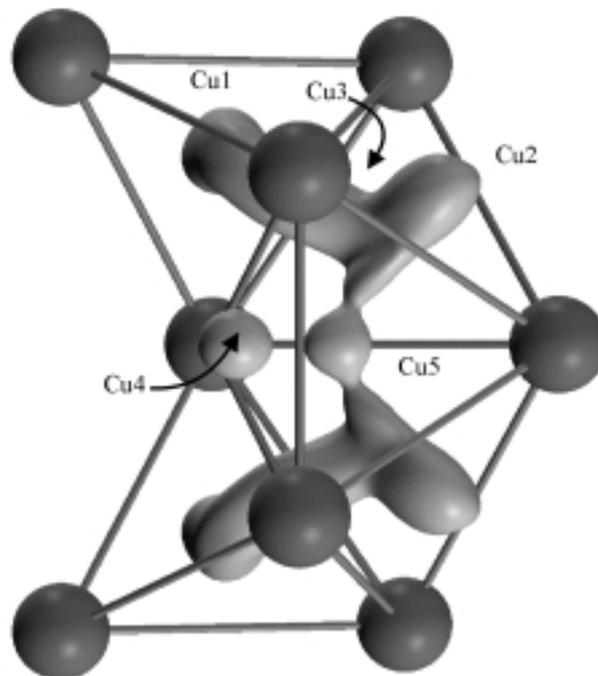


Abb. 4.6 3D-Isfläche für die j.p.d.f. von Kupfer in α -Cu₃SbS₃. Die Delokalisierung innerhalb der flächenverknüpften Tetraeder aus Schwefelatomen wird deutlich. Die Positionen für die Kupferatome können in einem gegebenen Strukturausschnitt nicht alle gleichzeitig besetzt sein [A14].

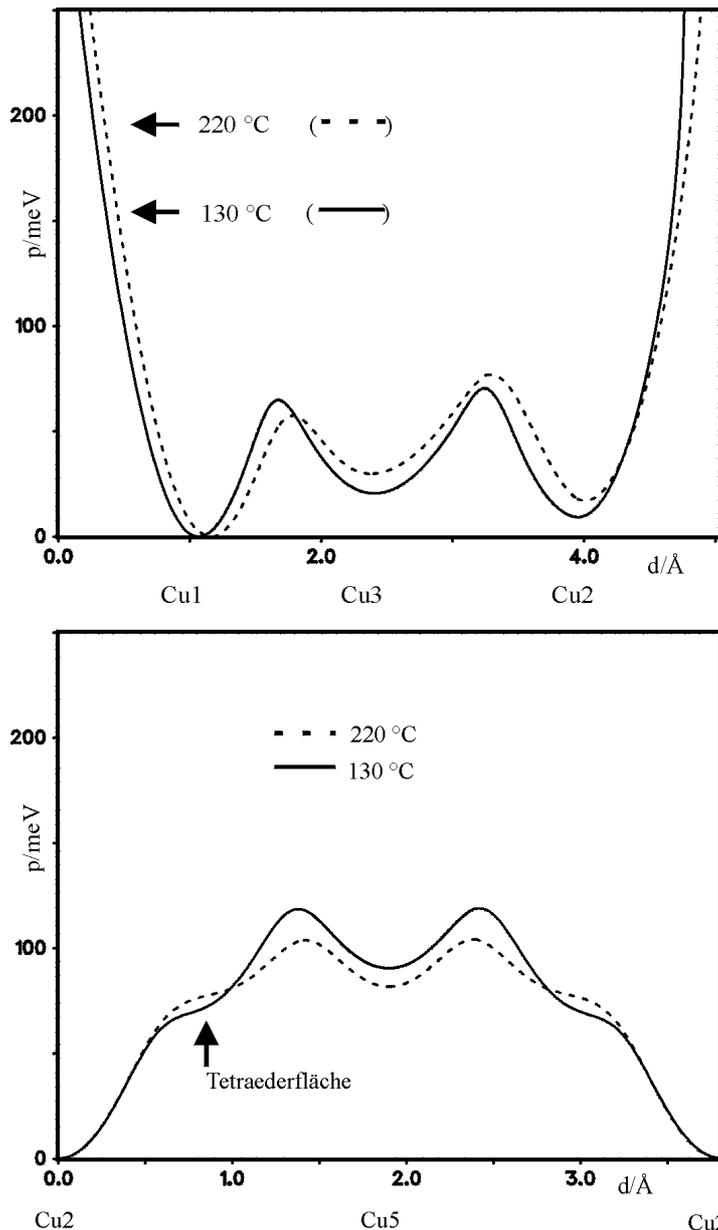


Abb. 4.7 Effektive Einteilchenpotentiale aus der j.p.d.f. für die Kupferatome in α -Cu₃SbS₃ [A14]. Die Änderung der Potentiale mit der Temperatur ist nach *Bachmann* und *Schulz* [Bachmann, 84] typisch für Split-Positionen und zeigt an, daß die Kupferionen in dieser Verbindung mobil sind. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit kann man davon ausgehen, daß das tatsächliche Potential auf der Verbindungslinie Cu1 → Cu3 → Cu2 höher ist als das hier bestimmte.

Wie jedoch in [A14] gezeigt, ermöglichen Platzwechsel innerhalb der hier diskutierten Einheit keinen dreidimensionalen Transport von Cu⁺-Ionen. Dazu müssen die Oktaederlücken passiert werden, s. Abbildung 4.8. Die Aktivierungsbarriere für einen Sprung des Kupfers durch ein solches Oktaeder läßt sich aufgrund der limitierten Meßtemperatur für die Hochtemperaturmessungen nur abschätzen. Sie liegt bei ca. 0.3 eV und stimmt gut mit dem aus Diffusionsmessungen bestimmten Wert von $E_A = 0.27$ eV [Lugakov, 74] überein. Ähnliche Diskrepanzen zwischen den Aktivierungsenergien aus Leitfähigkeitsmessungen und Diffusionsmessungen wurden z.B. von *Lugakov et al.* [Lugakov, 75] für den Kupferionenleiter Cu₃BiS₃ beobachtet. So wurden aus analogen Diffusionsmessungen (⁶⁴Cu) für E_A vergleichbare Werte wie für α -Cu₃SbS₃ ermittelt, während aus Leitfähigkeitsmessungen um den Faktor 2.8-3 geringere Aktivierungsenergien bestimmt

wurden. Als möglicher Grund für die im Vergleich zur tatsächlichen Aktivierungsbarriere niedrigeren Werte für E_A in den Leitfähigkeitsexperimenten wird in solchen fehlgeordneten Systemen das Vorliegen kooperativer Effekte beim Ladungstransport über Cu^+ -Ionen diskutiert [Lugakov, 75, Macdonald, 87].

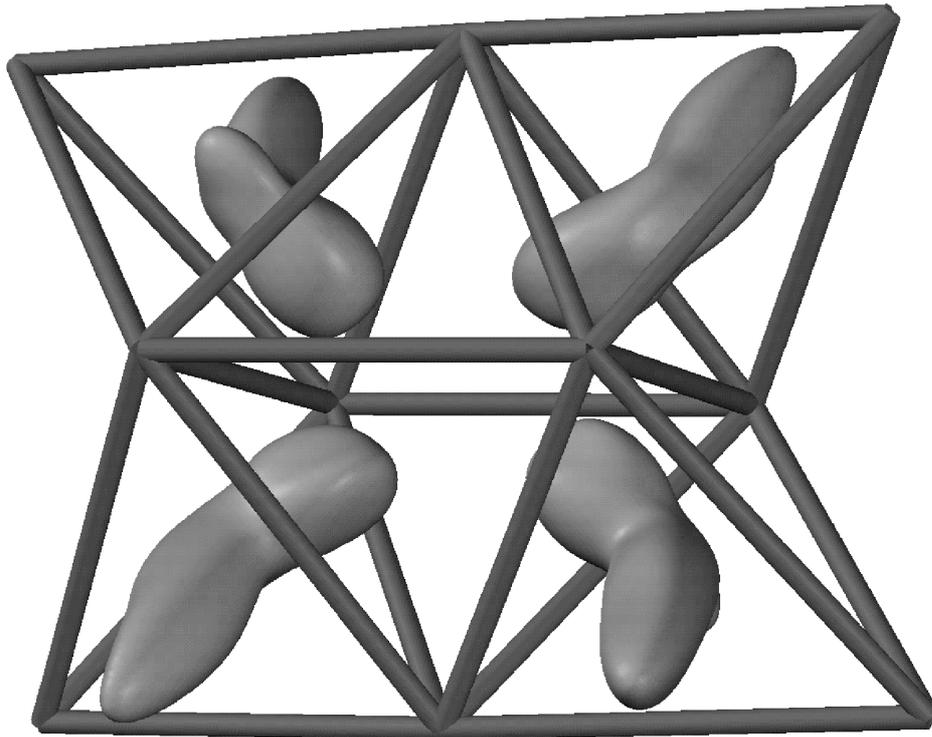


Abb. 4.8 3D-Isfläche der j.p.d.f. von Kupfer auf den Flächen eines Oktaeders S_6 und in damit über gemeinsame Flächen verknüpften Tetraedern S_4 in α - Cu_3SbS_3 . Obwohl die einzelnen Aufenthaltsbereiche z.T. nur ca. 2 Å voneinander entfernt sind, ist die Potentialbarriere dazwischen mit ca. 0.3 eV (abgeschätzt) deutlich höher als für die in Abbildung 4.6 dargestellte Anordnung. Der Grund ist die Bevorzugung einer trigonalen oder tetraedrigen Koordination von Cu^+ .

4.3 Untersuchungen an synthetischem Tetraedrit

4.3.1 Überblick

Tetraedrit ist ein sehr häufiges Kupfermineral der nominalen Zusammensetzung $M_{12}X_4S_{13}$, wobei hauptsächlich $M = \text{Cu}$ aber auch z.B. $M = \text{Fe, Zn, Ag, Hg}$ und $X = \text{Sb}$ (und/oder As) gilt (z.B. [Springer, 69, Charnock, 89]). Die Stammverbindung $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ läßt sich unter der Annahme, daß Kupfer neben Sulfidionen nahezu immer als Cu^{1+} vorliegt [Folmer, 80], formal beschreiben als $(\text{Cu}^{1+})_{12}(\text{Sb}^{3+})_4(\text{S}^{2-})_{12}(\text{S}^{\pm 0})_1$; es handelt sich also um eine gemischtvalente Verbindung. Dies ist nicht der Fall in *Tetraedriten*, die zweiwertige Kationen, wie z.B. Fe^{2+} oder Zn^{2+} , enthalten. Für solche Verbindungen ist die Ladungsbilanz ausgeglichen. Andere Autoren dagegen schlagen das gleichzeitige Vorliegen von Cu^{1+} und Cu^{2+} in *Tetraedrit* vor [z.B. Laan, 92, Patrick, 93, Li, 94], entsprechend einer Formulierung $(\text{Cu}^{1+})_{10}(\text{Cu}^{2+})_2(\text{Sb}^{3+})_4(\text{S}^{2-})_{13}$.

Die Kristallstruktur des *Tetraedrits* wurde erstmals von *Pauling* aus dem Aristotyp, der Zinkblende, abgeleitet [Pauling, 32] und später von *Wuensch* an natürlichen Proben mit einem beträchtlichem Anteil an Fremdelementen verfeinert [Wuensch, 64]. Über eine Strukturbestimmung an synthetischen Kristallen ohne Fremdelemente berichteten *Makovicky* und *Skinner* [Makovicky, 79]. Diese Untersuchungen erfolgten an zwei verwachsenen Individuen mit unterschiedlichem Kupfergehalt. Der Grund für die Probleme, definierte einkristalline oder auch phasenreine mikrokristalline Proben von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ zu erhalten, ist das Vorliegen eines Homogenitätsbereichs bei Temperaturen oberhalb von ca. 125 °C. Diese Phasenbreite von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bis nahezu $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ist stark temperaturabhängig (z.B. [Skinner, 72, Tatsuka, 73, Bryndzia, 88, Bryndzia, 89]). Das gleichzeitige Vorliegen der beiden *Tetraedrit*-Phasen läßt sich im Röntgenbeugungsdiagramm leicht erkennen, s. Abbildung 4.9. Oberhalb von ca. 125 °C gehen zweiphasige Gemische in eine homogene Phase über [Tatsuka, 73]. Die Existenz der kupferarmen Randphase $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben sondern durch eine Reihe von Argumenten ausgeschlossen [Tatsuka, 73, Johnson, 83, Jeanloz, 84]. Variationen des Kupfergehalts sollten eine drastische Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bewirken [Johnson, 83]. Daneben wird für höhere Temperaturen auch eine mehr oder weniger ausgeprägte Kupfermobilität postuliert [Makovicky, 79]. Schon bei 25 °C wird unter Druck Kupfer in den kupferarmen *Tetraedrit* eingelagert [Tatsuka, 73].

4.3.2 *Tetraedrite* mit unterschiedlichem Kupfergehalt

Zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle von *Tetraedriten* mit unterschiedlichen Kupfergehalten konnten aus stöchiometrischen Mischungen der Elemente isoliert werden, obwohl es nie gelang, bei Zimmertemperatur phasenreine Proben zu erhalten. Der Grund für dieses Verhalten ist die eingangs erwähnte temperaturabhängige Phasenbreite. Röntgenpulveruntersuchungen von verschiedenen Ansätzen ergaben, daß jeweils Gemische aus der kupferarmen und der kupferreichen *Tetraedrit*-Phase nebeneinander vorlagen, s. Abbildung 4.9. Nebenprodukte, wie z.B. Cu_3SbS_3 mit einer Zusammensetzung die dicht bei $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ liegt, wurden nicht beobachtet. Die Edukte wurden auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und anschließend einige Wochen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Während der Temperzeit wurde mehrfach durch Mörsern homogenisiert.

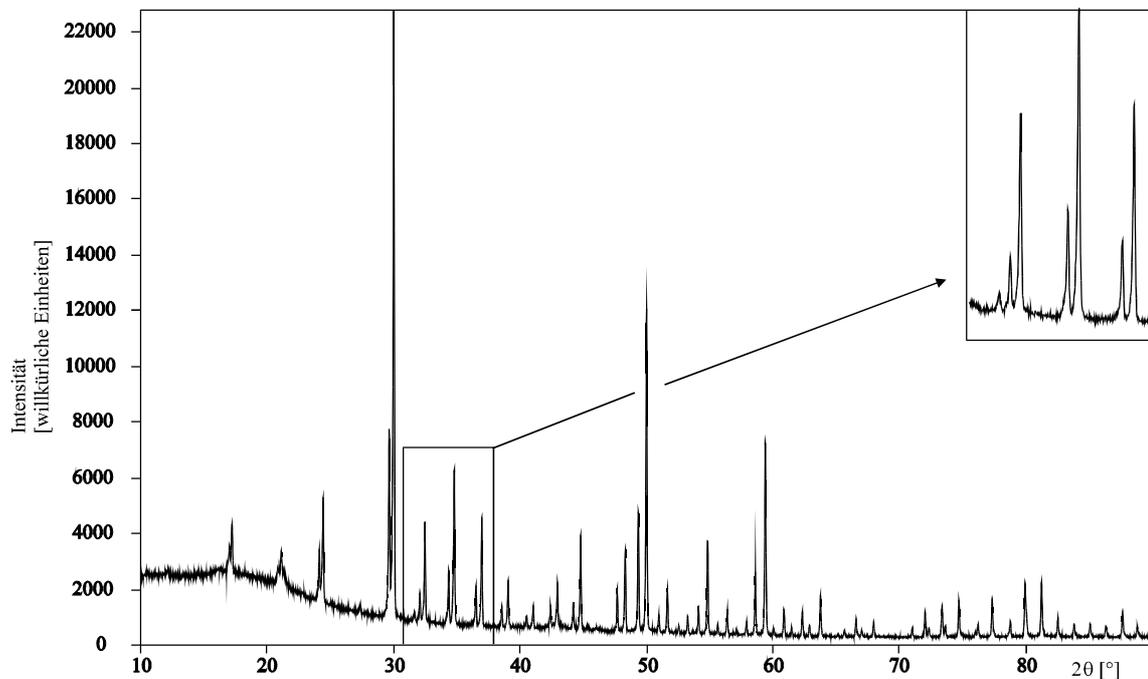


Abb. 4.9 Röntgenpulverdiagramm einer typischen zweiphasigen *Tetraedrit*-Probe. Die beiden Phasen lassen sich kubisch mit $a = 10.3112(6)\text{ \AA}$ bzw. $a = 10.4379(6)\text{ \AA}$ indizieren. Der Ausschnitt rechts oben zeigt deutlich die Aufspaltung der Reflexe.

Durch Einkristallstrukturanalysen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 300 °C konnte erstmals die Existenz von stöchiometrischem *Tetraedrit* $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ zweifelsfrei belegt werden [A16]. Selbst bei hohen Temperaturen konnte jedoch keine Elektronendichte, die mit Kupferatomen auf Zwischengitterplätzen in Zusammenhang gebracht werden könnte, detektiert werden. In diesem Temperaturbereich zeigte sich lediglich eine starke Zunahme der Fehlordnung insbesondere auf der trigonal planar koordinierten Kupferposition. Ursache dafür sind vermutlich repulsive Kräfte durch zwei relativ dicht benachbarte Antimonatome. Die Koordinationssphären der Kupferatome sind in [A16] wiedergegeben, eine Gesamtansicht der Kristallstruktur ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Dabei sind die oktaedrische Umgebung von S2 durch Cu2 sowie ein Teil der tetraedrisch durch Sb, Cu1 und Cu2 koordinierten S1-Atome hervorgehoben.

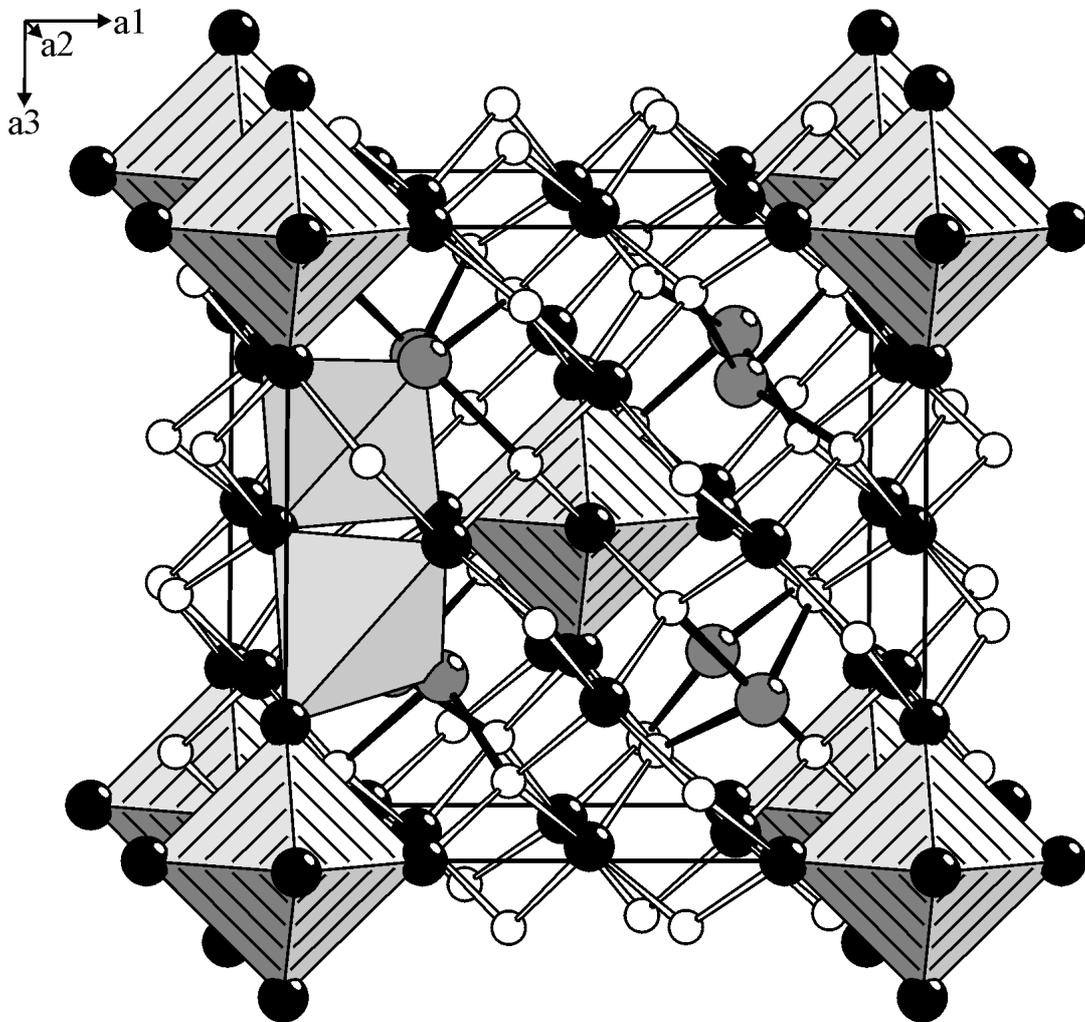


Abb. 4.10 Gesamtansicht der *Tetraedrit*-Struktur. Cu: schwarz, Sb: grau, S: weiß. Im Zentrum der Oktaeder Cu_6 befinden sich S2-Atome, zusätzlich sind zwei Tetraeder $[\text{SbCu}_3]$ um S1 hervorgehoben.

Aus einem Ansatz der nominalen Zusammensetzung $\text{Cu} : \text{Sb} : \text{S} = 14 : 4 : 13$ konnte ein Einkristall eines kupferreichen *Tetraedrits* isoliert werden. Durch eine Strukturanalyse sollte der Frage nachgegangen werden, wo das zusätzliche Kupfer im *Tetraedrit* zu lokalisieren ist. Daneben war die von *Makovicky* [Makovicky, 79] postulierte starke Unterbesetzung der Cu1-Lage (tetraedrisch koordiniert) in $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ zu verifizieren. Meßparameter sowie kristallographische Daten für die Strukturuntersuchung an $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Die im Vergleich zu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ etwas geringere Güte der Strukturverfeinerung von $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ hat zwei Gründe. So ist die Qualität der Einkristalle kupferreicher *Tetraedrite* systematisch geringer als die von kupferarmen. Außerdem stand für die Messungen keine Silberstrahlung zur Verfügung, vgl. [A16].

4.3.3 Die Struktur von $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Zur Verfeinerung der Struktur des kupferreichen *Tetraedrits* wurden die Lageparameter von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ als Startwerte herangezogen. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter konnte das zusätzlich in $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ vorliegende Kupfer durch Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden. Es war für die Qualität der Strukturverfeinerung unerheblich, ob dieses Kupferatom auf der speziellen Lage 24g, s. Tabelle 4.3, mit anisotropen Auslenkungsparametern oder nahe bei dieser Position auf einer allgemeinen Lage 48h mit isotropem Auslenkungsparameter angenommen wurde. Die Zusammensetzung des untersuchten Einkristalls wurde bestimmt zu $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ mit einer Standardabweichung von 0.07 für Kupfer. Da die Besetzungsfaktoren für die Positionen von Cu1 und Cu2 keine signifikanten Abweichungen von einer Vollbesetzung zeigten, wurden die entsprechenden Besetzungsfaktoren von weiteren Verfeinerungen ausgeschlossen. Es zeigte sich, daß die Einführung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter für die Kupferatome im Gegensatz zu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ nur für Cu1 signifikante Werte lieferte. Der Gütefaktor $R(F)$ konnte von $R(F) = 0.0486$ (26 Parameter, anisotropes Modell) auf $R(F) = 0.0416$ (31 Parameter, nicht-harmonische Auslenkungsparameter bis zur vierten Ordnung) verbessert werden. Dabei wurden nur Tensorelemente C_{pqr} und $D_{pqrs} > 2\sigma$ berücksichtigt, alle anderen wurden auf einen Wert von 0 gesetzt und von der Verfeinerung ausgeschlossen, um die Zahl der zusätzlichen Parameter so gering wie möglich zu halten.

Tabelle 4.3 enthält die Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter, Tabelle 4.4 die anisotropen Auslenkungsparameter und die nicht-harmonischen Tensorelemente. Ausgewählte Abstände und Winkel befinden sich in Tabelle 4.5. Da Cu3 in der Kristallstruktur stark fehlgeordnet ist, werden einige relativ kurze Abstände, insbesondere $d(\text{Cu3-Sb}) \geq 2.63 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu3-S}) = 2.08 \text{ \AA}$, beobachtet. Das Auftreten solch kurzer Abstände wird für Strukturen mit Atomen auf Zwischengitterplätzen häufig beobachtet und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Der chemisch nicht sinnvolle Abstand $d(\text{Cu1-Cu3}) = 2.249 \text{ \AA}$ ist möglicherweise die Ursache dafür, daß Cu1 in $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ im Vergleich zu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [A16] um etwa den Faktor zehn größere nicht-harmonische Tensorelemente zeigt. Sie können so interpretiert werden, daß das System bestrebt ist, diesen Abstand durch eine verstärkte Auslenkung von Cu1 zu vergrößern. Von Makovicky [Makovicky, 79] wurde berichtet, daß die Position von Cu1 in kupferreichem *Tetraedrit* signifikant unterbesetzt ist. Unter Berücksichtigung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter kann dies nicht bestätigt werden. Die hier verfeinerte Position für Cu3 stimmt jedoch gut mit der Lage des in $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [Makovicky, 79] gefundenen diffusen Maximums in der Differenz-Fouriersynthese überein.

4.3.4 Strukturbeschreibung

Die Struktur des kupferreichen *Tetraedrits* $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ entspricht erwartungsgemäß im wesentlichen der von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Das zusätzliche Kupfer Cu3 ist trigonal von Schwefel koordiniert, s. Abbildung 4.11. In der Kristallstruktur vorhandene Tetraederlücken mit den Koordinaten $0,0,\frac{1}{2}$ werden nicht aufgefüllt, obwohl sie von der Größe her durchaus für die Aufnahme eines Kupferatoms geeignet sind und zu kurze interatomare Abstände $d(\text{Cu-Sb})$ und $d(\text{Cu-S})$ auf dieser Position nicht auftreten würden. Der Einbau der zusätzlichen Kupferatome hat neben einer Aufweitung des Kristallgitters einen weiteren Effekt zur Folge. Während die interatomaren Abstände $d(\text{Cu2-S})$ und $d(\text{Sb-S})$ nahezu unverändert bleiben, werden das Koordinationstetraeder um Cu1 und der Abstand $d(\text{Cu2-Sb})$ signifikant vergrößert, s. Tabelle 4.5.

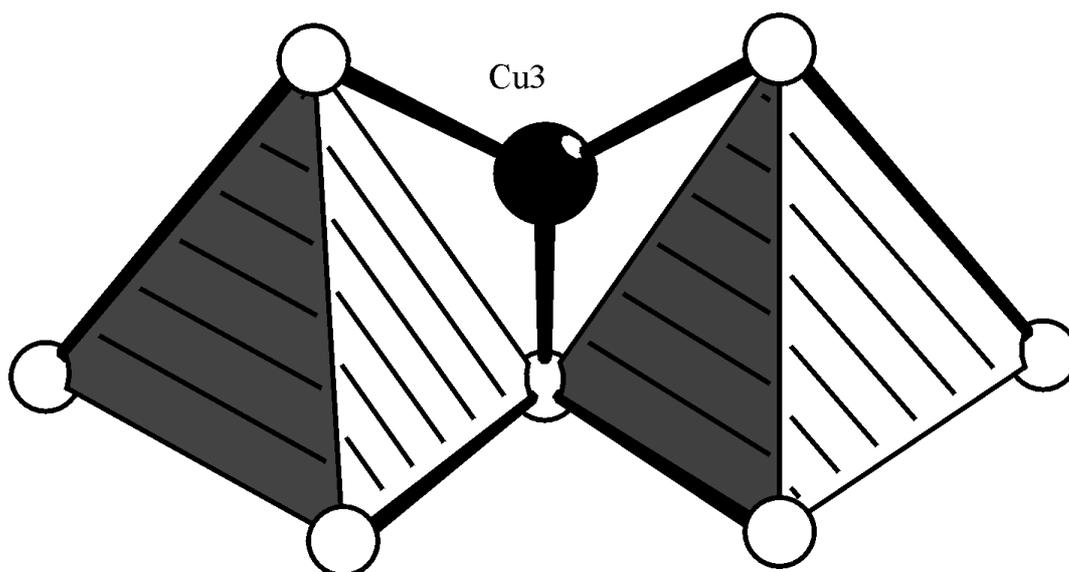


Abb. 4.11 Strukturdetail aus $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Gezeigt ist die trigonale Koordination für ein Cu3 -Atom zwischen zwei eckenverknüpften $[\text{Cu1S}_4]$ -Tetraedern. Die fett gezeichneten Tetraederkanten kennzeichnen Abstände $d(\text{S1-S1}) = 3.785(3) \text{ \AA}$, die anderen Kanten haben eine Länge von $d(\text{S1-S1}) = 3.892(2) \text{ \AA}$. Nur die längeren Tetraederkanten sind durch Cu3 überbrückt.

Es resultieren vergleichsweise große Werte U_{eq} bzw. U^{ij} für Cu1 , s. Tabellen 4.3 und 4.4 und die Einführung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter ergibt für Cu1 deutliche Abweichungen vom anisotropen Modell. Die Tensorelemente C_{pqr} und D_{pqrs} sind gegenüber den für $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bestimmten Werten um etwa den Faktor zehn größer [A16]. Die Vergrößerung des Abstands $d(\text{Cu1-S1})$ von $2.3133(8) \text{ \AA}$ in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ auf $2.362(1) \text{ \AA}$ in $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ sowie der geringe Abstand Cu1-Cu3 sind offensichtlich für diese Änderung ausschlaggebend. Wie die in Abbildung 4.12 dargestellte 3D-Isofläche für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Cu1 zeigt, liegen die Maxima der Deformation von Cu1 in Richtung der Tetraederflächen. Ein entsprechendes Konturliniendiagramm und die mit einer Monte-Carlo-Rechnung dafür bestimmten Fehler [Kuks, 92, Petricek, 96, A16] sind in Abbildung 4.13a bzw. 4.13b gezeigt. Da das p.d.f.-Diagramm keine signifikanten negativen Bereiche aufweist, kann das verwendete Modell als korrekt angesehen werden [Bachmann, 84].

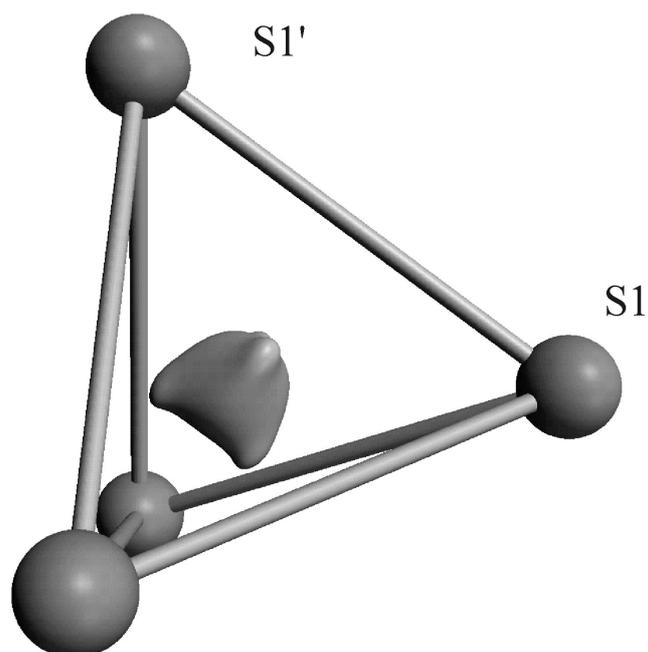


Abb. 4.12 Perspektivische Darstellung einer 3D-Isofläche für das tetraedrisch koordinierte Cu1 in $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bei 25 °C. Die Hauptdeformation der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeigt in Richtung der Tetraederflächen. Der Abstand zwischen S1 und S1' sowie der gegenüberliegenden Tetraederkante beträgt $d = 3.785(3)$ Å.

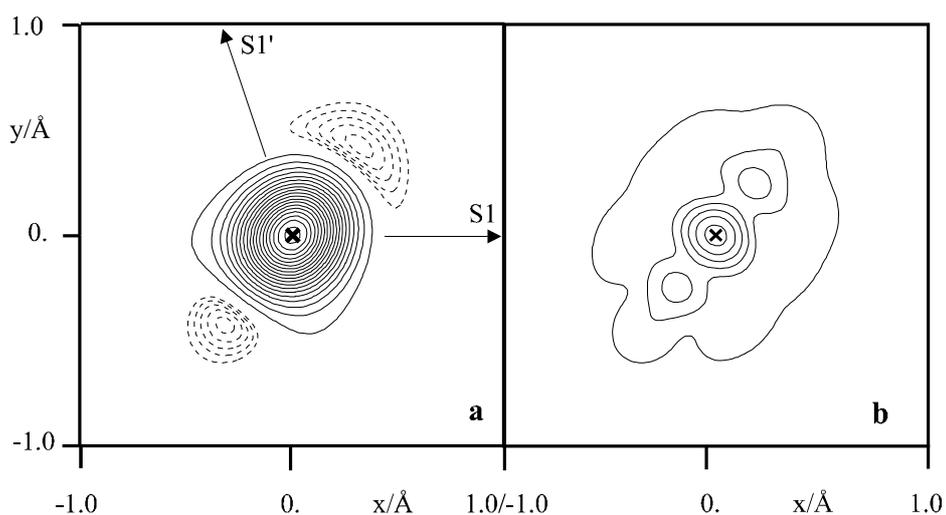


Abb. 4.13 a) p.d.f.-Konturlinien für Cu1: Maximum: 14591 \AA^{-3} , Minimum: -544 \AA^{-3} , durchgezogene Linien (positiv) in Schritten von 750 \AA^{-3} , gestrichelt (negativ) in Schritten von 100 \AA^{-3} . b) Entsprechende Höhenlinien für die Fehler der p.d.f. in Schritten von 75 \AA^{-3} .

Die von anderen Autoren [Makovicky, 79] insbesondere für kupferreichen *Tetraedrit* postulierte Fehlordnung der Kupferionen Cu1 und Cu2 und eine daraus abgeleitete Ionenleitfähigkeit kann aufgrund der hier beschriebenen Untersuchungen weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, s. auch [A16]. Zumindest bei Zimmertemperatur sind Zwischengitterplätze nur zu einem geringen Teil durch Cu3 besetzt während für die Positionen von Cu1 und Cu2 wie in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ keine signifikante Unterbesetzung beobachtet wird, s. [A16]. Anhand der p.d.f.-Diagramme läßt sich jedoch eindeutig nachweisen, daß für eine möglicherweise vorhandene Ionenleitung die tetraedrisch koordinierten Cu1-Atome eine größere Rolle spielen als die trigonal planar koordinierten Cu2-Atome. Der Einbau von zusätzlichem Kupfer (Cu3) auf einer Position, die relativ dicht bei Cu1 liegt ($d(\text{Cu1-Cu3}) = 2.25(1) \text{ \AA}$), ist ein weiteres Indiz dafür. Ein möglicher Diffusionsweg für Kupfer ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Parallel zu den kristallographischen Achsen liegen Stränge kantenverknüpfter S1-Tetraeder vor, die von Cu3 umgeben sind. Jedes zweite Tetraeder ist dabei durch Cu1 besetzt. Für weiterführende Aussagen sind jedoch röntgenographische Untersuchungen bei hohen Temperaturen sowie z.B. NMR-Messungen erforderlich.

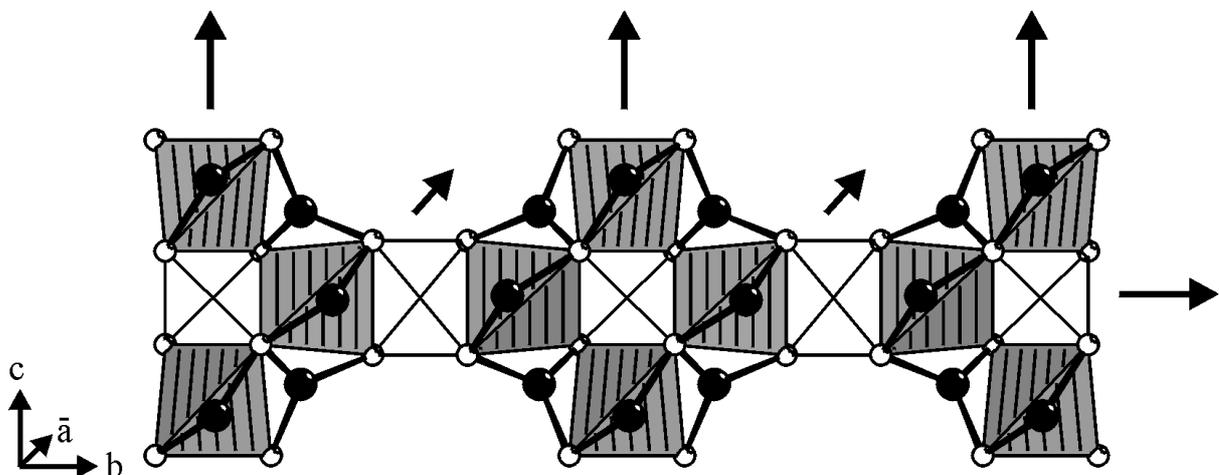


Abb. 4.14 Kette kantenverknüpfter S1-Tetraeder entlang einer kristallographischen Achse. Jedes zweite Tetraeder (schraffiert) ist durch Cu1 besetzt. S1: weiß, Cu3: schwarz. Nicht besetzte Tetraeder sind offen dargestellt. Die Richtung der Tetraederketten ist durch Pfeile angedeutet. Dieses Tetraedernetzwerk ermöglicht eine dreidimensionale Diffusion des Kupfers.

4.4 Die elektronische Struktur von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

4.4.1 Überblick

Der gemischtvalente Charakter von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ war Anlaß für zahlreiche Arbeiten zur elektronischen Struktur dieser Verbindung. Bisher vorliegende Beiträge zu diesem Thema basieren auf spektroskopischen Untersuchungen, Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Bandstrukturrechnungen nach einer modifizierten LCAO-Methode. Wesentliche Ergebnisse sollen hier kurz wiedergegeben werden.

Aus optischen Messungen an $\text{Cu}_{9,94}\text{Ag}_{0,01}\text{Fe}_{0,18}\text{Zn}_{1,77}\text{Sb}_{3,97}\text{As}_{0,11}\text{S}_{13}$ wurde die Bandlücke für halbleitenden *Tetraedrit* zu ca. 1.72 eV bestimmt [Jeanloz, 84]. Der elektrische Widerstand dieser Probe natürlichen Ursprungs lag bei 375 Ω m, während für synthetisch hergestelltes $\text{Cu}_{12,12}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$ ein Widerstand von weniger als $3 \cdot 10^{-5}$ Ω m gemessen wurde [Johnson, 83].

Der Anteil von Cu^{2+} in *Tetraedriten* unterschiedlicher Zusammensetzungen wurde mittels Röntgenabsorptions-Spektroskopie an der Kupfer L-Kante ermittelt. Durch Anregung von Elektronen aus Cu 2p-Zuständen in 3d- und 4s-Zustände konnte ein eindeutiger Zusammenhang von Gesamt-Kupfergehalt und Anteil an Cu^{2+} belegt werden. In einer Reihe von kupferarmen *Tetraedrit*proben liegt ein entsprechend hoher Anteil von Cu^{2+} vor. Dagegen konnten die Autoren in $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$ entsprechend der ionischen Formulierung $(\text{Cu}^{1+})_{12}(\text{Te}^{4+})_4(\text{S}^{2-})_{13}$ kein zweiwertiges Kupfer nachweisen [Laan, 92, Patrick, 93].

Hinsichtlich der Bindungswechselwirkungen zwischen Kupfer und Schwefel in *Tetraedriten* interessante Befunde erhielten Li et al. [Li, 94] durch Schwefel K- und L-Kanten XANES Untersuchungen an natürlichen eisen- und arsenhaltigen Proben. Sie interpretieren ihre Spektren dahingehend, daß die Wechselwirkungen Cu-S in diesen Substanzen wesentlich stärker sind als z.B. in Cu_2S .

Zu den Bandstrukturrechnungen von *Bullet* [Bullet, 86, 87] sind keine Angaben bezüglich des verwendeten Programms und der Parameter gemacht, so daß die dort beschriebenen Resultate nicht weiter kommentiert werden können.

Ein gemeinsames Problem der bisher publizierten Meßergebnisse und Rechnungen ist die Tatsache, daß die Interpretationen unter der falschen Voraussetzung erfolgten, stöchiometrisches $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ existiere nicht. Diese Annahme beruht auf den Strukturdaten, die von *Wuensch* [Wuensch, 64] bzw. *Makovicky* [Makovicky, 79] an nicht stöchiometrischen Proben (natürliches Mineral mit einer ungefähren Zusammensetzung von $\text{Cu}_{10.4}\text{Zn}_{1.2}\text{Fe}_{0.3}\text{S}_{13}$ bzw. kupferreicher synthetischer *Tetraedrit* der Zusammensetzungen $\text{Cu}_{12.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ und $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) erhalten wurden. Wie jedoch in [A16] gezeigt wurde, ist es durchaus möglich, stöchiometrisches $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ in einkristalliner Form darzustellen. Im folgenden werden die Ergebnisse aus Bandstrukturrechnungen beschrieben. Dabei steht die Frage nach dem Grund für die Phasenbreite des *Tetraedrits* im Vordergrund.

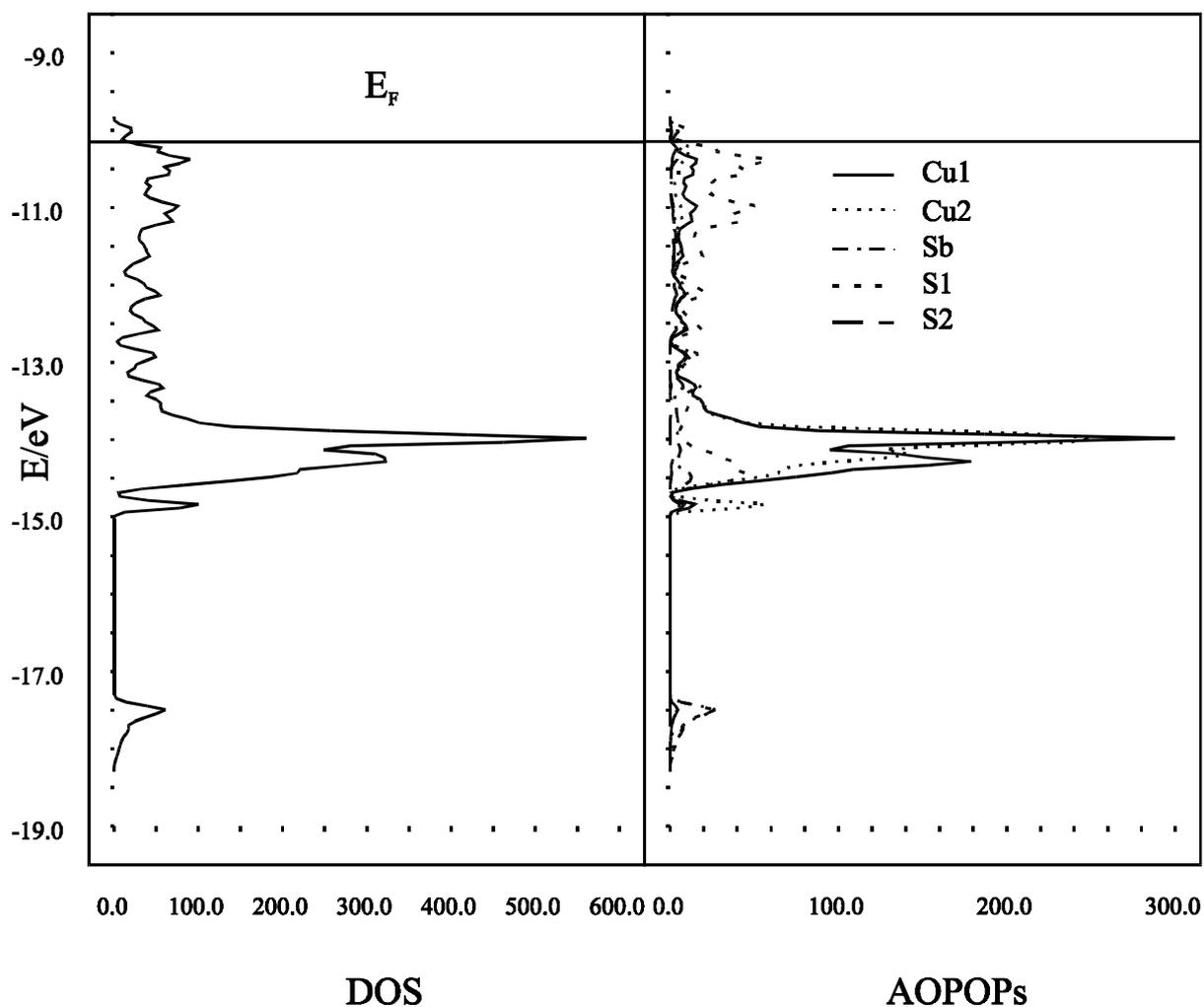
4.4.2 Bandstrukturrechnungen

Es wurden semiempirische Bandstrukturrechnungen nach der Extended-Hückel Methode durchgeführt. Als Strukturmodell wurden die in [A16] beschriebenen Daten für $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ verwendet. Für die Extended-Hückel Rechnungen stand eine PC-Version des Programms EHMACC [Whangbo, 87] zur Verfügung. In Tabelle 4.6 sind die Werte für H_{ij} , ζ_n und c_n angegeben. Es wurde ein Satz von 84 speziellen k-Punkten [Ramirez, 88] verwendet.

In Abbildung 4.15 sind die Gesamtzustandsdichte (DOS) sowie Projektionen der Zustandsdichte für die einzelnen Atome (AOPOP) dargestellt. Die DOS wird von den Cu 3d-Zuständen, die nur eine geringe Aufspaltung zeigen, dominiert. Aufgrund der Lage des Fermi-Niveaus (E_F) werden für $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ metallische Eigenschaften erwartet, oberhalb von E_F liegen unbesetzte Zustände von Cu2 und S1 vor. Diese Zustände können durch vier weitere Elektronen (bezogen auf den Inhalt der Elementarzelle) aufgefüllt werden, s. Abbildung 4.15. Das ist der Grund für die Existenz der Verbindungen mit zweiwertigen Kationen, wie z.B. $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, und auch der kupferreichen *Tetraedrit*-phasen mit einer Zusammensetzung von $\text{Cu}_{\approx 14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Tabelle 4.6 Extended-Hückel Parameter für $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Atom	Orbital	H_{ij} [eV]	ζ_1	c_1	ζ_2	c_2
Cu	4s	-11.40	2.20			
	4p	-6.06	2.20			
	3d	-14.00	5.95	0.59332	2.30	0.57442
Sb	5s	-18.80	2.122			
	5p	-11.70	1.999			
S	3s	-20.00	2.122			
	3p	-11.00	1.827			

**Abb. 4.15** Gesamtzustandsdichte DOS für $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ sowie Projektionen der einzelnen Atomorbitalpopulationen AOPOPs aus den Extended-Hückel Rechnungen.

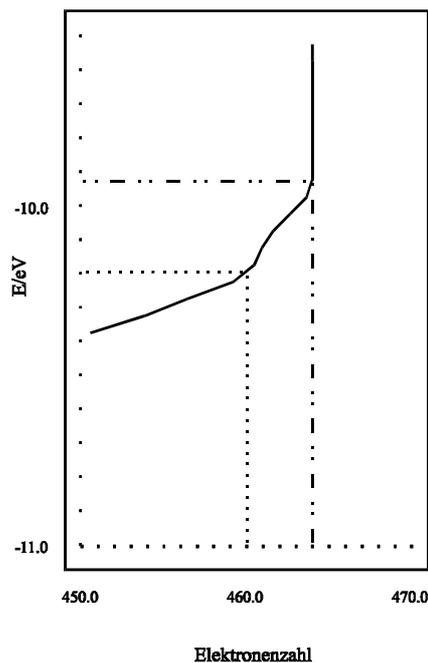


Abb. 4.16 Energie am Fermi-niveau aufgetragen gegen die Gesamtzahl der Valenzelektronen. Zwischen 460 Elektronen pro Elementarzelle ($= \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} \times 2$) und 464 Elektronen pro Elementarzelle ($= \text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} \times 2$) nimmt die Energie nur wenig zu, oberhalb von 464 Elektronen steigt sie dagegen sprunghaft an.

Da sich die zusätzlichen Kupferatome in kupferreichen *Tetraedriten* auf statistisch unterbesetzten Zwischengitterplätzen verteilen (s. o.), sind entsprechende Extended-Hückel Rechnungen kaum sinnvoll. Prinzipiell sind die Ergebnisse für die elektronenreichen Substitutionsvarianten vom *Tetraedrit*-typ jedoch auf diese aufgefüllten Phasen übertragbar. Da sich die Cu3-Atome auf Zwischengitterplätzen befinden, die nicht in der Extended-Hückel Rechnung berücksichtigt werden, tauchen die entsprechenden d-Elektronen nicht in der Elektronenbilanz auf. Die 4s-Elektronen füllen die Zustände oberhalb von E_F auf.

Aus den in Abbildung 4.17 aufgetragenen COOP-Kurven wird deutlich, daß $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ erwartungsgemäß im wesentlichen bindende Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen und Schwefel vorliegen. Daneben sind aber auch beachtliche antibindende Wechselwirkungen S1-S1 sowie Cu-Cu und Sb-Cu zu erkennen. Direkt oberhalb des Fermi-niveaus liegen nahezu ausschließlich antibindende Wechselwirkungen vor. Lediglich zwischen Cu2 und Schwefel kann durch Auffüllen von mehr als 460 Elektronen pro Elementarzelle noch Bindungsenergie gewonnen werden.

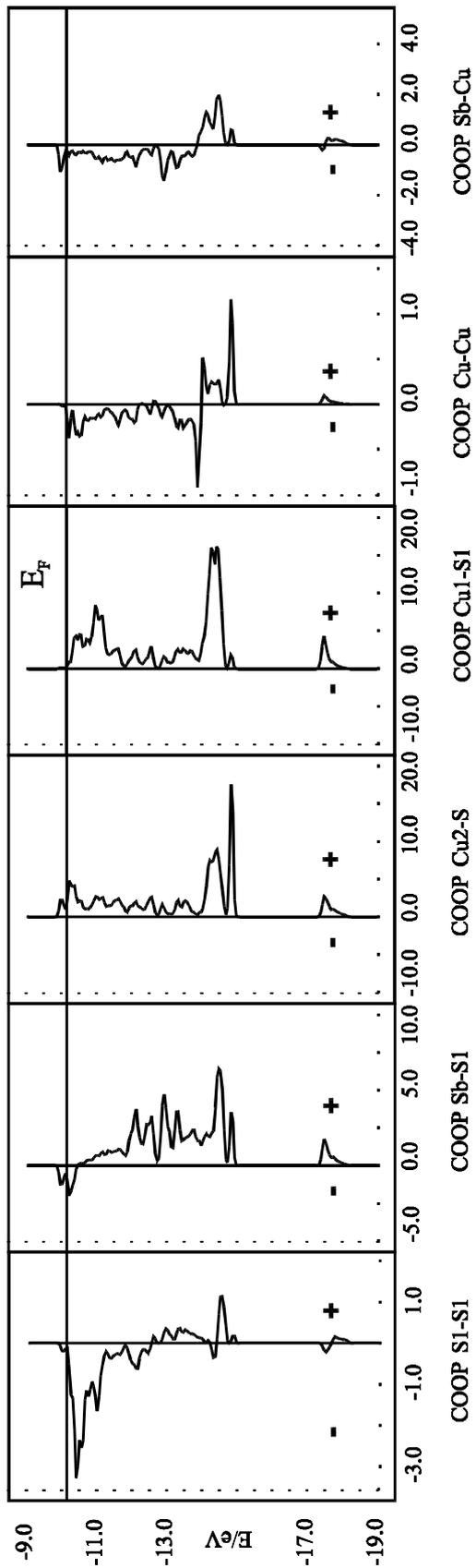


Abb. 4.17 COOP-Kurven für $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Neben im wesentlichen bindenden Wechselwirkungen Sb-S₁, Cu₁-S₁ und Cu₂-S sind die antibindenden Wechselwirkungen S₁-S₁, Sb-Cu und Cu-Cu zu erkennen. Die Zustände direkt oberhalb von E_F sind bis auf Cu₂-S antibindend.

5 Untersuchungen im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$

5.1 Einführung

Eine Reihe ternärer Kupferantimonsulfide sind aus der Mineralogie bekannt. Dabei handelt es sich um *Chalkostibit* (CuSbS_2), *Famatinit* (Cu_3SbS_4), *Tetraedrit* ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) und *Skinnerit* (Cu_3SbS_3). Obwohl diese Feststoffe mit Ausnahme des *Skinnerit* schon sehr lange bekannt sind, wurden sie erst in den letzten Jahren durch Röntgeneinkristalluntersuchungen strukturell charakterisiert [Garin, 72, A13, A16, Makovicky, 95, Pfitzner, 98]. Dabei zeigte sich, daß nur die Verbindungen mit einem Verhältnis Metall : Chalkogen = 1 : 1 isotyp zu den homologen Seleniden CuSbSe_2 [Pfitzner, 98] bzw. Cu_3SbSe_4 [A17] sind. Im System $\text{CuSbS}_2 - \text{CuSbSe}_2$ konnte daneben eine lückenlose Mischkristallreihe mit der entsprechenden Änderung der Gitterkonstanten nachgewiesen werden [Pfitzner, 98]. Selenhaltiger *Tetraedrit* $\text{Cu}_{\approx 12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ konnte bisher nicht erhalten werden. Interessanterweise existiert jedoch eine isotype Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$ [Makovicky, 97], was vermutlich mit der im vorherigen Kapitel diskutierten elektronischen Struktur dieses Verbindungstyps zusammenhängt.

Die in vorherigen Kapitel beschriebenen Untersuchungen an den homologen Kupferantimonchalkogeniden Cu_3SbS_3 und Cu_3SbSe_3 haben gezeigt, daß sich die Matrix der Chalkogenoantimonat(III)-ionen für diese Verbindungen nur geringfügig unterscheidet. Die strukturellen Unterschiede kommen dadurch zustande, daß die Kupferatome auf unterschiedliche kristallographische Positionen in diesem Gerüst eingebaut wird. Dabei ändert sich die bevorzugte Koordinationszahl am Kupfer von drei (Cu_3SbS_3) nach vier (Cu_3SbSe_3). In der Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ wird eine ausgeprägte Fehlordnung des Kupfers beobachtet, wobei auch eine Lage besetzt ist, für die ein kurzer Abstand zu benachbarten Antimonatomen resultiert [A14]. In $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ und $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ sind alle Kupferatome trigonal planar von Schwefel koordiniert. Im Gegensatz dazu ist für Cu_3SbSe_3 nur eine Modifikation bekannt. Darin sind die Kupferatome ausschließlich vierfach durch Selen koordiniert.

Um der Frage nachzugehen, wie sich in Cu_3SbQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) eine Substitution von Schwefel durch Selen – und damit eine Änderung der Polarisierbarkeit der Anionenteilstruktur – auf die Verteilung der Kupferatome und damit möglicherweise auf die

Ionenleitfähigkeit der entsprechenden Verbindungen auswirkt, wurde das System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ näher untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ und Cu_3SbSe_3 war die Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe auszuschließen. Wie die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zeigen, sind die zu beobachtenden Phasen strukturell jedoch eng miteinander verwandt.

5.2 Mikrokristalline Proben

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ wurden mikrokristalline Proben in 10 Mol%-Schritten hergestellt und zunächst bei Raumtemperatur durch Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert. Die Diffraktogramme aller Proben, die Selen enthalten (also $x > 0$), lassen sich orthorhombisch indizieren. Eine monokline Phase analog zu $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ wird in den selenhaltigen Ansätzen nicht beobachtet. Für $0.1 \leq x \leq 0.3$ ergeben sich, zunächst überraschende, Befunde. In diesem Zusammensetzungsbereich zeigen die Pulverdiffraktogramme zusätzliche, schwache Überstruktureflecke, die nur unter Annahme einer dreifachen Gitterkonstante a bezogen auf die orthorhombische Zelle a, b, c von Cu_3SbSe_3 indiziert werden können, im folgenden wird diese Phase als 3a-Typ bezeichnet. Selenreichere Proben lassen sich mit den zu Cu_3SbSe_3 analogen Gitterkonstanten indizieren, für $0.4 \leq x \leq 0.6$ entspricht die Verteilung der Kupferatome jedoch der im $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$. Erst für $0.7 \leq x \leq 1$ liegen zu Cu_3SbSe_3 isotype Verbindungen vor.

In Abbildung 5.1 sind zum Vergleich Diffraktogramme von monoklinem $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (3a-Typ) und von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ ($\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ) dargestellt. Die Reflexaufspaltung durch die monokline Verzerrung von $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ [A13] ist bei den selenhaltigen Proben nicht mehr vorhanden. Die Überstruktureflecke von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sind markiert. In Tabelle 5.1 sind die verfeinerten Gitterkonstanten und Zellvolumina von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ ($0 \leq x \leq 1$) aufgelistet. Die in Abbildung 5.2 dargestellte Auftragung der Gitterparameter (für den 3a-Typ ist $a/3$ angegeben) zeigt signifikante Abweichungen von einem linearen Verlauf in Abhängigkeit vom Selengehalt.

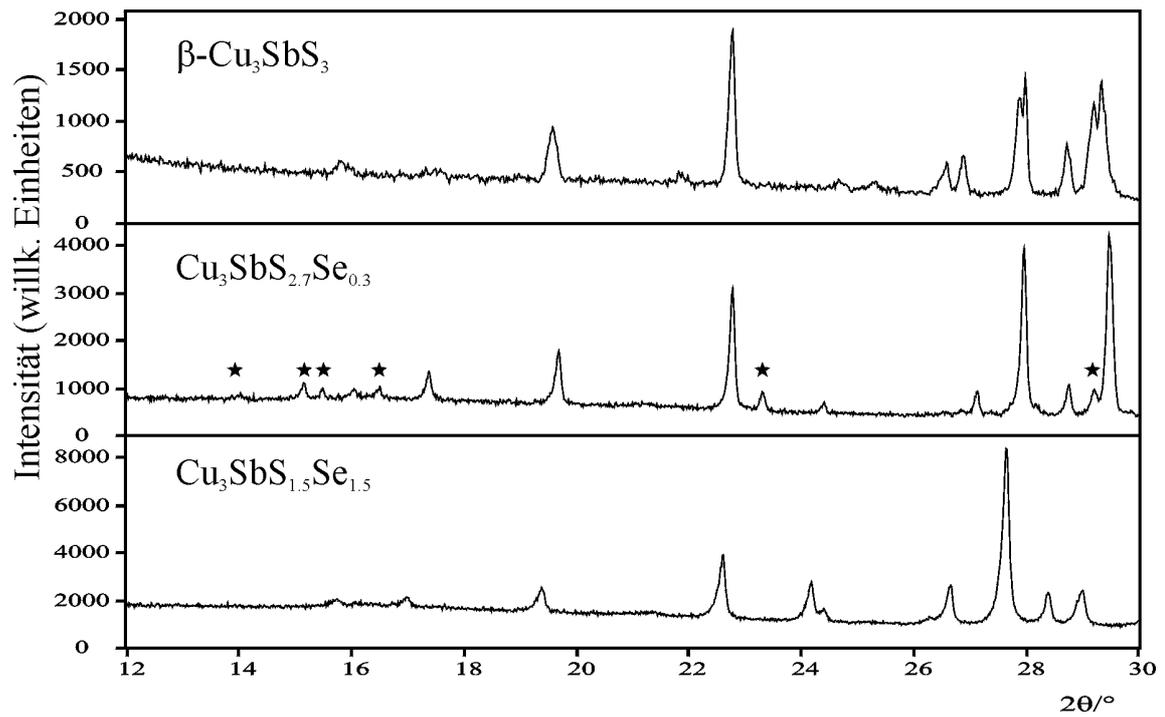


Abb. 5.1 Pulverdiffraktogramme von $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$. Die mit einem Stern gekennzeichneten Überstrukturreflexe lassen sich nur mit einer verdreifachten a -Gitterkonstante bezogen auf die orthorhombische Zelle von Cu_3SbSe_3 indizieren.

Tabelle 5.1 Gitterkonstanten [\AA] und Zellvolumina [\AA^3] (Raumtemperatur) von Mischkristallen im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$.

x	a	b	c	β	V	
0.	7.808(1)	10.233(2)	13.268(2)	90.31(1) ^o	1060.1(2)	[A13]
0.1	23.480(2)	10.2466(9)	6.5890(5)		1585.2(3)	
0.2	23.517(5)	10.283(2)	6.612(1)		1598.9(8)	
0.3	23.577(5)	10.343(2)	6.642(1)		1619.7(6)	
0.4	7.8674(6)	10.4024(8)	6.6714(6)		546.0(1)	
0.5	7.8770(8)	10.455(1)	6.6955(7)		551.4(1)	
0.6	7.8764(8)	10.4749(8)	6.7266(6)		555.0(1)	
0.7	7.8831(6)	10.4868(7)	6.7680(5)		559.50(9)	
0.8	7.9143(6)	10.5262(7)	6.7933(5)		565.93(9)	
0.9	7.9510(4)	10.5713(5)	6.8167(4)		572.95(7)	
1.0	7.9865(8)	10.6138(9)	6.8372(7)		579.6(1)	[A15]

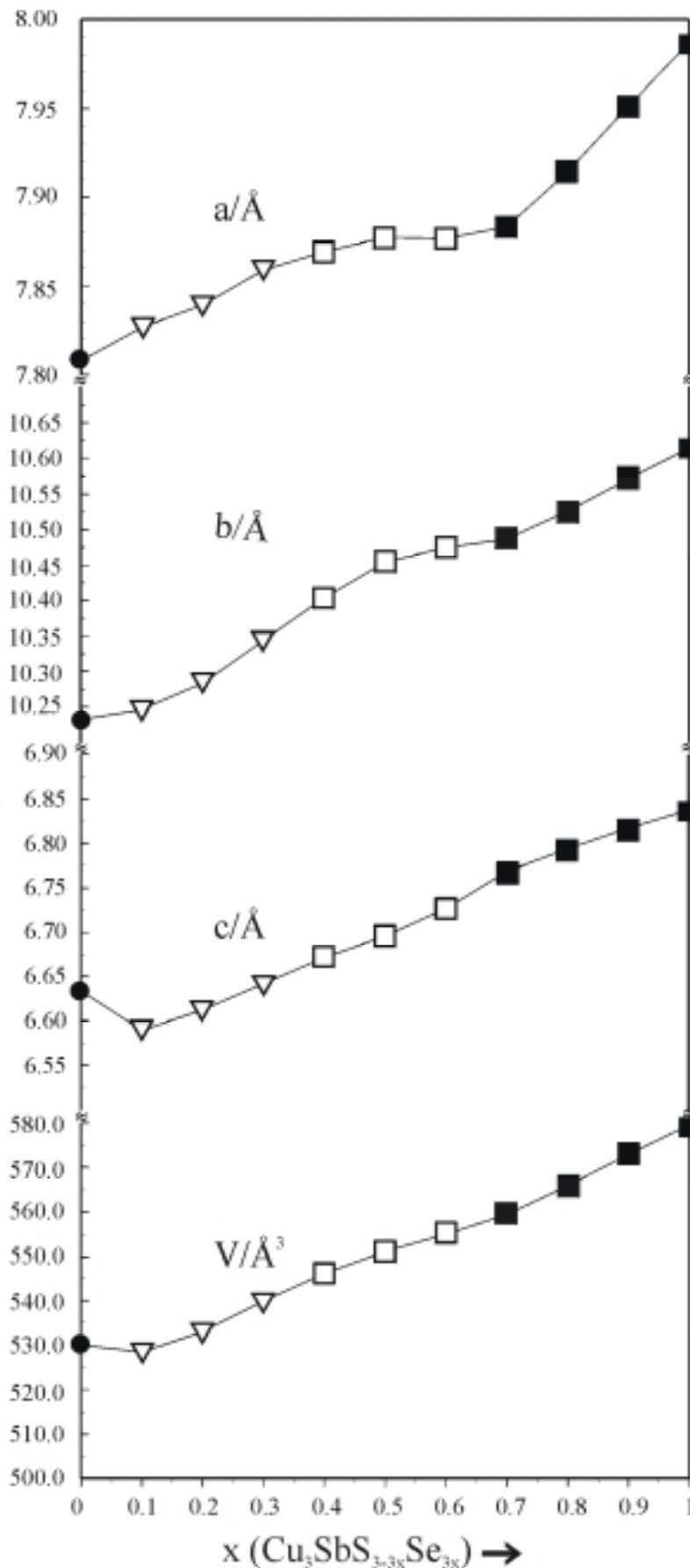


Abb. 5.2 Verlauf der Gitterparameter von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ bei 20 °C in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Parameter sind umgerechnet auf die orthorhombische Zelle a, b, c von Cu_3SbSe_3 (also $a/3$ für den 3a-Typ). Die Abweichungen von einem linearen Verlauf sind besonders ausgeprägt für a und b , während c und V nahezu Vegard'sches Verhalten zeigen. Ausgefüllte Symbole repräsentieren Verbindungen mit geordneter Kupferverteilung, nicht ausgefüllte Symbole stehen für Phasen mit Kupferfehlordnung. Die Größe der Fehlerbalken liegt innerhalb der Symbole.

- : $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$
- ▼: 3a-Typ mit $3a, b, c$
- : $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ mit a, b, c
- : Cu_3SbSe_3 -Typ

Von ausgewählten Proben im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ wurden thermoanalytische Untersuchungen (DTA/DSC) durchgeführt. Dabei zeigte sich für die selenhaltigen Proben im Temperaturbereich von 20 °C bis +600 °C neben den Schmelzpunkten der Substanzen lediglich für den 3a-Typ ein weiterer Effekt (das Temperaturverhalten von Cu_3SbS_3 wurde bereits in Kap. 5 beschrieben). So konnte für diese Proben ein sehr schwacher Peak bei ca. 80 °C detektiert werden. Wie röntgenographische Messungen und Elektronenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen mit $x = 0.1$ und $x = 0.3$ zeigen, handelt es sich dabei um einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang. Bei diesem Übergang geht die dreifache Überstruktur infolge der Fehlordnung der Kupferatome in der Hochtemperaturphase verloren. Bei Temperaturen < 0 °C konnten in den DSC-Aufnahmen von Proben des 3a-Typs keine weiteren Phasenübergänge nachgewiesen werden, obwohl für $0 < x < 0.7$ eine geordnete Tieftemperaturmodifikation existiert (s.u.). Die Umwandlung in die Tieftemperaturphase ist jedoch zumindest für den 3a-Typ kinetisch gehemmt und mit der zur Verfügung stehenden Ausrüstung nicht nachzuweisen. Möglicherweise läßt sie sich an Proben, die mehrere Tage in der DSC-Apparatur auf ca. -100 °C gekühlt werden, detektieren.

5.3 Strukturuntersuchungen

5.3.1 $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$

5.3.1.1 Der 3a-Typ bei Raumtemperatur

Die Kristallstruktur der quaternären Kupferantimonchalkogenide mit einer dreifachen Überstruktur, also von Proben mit $0.1 \leq x \leq 0.3$, wurde an Einkristallen aus Ansätzen der nominalen Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ bzw. $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bestimmt. Anhand von Präzessionsaufnahmen wurden $\text{Pn}2_1a$ (Nr. 33) und Pnma (Nr. 62) mit $a \approx 23.5$ Å, $b \approx 10.2$ Å und $c \approx 6.6$ Å als mögliche Raumgruppen bestimmt. Weder auf den Präzessionsaufnahmen noch auf den in Abbildung 5.3 dargestellten Elektronenbeugungsaufnahmen sind Reflexe zu erkennen, die auf eine inkommensurable Struktur schließen lassen. Lediglich die Verdreifachung von a (entsprechend einer Modulation mit $\Delta a^* = 0.333$) ist deutlich sichtbar. Bei der Untersuchung von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ im Elektronenmikroskop konnte beobachtet werden, daß die Überstruktur bei länger bestrahlten Kristallen nicht

mehr vorhanden war. Nach einiger Zeit ohne Bestrahlung wurde sie jedoch wieder sichtbar. Offensichtlich reicht also die Erwärmung durch den Elektronenbeschuß zur Umwandlung in die Hochtemperaturphase aus. Diese Phasenumwandlung ist reversibel.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden die Röntgenbeugungsintensitäten geeigneter Einkristalle der oben angegebenen Zusammensetzungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen und tiefen Temperaturen (s. Kapitel 5.3.2 und 5.3.3) bestimmt. Dabei gab es, wie schon aus den Voruntersuchungen geschlossen, keinerlei Hinweise, daß es sich bei der Überstruktur um eine inkommensurable Modulation handelt. In Tabelle 5.2 sind kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung bei Raumtemperatur zusammengestellt.

Die Lageparameter aus dem letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 5.3 angegeben. Zum Vergleich sind auch die Daten für Cu_3SbSe_3 , transformiert auf die Überstrukturzelle, aufgelistet. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung für die Antimon- und Chalkogenpositionen, während nur ein Teil der Lagen, die in Cu_3SbSe_3 durch Kupfer besetzt sind, auch in der Struktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ bzw. $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ besetzt wird.

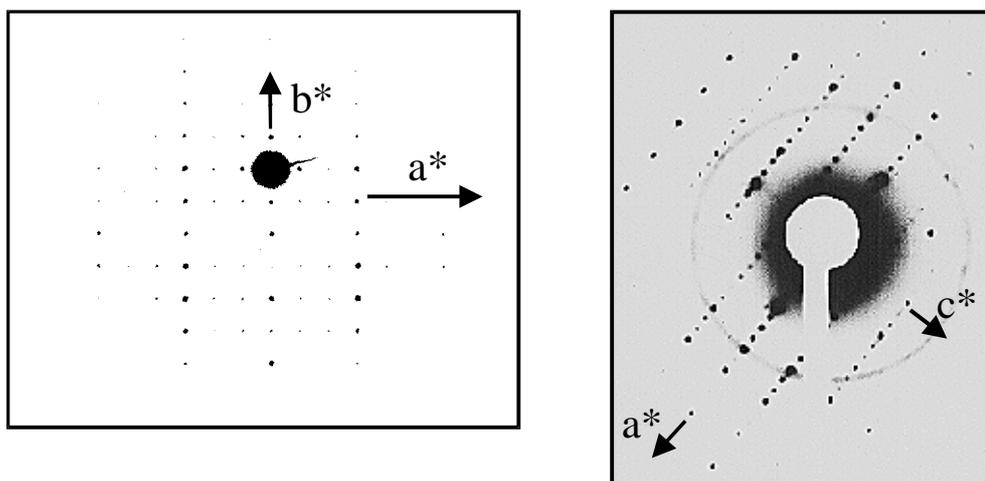


Abb. 5.3 Elektronenbeugungsaufnahmen (invertiert) von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ auf einem Kupfernetz mit Blickrichtung parallel $[001]$ (links) und parallel $[010]$ (rechts). Die dreifache Überstruktur entlang a^* ergibt sich aus den Translationsperioden und ist aus den Beugungsintensitäten deutlich zu erkennen.

Während der Strukturverfeinerung wurden für die Schwefel- und Selenatome auf einer Lage identische Parameter x , y , z und Auslenkungsparameter U^{ij} verwendet. Die Besetzungsfaktoren für die Chalkogenpositionen wurden gekoppelt, so daß sich für jede Lage Vollbesetzung ergab. Die in Tabelle 5.3 angegebenen Besetzungsfaktoren für die Schwefelatome zeigen keine Bevorzugung für einzelne 4c- bzw. 8d-Lagen. Insgesamt sind sie jedoch für Schwefel auf den 8d-Lagen etwas höher als auf den 4c-Lagen. Man kann also unter Berücksichtigung der Standardabweichungen von einer nahezu statistischen Verteilung von Selen und Schwefel auf den jeweiligen 4c- und 8d-Lagen ausgehen. Für den Kristall aus dem Ansatz $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ wurde aus der Verfeinerung die Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.674}\text{Se}_{0.326}$ erhalten. Dabei wurden 3 vollbesetzte Positionen für Kupfer (Cu1-Cu3) sowie 2 Splitpositionen (Cu4/Cu4' und Cu5/Cu5') verfeinert, wobei die Besetzungsfaktoren für die Paare Cu4/Cu4' und Cu5/Cu5' jeweils auf s.o.f. = 1 fixiert wurden. Für den Kristall aus dem Ansatz $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ ergab sich aus der Verfeinerung eine Zusammensetzung von $\text{Cu}_{2.96}\text{SbS}_{2.12}\text{Se}_{0.88}$, wobei nur für das Split-Paar Cu5/Cu5' die Summe der Besetzungsfaktoren vorgegeben wurde. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen stimmt die verfeinerte Zusammensetzung in beiden Fällen also sehr gut mit der Einwaage überein.

In Tabelle 5.4 sind die anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ angegeben. Wie schon an den Werten für U_{eq} zu erkennen, zeigen die Kupferatome im Vergleich zu Antimon und den Chalkogenatomen teilweise relativ große Parameter U^{ij} . Aufgrund der vielen schwachen Überstrukturreflexe mit $I < 2\sigma(I)$ war eine Verfeinerung unter Berücksichtigung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter zur Beschreibung der Kupferfehlordnung nicht möglich. Das Verhältnis Reflexzahl/Parameterzahl war zu klein um signifikante Werte für die Tensoren C_{pqr} und D_{pqrs} zu erhalten.

5.3.1.2 Strukturbeschreibung und Diskussion

Wie in den beiden Randkomponenten Cu_3SbS_3 und Cu_3SbSe_3 liegen auch in der Struktur des 3a-Typs trigonal pyramidale Trichalkogenoantimonat(III)-Einheiten vor. Im Existenzbereich dieses Strukturtyps wird jedoch ein anderes Verteilungsmuster für die Kupferatome in den Lücken der Chalkogenatome beobachtet. Dagegen findet man für die

Positionen der Antimon- und Chalkogenatome nur geringfügige Abweichungen von der Anordnung, die in Cu_3SbSe_3 oder auch in $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ vorliegt. Wie in Kapitel 5 und [A14] diskutiert, läßt sich die Struktursystematik dieser Verbindungen anhand der von den Chalkogenatomen gebildeten Oktaederlücken beschreiben. Während z.B. in Cu_3SbSe_3 nur eine Art solcher Oktaederlücken vorhanden ist, findet man in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ zwei verschiedene Typen. In Abbildung 5.4 ist das Ordnungsmuster dieser Lücken dargestellt. Man erkennt spitzenverknüpfte Oktaeder, die in Schichten parallel (1 0 0) angeordnet sind. Die Verdreifachung der a-Achse im Vergleich zu Cu_3SbSe_3 wird durch die geordnete 1 : 2-Abfolge der Oktaeder unterschiedlichen Typs deutlich. Die Dekoration der Oktaederflächen mit Kupferatomen ist in Abbildung 5.5 wiedergegeben. Mit zunehmendem Selengehalt beobachtet man eine zunehmende Fehlordnung der Kupferatome, die mit der Besetzung einer größeren Zahl von Oktaederflächen verbunden ist. Wie eine Analyse der Besetzungsfaktoren zeigt, befinden sich insgesamt nie mehr als zwei Kupferatome direkt auf der Oberfläche einer Oktaederlücke. Gemäß der in [A14] beschriebenen Klassifikation handelt es sich bei den Oktaedern um Typ 1 (a), Typ 4 (c, d) sowie eine Mischung aus Typ 2 und 3 (b).

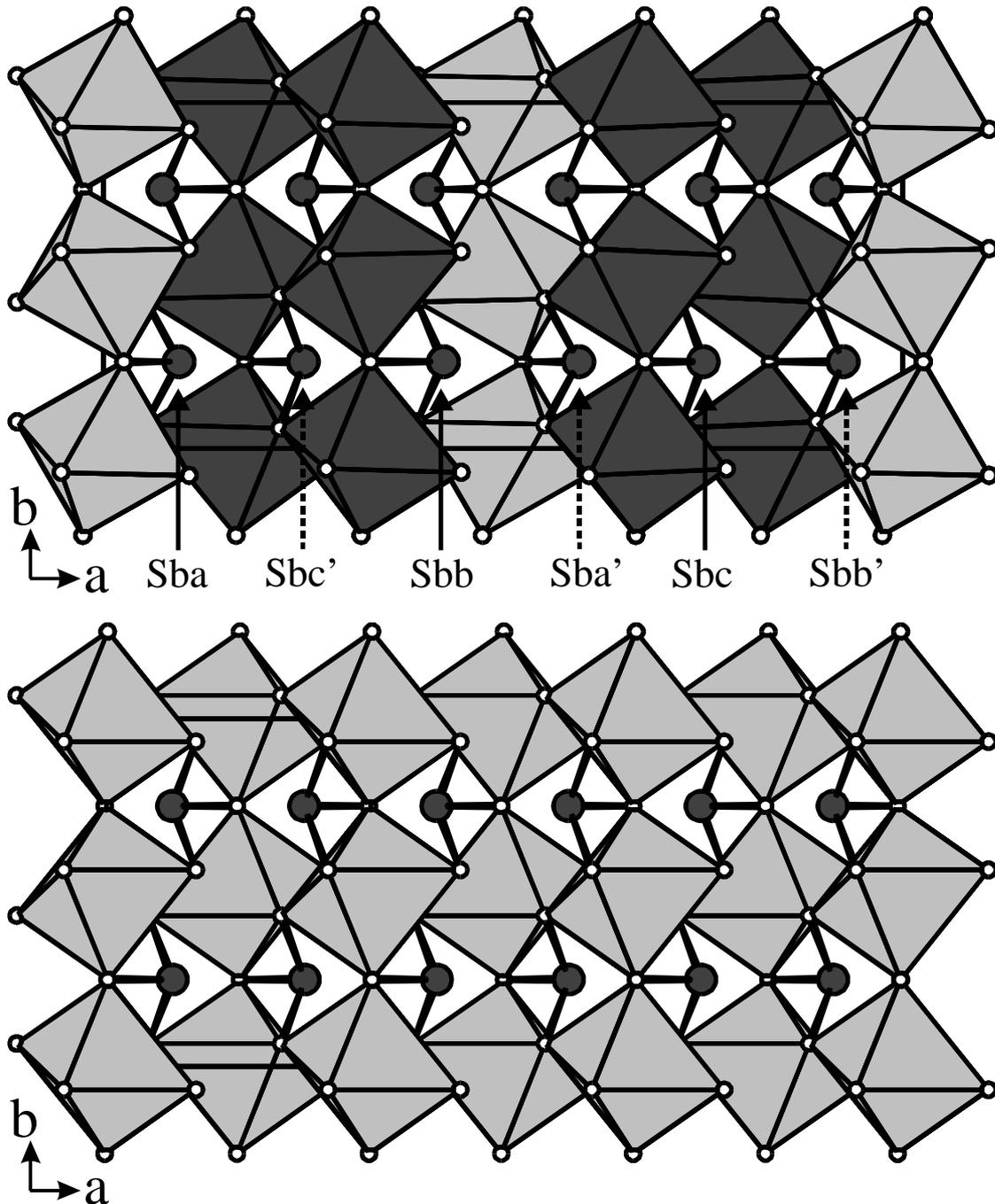


Abb. 5.4 Anordnung der aus Chalkogenatomen (kleine, helle Kugeln) gebildeten Oktaederlücken in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (oben) und in Cu_3SbSe_3 (unten). Für Cu_3SbSe_3 sind drei Elementarzellen entlang a dargestellt. Man erkennt die Verzerrungen in der Kristallstruktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ z.B. an der lokalen Umgebung der Antimonatome (große, dunkle Kugeln). Die verschiedenen Oktaedertypen sind in Abbildung 5.5 dargestellt, die Unterschiede bestehen in der Belegung der Dreiecksflächen mit Kupferatomen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese hier nicht gezeigt.

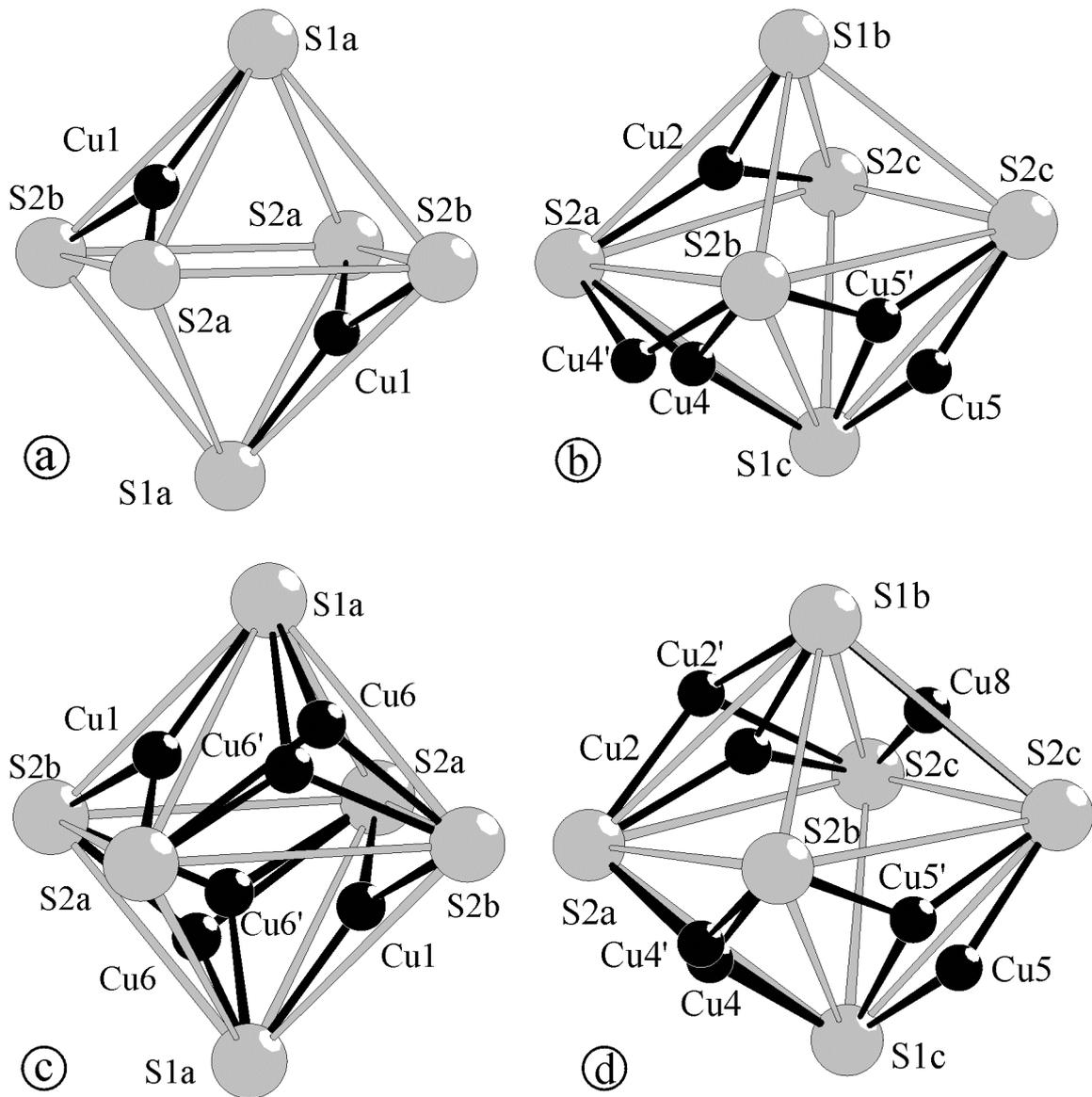


Abb. 5.5 Besetzung der Dreiecksflächen der Oktaederlücken in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (a, b) und in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (c, d) durch Kupfer. Man erkennt, daß neben den Positionen im Zentrum der Dreiecksflächen (z.B. (a)) auch zusätzlich solche etwas oberhalb der Zentren besetzt werden können (z.B. (c), Cu6/Cu6'). Das aus der Dreiecksfläche herausgerückte Kupferatom wird durch ein zusätzliches Schwefelatom (hier nicht gezeigt) tetraedrisch koordiniert. Es kann jedoch auch eine Dreierkoordination resultieren (z.B. Cu4' in (b), zusätzliches Schwefelatom nicht gezeigt).

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Überstruktur bildet die Ordnung der Antimonatome, von denen jedes dritte (Sbc) neben drei Schwefelatomen zusätzlich durch ein Kupferatom (Cu_3) unter Ausbildung eines Tetraeders $[\text{SbS}_3\text{Cu}]$ koordiniert ist (s. Tabelle 5.5). Für die beiden anderen Antimonatome (Sba, Sbb) wird dieses Kupferatom nicht beobachtet. Wie die Oktaederlücken sind auch die Antimonatome in Schichten parallel (1 0 0) geordnet, wobei sich die Antimonatome der Sorte Sbc zwischen den in Abbildung 5.4 dunkelgrau dargestellten Oktaederlücken befinden.

In Tabelle 5.5 sind die Bindungsabstände und -winkel für die Antimonatome angegeben, auf eine vollständige Auflistung der Werte für Kupfer und die Chalkogenatome soll hier verzichtet werden. Zwischen den Kupferatomen wird eine Vielzahl kurzer Abstände beobachtet, die jedoch physikalisch nicht sinnvoll sind und nur aufgrund der Fehlordnung zustande kommen. Die Abstände $d(\text{Cu-Q})$ liegen im Bereich $2.18 < d(\text{Cu-Q}) < 2.92 \text{ \AA}$, wobei sowohl trigonal planar als auch tetraedrisch von Chalkogenatomen koordinierte Kupferatome berücksichtigt sind. Der nicht sinnvolle Abstand $d(\text{Cu8-Q1b}) = 2.00 \text{ \AA}$ in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ ist hier nicht berücksichtigt. Diese Kupferposition ist nur zu etwa 10% besetzt und hat zum stärksten Peak in der Differenz-Fouriersynthese (benachbart zu Q1b) einen Abstand von ca. 2.3 \AA . Eine genauere Analyse dieses Sachverhalts, der im Zusammenhang mit der Phasenumwandlung in die Hochtemperaturmodifikation steht, findet sich in Kapitel 5.3.2.1.

Die Bindungsabstände zwischen Antimon und den Chalkogenatomen für die beiden Verbindungen variieren nur um etwa 0.03 \AA , wobei jeweils die kürzesten Abstände für Sbc auftreten. Von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ zu $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ nehmen die Abstände aufgrund des zunehmenden Selengehalts erwartungsgemäß leicht zu. Dagegen beobachtet man für die Bindungswinkel Q-Sb-Q einen relativ großen Bereich von 89.9° bis 105.5° , der für beide Substanzen nahezu gleich ist. Auf eine Diskussion der Bindungswerten etc. [Wang, 96] soll an dieser Stelle verzichtet werden, sie erfolgt im Überblick in Kapitel 5.4.2. Spektroskopische Untersuchungen, die für $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ den Einfluß der übernächsten Chalkogennachbarn am Antimon auf die Antimon-Chalkogenbindungen deutlich gezeigt haben [A12], scheinen hier aufgrund der gemischten Besetzung der Chalkogenlagen nicht das geeignete Instrument zur Klärung der Ursachen für die Variation der Bindungswinkel zu sein.

Der Abstand des zusätzlich an Sbc koordinierten Kupferatoms Cu3 ist für beide Verbindungen innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich und beträgt $d(\text{Sbc-Cu3}) = 2.71 \text{ \AA}$. Zusätzlich wird für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ eine nur geringfügig besetzte Lage Cu7 mit einem Abstand $d(\text{Sbc-Cu7}) = 2.97 \text{ \AA}$ beobachtet, diese entspricht der Position von Cu2 in Cu_3SbSe_3 (vgl. [A15]). Die Umgebung von Sbc in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

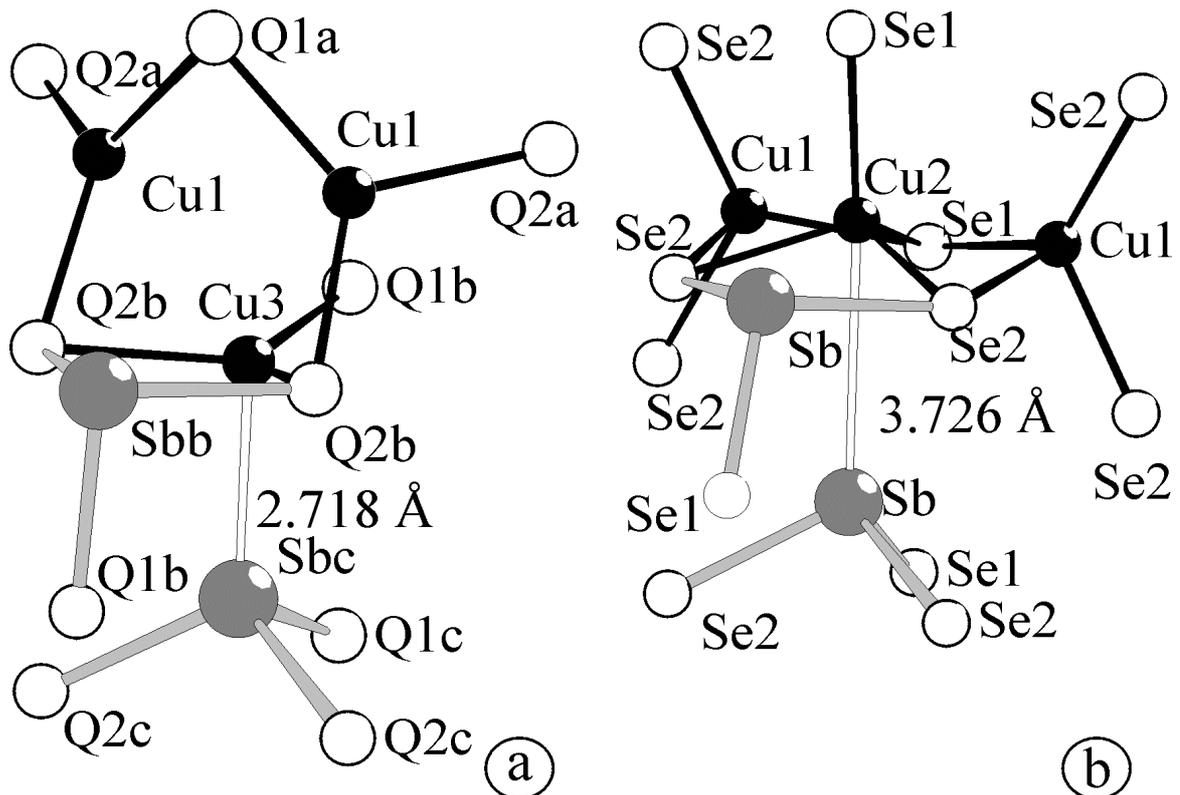


Abb. 5.6 Umgebung von Sbc in a) $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ und zum Vergleich in b) Cu_3SbSe_3 . Der Abstand zwischen Antimon und Kupfer beträgt a) $d(\text{Sbc-Cu3}) = 2.718 \text{ \AA}$ bzw. b) $d(\text{Sb-Cu2}) = 3.726 \text{ \AA}$. Das Kupferatom Cu3 in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ entspricht dem Atom Cu2 in Cu_3SbSe_3 , es ist jedoch aus dem Tetraeder aus Selenatomen durch die Grundfläche hindurch auf das Antimonatom Sbc hin verschoben. Auch die Kupferatome Cu1 in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sind im Vergleich zu denen in Cu_3SbSe_3 aus den Tetraedern heraus verschoben.

Die Analyse der Koordinationszahlen (berücksichtigt wurden Abstände $d(\text{Cu-Q}) \leq 3.0 \text{ \AA}$) der einzelnen Kupferatome in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ liefert den erwarteten Trend. In $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ ist Kupfer ausschließlich trigonal planar von Chalkogenatomen umgeben, in

$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sind 2.52 Kupferatome pro Formeleinheit trigonal und 0.48 tetraedrisch koordiniert. In $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ dagegen sind nur noch 1.96 Kupferatome trigonal aber 1.04 tetraedrisch koordiniert. In Cu_3SbSe_3 findet man ausschließlich tetraedrische Koordination.

5.3.2 Hochtemperaturuntersuchungen an $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben konnte für die Verbindungen $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $0.1 \leq x \leq 0.3$ durch thermoanalytische Untersuchungen eine Phasenumwandlung bei ca. 80 °C nachgewiesen werden. Zur Aufklärung der dabei ablaufenden strukturellen Änderungen wurden an einem Kristall der nominellen Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ Strukturuntersuchungen bei 60, 90, 150 und 200 °C durchgeführt.

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten bei hohen Temperaturen wurde der schon bei Raumtemperatur verwendete Kristall mit einem temperaturbeständigen Hochvakuumkleber auf einem Quarzmarkröhrchen befestigt. Zur Datensammlung stand ein Siemens P4-Einkristalldiffraktometer zur Verfügung, die Temperierung des Kristalls erfolgte mit einer AET-Heizeinrichtung mit Stickstoff als Heizgas. Damit konnte die Temperatur auf ± 1 °C konstant gehalten werden. Um Absorptionseffekte soweit wie möglich zu minimieren, war das Diffraktometer mit einer Ag-Röhre ausgestattet. In Tabelle 5.6 sind kristallographische Daten und Angaben zu den Hochtemperatur-Messungen zusammengefaßt.

5.3.2.1 $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 60 °C

Die Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 60 °C lieferte ähnliche Ergebnisse wie die Verfeinerung bei Raumtemperatur. Unter Verwendung konventioneller Verfahren konnte ein R-Wert von 0.0431 bei 184 Parametern und 2106 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ erhalten werden. Differenz-Fouriersynthesen zeigten jedoch relativ starke Maxima ($> 4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) in einer Entfernung von ca. 0.6 Å von Q1b, Q2a und Sbb. Wie aus Abbildung 5.6 hervorgeht, sind dies die Atompositionen, die besonders stark von einem Platzwechsel des Kupferatoms Cu3 betroffen sind. Aufgrund von starken

Korrelationen war es nicht möglich, für diese Atome Split-Lagen einzuführen. Eine wesentliche Verbesserung der Anpassung ($R = 0.0388$ bei 191 Parametern) ergab sich jedoch durch Einführung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter für Q1b, Q2a und Sbb. Die verfeinerten Lageparameter für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ sind in Tabelle 5.7, die Auslenkungsparameter in Tabelle 5.8 angegeben.

Eine Analyse der Besetzungsfaktoren der Kupferpositionen zeigt im Vergleich mit den Daten der Strukturanalyse von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei Raumtemperatur, daß die mit einem Apostroph gekennzeichneten Lagen sowie die Positionen Cu7 und Cu8 mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße populiert werden.

Im Gegensatz dazu sind die Lagen der „regulären“ Kupferpositionen Cu1, Cu2, Cu3, Cu4 und Cu5 bei höherer Temperatur weniger stark besetzt. Diese Temperaturabhängigkeit der Besetzungsfaktoren setzt sich auch zu tiefen Temperaturen fort. In Kapitel 5.3.3.1 sind die entsprechenden Ergebnisse für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ sowie die strukturellen Konsequenzen beschrieben.

5.3.2.2 Die fehlgeordnete Hochtemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$

Bei thermoanalytischen Untersuchungen an $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $0.1 \leq x \leq 0.3$ beobachtet man bei ca. $80\text{ }^\circ\text{C}$ einen schwachen endothermen Effekt. Dieser steht, wie die hier vorgestellten Hochtemperaturmessungen an Einkristallen eindeutig belegen, mit einer Phasenumwandlung in Zusammenhang, bei der die dreifache Überstruktur der Raumtemperaturphase verloren geht.

Die Struktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 90 , 150 und $200\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ausgehend von den Lageparametern der Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ [A14] verfeinert. Wie die in Tabelle 5.9 angegebenen Lageparameter zeigen, sind $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ und die Hochtemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ isotyp. Wie dort werden im Vergleich zu den Antimon- und Chalkogenatomen relativ große anisotrope Auslenkungsparameter für die Kupferatome beobachtet, s. Tabelle 5.10. Wie schon für $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ gezeigt, ist auch für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ die Verwendung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter gut zur Beschreibung der Kupferfehlordnung geeignet. Zur Vermeidung einer zu großen Zahl freier Parameter wurden dabei nur Tensorelemente $C_{pqr} > 3\sigma(C_{pqr})$ berücksichtigt [Kuhs,

83]. Die letztlich erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.11 angegeben. Im Gegensatz zu der Struktur bei 60 °C waren bei höheren Temperaturen keine ausgeprägten Peaks in der abschließenden Differenz-Fouriersynthese zu lokalisieren, die auf eine Verzerrung der Antimonchalkogenidmatrix hinweisen würden.

Da die Auswertung der nicht-harmonischen Tensorelemente (j.p.d.f.-Karten, effektive Einteilchenpotentiale, etc.) im wesentlichen den für $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ erhaltenen Ergebnissen entspricht, kann hier auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden. Wie in [A14] beschrieben, findet man zwischen den Positionen Cu1-Cu3 und Cu5 einen Potentialverlauf, der auf eine Mobilität der Kupferatome auf diesen Positionen schließen läßt. Der Engpaß für eine dreidimensionale Wanderung der Kupferionen sind die nicht besetzten oktaedrischen Lücken aus Chalkogenatomen.

5.3.3 Tieftemperaturuntersuchungen an $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$

Die ausgeprägte Tendenz der Kupferatome, in Cu_3SbQ_3 in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung unterschiedliche Positionen in der Kristallstruktur einzunehmen, war Anlaß, $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ auch bei tiefen Temperaturen eingehender zu untersuchen. Bei den Einkristallmessungen wurde eine Phasenumwandlung zwischen -60 und -80 °C beobachtet. Da dieser Übergang eine relativ starke Hysterese zeigt und kinetisch gehemmt abläuft, läßt sich keine exakte Umwandlungstemperatur angeben. Um die bei Temperaturerhöhung festgestellte Zunahme der Kupferfehlordnung zu untermauern, wurde eine Strukturanalyse bei -45 °C, also oberhalb der Umwandlungstemperatur in die Tieftemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ durchgeführt. Zur Bestimmung der Struktur der Tieftemperaturphase dienten Messungen bei -80 und -100 °C. Kristallographische Daten zu diesen Messungen sind in Tabelle 5.12 zusammengefaßt.

5.3.3.1 $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -45 °C

Ausgehend von den Parametern von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei Raumtemperatur wurde die Struktur bei -45 °C verfeinert, die erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 5.13 aufgelistet. Tabelle 5.14 enthält die anisotropen Auslenkungsparameter.

Der schon in Kapitel 5.3.2.1 angesprochene Trend zur Umverteilung der Kupferatome auf bestimmte Positionen wird durch die Strukturanalyse bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ voll bestätigt. Für die Kupferpositionen Cu1-Cu3 liegt nahezu Vollbesetzung vor. Die Positionen Cu4 und Cu5 sind gegenüber den Lagen Cu4' und Cu5' im Vergleich zu höheren Temperaturen stark bevorzugt. Zusätzlich sind die Lagen Cu6' und Cu8 nicht mehr besetzt. Im Gegensatz zu den Antimon- und Chalkogenatomen sind die Auslenkungsparameter für die Kupferatome nach wie vor relativ groß. Vermutlich ist also auch bei tiefen Temperaturen die Fehlordnung mit einer gewissen Mobilität der Kupferatome verbunden.

Während das Ordnungsprinzip der Chalkogenoktaeder in der dreifachen Überstruktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ schon in Kapitel 5.3.1.2 beschrieben wurde, soll hier die Umverteilung der Kupferatome auf die verschiedenen Positionen in dieser Struktur genauer beleuchtet werden. Geht man davon aus, daß der Trend zur Besetzung der Lagen Cu1, Cu2, Cu3, Cu4 und Cu5 zu einer Vollbesetzung dieser Positionen führt, so erhält man für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$ das in Abbildung 5.7 dargestellte Strukturmodell.

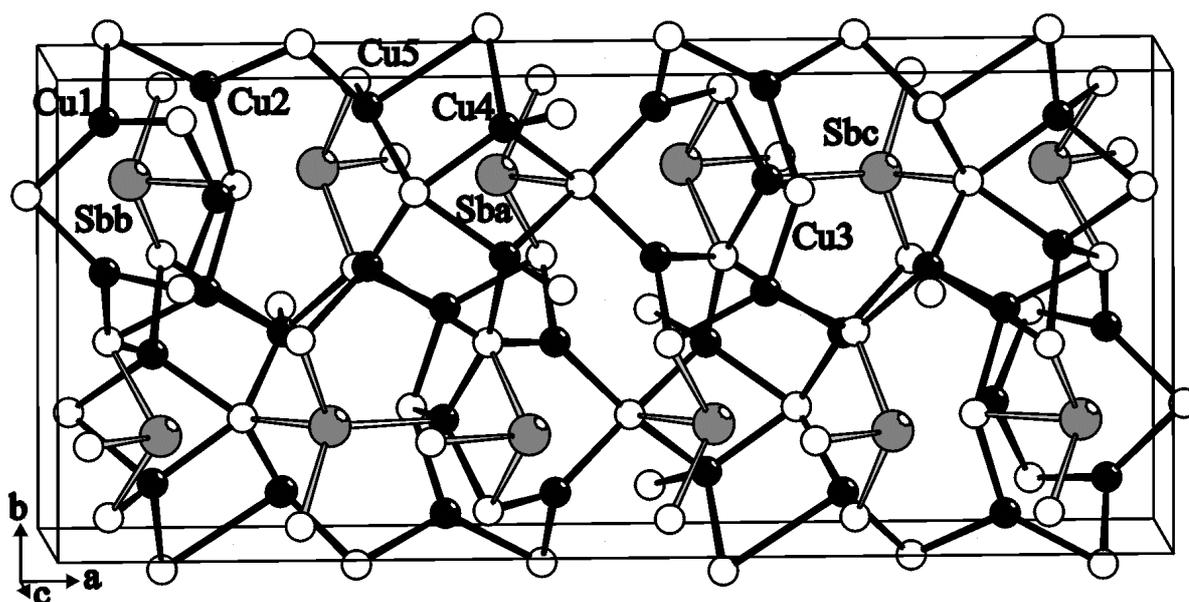


Abb. 5.7 Strukturmodell für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$ unter Berücksichtigung der bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ bevorzugt besetzten Kupferpositionen, Cu: schwarz, S: weiß, Sb: grau. Zur Hervorhebung sind neben den Kupfer-Chalkogen- und Antimon-Chalkogen-Bindungen auch die Abstände $d(\text{Sbc}-\text{Cu3}) = 2.71\text{ \AA}$ eingezeichnet. Man erkennt, daß Cu1-Cu3 trigonal und Cu4 und Cu5 verzerrt tetraedrisch durch Chalkogenatome koordiniert sind. Es sind Abstände $d(\text{Cu}-\text{Q}) < 3.1\text{ \AA}$ berücksichtigt.

Im folgenden sollen auf Basis der in Abbildung 5.7 dargestellten, hypothetischen Ordnungsvariante von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ die bei Temperaturerhöhung ablaufenden Platzwechselforgänge beschrieben werden. Die Fehlordnung der einzelnen Kupferpositionen ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Dabei sind alle Lagen berücksichtigt, die sich aus der Strukturbestimmung bei 60°C ergeben, aber bei -45°C zum Teil nicht besetzt sind.

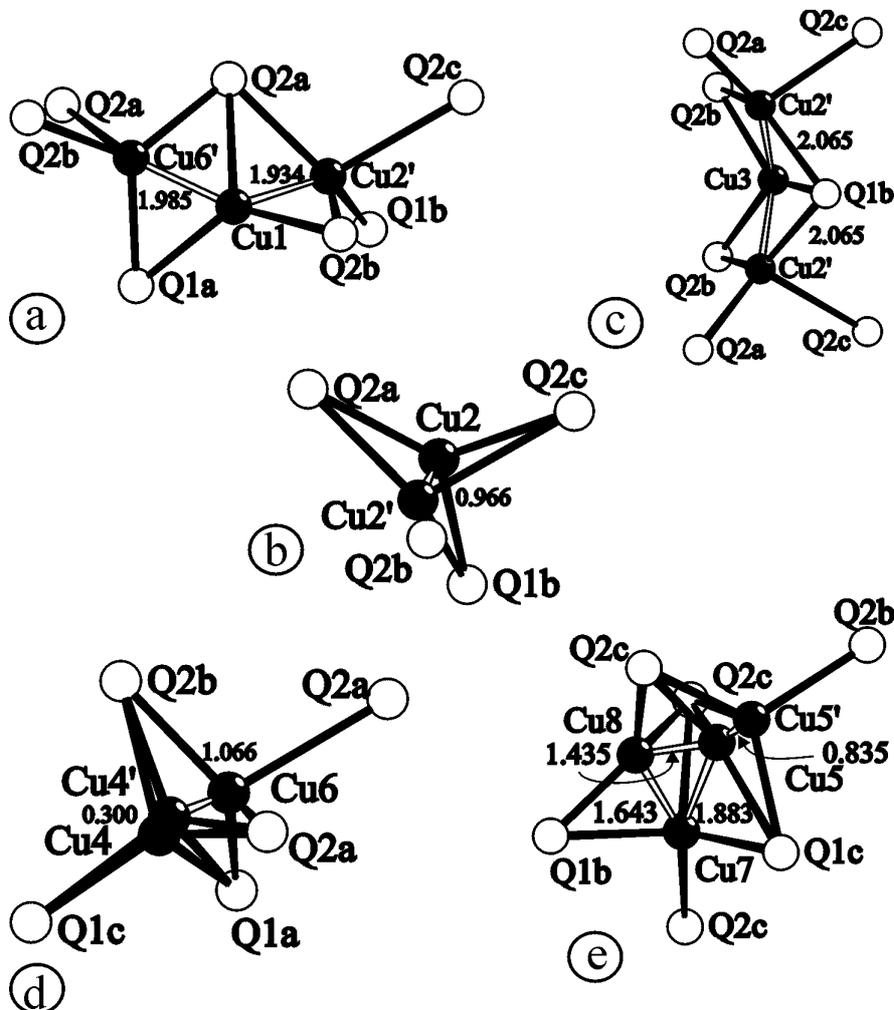


Abb. 5.8 Darstellung der Umgebung der Kupferpositionen Cu1-Cu5 (a-e) in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ unter Berücksichtigung der Fehlordnung bei 60°C , die Blickrichtung entspricht für a-e etwa der Abbildung 5.7. Die Zahlenwerte geben die Abstände [\AA] zwischen den einzelnen Kupferlagen an. Abstände $d(\text{Cu-Cu}) < 2.5 \text{\AA}$ sind in Kupferchalkogeniden physikalisch nicht sinnvoll und kommen nur durch die Verfeinerung von Splitpositionen zustande. Bei tiefen Temperaturen sind die Positionen Cu2', Cu6' und Cu8 gar nicht besetzt sowie die Positionen Cu4' und Cu5' in nur noch vergleichsweise geringem Maße (ca. 20%).

Die Bevorzugung niedrig koordinierter Positionen mit sinkender Temperatur wurde bei einer Reihe von Kupfer(I)- und Ag(I)-Verbindungen beobachtet (z.B. [v.d. Lee, A12, A16]). So findet man auch für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ im Existenzbereich der dreifachen Überstruktur mit abnehmender Temperatur eine Zunahme der Besetzungsfaktoren von Kupferlagen, die bevorzugt trigonal planar koordiniert sind (Cu4 bildet die einzige Ausnahme). Aufgrund der strukturellen Gegebenheiten sind für die notwendigen Platzwechsel nur kurze Entfernungen zu überwinden, vgl. Abbildung 5.8.

Die Verteilung der Kupferatome entlang der a-Achse ist relativ ungleichmäßig, s. Abbildung 5.7. Dadurch sind die Umgebungen der einzelnen Antimonatome ebenfalls deutlich unterschiedlich. Die Verteilung der Kupferatome ändert sich beim Phasenübergang in die Tieftemperaturphase unter Symmetrieerhöhung und vollständiger Ausordnung des Kupfers beträchtlich. Eine mögliche Erklärung ist die bei tiefen Temperaturen untergeordnete Rolle der Entropiestabilisierung gegenüber energetischen Einflüssen.

5.3.3.2 Die Tieftemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$

Der Kristall von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ wurde nach der Messung bei -45 °C auf -100 °C abgekühlt. Die Gitterkonstanten bei -100 °C waren mit $a = 23.482(12)$, $b = 10.284(7)$, $c = 6.609(3)\text{ Å}$, und $V = 1596.0(15)\text{ Å}^3$ innerhalb der Standardabweichungen identisch mit den Werten für -45 °C . Nach zweitägigem Tempern bei -100 °C wurde jedoch eine spontane Phasenumwandlung unter Verlust der verdreifachten a-Gitterkonstante beobachtet. Die so erhaltenen kristallographische Daten für die Tieftemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ sind in Tabelle 5.12 angegeben. Schon auf den „Drehkristallaufnahmen“, die vor der Datensammlung auf dem Vierkreisdiffraktometer aufgenommen wurden, war der Verlust der Überstruktur am Verschwinden einer großen Zahl schwacher Reflexe zu erkennen.

Obwohl diese Umwandlung mit einer Abnahme des Elementarzellvolumens um 1.11% – bezogen auf die verdreifachte Zelle der Tieftemperaturphase – verknüpft war, zerfiel der Einkristall nicht. Der Volumensprung von $1596.0(15)\text{ Å}^3$ (-100 °C , 3a-Typ, metastabiler Zustand) auf $1578.3\text{ Å}^3 = 3 \times 526.1(2)\text{ Å}^3$ (-100 °C , stabile Tieftemperaturphase) kommt nicht durch eine temperaturbedingte Kontraktion zustande, sondern wird im

wesentlichen durch die spontane Änderung der a-Gitterkonstante von 23.482(12) Å (-100 °C, metastabiler Zustand) auf 23.157 Å = 3 x 7.719(2) Å (-100 °C) bedingt. Das entspricht einer Änderung um 1.38%. Demgegenüber liegt die relative Änderung für die b-Achse bei 0.4% und für die c-Achse bei -0.8%.

Anschließend an die Messung bei -100 °C wurde ein weiterer Datensatz bei -80 °C aufgenommen, um so die Umwandlungstemperatur der Tieftemperaturphase in den 3a-Typ einzugrenzen. Innerhalb eines Zeitraums von sieben Tagen wurde keine Umwandlung beobachtet.

Die Lageparameter für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -80 und -100 °C sowie anisotrope Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 5.15 und 5.16. Diese Phase ist – auf den ersten Blick überraschenderweise – isotyp zu Cu_3SbSe_3 [A15], das heißt die Kupferatome sind alle verzerrt tetraedrisch durch die Chalkogenatome koordiniert. Die Auslenkungsparameter der Kupferatome sind auch bei tiefen Temperaturen etwa um den Faktor 2-3 größer als die der Antimon- und Chalkogenatome.

Die verfeinerte Zusammensetzung des Kristalls ist $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.13}\text{Se}_{0.87}$. Sie stimmt damit sehr gut mit der angenommenen Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ überein. Das Verhältnis S : Se auf beiden Chalkogenpositionen ist, wie schon bei höheren Temperaturen festgestellt, innerhalb der Standardabweichungen gleich. Man kann also von einer statistischen Verteilung der Chalkogenatome auf beiden Lagen ausgehen. Die Kristallstruktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -100 °C ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Wie schon für Cu_3SbSe_3 beschrieben [A16], findet man in diesem Strukturtyp Tripel von kantenverknüpften Tetraedern $[\text{CuQ}_4]$, die entlang [010] wiederum über gemeinsame Kanten verknüpft sind. Innerhalb der Tripel kommt es zu relativ kurzen Abständen zwischen den Kupferatomen ($d(\text{Cu1-Cu2}) = 2.662(1)$ Å). Damit ist dieser Abstand exakt gleich groß wie in Cu_3SbSe_3 bei Raumtemperatur, obwohl dort das Zellvolumen mit 579.6 Å³ um immerhin 9.2% größer ist als für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -100 °C. Dies erschwert die Beantwortung der Frage, ob es zwischen den Kupferatomen zu bindenden Wechselwirkungen kommt. Vermutlich sind die geometrischen Gegebenheiten in diesem Strukturtyp ausschlaggebend für die kurzen Abstände zwischen den Kupferatomen. Wie ein Vergleich der in Tabelle 5.15 angegebenen Atomkoordinaten der Tieftemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ und von Cu_3SbSe_3 bei Raumtemperatur zeigt, sind die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen nur sehr klein. Im Gegensatz zu dem in beiden Substanzen

gleichen Abstand $d(\text{Cu1-Cu2})$ sind alle Abstände $d(\text{Sb-Q})$ und $d(\text{Cu-Q})$ im gemischten Sulfid/Selenid erwartungsgemäß kleiner als im reinen Selenid. Dabei findet man für die Antimon-Chalkogenbindungen eine etwas stärkere Abstandsverkürzung als für die Kupfer-Chalkogenbindungen.

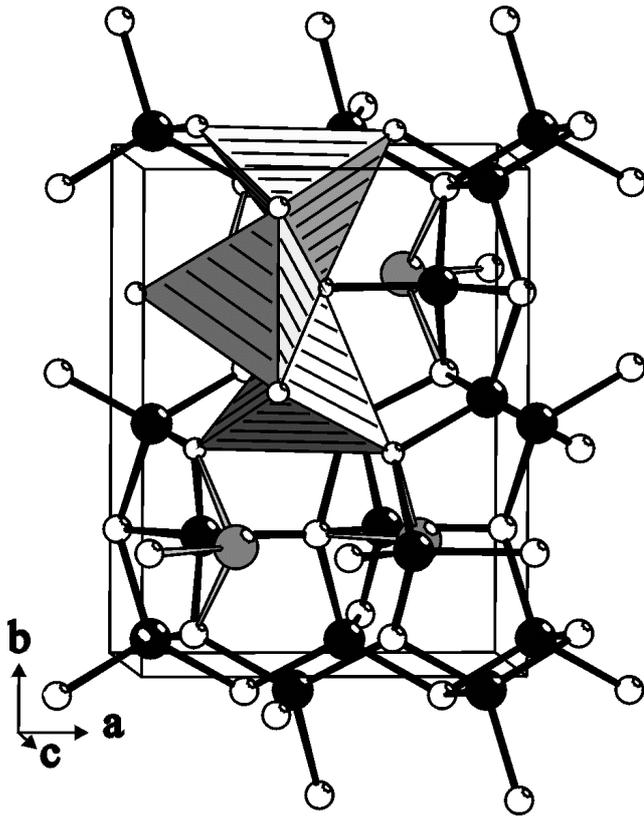


Abb. 5.9 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -100 °C .

Cu: schwarz, Sb: grau, Chalkogen: weiß. Ein Tripel kantenverknüpfter $[\text{CuQ}_4]$ -Tetraeder ist zur Verdeutlichung hervorgehoben.

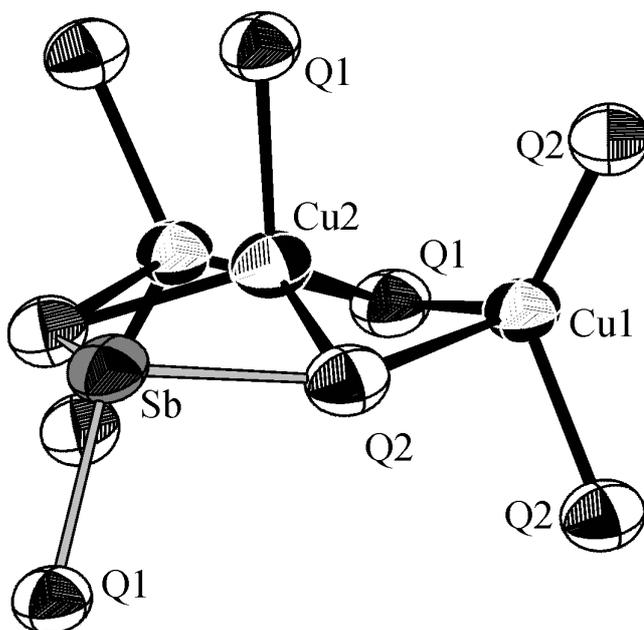


Abb. 5.10 Strukturdetail aus $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -100 °C . Die Ellipsoide entsprechen 95% Wahrscheinlichkeit.

5.3.4 $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$

Wie schon in Kapitel 5.2 beschrieben, lassen sich Pulverdiffraktogramme von gemischten Kupfer-Antimon-Sulfid-Seleniden $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ im Bereich $0.4 \leq x \leq 1$ unter Annahme einer orthorhombischen Elementarzelle indizieren, deren Metrik den Schluß zuläßt, daß zumindest das Gerüst der $[\text{SbQ}_3]^{3-}$ -Einheiten nahezu gleich dem für Cu_3SbSe_3 ist. Um die strukturellen Ursachen für die Abweichungen von einer linearen Änderung der Gitterparameter mit der Zusammensetzung (vgl. Abbildung 5.2) in diesem Bereich zu klären, wurde ein Kristall der nominellen Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei Raumtemperatur, -20 und -100 °C untersucht. Einzelheiten zu den Messungen finden sich in Tabelle 5.18.

Schon eine Betrachtung der Variation des Zellvolumens mit der Temperatur macht plausibel, daß in der Kristallstruktur signifikante Änderungen ablaufen sollten. Für den Wechsel von +20 nach -20 °C beträgt die relative Abnahme des Zellvolumens 1.6%, während für den Schritt von -20 nach -100 °C (also ein doppelt so großes ΔT) das Zellvolumen nur um 0.5% abnimmt. Damit verbunden ist eine deutliche Zunahme der Dichte. Die in Tabelle 5.19 aufgeführten Atomkoordinaten für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei 20, -20 und -100 °C zeigen, daß die Ursache für die nicht-lineare Änderung der Zellparameter auf einer Umordnung der Kupferatome beruht. Während bei Raumtemperatur in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ Kupfer nach dem gleichen Muster wie in $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ [A14] bzw. in der Hochtemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (Kap. 5.3.2.2) fehlgeordnet ist, liegt bei -100 °C der schon für Cu_3SbSe_3 [A15] und die Tieftemperaturphase von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (Kap. 5.3.3.2) beobachtete Strukturtyp vor. Es wird jedoch für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ beim Übergang von der Hochtemperaturphase, die hier schon bei Raumtemperatur vorliegt, in die Tieftemperaturmodifikation keine Überstrukturvariante wie für die schwefelreicheren Proben beobachtet. Allerdings zeigt sich bei der Verfeinerung der Strukturdaten bei -20 °C für das Kupferatom auf der Lage 4c noch eine signifikante Tendenz zur Fehlordnung. Eine sinnvolle Verfeinerung läßt sich nur unter Annahme eines Split-Modells für Cu2 oder aber besser unter Verwendung nicht-harmonischer Auslenkungsparameter für dieses Atom erreichen. Eine Betrachtung der in Abbildung 5.11 dargestellten 3D-Isofläche für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Cu2 bei -20 °C zeigt deutlich die Tendenz zur Fehlordnung.

Bevorzugte Richtungen sind die Flächenmitten des umgebenden Q_4 -Tetraeders, wobei die stärkste Deformation in Richtung $[100]$ vorliegt. Das entspricht dem Ergebnis der Split-Verfeinerung und ist ein Hinweis auf die Tendenz zur Überstrukturbildung, wie sie für die Raumtemperaturmodifikation von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $0 < x < 0.4$ in Kapitel 5.3.1 beschrieben wurde. Auch die in Abbildung 5.6 dargestellte Verteilung der Kupferatome um Sbc in der Überstrukturvariante ist anhand der 3D-Isosfläche von Cu_2 abzuleiten.

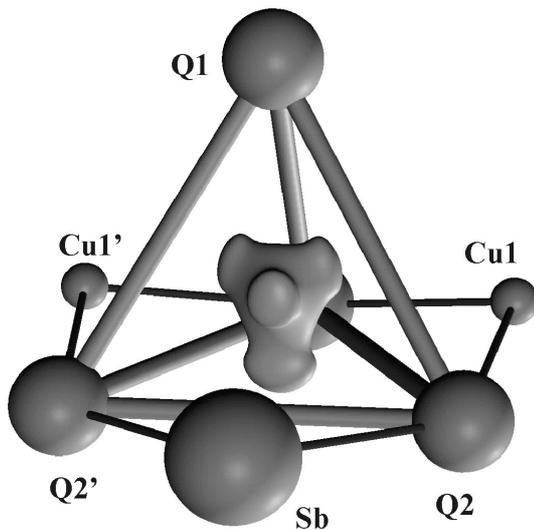


Abb. 5.11 3D-Isosfläche der p.d.f. für Cu_2 in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei -20 °C . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Atome im Abstand $\leq 3.3\text{ Å}$ von Cu_2 dargestellt.

Die Verfeinerung der Struktur von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei 20 °C liefert im Prinzip die gleiche Kupferverteilung wie in der α -Phase von Cu_3SbS_3 [A14]. Eine Splitverfeinerung unter Verwendung von sechs Kupferlagen anstelle von fünf Positionen im nicht-harmonischen Modell ist in diesem Fall aufgrund des günstigeren Verhältnisses von Reflexzahl/Parameterzahl jedoch vorzuziehen. Ein graphischer Vergleich der Ergebnisse aus der Split-Verfeinerung mit der 3D-Isofläche der p.d.f. für Kupfer in α - Cu_3SbS_3 zeigt letztendlich nahezu identische Informationen. Die neu eingeführte Kupferlage Cu6 entspricht einem separierten Maximum der p.d.f. in direkter Nachbarschaft von Cu2 im nicht-harmonischen Modell, s. Abbildung 5.12. Deutlich erkennbar ist die Tendenz der Kupferatome, innerhalb der beiden flächenverknüpften Tetraeder aus Chalkogenatomen eine Dreierkoordination einzunehmen.

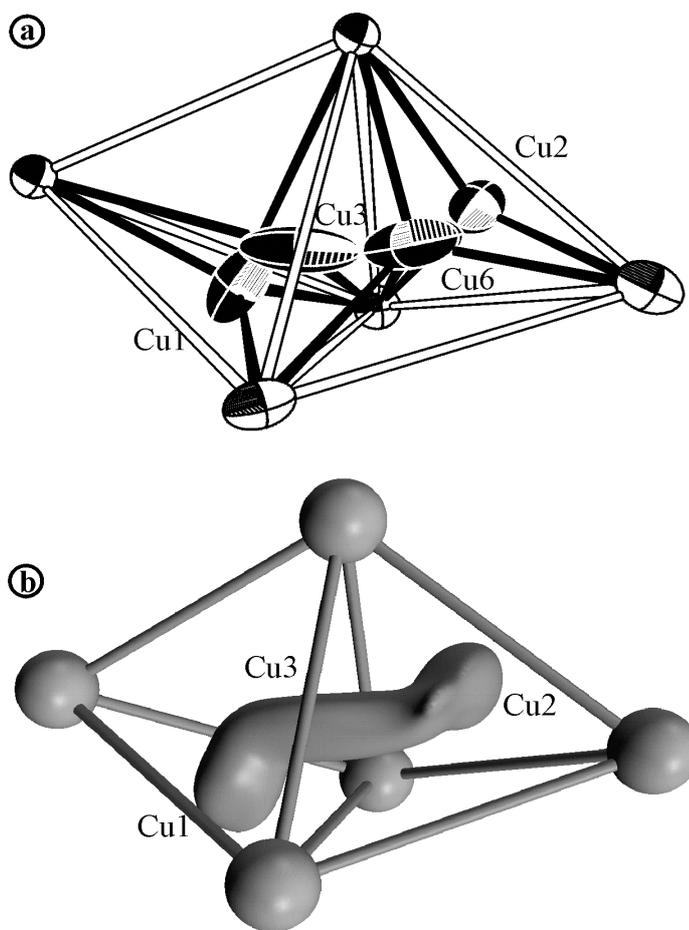


Abb. 5.12

a) Strukturdetail aus $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei Raumtemperatur. Gezeigt ist die Verteilung der Kupferatome in zwei flächenverknüpften Tetraedern aus Chalkogenatomen. b) p.d.f. für Kupfer im entsprechenden Ausschnitt von α - Cu_3SbS_3 [A14].

Die Position von Cu6 in (a) entspricht der starken Deformation von Cu2 in (b).

Wie schon für die Tieftemperaturphase von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ beobachtet, liegt auch in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ in der zu Cu_3SbSe_3 isotypen Tieftemperaturmodifikation der kürzeste Abstand zwischen den Kupferatomen nicht signifikant unterhalb von 2.66 Å. Er beträgt bei -100 °C $d(\text{Cu1-Cu2}) = 2.6590(8)$ Å.

5.3.5 $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $0.7 \leq x \leq 1$

Zur abschließenden Klärung des Gitterkonstantenverlaufs und damit der Kupferverteilung in den Proben $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $0.7 \leq x \leq 1$ (vgl. dazu Abbildung 5.2) können die Pulverdiffraktogramme dieser Feststoffe herangezogen werden. Schon anhand eines Vergleichs mit Diffraktogrammen, die auf der Basis der bisher beschriebenen, verschiedenen Verteilungsmuster berechnet wurden, läßt sich dieser Sachverhalt aufklären. Ausgehend von den in Kapitel 5.3.4 diskutierten Strukturdaten muß man für die selenreichen Proben zwei verschiedene Modelle diskutieren. Dies sind der $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ - und der Cu_3SbSe_3 -Typ [A14, A15].

Die in Abbildung 5.13 dargestellten Ausschnitte aus Pulverdiffraktogrammen von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.9}\text{Se}_{2.1}$ (also $x = 0.6$ bzw. $x = 0.7$) zeigen zwei Bereiche, die sich signifikant voneinander unterscheiden. Diese liegen bei $29 < 2\theta < 33^\circ$ bzw. bei $48 < 2\theta < 50^\circ$. Aus dem Vergleich mit den hier nicht gezeigten Diffraktogrammen für Proben mit $x < 0.6$ bzw. $x > 0.7$ läßt sich ableiten, daß Textureffekte als Ursache für die Intensitätsunterschiede in den relevanten Winkelbereichen auszuschließen sind. Nach den bisher vorliegenden Strukturuntersuchungen scheidet auch eine Ausordnung von Schwefel und Selen auf den beiden kristallographischen Positionen als Grund für die unterschiedliche Intensitätsverteilung bei nahezu gleicher Metrik aus. Somit kommt nur der Übergang vom $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ mit der entsprechenden Fehlordnung der Kupferatome zum Cu_3SbSe_3 -Typ, also einer Lokalisierung aller Kupferatome auf Tetraederlagen, als Ursache in Frage. Dieser Übergang erfolgt bei Raumtemperatur zwischen $x = 0.6$ und $x = 0.7$. Das wird eindrucksvoll durch die gute Übereinstimmung der gemessenen und der simulierten Diffraktogramme belegt.

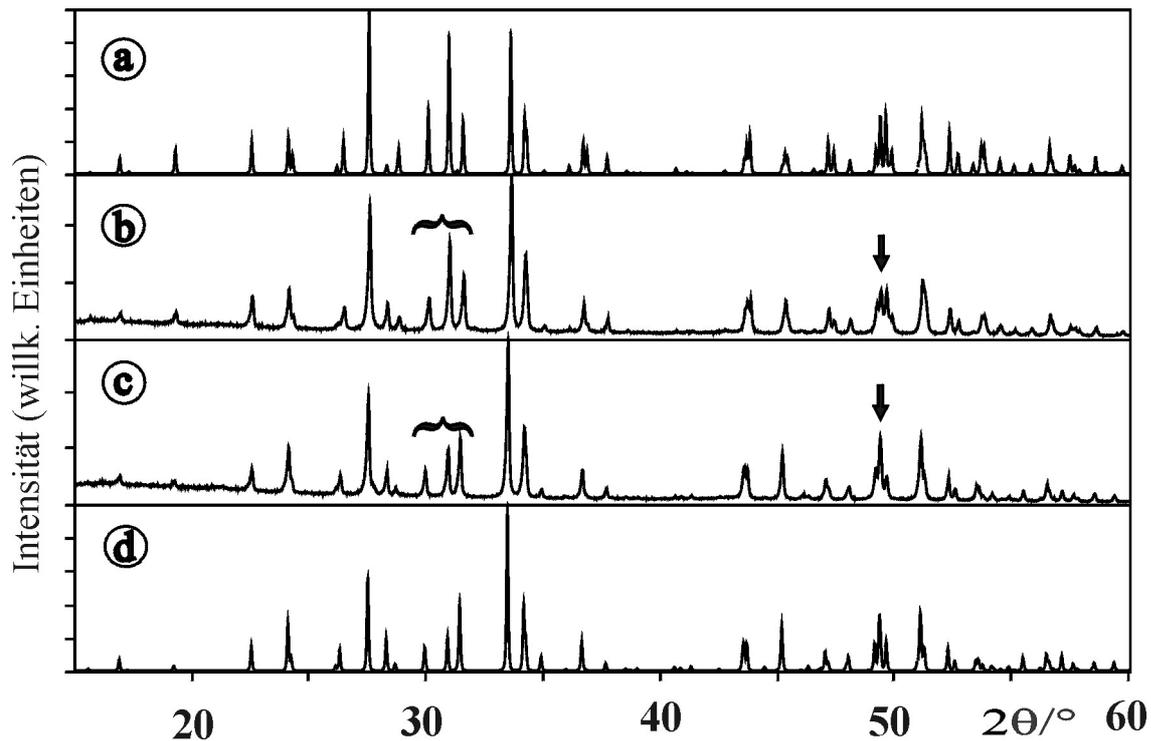


Abb. 5.13 Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme von
 a) $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$ berechnet isotyp zu $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ [A14]
 b) $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$ gemessen
 c) $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.9}\text{Se}_{2.1}$ gemessen
 d) $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.9}\text{Se}_{2.1}$ berechnet isotyp zu Cu_3SbSe_3 [A15]. Besonders aussagekräftige Bereiche in den Diffraktogrammen sind gekennzeichnet.

5.4 Das System $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ im Überblick

5.4.1 Die Ordnungsvarianten

An dieser Stelle sollen die in Kapitel 5 beschriebenen Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an Proben der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ ($0 \leq x \leq 1$) noch einmal kurz im Gesamtzusammenhang diskutiert werden.

Aufgrund der Unterschiede in den Strukturen von Cu_3SbS_3 und Cu_3SbSe_3 bei Raumtemperatur – mit ausschließlich trigonal planarer Koordination des Kupfers in $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ aber nur tetraedrischer Umgebung der Kupferatome in Cu_3SbSe_3 – war davon auszu-

gehen, daß sich bei der Herstellung von Mischkristallen in diesem System interessante Aspekte hinsichtlich der Verteilung der Kupferatome ergeben würden. Daneben war auch eine Ausordnung der Chalkogenatome nicht a priori auszuschließen. Wie jedoch durch Strukturanalysen eindeutig belegt wurde, kann man für alle untersuchten Präparate von einer statistischen Verteilung von Schwefel und Selen auf die verschiedenen Positionen ausgehen.

Durch die röntgenographische Charakterisierung polykristalliner Präparate konnte bei Raumtemperatur das Vorliegen von vier verschiedenen Strukturvarianten in Abhängigkeit vom Verhältnis Schwefel/Selen nachgewiesen werden. Bezogen auf die orthorhombische Zelle von Cu_3SbSe_3 mit a_0 , b_0 und c_0 ergeben sich für diese Varianten die folgenden Charakteristika (\cong bedeutet entspricht). Ausgehend von reinem Cu_3SbS_3 (monoklin, $a \cong a_0$, $b \cong b_0$, $c \cong 2c_0$ und $\beta = 90.31^\circ$) beobachtet man für $0.1 \leq x \leq 0.3$ eine orthorhombische Überstrukturvariante (3a-Typ) mit $a \cong 3a_0$, $b \cong b_0$, $c \cong c_0$ und einer beträchtlichen Fehlordnung der Kupferatome. Für $0.4 \leq x \leq 0.6$ gilt $a \cong a_0$, $b \cong b_0$, $c \cong c_0$. Die Kupferatome sind jedoch schon bei Raumtemperatur wie in der Hochtemperaturphase $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ fehlgeordnet. Steigt der Selengehalt auf $x \geq 0.7$, so gilt $a \cong a_0$, $b \cong b_0$, $c \cong c_0$ und die Kupferatome sind wie in Cu_3SbSe_3 tetraedrisch durch die Chalkogenatome koordiniert.

Offensichtlich ist also die Verteilung der Kupferatome auf die zur Verfügung stehenden Positionen ausschlaggebend für die resultierende Symmetrie und Metrik der Elementarzelle. Graphisch läßt sich dieser Sachverhalt am besten darstellen, wenn man die in diesen Strukturen von Chalkogenatomen gebildeten Oktaederlücken nach der Besetzung der Oktaederflächen mit Kupferatomen unterscheidet, s. Abbildung 5.14. Entsprechend der in [A14] angegebenen Klassifizierung werden im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_3$ aus Chalkogenatomen gebildete Oktaederlücken gefunden, bei denen a) gegenüberliegende Dreiecksflächen (Typ 1) oder b) Dreiecksflächen mit einem gemeinsamen Eckatom (Typ 2) oder aufgrund der Kupferfehlordnung mehr als 2 Dreiecksflächen (Typ 4) mit Kupfer besetzt sind. Der theoretisch denkbare Typ 3, bei dem zwei Dreiecksflächen mit einer gemeinsamen Kante durch Kupfer besetzt sind, wird nicht beobachtet. Der resultierende Abstand zwischen den Kupferatomen wäre zu kurz. In Abbildung 5.14 sind die bisher nachgewiesenen Strukturvarianten dargestellt. Dabei nimmt reines Cu_3SbS_3 eine gewisse

Sonderstellung ein, da in den dort vorliegenden Strukturen ohne Kupferfehlordnung ausschließlich trigonal planar koordiniertes Kupfer vorliegt.

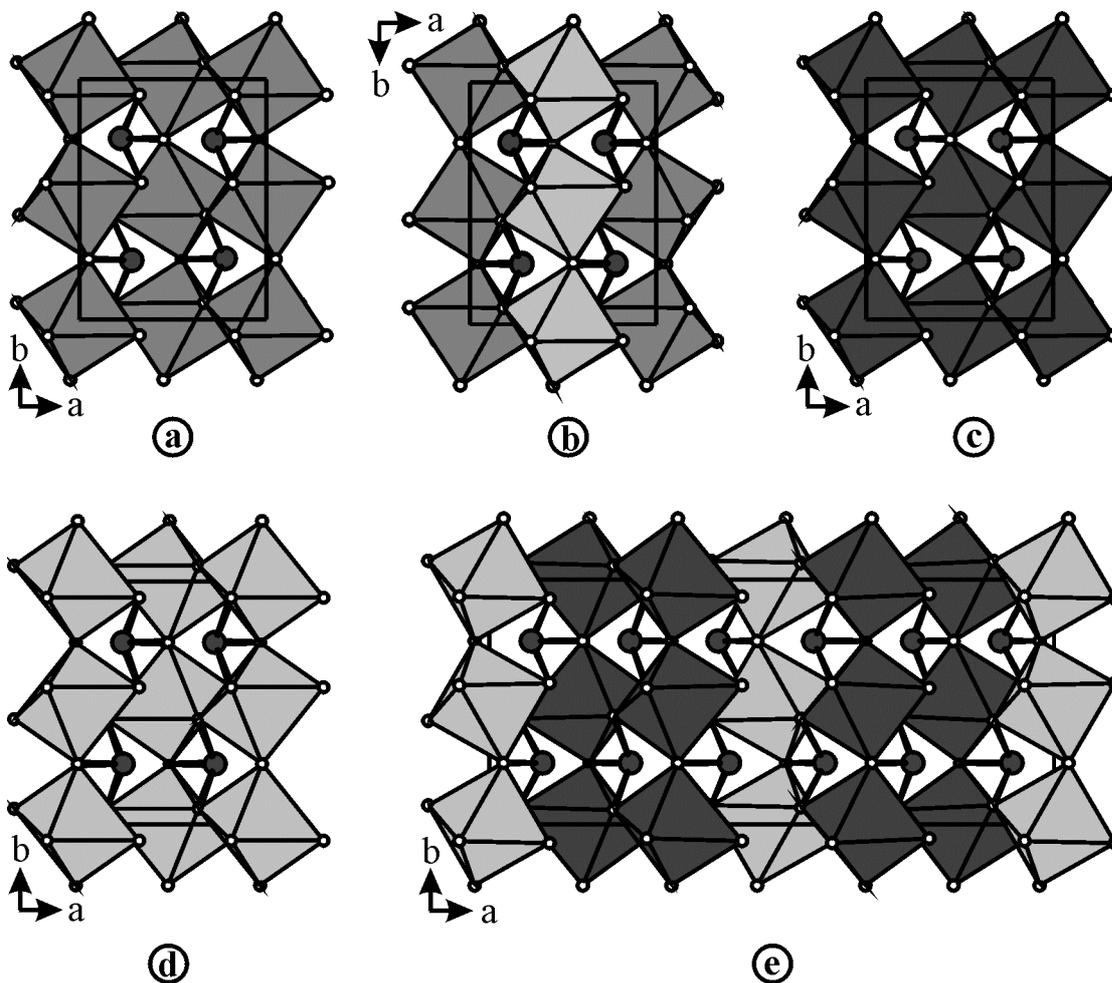


Abb. 5.14 Schematische Darstellung der Ordnungsvarianten im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ anhand der auftretenden Oktaedertypen Q_6 . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kupferatome nicht eingezeichnet.

a) Oktaeder vom Typ 2 in $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$

b) Oktaeder der Typen 1 und 2 in $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ (die Verdopplung der c -Achse ist in dieser Blickrichtung nicht erkennbar)

c) ausschließlich Oktaeder vom Typ 4 in $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, der Hochtemperaturform von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $0.1 \leq x \leq 0.3$ und der Raumtemperaturmodifikation mit $0.4 \leq x \leq 0.6$

d) Oktaeder vom Typ 1 in Cu_3SbSe_3 , in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $x > 0.6$ bei Raumtemperatur sowie im gesamten System für $x > 0$ in der Tieftemperaturform

e) eine geordnete Verteilung von Oktaedern der Typen 1 und 4 in der dreifachen Überstrukturvariante mit $0.1 \leq x \leq 0.3$.

Alle selenhaltigen Verbindungen im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ sind bei tiefen Temperaturen isotyp zu Cu_3SbSe_3 . Das heißt, daß Kupfer durchweg verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Erhöht man ausgehend von der Tieftemperaturphase die Temperatur, so beobachtet man für schwefelreiche Proben ($x \leq 0.3$) eine Überstrukturvariante mit verdreifachter a-Gitterkonstante. Die Verteilung und Fehlordnung der Kupferatome in dieser Struktur ist abhängig vom Verhältnis Schwefel/Selen und von der Temperatur. Man kann sie als einen über ca. 130 °C stabilen Übergangszustand zwischen der Tieftemperaturmodifikation und der Hochtemperaturphase vom $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ betrachten. Die Umordnung der Kupferatome in diesem 3a-Typ läßt sich in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung nachweisen. Mit steigendem Selengehalt der Proben im Bereich $0.1 \leq x \leq 0.3$ wie auch mit steigender Temperatur nimmt die Tendenz zur Fehlordnung der Kupferatome stark zu. Kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur in die Hochtemperaturphase zeigt zusätzlich ein Teil der Antimon- und Chalkogenatome erwartungsgemäß [Kuhs, 92] deutliche nicht-harmonische Effekte.

Für Selengehalte von $0.4 \leq x \leq 0.6$ liegt schon bei Raumtemperatur das gleiche Verteilungsmuster für Kupfer vor, wie es in der Hochtemperaturphase selenärmerer Proben gefunden wird. Ist $x > 0.6$, so findet man bei Zimmertemperatur – wie in reinem Cu_3SbSe_3 – Kupfer ausschließlich tetraedrisch koordiniert. Diese Umverteilung der Kupferatome erklärt den nicht-linearen Verlauf der Gitterkonstanten, wie er in Abbildung 5.2 dargestellt ist.

Auf eine eingehende Diskussion der Strukturdaten im Hinblick auf die Kupferionenleitfähigkeit im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_3$ muß an dieser Stelle verzichtet werden, da es bisher trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, spezifische Leitfähigkeitswerte zu ermitteln. Vermutlich nimmt die elektronische Leitfähigkeit in dieser Reihe mit steigendem Selengehalt sehr stark zu. Aufgrund der strukturellen Analogien zu der in Kapitel 5 und in [A14] beschriebenen Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ kann man jedoch als gesichert annehmen, daß zumindest die isotypen selenhaltigen Phasen ebenfalls Kupferionenleiter sind. Dies wird unterstützt durch die Messung von Überföhrungszahlen, die für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}$ bei 300 °C in der Zelle $\text{Cu}|\text{CuCl}|\text{Cu}_3\text{SbS}_{0.6}\text{Se}_{2.4}|\text{CuCl}|\text{Cu}$ Werte von 1 ± 0.05 ergeben.

Im Hinblick auf die Ionenleitung wichtigstes Ergebnis der hier vorgestellten Untersuchungen ist die Abnahme der Umwandlungstemperatur in die Hochtemperaturphase.

Die entsprechende Fehlordnung der Kupferatome tritt in $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ erst oberhalb von $T_U = 121\text{ °C}$ auf. In Mischphasen des Typs $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ liegt diese Modifikation durch die Substitution von Schwefel durch Selen im Bereich von $0.1 \leq x \leq 0.3$ schon bei ca. 80 °C und für noch selenreichere Proben sogar schon bei Zimmertemperatur vor. Man muß jedoch mit steigendem Selengehalt auch mit einer Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit rechnen. Aus den Strukturverfeinerungen unter Verwendung nicht-harmonischer Parameter geht klar hervor, daß die Oktaederlücken aus Chalkogenatomen den Engpaß für einen dreidimensionalen Ladungstransport durch Cu^{1+} -Ionen in diesen Verbindungen bilden.

5.4.2 Die $[\text{SbQ}_3]^{3-}$ -Einheiten

Die Strukturuntersuchungen an den Verbindungen im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_3$ sind auch im Hinblick auf die Variation der Bindungswinkel in den $[\text{SbQ}_3]^{3-}$ -Einheiten sehr aufschlußreich. Wie die in Tabelle 5.22 zusammengestellten Daten belegen, liegen diese Winkel in den hier untersuchten Verbindungen im Bereich von $89.88 - 105.46\text{ °}$. Nach Wang und Liebau [Wang, 96] wäre eine mögliche Erklärung dafür eine starke Änderung der Bindungswinkel. Bei genauerer Betrachtung wird jedoch deutlich, daß die Bindungswinkel am Antimon für alle Phasen, die im $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ -Typ bzw. im Cu_3SbSe_3 -Typ kristallisieren, nur in einem sehr geringen Bereich ($< \pm 0.7\text{ °}$) variieren, obwohl sich das Verhältnis Schwefel/Selen beträchtlich ändert. Eine Beeinflussung des Bindungswinkels durch die Chalkogenatome scheidet als Ursache für die Änderungen also aus.

Das Auftreten von drei kristallographisch unterschiedlichen Antimonatomen mit sehr verschiedenen Bindungswinkeln in der dreifachen Überstruktur (3a-Typ) kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß letztendlich nur die nähere Umgebung der Antimonatome für die Winkel ausschlaggebend ist. Dieser Befund wird unterstützt durch die Tatsache, daß sich die Bindungswinkel in dieser Phase mit steigender Temperatur kontinuierlich ändern. Diese Änderung erfolgt dergestalt, daß sich alle Winkel mehr oder weniger stark den Werten, die in der Hochtemperaturmodifikation vorliegen, annähern. Wie Abbildung 5.6a zeigt, werden sowohl der kleinste Bindungswinkel (Q2b-Sbb-Q2b) als auch die großen Bindungswinkel an Sbc durch Cu3 hervorgerufen. Die Winkelverkleinerung an Sbb kommt durch die Bindung der zwei Atome vom Typ Q2b an Cu3

zustande, die Vergrößerung der Winkel an Sbc hingegen durch die Abstoßung zwischen Sbc und Cu_3 . Man kann also davon ausgehen, daß zwischen Sbc und Cu_3 trotz des kurzen Abstands von ca. 2.7 Å keine bindenden Wechselwirkungen vorliegen.

Tabelle 5.22 Übersicht über Chalkogen-Antimon-Chalkogen-Bindungswinkel im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung.

Verbindung	(Temp.)	Strukturtyp	Winkel Q-Sb-Q [°]	
$\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	(-50 °C)	Cu_3BiS_3	99.5, 96.1, 97.5	
$\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	(20 °C)	$\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	97.0, 98.1, 100.8	Sb1
			97.7, 97.9, 98.6	Sb2
$\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	(220 °C)	$\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	98.92 (2x), 98.30	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	(200 °C)	$\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	98.81 (2x), 98.03	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_0$	(150 °C)	$\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	98.77 (2x), 98.05	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	(90 °C)	$\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	98.60 (2x), 97.96	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	(20 °C)	$\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	98.82 (2x), 97.99	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	(-100 °C)	Cu_3SbSe_3	101.72 (2x), 95.03	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	(-80 °C)	Cu_3SbSe_3	101.70 (2x), 95.09	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	(-100 °C)	Cu_3SbSe_3	101.47 (2x), 95.44	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	(-20 °C)	Cu_3SbSe_3	101.14 (2x), 95.74	
Cu_3SbSe_3	(20 °C)	Cu_3SbSe_3	100.94 (2x), 96.38	
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	(20 °C)	„3a-Typ“	98.27 (2x), 96.45	Sba
			94.13 (2x), 89.88	Sbb
			101.04 (2x), 105.46	Sbc
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	(-45 °C)	„3a-Typ“	98.10 (2x), 96.60	Sba
			94.02 (2x), 90.12	Sbb
			101.01 (2x), 105.24	Sbc
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	(20 °C)	„3a-Typ“	98.18 (2x), 97.27,	Sba
			94.47 (2x), 91.46	Sbb
			100.86 (2x), 104.00	Sbc
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$	(60 °C)	„3a-Typ“	97.98 (2x), 97.58	Sba
			95.82 (2x), 93.08	Sbb
			100.59 (2x), 102.34	Sbc

Versuche, weiterführende Aussagen durch Sb-Mößbauerspektroskopie machen zu können, führten bisher zu keinem Ergebnis. Die Spektren der gemischten Sulfid-Selenide zeigten auch bei Heliumkühlung lediglich eine leichte Signalverbreiterung, jedoch konnten selbst für den abgeschreckten 3a-Typ keine Signalaufspaltungen detektiert werden. Die Koordination von Cu^{1+} oder auch von Ag^{1+} an das freie Elektronenpaar eines Sb^{3-} - oder As^{3-} -Ions ist recht ungewöhnlich. Ganz ähnliche Anordnungen wurden jedoch kürzlich beispielsweise für KCu_2AsS_3 ($d(\text{Cu}-\text{As}) = 2.61 \text{ \AA}$) [Jerome, 94] oder auch $((\text{CH}_3)_3\text{NH})[\text{Ag}_3\text{As}_2\text{Se}_5]$ ($d(\text{Ag}-\text{As}) = 2.844 \text{ \AA}$) [Kanatzidis, 96] beschrieben.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt systematische Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung neuer Feststoffe mit hoher Kupferionenleitfähigkeit. Dabei wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um an neuen Verbindungen den Einfluß unterschiedlicher Parameter auf die resultierende Leitfähigkeit zu bestimmen.

Ein Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Verwendung von Kupfer(I)-halogeniden als feste Lösungsmittel für Polymere von Elementen der 15. und 16. Gruppe des Periodensystems. Es zeigt sich, daß in den Kupfer(I)-halogeniden experimentell bisher nicht nachgewiesene Phosphorpolymere sowie heteroatomare Chalkogenketten bzw. -ringe zugänglich sind. In $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$, $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ und $(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}$ liegen die neutralen Polymere $\infty^1(\text{JP2}[\text{P10}])$ und $\infty^1(\text{JP2}[\text{P12(4)}])$ bzw. das Polyanion $\infty^1(\text{JP2}[\text{P3}]\text{P2}[\text{P3}]\text{P2}[\text{P8}]^{2-})$ vor. Mit $(\text{CuI})_2\text{CuP}_{15}$ kann das bereits aus Alkalimetallpolyphosphiden bekannte $\infty^1(\text{JP2}[\text{P3}]\text{P2}[\text{P8}]^{1-})$ -Polymer ebenfalls in einer Kupferhalogenid-Matrix nachgewiesen werden. Interessanterweise wurden die neutralen Stränge $\infty^1(\text{JP2}[\text{P10}])$ und $\infty^1(\text{JP2}[\text{P12(4)}])$ etwa zeitgleich durch Verknüpfungsregeln für Phosphormoleküle abgeleitet und ihre Stabilitäten durch quantenchemische Rechnungen bestimmt [Böcker, 95, Häser, 96a]. Der von Häser [Häser, 96a] beschriebene Vergleich der Stabilitäten des freien, helicalen Strangs $\infty^1(\text{JP2}[\text{P10}])$ und des entsprechenden, translationsperiodischen Strangs in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ zeigt deutlich den stabilisierenden Einfluß der umgebenden Kupferhalogenid-Matrix auf das darin eingelagerte Phosphorpolymer. So ist auch die Existenz der im Vergleich zu $\infty^1(\text{JP2}[\text{P10}])$ weniger stabilen Phosphorstränge $\infty^1(\text{JP2}[\text{P12(4)}])$ und $\infty^1(\text{JP4(4)}[\text{P8}])$, die in $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$ bzw. in $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ [Möller, 86] vorliegen, zu erklären. Der experimentell bisher nicht zugängliche [P12(4)]-Käfig im Strang $\infty^1(\text{JP2}[\text{P12(4)}])$ ist nach Häser [Böcker, 95, Häser, 96a] der größte Phosphorkäfig, der zur Ableitung von Phosphormakromolekülen notwendig ist. Die spezifischen Leitfähigkeiten dieser Verbindungen sind aufgrund der relativ geringen Zahl an mobilen Ladungsträgern – eben den Cu^+ -Ionen – nicht sehr groß.

Neben dem stabilisierenden Charakter der Kupferhalogenid-Matrix auf eingelagerte neutrale Moleküle zeigen die Kristallstrukturen von CuXSeTe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie von

CuXSTe (X = Cl, Br), daß zusätzlich ein gewisser „ordnender“ Einfluß auf die neutralen Polymere vorliegt. Bedingt durch sog. nichtbindende Wechselwirkungen der Telluratome mit den Halogenidionen liegen die heteroatomaren Chalkogenketten $\infty[\text{SeTe}]$ bzw. $\infty[\text{STe}]$ in diesen Feststoffen nahezu vollständig geordnet vor. Detaillierte Untersuchungen an diesen isotypen Verbindungen zeigen deutlich die Flexibilität der Kupferhalogenid-Matrix. So kommt es, daß die Translationsperiode der jeweiligen Chalkogenketten nur von deren Zusammensetzung aber nicht vom umgebenden Kupferhalogenid bestimmt wird. Ist der „ordnende“ Einfluß des Kupferhalogenids zu schwach, so sind die eingelagerten, heteroatomaren Chalkogenmoleküle fehlgeordnet. Dies zeigt sich an den Kristallstrukturen von $\text{CuBrSe}_{2.36}\text{S}_{0.64}$, $\text{CuISe}_{2.6}\text{S}_{0.4}$ und $\text{CuISe}_{1.93}\text{Te}_{1.07}$. Darin sind die Schwefel- bzw. Telluratome der heteroatomaren sechsgliedrigen Chalkogenringe nahezu vollständig statistisch auf drei kristallographisch unterschiedliche Chalkogenpositionen verteilt. Viel überraschender als diese Fehlordnung und bisher nicht erklärt ist jedoch der Befund, daß diese sechsgliedrigen Chalkogenringe mindestens 50% Tellur enthalten können. Diese Verbindungen sind der erste experimentelle Nachweis für die Existenz von solchen Se_3Te_3 -Ringen.

Der Abbau der $\infty[\text{STe}]$ -Ketten ermöglicht den Zugang zur Verbindungsklasse der bisher nicht bekannten Kupferchalkogenidhalogenide. Die ersten strukturell charakterisierten Verbindungen dieses Typs sind $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ und $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$. Man kann diese Substanzen auffassen als Komposit-Materialien aus Kupfer(I)-halogeniden und Kupferthiometalaten, das heißt es liegen darin keine freien Chalkogenidionen vor sondern voneinander isolierte Thiotellurationen $[\text{TeS}_3]^{2-}$. Bei $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ handelt es sich um einen Feststoff mit ausgeprägtem Schichtcharakter, wobei entlang [001] alternierend Schichten von Thiotellurat(IV)-Einheiten und solche aus Iodidionen übereinander gestapelt sind. Die Iodidionen bilden darin eine eutaktische Anordnung analog zur CdI_2 -Struktur, also Schichten aus iodzentrierten Oktaedern I_6 , die über gemeinsame Kanten verknüpft sind. Die Kupferatome sind über eine Vielzahl von Positionen mit trigonal planarer bzw. tetraedrischer Koordination fehlgeordnet, wobei bei Raumtemperatur eine leichte Bevorzugung der Koordinationszahl drei vorliegt. Im Gegensatz dazu kann man die Struktur von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ ableiten vom Zinkblende-Typ mit vierfach koordinierten Kupfer- und Schwefelatomen. Bei Raumtemperatur kann keine Fehlordnung der Kupferatome nachgewiesen werden. Die Valenzelektronenzahl

dieser Verbindung ist mit 34 jedoch um zwei Elektronen zu groß, um bei acht Atomen pro Formeleinheit eine reguläre Tetraederstruktur auszubilden. In Übereinstimmung mit diesem Konzept findet man für Tellur und Chlor nur die Koordinationszahl drei. Neben solchen Feststoffen mit Thiotellurat(IV)-Einheiten lassen sich auch Tellur-Schwefel-Polyanionen in der Kupferhalogenid-Matrix erhalten. In $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ sind bisher unbekannte $[\text{TeS}_2]^{1-}$ -Radikalanionen mit 19 Valenzelektronen sowohl durch die Strukturanalyse als auch durch ESR-Spektroskopie eindeutig nachzuweisen. Wie $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ hat auch $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ einen stark ausgeprägten Schichtcharakter. Dieser läßt sich dadurch ableiten, daß in die van der Waals-Lücken der nicht existierenden Verbindung CuBrCuTeS_2 0.2 Kupferatome pro Formeleinheit intercaliert sind. Die ramanspektroskopische Charakterisierung der Tellur-Schwefel-Baugruppen in CuClSTe , $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ und $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ zeigt, daß die Lage der Tellur-Schwefel-Valenzschwingungen nur unwesentlich von der formalen Oxidationsstufe von Tellur und Schwefel – Te^0 und S^0 in ${}^\infty[\text{STe}]$, Te^{4+} und S^{2-} in $[\text{TeS}_3]^{2-}$ bzw. Te^{1+} und S^{1-} in $[\text{TeS}_2]^{1-}$ – beeinflußt wird. Die signifikante niederfrequente Verschiebung der Tellur-Schwefel-Valenzschwingungen für ${}^\infty[\text{STe}]$ im Vergleich zu $[\text{TeS}_3]^{2-}$ und $[\text{TeS}_2]^{1-}$ kommt durch die zunehmende Zahl der kovalenten Bindungen S-Te pro Schwefelatom zustande. Weitere Informationen in diesem Zusammenhang sind durch Te-Mößbauerspektroskopie an den verschiedenen Verbindungstypen zu erwarten. Solche Untersuchungen sind in Kooperation mit Prof. Jumas, Montpellier, geplant. Die Verwendbarkeit der azentrisch kristallisierenden Verbindungen $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ und $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ als holographische Speichermedien soll in Zusammenarbeit mit dem SFB 225 der Universität Osnabrück überprüft werden.

Ersetzt man die Thiotellurat(IV)-Einheiten in $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ formal durch Thioantimonat(III)-Einheiten, so erhält man die Verbindung $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$. Auch diese Substanz kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, wobei die Iodidionenteilstruktur vom hexagonalen Diamant abgeleitet werden kann. Die Kupferionen in dieser Verbindung sind bei Raumtemperatur zum Teil fehlgeordnet und trigonal planar bzw. tetraedrisch koordiniert. Beim Abkühlen liegt eine Tendenz zur linearen Koordination vor, wie sie sehr häufig in Oxocupraten(I) auftritt. Vergleicht man die Frequenzen der Sb-S-Valenzschwingungen in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ mit den Frequenzen für $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, so erkennt man, daß die Bindungswechselwirkungen zwischen Antimon und Schwefel innerhalb der

$[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Gruppen in $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ durch sog. nichtbindende Wechselwirkungen $d(\text{Sb-S}) < 4$ Å geschwächt werden (niederfrequente Verschiebung der Schwingungsfrequenzen). Im Gegensatz dazu liegen im Komposit-Material $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ die Thioantimonat(III)-Einheiten isoliert voneinander vor und die Schwingungsfrequenzen $\nu(\text{Sb-S})$ entsprechen denen von Molekülverbindungen $\text{Sb}(\text{SR})_3$. Bei diesen Molekülverbindungen sind die Wechselwirkungen mit übernächsten Nachbarn von untergeordneter Bedeutung.

Die hohe Polarisierbarkeit der Sulfid- und Iodidionen in $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ und in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ äußert sich in der guten Ionenleitfähigkeit dieser Verbindungen. Die Aktivierungsenergie nimmt mit $E_A = 0.20$ eV für $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ bzw. $E_A = 0.35$ eV für $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ relativ kleine Werte an. Für $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ kann durch die Verwendung von nicht-harmonischen Auslenkungsparametern bei der Strukturverfeinerung die Verteilung der Kupferionen in der Kristallstruktur beschrieben werden. Schon bei Raumtemperatur zeigt sich die Mobilität der Kupferionen deutlich.

Die bisher nicht bekannten Kristallstrukturen der drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 , die durch Einkristallstrukturanalysen ($\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$) bzw. durch eine Rietveld-Verfeinerung ($\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$) bestimmt wurden, zeichnen sich dadurch aus, daß in allen drei Modifikation die Anordnung der $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten nahezu unverändert bleibt (Verwandtschaft zum Fe_3C -Typ). Die Kupferatome sind in allen drei Phasen trigonal planar koordiniert, in der Hochtemperaturphase, die sich durch eine starke Fehlordnung der Kupferatome auszeichnet, sind zusätzlich Zwischengitterplätze mit tetraedrischer Koordination besetzt. Die aus Schwefelatomen gebildeten Oktaederlücken sind in keiner der verschiedenen Modifikationen besetzt. Legt man Abstände $d(\text{Cu-Cu}) < 3$ Å zugrunde, so bilden 2/3 der Kupferatome in der Tieftemperaturphase $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ eine unendliche Kette aus. In der Raumtemperaturmodifikation $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ liegen Kettenbruchstücke aus acht Kupferatomen vor. In der Hochtemperaturphase $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ erhält man unter Berücksichtigung der Fehlordnung ein Netzwerk, aus dem sich die beiden geordneten Varianten ableiten lassen. Berücksichtigt man, daß die Tieftemperaturphase ungewöhnlicherweise eine höhere Symmetrie aufweist als die Raumtemperaturmodifikation, so kann man die zunehmende Länge der Kette aus Kupferionen als Hinweis auf bindende Wechselwirkungen zwischen diesen d^{10} -Ionen werten. Aufgrund der mit steigender Temperatur zunehmenden Entropiestabilisierung zerfällt die unendliche Kette ($\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$) bei Temperaturerhöhung in Bruchstücke aus acht

Kupferionen (β - Cu_3SbS_3) bzw. ein fehlgeordnetes Netzwerk (α - Cu_3SbS_3). Die aus der nicht-harmonischen Verfeinerung der Struktur von α - Cu_3SbS_3 abgeschätzte Aktivierungsenergie $E_A \approx 0.3$ eV für eine dreidimensionale Mobilität der Kupferionen stimmt gut mit Daten aus Diffusionsmessungen [Lugakov, 74] überein. Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsenergie aus Impedanzmessungen mit $E_A = 0.13$ eV wesentlich kleiner. Diese Diskrepanz kommt vermutlich durch kooperative Prozesse bei der Ionenbewegung zustande.

Synthetischer *Tetraedrit* hat eine Zusammensetzung, die nahezu der von Cu_3SbS_3 entspricht. Die Verbindung kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp und zeigt eine Phasenbreite von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bis $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Der Grund für diese Phasenbreite liegt in der elektronischen Struktur dieser Verbindung. Die Existenz beider Phasen wird anhand von Untersuchungen an nicht substituierten Kristallen erstmals nachgewiesen und ein möglicher Diffusionsweg für Kupferionen in der Kristallstruktur wird aufgezeigt.

Vergleicht man die Kristallstruktur der verschiedenen Modifikationen von Cu_3SbS_3 mit der von Cu_3SbSe_3 , so zeigt sich, daß die Anordnung der trigonal-pyramidalen $[\text{SbQ}_3]^{3-}$ -Einheiten ($Q = \text{S}, \text{Se}$) in allen Fällen nahezu unverändert bleibt. Demgegenüber nehmen die Kupferionen unterschiedliche Positionen ein. Im Gegensatz zu Cu_3SbS_3 ist Kupfer in Cu_3SbSe_3 tetraedrisch koordiniert. Im System $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ liegen bei Raumtemperatur vier strukturell verschiedene Phasen vor, die sich im wesentlichen durch die Verteilung der Kupferionen in den Lücken der Anionenteilstruktur unterscheiden. Die trigonal-pyramidalen $[\text{SbQ}_3]^{3-}$ -Einheiten zeigen lediglich eine Variation von ca. 15° im Bindungswinkel Q-Sb-Q. So kann man für dieses System die Chalkogenoantimonat(III)-Teilstruktur als Matrix für die Kupferionen ansehen und den Einfluß der Polarisierbarkeit der Anionen auf die Kupferverteilung und möglicherweise die Kupfermobilität untersuchen. Im Hinblick auf die Ionenleitfähigkeit besonders interessant ist die Stabilisierung der fehlgeordneten Hochtemperaturphase α - Cu_3SbS_3 bei Raumtemperatur für Verbindungen $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ mit $x \approx 0.5$. Für schwefelreichere Proben liegt bei Raumtemperatur eine dreifache Überstruktur vor, die durch die Ordnung der Kupferionen zustande kommt. Jedes dritte Antimonatom in dieser Ordnungsvariante ist durch drei Chalkogenatome und zusätzlich ein Kupferatom koordiniert. Man kann diese Überstruktur als Übergangszustand vom Cu_3SbSe_3 -Typ (Tieftemperaturphase) in die Hochtemperaturmodifikation vom α - Cu_3SbS_3 -Typ ansehen.

7 Literaturverzeichnis

- Adenis, C., Langer, V., Lindqvist, O.
Reinvestigation of the structure of tellurium
Acta Crystallogr. **C45** (1989) 941-942.
- Alpen, U. von, Fenner, J., Predel, B., Rabenau, A., Schluckebier, G.
Zur Phasenumwandlung von CuTeBr und zur Struktur der Hochtemperaturphase
Z. anorg. allg. Chem. **438** (1978) 5-14.
- Atkins, P.W., Brivati, J.A., Keen, N., Symons, M.C.R., Trevalion, P.A.
Oxides and oxy-ions of the non-metals. Part III. Oxy-radicals of chlorine.
J. Chem. Soc. (1962) 4785-4793.
- Atkins, P.W., Symons, M.C.R.
Oxides and oxy-ions of the non-metals. Part IV. Nitrogen derivatives.
J. Chem. Soc. (1962) 4794-4797.
- Atkins, P.W., Symons, M.C.R., Wardale, H.W.
Oxides and oxyions of the non-metals. Part VI. Radical anions of selenium.
J. Chem. Soc. (1964) 5215-5220.
- Atkins, P.W., Horsfield, A., Symons, M.C.R.
Oxides and oxyions of the non-metals. Part VII. SO_2^- and ClO_2^- .
J. Chem. Soc. (1964) 5220-5225.
- Atkins, P.W., Symons, M.C.R.
The structure of inorganic radicals
Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967.
- Bachmann, R. Kreuer, K.D., Rabenau, A., Schulz, H.
Relationship between crystal structure and ionic conductivity in CuTeBr
Acta Crystallogr. **B38** (1982) 2361-2364.
- Bachmann, R., Schulz, H.
Anharmonic potentials and pseudo potentials in ordered and disordered crystals
Acta Crystallogr. **A40** (1984) 668-675.
- Bärnighausen, H.
Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry
Match **9** (1980) 139-175.
- Bärnighausen, H., Müller, U.
Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen als Hilfsmittel zur straffen
Darstellung von Strukturzusammenhängen in der Kristallchemie
Universitäten Karlsruhe und Kassel 1996.
- Balic-Zunic, T., Makovicky, E.
Determination of the centroid or 'the best centre' of a coordination polyhedron
Acta Crystallogr. **B52** (1996) 78-81.
- Baudler, M.
Phosphorverbindungen - neue Ergebnisse und Perspektiven
Angew. Chem. **99** (1987) 429-451.

- Baudler, M., Glinka, K.
Monocyclic and polycyclic phosphanes
Chem. Rev. **93** (1993) 1623-1667.
- Beck, J.
Tellur in neuen Formen und Funktionen: von Polykationen zu
Metallhalogenidtelluriden
Angew. Chem. **106** (1994) 172-182.
- Beck, J., Bock, G.
 Te_8^{4+} , ein würfelförmiges Polykation in der Struktur von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$
Angew. Chem. **107** (1995) 2739-2741.
- Becker, P.J., Coppens, P.
Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General
formalisms for primary and secondary extinction and their application to spherical
crystals
Acta Crystallogr. A **30** (1974) 129-147.
- Beeken, R.B., Dean, J.E., Jetzer, W.L., Lee, D.S., Sakuma, T.
Ionic conduction in CuBrTe , CuITe and CuITe_2
Solid State Ionics **58** (1992) 189-191.
- Bernadinelli, G., Flack, H.D.
Least-squares absolute-structure refinement. Practical experience and ancillary
calculations
Acta Cryst. **A41** (1985) 500-511.
- Böcker, S., Häser, M.
Covalent structures of phosphorus: A comprehensive theoretical study
Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 258-286.
- Bondi, A.
van der Waals volumes and radii
J. Phys. Chem. **68** (1964) 441-451.
- Brandenburg, K. (1996). DIAMOND 1.1. Bonn.
- Bryndzia, L.T., Kleppa, O.J.
High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in part of the
quasi-binary system $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$
Amer. Mineral. **73** (1988) 707-713.
- Bryndzia, L.T., Davis, A.M.
Liquidus phase relations on the quasi-binary join $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$: implications for the
formation of tetrahedrite and skinnerite
Amer. Mineral. **74** (1989) 236-242.
- Bührer, W., Hälgl, W.
Crystal structure determination of high temperature cuprous iodide and cuprous
bromide
Electrochim. Acta **22** (1977) 701-704.

- Bullet, D.W., Dawson, W.G.
Bonding relationships in some ternary and quaternary phosphide and tetrahedrite structures: $[\text{Ag}_6\text{M}_4\text{P}_{12}]\text{M}_6'$, $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{14-x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Ln}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$
J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 5837-5847.
- Bullet, D.W.
Applications of atomic-orbital methods to the structure and properties of complex transition-metal compounds
Phys. Chem. Mineral. **14** (1987) 485-491.
- Burdett, J.K., Eisenstein, O.
From three- to four-coordination in copper(I) and silver(I)
Inorg. Chem. **31** (1992) 1758-1762.
- Carkner, P.M., Haendler, H.M.
Crystal structure of copper bromide telluride
J. Solid State Chem. **18** (1976) 183-189.
- Charnock, J.M., Garner, C.D., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J.
Coordination sites of metals in tetrahedrite minerals determined by EXAFS
J. Solid State Chem. **82** (1989) 279-289.
- Ettinger, R., Colburn, C.B.
Further nuclear magnetic resonance and electron paramagnetic resonance studies on the system $\text{N}_2\text{F}_4 \leftrightarrow 2\text{NF}_2$
Inorg. Chem. **2** (1963) 1311-1313.
- Evans, H.T., Appleman, D.E., Handwerker, D.S.
LSUCR - Least squares unit cell refinement
Ann. Meeting Prog. **42**, Am. Crystallogr. Assoc., Cambridge, Mass. 1963.
- Fenner, J.
Crystal structure of CuTe_2Cl
Acta Crystallogr. **B32** (1976) 3084-3086.
- Fenner, J., Rabenau, A.
Die Kristallstruktur von CuTeI
Z. anorg. allg. Chem. **426** (1976) 7-14.
- Fenner, J., Schulz, H.
Die Überstruktur des Kupfertelluriodids CuTeI
Acta Crystallogr. **B35** (1979) 307-311.
- Fischer, K.F., Pilz, K.
A method for obtaining a possibly unique (unambiguous) crystal structure solution using multiple resonant scattering data
Acta Crystallogr. **A53** (1997) 475-483.
- Fjellvåg, H., Grønvold, F., Stølen, S., Andresen, A.F., Müller-Käfer, R., Simon, A.
Low-temperature structural distortion in CuS
Z. Kristallogr. **184** (1988) 111-121.
- Flack, H.D.
On enantiomorph-polarity estimation
Acta Cryst. **A39** (1983) 876-881.

- Folmer, J.C.W., Jellinek, F.
The valence of copper in sulphides and selenides: an X-ray photoelectron spectroscopic study
J. Less-Common Metals **76** (1980) 153-162.
- Gabe, E.J., LePage, Y., Charland, J.P., Lee, F.L., White, P.S.
NRCVAX - an interactive program system for structure analysis
J. Appl. Crystallogr. **22** (1989) 384-387.
- Garin, J., Parthé, E.
The crystal structure of Cu_3PSe_4 and other ternary normal tetrahedral structure compounds with composition $\text{I}_3\text{V}_6\text{X}_4$
Acta Crystallogr. **B28** (1972) 3672-3674.
- Gelato, L., Parthé, E.
STRUCTURE TIDY- a computer program to standardize crystal structure data
J. Appl. Crystallogr. **20** (1987) 139-143.
- Godivikov, A.A., Ilyasheva, N.A., Nenasheva, S.N.
New synthetic copper and silver sulfosalts
J. Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue **2** (1971) 32-34.
- Graf, H., Schäfer, H., Weiss, A.
Die Kristallstruktur des Ammoniumtetrathioantimonats $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$
Z. Naturforsch. **B24** (1969) 1345-1346.
- Graneli, R., Dahlborg, U., Fischer, P.
Neutron powder diffraction investigation of γ - and β -copper chloride in the temperature range 8-686 K
Solid State Ionics **28-30** (1988) 284-293.
- Haendler, H.M., Carkner, P.M., Boudreau, S.M., Boudreau, R.A.
The crystal structure of copper bromide triselenide, CuBrSe_3
J. Solid State Chem. **29** (1979) 35-39.
- Häser, M.
Structural rules of phosphorus
J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 6925-6926.
- Häser, M.; a.
Systematik der Phosphorgerüste. Eine theoretische Untersuchung.
Habilitationsschrift, Karlsruhe 1996.
- Häser, M., persönliche Mitteilung, 1996; b.
- Hartl, H., Brüdgam, I., Mahdjour-Hassan-Abadi, F.
Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I) VI. Iodocuprate(I) mit zweikernigen Anionen $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ und $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4-}$
Z. Naturforsch. **40b** (1985) 1032-1039.
- Hartl, H., Mahdjour-Hassan-Abadi, F.
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}]_\infty^1[\text{Cu}_3\text{I}_4]$ - die erste Verbindung mit einer Tetraederhelix als Bauelement
Angew. Chem. **106** (1994) 1929-1931.
- Hodgson, W.G., Neaves, A., Parker, C.A.
Detection of free radicals in sodium dithionite by paramagnetic resonance
Nature **178** (1956) 489.

- Hull, S., Keen, D.A.
High-pressure polymorphism of the copper(I) halides: a neutron-diffraction study to ca. 10 GPa.
Phys. Rev. B, Cond. Mat. **50** (1994) 5868-5885.
- Hyde, B.G.; Andersson, S.
Inorganic crystal structures.
Wiley, New York 1989.
- Imamov, R.M., Pinsker, Z.G., Ivchenko, A.I.
Determination of the crystal structure of CuSbSe
Kristallografia **9** (1964) 853-856.
- Jagner, S., Helgesson, G.
On the coordination number of the metal in crystalline halogenocuprates(I) and halogenoargentates(I)
Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 1-45.
- Jeanloz, R., Johnson, M.L.
A note on bonding, optical spectrum and composition of tetrahedrite
Phys. Chem. Min. **11** (1984) 52-54.
- Jerome, J.E., Wood, P.T., Kolis, J.W.
Synthesis of new low-dimensional quaternary compounds, KCu_2AsS_3 and KCu_4AsS_4 , in supercritical amine solvent. Alkali metal derivatives of sulfosalts.
Inorg. Chem. **33** (1994) 1733-1734.
- Johnson, C.K., Levy, H.A.
Thermal-motion analysis using Bragg diffraction data
in *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV* (Hrsg.: J.A. Ibers, W.C. Hamilton), Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 311-336.
- Johnson, M.L., Jeanloz, R.
A Brillouin-zone model for compositional variation in tetrahedrite
Amer. Mineral. **68** (1983) 220-226.
- Kanatzidis, M.G., Chou, J.H.
Isolation of $\beta\text{-Ag}_3\text{AsSe}_3$, $(\text{Me}_3\text{NH})[\text{Ag}_3\text{As}_2\text{Se}_5]$, $\text{K}_5\text{Ag}_2\text{As}_3\text{Se}_9$, and $\text{KAg}_3\text{As}_2\text{S}_5$:
Novel solid state silver thio- and selenoarsenates from solvento-thermal synthesis
J. Solid State Chem. **127** (1996) 186-201.
- Kanno, R., Ohno, K., Kawamoto, Y., Takeda, Y., Yamamoto, O., Kamiyama, T., Asano, H., Izumi, F., Kondo, S.
Neutron diffraction study of high ionic conductor $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_{7+x}\text{Cl}_{13-x}$ at 50-300 K: correlation with ionic conductivity
J. Solid State Chem. **102** (1993) 79-92.
- Karup-Møller, S., Makovicky, E.
Skinnerite, Cu_3SbS_3 , a new sulfosalts from the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland
Am. Mineral. **59** (1974) 889-895.
- Kocman, V., Nuffield, E.W.
The crystal structure of wittichenite, Cu_3BiS_3
Acta Crystallogr. **B29** (1973) 2528-2536.

- Kuhs, W.F.: Statistical description of multimodal atomic probability densities. *Acta Crystallogr.* **A39** (1983) 148-158.
- Kuhs, W.F.
Generalized atomic displacements in crystallographic structure analysis
Acta Crystallogr. **A48** (1992) 80-98.
- v.d. Laan, G., Patrick, R.A.D., Henderson, C.M.B., Vaughan, D.J.
Oxidation state variations in copper minerals studied with Cu 2p X-ray absorption spectroscopy
J. Phys. Chem. Solids **53** (1992) 1185-1190.
- v.d. Lee, A., Boucher, F., Evain, M., Brec, R.
Temperature dependence of the silver distribution in $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ by single crystal X-ray diffraction
Z. Kristallogr. **203** (1993) 247-264.
- Li, D., Bancroft, G.M., Kasrai, M., Fleet, M.E., Feng, X.H., Yang, B.X., Tan, K.H.
S K- and L-edge XANES and electronic structure of some copper sulfide minerals
Phys. Chem. Miner. **21** (1994) 317-324.
- Liang, W., Whangbo, M.H.
Conductivity anisotropy and structural phase transition in covellite CuS
Solid State Commun. **85** (93) 405-408.
- Lugakov, N.F., Lyashevich, A.S., Movchanskii, E.A., Pokrovskii, I.I., Shimanovich, E.E.
Self-diffusion of copper in compounds of the copper(I) sulfide-antimony(III) sulfide system
Dokl. Akad. Nauk B. SSR. **18** (1974) 825-827.
- Lugakov, N.F., Movchanskii, E.A., Pokrovskii, I.I.
Self-diffusion of copper and ion conductivity in bismuth copper sulfide (Cu_3BiS_3)
Vestsi Akad. Navuk B. SSR, Ser. Khim. Navuk **3** (1975) 42-44.
- Lunsford, J.H., Johnson, D.P.
Electron paramagnetic resonance study of S_3^- formed on magnesium oxide
J. Chem. Phys. **58** (1973) 2079-2083.
- Lutz, H.D., persönliche Mitteilung 1997.
- Macdonald, J.R. (Hrsg.)
Impedance spectroscopy
Wiley, New York 1987.
- Makovicky, E., Skinner, B.J.
On crystallography and structures of copper-rich sulphosalts between 25°-170°C
Acta Crystallogr. **A31** (1975) S65.
- Makovicky, E., Skinner, B.J.
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
Can. Mineral. **17** (1979) 619-634.
- Makovicky, E.
The phase transformations and thermal expansion of the solid electrolyte Cu_3BiS_3 between 25 and 300 °C
J. Solid State Chem. **49** (1983) 85-92.

- Makovicky, E.
Modular classification of sulphosalts - current status, Definition and application of homologous series
N. Jahrb. Miner. Abh. **160** (1989) 269-297.
- Makovicky, E.
Polymorphism in Cu_3SbS_3 and Cu_3BiS_3 : The ordering schemes for copper atoms and electron microscope observations
N. Jahrb. Miner. Abh. **168** (1994) 185-212.
- Makovicky, E., Balic-Zunic, T.
The crystal structure of skinnerite, $\text{P2}_1/\text{c}-\text{Cu}_3\text{SbS}_3$, from powder data
Can. Mineral. **33** (1995) 655-663.
- Makovicky, E., persönliche Mitteilung 1997.
- Matzat, E.
Die Kristallstruktur des Wittichenits, Cu_3BiS_3
Tscherma's Mineral. Petrogr. Mitt. **18** (1972) 312-316.
- Milius, W., Rabenau, A.
The crystal structure of copper iodide triselenide CuISe_3 , a reactant in an n-CuInSe₂ based solar cell
Mater. Res. Bull. **22** (1987) 1493-1497.
- Milius, W., Rabenau, A.
The crystal structure of CuSe_2Cl
Z. Naturforsch. **43b** (1988) 243-244.
- Milius, W.
Refinement of the crystal structures of CuTe_2Br and CuTe_2I
Z. Naturforsch. **44b** (1989) 990-992.
- Milius, W.
Strukturverfeinerung des Kupferionenleiters CuTeCl
Z. anorg. allg. Chem. **586** (1990) 175-184.
- Mironov, Y.V., Pell, M.A., Ibers, J.A.
 Te_6 , $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ und $[\text{TeCl}_3]^-$: Neue Tellur- und Chlorotellurato-Liganden in den Re_6 -Clusterverbindungen $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ und $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$
Angew. Chem. **108** (1996) 2999-3001.
- Möller, M.H., Jeitschko, W.
Preparation, properties and crystal structure of the solid electrolytes $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$ and $\text{Ag}_2\text{P}_3\text{I}_2$
J. Solid State Chem. **65** (1986) 178-189.
- Müller, I.M., Sheldrick, W.S.; b.
 CuX (X = Br, I) oligomers and polymeric chains in tetramethylcyclotetraarsoxane-bridged networks $[\text{Cu}_n\text{X}_n\{\text{cyclo}-(\text{CH}_3\text{AsO})_4\}_2]$ (n = 4, 6, 8)
Z. Naturforsch. **52b** (1997) 951-957.

- Müller, I.M., Sheldrick, W.S.; a.
Tetramethylcyclotetraarsoxane bridged copper(I) halides with porous sheet and framework structures $\overset{2}{\infty}[\text{CuX}\{\text{cyclo}-(\text{MeAsO})_4\}]$ (X = Cl, Br, I) and $\overset{3}{\infty}[\text{Cu}_3\text{X}_3\{\text{cyclo}-(\text{MeAsO})_4\}_2]$ (X = Cl, Br)
Z. anorg. allg. Chem. **623** (1997) 1399-1406.
- Müller-Buschbaum, H.
Zur Kristallchemie von Kupferoxometallaten
Angew. Chem. **103** (1991) 741.
- Neininger, K., Rotter, H.W., Thiele, G.
PdCl₂Se₆ und PdBr₂Se₆, neue chalcogenreiche Komplexe von Palladium(II)-Halogeniden mit Se₆-Gruppen als Liganden
Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 1814-1818.
- Parthé, E.
Crystal chemistry of tetrahedral structures
Gordon and Breach, New York 1964.
- Patrick, R.A.D., v.d. Laan, G., Vaughan, D.J., Henderson, C.M.B.
Oxidation state and electronic configuration determination of copper in tetrahedrite group minerals by L-edge X-ray absorption spectroscopy
Phys. Chem. Miner. **20** (1993) 395-401.
- Pauling, L., Neuman, E.W.
The crystal structure of binnite (Cu,Fe)₁₂As₄S₁₃, and the chemical composition and structure of the tetrahedrite group
Z. Kristallogr. **88** (1934) 54-62.
- Pepke, E., Murray, J., Lyons, J., Hwu, T.Y. (1993). SCIAN Version 0.853.
Supercomputer Computations Research Institute, Florida State University,
Tallahassee, Florida, USA.
- Petricek, V. (1996). JANA96. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, Czech Republic.
- Petricek, V. (1997). JANA98. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, Czech Republic.
- Pfützner, A., Lutz, H.D.
The systems CuCl-M^{II}Cl₂ (M = Mn, Cd) - crystal structures of Cu₂MnCl₄ and γ -CuCl
Z. Kristallogr. **205** (1993) 165-175.
- Pfützner, A., Pilz, K., Deiseroth, H.J., Fischer, K.F.
Crystal structure of Cu₃SbSe₃: redermination, refinement, and proof of uniqueness (unambiguity) of its solution
in Vorbereitung
- Pfützner, A., Arlt, T., Makovicky, E.
Crystal structures of CuSbS₂ and CuSbSe₂ and the system CuSbS₂ - CuSbSe₂
in Vorbereitung

- Rabenau, A., Rau, H., Rosenstein, G.
Chalkogenidhalogenide des Kupfers
Naturwissenschaften **56** (1969) 137-138.
- Rabenau, A., Rau, H.
Spectral reflectance measurements on ternary compounds of copper with group VI and VII elements
Solid State Comm. **7** (1969) 1281-182.
- Rabenau, A., Rau, H., Rosenstein, G.
Über Chalkogenidhalogenide des Kupfers
Z. anorg. allg. Chem. **374** (1970) 43-53.
- Ramirez, R., Böhm, M.C.
The use of symmetry in reciprocal space integrations. Asymmetric units and weighting factors for numerical integration procedures in any crystal symmetry
Int. J. Quant. Chem. **XXXIV** (1988) 571-594.
- Raymond, C.C., Dorhout, P.K.
Synthesis, characterization, and bonding of two new heteropolychalcogenides: α - $\text{CsCu}(\text{S}_x\text{Se}_{4-x})$ and $\text{CsCu}(\text{S}_x\text{Se}_{6-x})$
Inorg. Chem. **1996** (1996) 5634-5641.
- Sakata, M., Hoshino, S., Harada, J.
Neutron diffraction study of asymmetric anharmonic vibration of the copper atom in cuprous chloride
Acta Crystallogr. **A30** (1974) 655-661.
- Sakuma, T., Kaneko, T., Kurita, T., Takahashi, H.
Crystal structure of CuBrSe_3
J. Phys. Chem. Soc. Jpn. **60** (1991) 1608-1611.
- Schnering, H.G. von, Schmidt, H.
 KP_{15} , ein neues Kaliumpolyphosphid
Angew. Chem. **79** (1967) 323
- Schnering, H.G. von, Hönle, W.
Bridging chasms with polyphosphides
Chem. Rev. **88** (1988) 243-273.
- Schnering, H.G. von, Hönle, W.
Phosphides: Solid state chemistry
in R.B. King (Herausg.): Encyclopedia of Inorganic Chemistry, S. 3106-3143,
Wiley, London 1994.
- Schnieders, F., Böttcher, P.
Darstellung und Kristallstruktur von AgTeI
Z. Kristallogr. **210** (1995) 323-327.
- Seel, F., Schäfer, G., Güttler, H.J., Simon, G.
Das Geheimnis des Lapis Lazuli
Chemie in unserer Zeit **8** (1974) 65-71.
- Shannon, R.D.
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides
Acta Crystallogr. **A32** (1976) 751-767.

- Sheldrick, G.M.
SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement
Universität Göttingen 1993.
- Skinner, B.J., Luce, F.D., Makovicky, E.
Studies of the sulfosalts of copper III. Phases and phase relations in the system Cu-Sb-S
Econ. Geol. **67** (1972) 924-938.
- Springer, G.
Electroprobe analyses of tetrahedrite
Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. (1969) 24-32.
- Stoe&Cie, Darmstadt (1996). VISUAL X^{POW} Version 2.77.
- Tatsuka, K., Morimoto, N.
Composition variation and polymorphism of tetrahedrite in the Cu-Sb-S system below 400 °C
Amer. Mineral. **58** (1973) 425-434.
- Thewalt, U., Müller, B.
S₄N₄ und seine Derivate: Darstellung, Struktur und Thermolyse von CuBr•S₄N₄
Z. Naturforsch. **37b** (1982) 828-831.
- Trueblood, K.N., Bürgi, H.B., Burzlaff, H., Dunitz, J.D., Gramaccioni, C.M., Schulz, H.H., Shmueli, U., Abrahams, S.C.
Atomic displacement parameter nomenclature. Report of a subcommittee on atomic displacement parameter nomenclature
Acta Crystallogr. **A52** (1996) 770-781.
- Truthe, W.
Über das Verhalten der Sulfide von Pb, Cu, Ag und des Cu₂O in den Schmelzen der zugehörigen Chloride
Z. anorg. Chem. **76** (1912) 161-173.
- Wachhold, M., Sheldrick, W.S.
Methanolthermale Synthese von Rb₃AsSe₄•2Se₆ und Cs₃AsSe₄•2Cs₂As₂Se₄•6Te₄Se₂, zwei Selenidoarsenate mit sechsgliedrigen Chalkogenringen
Z. Naturforsch. **52b** (1997) 169-175.
- Wang, X., Liebau, F.
Studies on bond and atomic valences. I. Correlation between bond valence and bond angles in Sb^{III} chalcogen compounds: the influence of lone-electron pairs
Acta Crystallogr. **B52** (1996) 7-15.
- Wang, X., Liebau, F.
Influence of lone-pair electrons of cations on bond-valence parameters
Z. Kristallogr. **211** (1996) 437-439.
- Wells, A.F.
Structural inorganic chemistry
4. Aufl., S. 633f, Clarendon Press, Oxford 1975.
- West, A.R.
Solid state chemistry and its applications
1. Aufl., S. 478 ff., Wiley & Sons, Chichester 1984

-
- Whangbo, M.H., Evain, M., Hughbanks, T., Kertesz, M., Wijeyesekera, S., Wilker, C., Zheng, C., Hoffmann, R.
EHMACC, Program for Extended Hueckel molecular and crystal calculations
North Carolina State Univeristy 1987.
- Whitfield, H.J.
Polymorphism in skinnerite, Cu_3SbS_3
Solid State Commun. **33** (1980) 747-748
- Wuensch, B.J.
The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Z. Kristallogr. **119** (1964) 437-453.
- Yude, Y., Boysen, H., Schulz, H.
Neutron powder investigation of CuI
Z. Kristallogr. **191** (1990) 79-91.
- Zavyalova, A.A., Imamov, R.M., Pinsker, Z.G.
Crystal structure of hexagonal BiO
Kristallografiya **10** (1965) 480-484.
- Zucker, U.H., Schulz, H.
Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I.
A comparison of the most frequently used formalism of anharmonic thermal
vibrations.
Acta Crystallogr. **A38** (1982) 563-568.

Kristallographischer Anhang

8.1 Definitionen

Für die Strukturbestimmungen wurden üblicherweise Datensätze gemessen, die symmetrieäquivalente Reflexe enthalten. Der innere R-Wert R_{int} ist ein Maß für die Übereinstimmung solcher symmetrieäquivalenter Reflexe. Er ist definiert als

$$R_{int} = \frac{\left| |F_o|^2 - |\overline{F_o}|^2 \right|}{|F_o|^2}$$

Bei der Verfeinerung der Kristallstrukturen nach dem least-squares Verfahren wird die Funktion

$$wR(F) = \sqrt{\frac{w(|F_o| - |F_c|)^2}{w|F_o|^2}} \quad (\text{Verfeinerung an } F) \text{ bzw.}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{w'(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{w'|F_o|^4}} \quad (\text{Verfeinerung an } F^2) \text{ minimiert. Dabei ist der}$$

Wichtungsfaktor definiert als

$$w = \left| \sigma^2(|F_o|) + (unstab * |F_o|)^2 \right|^{-1} \quad (\text{Verfeinerung an } F) \text{ mit } unstab = 0.01 \text{ oder } 0.02 \text{ bzw.}$$

als $w' = \frac{w}{4F_o^2}$ (Verfeinerung an F^2). Unabhängig davon, ob an F oder F^2 verfeinert wurde,

sind zusätzlich jeweils der Gütefaktor

$$R(F) = \frac{\left| |F_o| - |F_c| \right|}{|F_o|} \text{ sowie der goodness-of-fit}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{w(|F_o| - |F_c|)^2}{N-P}} \quad \text{mit } N = \text{Zahl der Reflexe und } P = \text{Zahl der Parameter}$$

angegeben.

8.2 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 3

Tabelle 3.1 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$

Verbindung	$\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$
Molmasse [g mol^{-1}]	449.87
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.25 x 0.20
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe, Z	R3m (Nr. 160), 3
Gitterkonstanten, hexagonale Aufstellung [\AA]	a
(aus Pulverdaten)	c
Zellvolumen [\AA^3]	V
$d_{\text{rö}}$ [g cm^{-3}]	4.590
lin. Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [cm^{-1}]	154.4
Absorptionskorrektur	ψ -Scans
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator, MoK α , Szintillationszähler
Scanart	ω -Scan
Meßtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25
Meßbereich [$^{\circ}$]	$2 \leq 2\theta \leq 70$
Datenbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-16 \leq l \leq 16$
gem. Reflexe, R_{int}	2932, 0.050
davon symmetrieunabhängig	561
davon berücksichtigt ($I > 2\sigma(I)$)	561
Zahl der verfeinerten Parameter	19
R (alle Reflexe)	0.0164
wR (alle Reflexe)	0.0435
GooF	1.14
Extinktionskoeffizient ^{a)}	0.41(2)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ [e \AA^{-3}]	-0.68, 1.47
Verfeinerung	JANA98, volle Matrix, F
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.02 F_o)^2)$

^{a)}: isotrope sekundäre Extinktion, Typ I, Lorentz-Verteilung (Becker, 1974)

Tabelle 3.2 Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	U_{eq}
Cu	9b	0.52391(5)	1-x	0.24593(4)	0.0249(1)
Cl	3a	0.	0.	0.5705(1)	0.0172(2)
Te	3a	0.	0.	0.25	0.01354(8)
S	9b	0.50292(5)	1-x	0.47146(7)	0.0138(2)

Tabelle 3.3 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] für $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$

Atom	$U^{11} = U^{22}$	U^{33}	U^{12}	$U^{13} = -U^{23}$
Cu	0.0217(2)	0.0266(2)	0.0075(1)	0.00317(9)
Cl	0.0167(3)	0.0181(3)	0.0084(1)	0.
Te	0.0152(1)	0.0103(1)	0.00758(6)	0.
S	0.0143(2)	0.0146(2)	0.0087(2)	0.00042(7)

Tabelle 3.4 Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$

Cu - Cl		2.4249(4)	S - Cu - S	2x	121.33(2)
- S	2x	2.2981(5)	S - Cu - S		108.70(3)
- S		2.3548(8)	S - Cu - Cl	2x	107.59(2)
			S - Cu - Cl		85.65(3)
Te - S	3x	2.3837(5)	S - Te - S	3x	98.30(2)
Te - Cl		3.325(1)	S - Te - Cl	3x	119.14(2)
Cl - Cu	3x	2.4249(4)	Cu - Cl - Cu	3x	119.86(1)
			Cu - Cl - Te	3x	92.16(3)
S - Cu	2x	2.2981(5)	Cu - S - Cu		86.32(2)
S - Cu		2.3548(8)	Cu - S - Cu	2x	123.03(2)
S - Te		2.3837(5)	Te - S - Cu	2x	103.75(3)
			Te - S - Cu		112.63(2)

Tabelle 3.5 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$

Verbindung	CuBrCu _{1.203} TeS ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	411.62	
Kristallgröße [mm ³]	0.3 x 0.3 x 0.01	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe, Z	I4 ₁ /a (Nr. 88), 16	
Gitterkonstanten [Å]	a	7.297(3)
	c	41.882(8)
Zellvolumen [Å ³]	V	2230.1(8)
d _{rö} [g cm ⁻³]	4.904	
lin. Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [cm ⁻¹]	212.31	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator, MoK α , Szintillationszähler	
Scanart	ω -Scan	
Meßtemperatur [°C]	25	
Meßbereich [°]	2 ≤ 2 θ ≤ 50	
Datenbereich	-8 ≤ h ≤ 8	
	0 ≤ k ≤ 8	
	0 ≤ l ≤ 49	
gem. Reflexe, R _{int}	2139, 0.0977	
davon symmetrieunabhängig	998	
davon berücksichtigt (I > 3 σ (I))	639	
Zahl der verfeinerten Parameter	64	
R (I > 3 σ (I), alle Reflexe)	0.0853, 0.1318	
wR (I > 3 σ (I), alle Reflexe)	0.1134, 0.1166	
GooF	2.12	
Extinktionskoeffizient ^{a)}	0.50(9)	
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ [e Å ⁻³]	-4.97, 3.42	
Verfeinerung	JANA98, volle Matrix, F ²	
Wichtungsschema	w = 1/((σ^2 (F _o) + (0.02 F _o) ²))	

^{a)}: isotrope sekundäre Extinktion, Typ I, Lorentz-Verteilung (Becker, 1974)

Tabelle 3.6 Lageparameter, Besetzungsfaktoren s.o.f. und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$. Die Besetzungsfaktoren s.o.f. sind jeweils 1 für vollbesetzte Positionen.

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	s.o.f.	U_{eq}
Cu(1)	8e	0.5	0.75	0.05983(9)	1	0.045(1)
Cu(2)	8e	0.	0.75	0.05759(8)	1	0.043(1)
Cu(3)	16f	0.7515(3)	0.4868(3)	0.12637(5)	1	0.0254(7)
Cu(4)	16f	0.749(2)	0.651(2)	0.9792(3)	0.203(9)	0.034(4)
Br	16f	0.7445(3)	0.8364(3)	0.02038(4)	1	0.0307(6)
Te(1)	8e	0.5	0.25	0.05761(4)	1	0.0389(2)
Te(2)	8e	0.	0.25	0.05533(4)	1	0.0466(8)
S(1)	16f	0.4999(5)	0.5019(5)	0.09368(9)	1	0.016(1)
S(2)	16f	0.9891(5)	0.5030(5)	0.09076(9)	1	0.014(1)

Tabelle 3.7 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] für $\text{CuBrCu}_{1.2}\text{TeS}_2$

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu(1)	0.077(3)	0.025(2)	0.033(2)	-0.004(2)	0	0
Cu(2)	0.071(3)	0.025(2)	0.032(2)	0.008(2)	0	0
Cu(3)	0.024(1)	0.026(1)	0.027(1)	0.0009(9)	-0.0012(8)	-0.0013(9)
Cu(4)	nicht anisotrop verfeinert					
Br	0.0241(9)	0.042(1)	0.0264(9)	-0.0003(9)	-0.0011(8)	-0.0055(8)
Te(1)	0.078(2)	0.0233(9)	0.0149(9)	-0.0014(9)	0	0
Te(2)	0.109(2)	0.0193(9)	0.0114(9)	0.003(1)	0	0
S(1)	0.017(2)	0.012(2)	0.020(2)	-0.006(2)	0.001(2)	0.000(2)
S(2)	0.014(2)	0.005(2)	0.024(2)	-0.004(2)	0.000(2)	-0.002(1)

Tabelle 3.8 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für CuBrCu_{1,2}TeS₂

Cu(1) - S(1)	2x	2.300(4)	S(1) - Cu(1) - S(1)		103.9(2)
- Br	2x	2.512(3)	S(1) - Cu(1) - Br	2x	102.0(1)
			S(1) - Cu(1) - Br	2x	127.1(1)
			Br - Cu(1) - Br		97.8(1)
Cu(2) - S(2)	2x	2.277(4)	S(2) - Cu(2) - S(2)		104.8(2)
- Br	2x	2.511(3)	S(2) - Cu(2) - Br	2x	101.9(1)
			S(2) - Cu(2) - Br	2x	123.5(1)
			Br - Cu(2) - Br		103.3(1)
Cu(3) - S(1)		2.293(4)	S(1) - Cu(3) - S(1)		106.2(2)
- S(1)		2.294(4)	S(1) - Cu(3) - S(2)		102.4(2)
- S(2)		2.291(4)	S(1) - Cu(3) - S(2)		108.7(2)
- S(2)		2.272(4)	S(1) - Cu(3) - S(2)		109.5(2)
			S(1) - Cu(3) - S(2)		112.9(2)
			S(2) - Cu(3) - S(2)		116.5(2)
Cu(4) - Te(1)		2.49(1)	Te(1) - Cu(4) - Te(2)		95.4(4)
- Te(2)		2.45(1)	Te(1) - Cu(4) - Br		106.6(5)
- Br		2.19(1)	Te(1) - Cu(4) - Br		107.4(5)
- Br		2.30(1)	Te(2) - Cu(4) - Br		107.1(5)
			Te(2) - Cu(4) - Br		108.0(5)
			Br - Cu(4) - Br		127.7(5)
Te(1) - S(1)	2x	2.379(4)	S(1) - Te(1) - S(1)		101.2(1)
- Cu(4)	2x	2.49(1)	S(1) - Te(1) - Cu(4)	2x	99.7(3)
			S(1) - Te(1) - Cu(4)	2x	128.2(3)
			Cu(4) - Te(1) - Cu(4)		103.4(4)
Te(2) - S(2)	2x	2.370(4)	S(2) - Te(2) - S(2)		102.5(1)
- Cu(4)	2x	2.45(1)	S(2) - Te(2) - Cu(4)	2x	99.5(3)
			S(2) - Te(2) - Cu(4)	2x	125.1(3)
			Cu(4) - Te(1) - Cu(4)		107.5(4)
S(1) - Cu(1)		2.300(4)	Cu(1) - S(1) - Cu(3)		110.2(2)
- Cu(3)		2.293(4)	Cu(1) - S(1) - Cu(3)		113.9(2)
- Cu(3)		2.294(4)	Cu(3) - S(1) - Cu(3)		110.1(2)
- Te(1)		2.379(4)	Cu(1) - S(1) - Te(1)		102.5(2)
			Cu(3) - S(1) - Te(1)		109.8(2)
			Cu(3) - S(1) - Te(1)		110.0(2)
S(2) - Cu(2)		2.277(4)	Cu(2) - S(2) - Cu(3)		110.7(2)
- Cu(3)		2.272(4)	Cu(2) - S(2) - Cu(3)		117.7(2)
- Cu(3)		2.291(4)	Cu(3) - S(2) - Cu(3)		102.0(2)
- Te(2)		2.370(4)	Cu(2) - S(2) - Te(2)		103.5(2)
			Cu(3) - S(2) - Te(2)		110.0(2)
			Cu(3) - S(2) - Te(2)		113.1(2)
Br - Cu(1)		2.512(3)	Cu(1) - Br - Cu(2)		93.2(1)
- Cu(2)		2.511(3)	Cu(1) - Br - Cu(4)		104.8(3)
- Cu(4)		2.19(1)	Cu(1) - Br - Cu(4)		111.9(3)
- Cu(4)		2.30(1)	Cu(2) - Br - Cu(4)		103.7(3)
			Cu(2) - Br - Cu(4)		108.9(3)
			Cu(4) - Br - Cu(4)		128.5(4)

8.3 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle 4.2 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Verbindung	$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Molmasse [g mol^{-1}]	1793.424
Kristallgröße [mm^3]	0.12x0.12x0.16
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Z	$\bar{I}43m$ (Nr. 217), 2
Gitterkonstante [\AA]	a 10.460(1)
Zellvolumen [\AA^3]	V 1144.4(1)
$d_{\text{rö}}$ [g cm^{-3}]	5.203
lin. Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [cm^{-1}]	185.67
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator, MoK α , Szintillationszähler
Scanart	$\omega/2\theta$ -Scan
Meßtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25
Meßbereich [$^{\circ}$]	$2 \leq 2\theta \leq 70$
Datenbereich	$-2 \leq h \leq 16$ $0 \leq k \leq 16$ $0 \leq l \leq 16$
gem. Reflexe, R_{int}	1658, 0.059
davon symmetrieunabhängig	382
davon berücksichtigt ($I > 3\sigma(I)$)	352
Zahl der verfeinerten Parameter	31
R ($I > 3\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.0416, 0.0478
wR ($I > 3\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.0482, 0.0484
GooF	3.21
Extinktionskoeffizient ^{a)}	0.31(1)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ [e \AA^{-3}]	-1.16, 1.78
Verfeinerung	JANA96, volle Matrix, F
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.01 F_o)^2)$

^{a)}: isotrope sekundäre Extinktion, Typ I, Lorentz-Verteilung [Becker, 74]

Tabelle 4.3 Lageparameter, Besetzungsfaktoren s.o.f. (Standardabweichungen) und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bei 25 °C. Die Besetzungsfaktoren s.o.f. = 1 entsprechen vollbesetzten Positionen.

Atom	Wyckoff-Pos.	x	y	z	s.o.f.	U_{eq}
Cu(1)	12d	0.5	0.	0.25	1	0.052(1)
Cu(2)	12e	0.	0.	0.2160(2)	1	0.0668(4)
Cu(3)	24g	0.2115(8)	x	0.5054(11)	0.082(4)	0.052(3)
Sb	8c	0.26641(3)	x	x	1	0.0254(1)
S(1)	24g	0.11494(9)	x	0.3603(1)	1	0.0186(2)
S(2)	2a	0.	0.	0.	1	0.0197(4)

Tabelle 4.4 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] und nicht-harmonische Tensorelemente C_{pqr} ^{a)}, D_{pqrs} ^{b)} für $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bei 25 °C

Atom	$U^{11}=U^{22}$	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu(1)	0.043(2)	0.069(4)	0.	0.	0.
Cu(2)	0.0908(8)	0.0187(6)	-0.062(1)	0.	0.
Cu(3)	0.063(6)	0.030(4)	-0.038(6)	-0.008(3)	U^{12}
Sb	0.0254(2)	U^{11}	-0.0064(2)	U^{12}	U^{12}
S(1)	0.0194(3)	0.0171(5)	-0.0013(4)	-0.0004(3)	U^{13}
S(2)	0.0197(7)	U^{11}	0.	0.	0.
	C_{123}	$D_{1111}=D_{2222}$	D_{1122}	$D_{1133}=D_{2233}$	D_{3333}
Cu(1)	-0.30(4)	0.14(3)	0.16(2)	0.27(3)	0.9(2)

^{a)}: Tensorelemente C_{pqr} sind multipliziert mit 10^5

^{b)}: Tensorelemente D_{pqrs} sind multipliziert mit 10^6 , C_{pqr} und D_{pqrs} sind nur für von 0 abweichende Werte tabelliert.

Tabelle 4.5 Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bei 25 °C

Cu(1) - S(1)	4x	2.362(1)	S(1) - Cu(1) - S(1)	2x	106.52(3)
Cu(2) - S(1)	2x	2.273(2)		4x	110.97(4)
- S(2)		2.260(2)	S(1) - Cu(2) - S(1)		96.83(7)
- Cu(2)	4x	3.196(2)	S(1) - Cu(2) - S(2)	2x	131.59(4)
- Sb	2x	3.4603(3)	Sb - Cu(2) - Sb		173.92(5)
Sb - S(1)	3x	2.446(1)	S(1) - Sb - S(1)	3x	95.77(4)
Cu(3) - S(1)		2.08(1)	S(1) - Cu(3) - S(1)		105.8(4)
	2x	2.275(9)	S(1) - Cu(3) - S(1)	2x	126.4(4)
Cu(3) - Cu(1)	2x	2.249(8)	Cu(1) - S(1) - Sb	2x	100.99(3)
- Sb		2.63(1)	Cu(1) - S(1) - Cu(1)		103.07(4)
		2.75(1)	Sb - S(1) - Cu(2)		114.75(6)
			Cu(1) - S(1) - Cu(2)	2x	117.25(4)
S(1) - Cu(2)		2.273(2)	Cu(2) - S(2) - Cu(2)	12x	90.
- Cu(1)	2x	2.362(1)	Cu(2) - S(2) - Cu(2)	3x	180.
- Sb		2.446(1)			
S(2) - Cu(2)	6x	2.260(2)			

8.4 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 5

Tabelle 5.2 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zu den Kristallstrukturanalysen von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei Zimmertemperatur.

Verbindung		$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$
Molmasse [g mol^{-1}]		422.64	450.78
Kristallgröße [mm^3]		0.14 x 0.12 x 0.1	0.25 x 0.21 x 0.18
Kristallsystem		orthorhombisch	
Raumgruppe, Z		Pnma (Nr. 62), 12	
Gitterkonstanten [\AA]	a	23.480(2)	23.577(5)
(Pulverdaten)	b	10.2466(9)	10.343(2)
	c	6.5890(5)	6.642(1)
Zellvolumen [\AA^3]	V	1585.2(3)	1619.7(6)
d_{r0} [g cm^{-3}]		5.311	5.544
lin. Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]		$\mu_{\text{MoK}\alpha} = 240.9$	$\mu_{\text{AgK}\alpha} = 122.5$
Diffraktometer		CAD4, MoK α	SIEMENS P4, AgK α
		$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\lambda = 0.56090 \text{ \AA}$
		Graphit-Monochromator, Szintillationszähler,	
Scanart		ω -Scan	
Absorptionskorrektur		ψ -Scans	
Datenbereich		$0 \leq h \leq 32$ - $36 \leq h \leq 36$	
		$0 \leq k \leq 14$ - $16 \leq k \leq 16$	
		$0 \leq l \leq 9$	$-10 \leq l \leq 10$
gem. Reflexe, R_{int}		2398	6793, 0.0353
davon symmetrieunabhängig		2398	3397
Zahl der verwendeten Reflexe		1262	2259
Zahl der Reflexe mit $I > n\sigma(I)$, n		1262, 3	2259, 2
Zahl der verfeinerten Parameter		128	184
R mit ($I > n\sigma(I)$, alle Reflexe, n)		0.0509, 0.1191, 3	0.0396, 0.0643, 2
wR mit ($I > n\sigma(I)$, alle Reflexe, n)		0.0904, 0.1122, 3	0.0815, 0.0854, 2
g.o.f.		1.38	1.02
Extinktionskoeffizient ^{a)}		0.013(5)	0.126(8)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ [e \AA^{-3}]		-3.79, +4.28	-3.11, +4.19
Verfeinerung		JANA96, volle Matrix, F^2	
Wichtungsschema		$w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.01 F_o)^2)$	

a) Sekundäre isotrope Extinktion, Lorentz-Verteilung [Becker, Coppens, 1974]

Tabelle 5.3 Lageparameter sowie Auslenkungsparameter U_{eq} (\AA^2) für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (1) und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (2) bei Raumtemperatur. Zum Vergleich sind die Lageparameter von Cu_3SbSe_3 [A2] transformiert auf die Elementarzelle mit 3a, b, c angegeben (3). Für die Chalkogenlagen werden nur die Schwefelatome angegeben, die Besetzungsfaktoren von Schwefel und Selen ergeben in der Summe jeweils vollbesetzte Positionen. Die Besetzungsfaktoren sind 1 für vollbesetzte Positionen.

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	Besetzungsfaktor s.o.f.	U_{eq}
(1)Sba	4c	0.09492(5)	0.25	0.8602(2)	1.	0.0173(3)
(2)Sba	4c	0.09410(2)	0.25	0.86103(9)	1.	0.0187(1)
(3)Sba	4c	0.0837	0.25	0.8885		
(1)Sbb	4c	0.42512(5)	0.25	0.9042(2)	1.	0.0196(3)
(2)Sbb	4c	0.42409(2)	0.25	0.90156(9)	1.	0.0219(1)
(3)Sbb	4c	0.4170	0.25	0.8885		
(1)Sbc	4c	0.75053(4)	0.25	0.8813(2)	1.	0.0176(3)
(2)Sbc	4c	0.75148(2)	0.25	0.88361(9)	1.	0.0198(1)
(3)Sbc	4c	0.7504	0.25	0.8885		
(1)S1a	4c	0.0256(2)	0.25	0.1484(7)	0.89(1)	0.024(1)
(2)S1a	4c	0.02354(6)	0.25	0.1473(2)	0.702(6)	0.0232(4)
(3)Se1a	4c	0.0020	0.25	0.1357		
(1)S1b	4c	0.3340(2)	0.25	0.1023(7)	0.87(1)	0.023(1)
(2)S1b	4c	0.33383(6)	0.25	0.1064(2)	0.672(6)	0.0240(4)
(3)Se1b	4c	0.3353	0.25	0.1357		
(1)S1c	4c	0.6777(2)	0.25	0.1533(6)	0.86(1)	0.022(1)
(2)S1c	4c	0.67696(6)	0.25	0.1526(2)	0.666(3)	0.0228(4)
(3)Se1c	4c	0.6686	0.25	0.1357		
(1)S2a	8d	0.0525(1)	0.0689(3)	0.6594(5)	0.915(8)	0.0183(8)
(2)S2a	8d	0.05221(4)	0.06721(9)	0.6593(1)	0.730(4)	0.0186(3)
(3)Se2a	8d	0.0537	0.0658	0.6553		
(1)S2b	8d	0.3925(1)	0.0775(3)	0.6621(4)	0.906(8)	0.0206(9)
(2)S2b	8d	0.39099(4)	0.0746(1)	0.6626(2)	0.712(4)	0.0215(3)
(3)Se2b	8d	0.3870	0.0658	0.6553		
(1)S2c	8d	0.7207(1)	0.0585(3)	0.6813(4)	0.881(8)	0.0212(8)
(2)S2c	8d	0.72112(4)	0.0592(1)	0.6780(1)	0.717(5)	0.0189(3)
(3)Se2c	8d	0.7204	0.0658	0.6553		
(1)Cu1	8d	-0.04299(7)	0.0936(2)	0.0948(3)	1.	0.0325(5)
(2)Cu1	8d	-0.04425(4)	0.0936(1)	0.0931(1)	0.856(3)	0.0322(3)
(1)Cu2	8d	0.13932(7)	-0.0367(2)	0.6903(3)	1.	0.0286(5)
(2)Cu2	8d	0.13936(4)	-0.0364(1)	0.6943(2)	0.889(6)	0.0289(3)
(2)Cu2'	8d	0.121(2)	-0.081(3)	0.804(4)	0.093(8)	0.12(1)
(3)Cu1b	8d	0.1362	-0.0427	0.7446		
(1)Cu3	4c	0.3556(1)	0.25	0.4456(4)	1.	0.0310(8)

Fortsetzung Tabelle 5.3

(2)Cu3	4c	0.35607(6)	0.25	0.4472(2)	0.788(4)	0.0277(4)
(3)Cu2b	4c	0.3971	0.25	0.4309		
(1)Cu4	8d	0.5961(2)	0.3887(4)	0.1486(5)	0.72(2)	0.035(1)
(2)Cu4	8d	0.5957(2)	0.377(1)	0.1463(8)	0.37(3)	0.033(1)
(1)Cu4'	8d	0.557(2)	0.417(2)	0.180(2)	0.28(4)	0.11(1)
(2)Cu4'	8d	0.589(1)	0.402(1)	0.149(2)	0.36(2)	0.096(9)
(1)Cu5	8d	0.7151(2)	0.0826(3)	0.3364(5)	0.964(9)	0.079(1)
(2)Cu5	8d	0.7169(3)	0.0867(6)	0.3351(4)	0.66(2)	0.070(2)
(1)Cu5'	8d	0.695(2)	0.043(4)	0.227(8)	0.036(9)	0.01(1)
(2)Cu5'	8d	0.6953(3)	0.0402(9)	0.267(3)	0.34(2)	0.074(3)
(3)Cu1c	8d	0.6971	0.0427	0.2446		
(2)Cu6	8d	0.5472(9)	0.429(2)	0.188(1)	0.21(2)	0.054(6)
(2)Cu6'	8d	0.5257(8)	0.464(1)	0.267(7)	0.10(1)	0.057(8)
(3)Cu1a	8d	0.5304	0.4573	0.2554		
(2)Cu7	4c	0.7364(6)	0.25	0.440(2)	0.132(6)	0.057(5)
(3)Cu2c	4c	0.7304	0.25	0.4309		
(2)Cu8	8d	0.773(1)	0.116(2)	0.408(2)	0.105(6)	0.104(9)

Tabelle 5.4 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}(1)$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}(2)$ bei Raumtemperatur.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
(1)Sba	0.0135(5)	0.0171(6)	0.0214(7)	0.	0.0004(5)	0.
(2)Sba	0.0154(2)	0.0159(2)	0.0246(3)	0.	-0.0021(2)	0.
(1)Sbb	0.0168(5)	0.0226(6)	0.0194(6)	0.	-0.0015(5)	0.
(2)Sbb	0.0202(2)	0.0206(3)	0.0248(3)	0.	-0.0014(2)	0.
(1)Sbc	0.0100(5)	0.0194(6)	0.0234(7)	0.	-0.0020(5)	0.
(2)Sbc	0.0153(2)	0.0166(3)	0.0274(3)	0.	-0.0031(2)	0.
(1)Q1a	0.022(2)	0.026(2)	0.022(2)	0.	0.001(2)	0.
(2)Q1a	0.0259(7)	0.0235(8)	0.0203(7)	0.	0.0031(5)	0.
(1)Q1b	0.026(2)	0.018(2)	0.026(2)	0.	0.003(2)	0.
(2)Q1b	0.0306(7)	0.0170(7)	0.0243(7)	0.	0.0068(5)	0.
(1)Q1c	0.022(2)	0.025(2)	0.020(2)	0.	0.004(2)	0.
(2)Q1c	0.0267(7)	0.0188(7)	0.0231(7)	0.	0.0049(5)	0.
(1)Q2a	0.019(1)	0.019(2)	0.017(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.001(1)
(2)Q2a	0.0229(4)	0.0149(5)	0.0179(4)	-0.0005(3)	0.0004(3)	0.0005(4)
(1)Q2b	0.026(2)	0.017(1)	0.018(2)	0.002(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
(2)Q2b	0.0281(5)	0.0173(5)	0.0192(5)	0.0032(3)	-0.0026(3)	-0.0003(4)
(1)Q2c	0.021(1)	0.021(1)	0.022(2)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
(2)Q2c	0.0196(4)	0.0172(5)	0.0198(5)	0.0010(3)	-0.0009(3)	-0.0005(3)
(1)Cu1	0.0300(9)	0.036(1)	0.032(1)	-0.0043(8)	0.0017(8)	0.0017(9)
(2)Cu1	0.038(5)	0.0354(6)	0.0284(5)	-0.0061(4)	0.0019(3)	0.0037(4)
(1)Cu2	0.0210(8)	0.0253(8)	0.040(1)	0.0022(7)	-0.0004(8)	-0.0004(9)
(2)Cu2	0.0230(4)	0.0238(5)	0.0399(8)	0.0025(3)	0.0013(4)	-0.0015(5)
(2)Cu2'	0.23(3)	0.08(2)	0.07(2)	0.10(2)	-0.08(2)	-0.04(1)
(1)Cu3	0.024(1)	0.044(2)	0.025(1)	0.	-0.005(1)	0.
(2)Cu3	0.0269(7)	0.0372(9)	0.0191(6)	0.	-0.0051(5)	0.
(1)Cu4	0.048(3)	0.033(2)	0.026(2)	0.008(2)	-0.006(2)	-0.001(1)
(2)Cu4	0.044(3)	0.025(3)	0.028(2)	0.014(1)	-0.006(1)	0.004(1)
(1)Cu4'	0.20(3)	0.08(1)	0.042(7)	-0.10(2)	-0.05(1)	0.034(8)
(2)Cu4'	0.23(3)	0.017(2)	0.038(3)	0.031(5)	-0.047(7)	-0.006(2)
(1)Cu5	0.128(3)	0.072(2)	0.036(2)	0.070(2)	0.033(2)	0.024(2)
(2)Cu5	0.123(4)	0.052(2)	0.035(1)	0.050(3)	0.027(1)	0.018(1)
(1)Cu5'	nicht anisotrop verfeinert					
(2)Cu5'	0.047(3)	0.040(3)	0.136(7)	0.022(2)	0.043(3)	0.034(4)
(2)Cu6	0.10(1)	0.03(1)	0.032(4)	-0.034(9)	-0.013(5)	0.012(4)
(2)Cu6'	0.036(7)	0.024(5)	0.11(2)	-0.001(5)	-0.041(9)	0.0057(8)
(2)Cu7	0.063(8)	0.08(1)	0.029(6)	0	-0.010(5)	0.
(2)Cu8	0.18(2)	0.08(1)	0.046(8)	-0.06(1)	0.06(1)	-0.007(7)

Tabelle 5.5 Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ und $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei Raumtemperatur. Q repräsentiert die gemischt durch Schwefel und Selen besetzten Chalkogenpositionen.

$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$					
Sba	- Q1a	2.504(4)	Q1a- Sba- Q2a	2x	98.27(9)
	- Q2a	2x 2.488(3)	Q2a - Sba - Q2a		96.5(1)
Sbb	- Q1b	2.506(4)	Q1b - Sbb - Q2b	2x	94.1(1)
	- Q2b	2x 2.503(3)	Q2b - Sbb - Q2b		89.9(1)
Sbc	- Q1c	2.478(4)	Q1c - Sbc - Q2c	2x	101.04(9)
	- Q2b	2x 2.466(3)	Q2c - Sbc - Q2c		105.5(1)
	- Cu3	2.718(3)	Q1c - Sbc - Cu3		108.8(1)
			Q2c - Sbc - Cu3	2x	118.83(7)
$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$					
Sba	- Q1a	2.527(2)	Q1a - Sba - Q2a	2x	98.18(3)
	- Q2a	2x 2.519(1)	Q2a - Sba - Q2a		97.27(4)
Sbb	- Q1b	2.526(2)	Q1b - Sbb - Q2b	2x	94.47(4)
	- Q2b	2x 2.533(1)	Q2b - Sbb - Q2b		91.46(4)
Sbc	- Q1c	2.506(2)	Q1c - Sbc - Q2c	2x	100.86(3)
	- Q2b	2x 2.504(1)	Q2c - Sbc - Q2c		104.00(4)
	- Cu3	2.710(2)	Q1c - Sbc - Cu3		110.02(5)
	- Cu7	2.97(1)	Q1c - Sbc - Cu7		128.6(3)
			Q2c - Sbc - Cu3	2x	119.09(3)
			Q2c - Sbc - Cu7	2x	54.86(7)
			Cu3 - Sbc - Cu7		121.4(3)

Tabelle 5.6 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zu den Kristallstrukturanalysen von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei hohen Temperaturen.

Verbindung, Molmasse, Kristallgröße	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, 450.78 g mol ⁻¹ , 0.25 x 0.21 x 0.18 mm ³		
Temperatur [°C]	60	150	200
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pnma (Nr. 62)		
Z	12	4	4
Gitterkonstanten [Å]	a	7.862(3)	7.881(3)
(Einkristalldaten)	b	10.377(3)	10.410(2)
	c	6.655(1)	6.677(2)
Zellvolumen [Å ³]		543.6(5)	547.8(4)
d_{10} [g cm ⁻³]		5.520	5.464
lin. Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]		121.40	120.09
Diffraktometer	Siemens P4, AgK α , $\lambda = 0.56090$ Å, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler		
Scanart, Absorptionskorrektur	ω -Scan, ψ -Scans		
Datenbereich	-36 ≤ h ≤ 36	-12 ≤ h ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12
	-16 ≤ k ≤ 16	-16 ≤ k ≤ 16	-16 ≤ k ≤ 16
	-10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ l ≤ 10
gem. Reflexe, R_{int}	6826, 0.0243	2286, 0.0283	2302, 0.0303
davon symmetrieunabhängig	3413	1143	1151
Zahl der verwendeten Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2106	916	876
Zahl der verfeinerten Parameter	191	80	79
R ($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.0388, 0.0707	0.0365, 0.0480	0.0372, 0.0531
wR ($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.0723, 0.0835	0.0755, 0.0769	0.0770, 0.0794
g.o.f.	1.00	1.33	1.25
Extinktionskoeffizient ^{a)}	0.110(8)	0.13(1)	0.15(1)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$ [e Å ⁻³]	-2.76, 2.60	-1.95, 1.79	-1.74, 1.33
Verfeinerung	JANA96, volle Matrix, F ²		
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.01 F_o)^2)$		

a) Sekundäre isotrope Extinktion, Lorentz-Verteilung [Becker, 74]

Tabelle 5.7 Lageparameter sowie Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 60 °C. Für die Chalkogenlagen werden nur die Schwefelatome angegeben, die Besetzungsfaktoren von Schwefel und Selen ergeben in der Summe jeweils vollbesetzte Positionen.

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	Besetzungsfaktor s.o.f.	U_{eq}
Sba	4c	0.09348(2)	0.25	0.86334(8)	1.	0.0219(1)
Sbb	4c	0.42394(4)	0.25	0.8956(1)	1.	0.0260(2)
Sbc	4c	0.75250(2)	0.25	0.88610(9)	1.	0.0230(2)
S1a	4c	0.0209(1)	0.25	0.1442(3)	0.702(6)	0.0284(4)
S1b	4c	0.3375(1)	0.25	0.1139(3)	0.668(6)	0.0328(5)
S1c	4c	0.67685(6)	0.25	0.1509(2)	0.680(6)	0.0253(4)
S2a	8d	0.05285(4)	0.06736(9)	0.6603(1)	0.730(4)	0.0213(3)
S2b	8d	0.39050(4)	0.07288(9)	0.6628(1)	0.728(4)	0.0232(3)
S2c	8d	0.72163(4)	0.06128(9)	0.6765(1)	0.723(4)	0.0206(3)
Cu1	8d	-0.04495(5)	0.0934(1)	0.0930(2)	0.758(3)	0.0364(3)
Cu2	8d	0.13992(4)	-0.0355(1)	0.6976(2)	0.815(5)	0.0338(4)
Cu2'	8d	0.1133(9)	-0.085(1)	0.816(2)	0.177(6)	0.175(9)
Cu3	4c	0.35650(8)	0.25	0.4483(2)	0.640(4)	0.0320(5)
Cu4	8d	0.5942(3)	0.370(2)	0.147(1)	0.21(3)	0.038(3)
Cu4'	8d	0.5938(9)	0.396(1)	0.143(1)	0.41(3)	0.093(6)
Cu5	8d	0.7170(4)	0.0866(6)	0.3353(5)	0.58(1)	0.086(2)
Cu5'	8d	0.6935(2)	0.0370(5)	0.251(2)	0.42(2)	0.068(2)
Cu6	8d	0.5479(8)	0.427(1)	0.186(1)	0.32(2)	0.085(6)
Cu6'	8d	0.5228(3)	0.4654(8)	0.285(3)	0.15(1)	0.046(4)
Cu7	4c	0.7362(4)	0.25	0.441(1)	0.182(6)	0.060(4)
Cu8	8d	0.7757(5)	0.114(1)	0.412(1)	0.148(4)	0.088(4)

Tabelle 5.8 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} (\AA^2) sowie nicht-harmonische Tensorelemente C_{pqr} ($\cdot 10^6$) für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 60 °C.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sba	0.0187(2)	0.0177(2)	0.0292(3)	0.	-0.0034(2)	0.
Sbb	0.0227(3)	0.0225(3)	0.0328(3)	0.	-0.0015(2)	0.
Sbc	0.0195(2)	0.0185(2)	0.0310(3)	0.	-0.0037(2)	0.
Q1a	0.0355(9)	0.0255(7)	0.0241(7)	0.	0.0055(6)	0.
Q1b	0.048(1)	0.0176(7)	0.0324(8)	0.	0.0162(7)	0.
Q1c	0.0309(7)	0.0184(6)	0.0266(7)	0.	0.0052(6)	0.
Q2a	0.0266(5)	0.0176(5)	0.0198(4)	-0.0007(4)	0.0000(3)	0.0009(4)
Q2b	0.0297(5)	0.0191(5)	0.0208(4)	0.0030(4)	-0.0018(4)	0.0003(4)
Q2c	0.0217(5)	0.0178(5)	0.0224(5)	0.0010(3)	-0.0001(3)	-0.0006(4)
Cu1	0.0354(6)	0.0400(6)	0.0337(5)	-0.0091(5)	0.0006(4)	0.0057(5)
Cu2	0.0258(5)	0.0269(5)	0.0487(9)	0.0031(4)	0.0013(4)	-0.0038(5)
Cu2'	0.34(2)	0.13(1)	0.054(6)	0.18(1)	-0.09(1)	-0.053(7)
Cu3	0.0313(9)	0.042(1)	0.0223(8)	0.	-0.0057(7)	0.
Cu4	0.042(5)	0.039(5)	0.031(3)	0.014(3)	0.001(3)	0.016(3)
Cu4'	0.20(2)	0.029(3)	0.051(3)	0.017(3)	-0.064(6)	-0.007(2)
Cu5	0.152(5)	0.066(3)	0.039(1)	0.065(3)	0.029(2)	0.021(1)
Cu5'	0.043(2)	0.043(2)	0.117(5)	0.017(1)	0.038(2)	0.025(3)
Cu6	0.14(2)	0.067(8)	0.045(4)	-0.07(1)	-0.036(7)	0.027(5)
Cu6'	0.036(4)	0.039(4)	0.063(9)	-0.003(3)	-0.011(4)	0.009(4)
Cu7	0.075(7)	0.076(7)	0.030(4)	0.	-0.010(4)	0.
Cu8	0.12(1)	0.098(8)	0.042(4)	-0.077(7)	0.024(5)	-0.011(5)
	C_{111}	C_{113}	C_{133}	C_{333}		
Sbb	0.054(14)	-	-	-7.9(7)		
Q1a	-0.43(5)	-0.28(9)	-	-		
Q1b	0.95(7)	1.63(13)	3.9(8)	-		

Tabelle 5.9 Lageparameter sowie Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 90, 150 und 200 °C. Für die Chalkogenlagen werden nur die Schwefel- atome angegeben, die Besetzungsfaktoren von Schwefel und Selen ergeben in der Summe jeweils vollbesetzte Positionen.

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	Besetzungsfaktor s.o.f.	U_{eq}
90 °C						
Sb	4c	0.27044(6)	0.25	0.88198(7)	1.	0.0296(1)
S1	4c	0.0365(2)	0.25	0.1389(1)	0.686(6)	0.0410(4)
S2	8d	0.1661(1)	0.06697(6)	0.6668(1)	0.724(4)	0.0252(2)
Cu1	8d	0.0770(2)	0.0333(3)	0.2198(7)	0.508(5)	0.0544(8)
Cu2	8d	0.3423(9)	0.1027(6)	0.4012(5)	0.375(5)	0.070(1)
Cu3	8d	0.172(1)	0.0889(5)	0.3266(5)	0.461(8)	0.156(4)
Cu4	4c	0.0744(8)	0.25	0.4527(9)	0.154(4)	0.037(2)
Cu5	4c	0.221(2)	0.25	0.429(1)	0.126(6)	0.072(5)
150 °C						
Sb	4c	0.27127(6)	0.25	0.88222(7)	1.	0.0319(1)
S1	4c	0.0389(2)	0.25	0.1410(2)	0.686(6)	0.0405(4)
S2	8d	0.1667(1)	0.06713(7)	0.6675(1)	0.718(4)	0.0289(2)
Cu1	8d	0.0760(3)	0.0325(3)	0.2219(8)	0.523(6)	0.0629(9)
Cu2	8d	0.3363(10)	0.1084(8)	0.4035(6)	0.377(5)	0.090(2)
Cu3	8d	0.172(2)	0.0891(5)	0.3260(5)	0.465(9)	0.165(4)
Cu4	4c	0.080(1)	0.25	0.456(1)	0.108(4)	0.042(3)
Cu5	4c	0.224(2)	0.25	0.428(1)	0.118(6)	0.067(5)
200 °C						
Sb	4c	0.27128(6)	0.25	0.88275(7)	1.	0.0338(1)
S1	4c	0.0392(2)	0.25	0.1421(2)	0.682(6)	0.0419(4)
S2	8d	0.1666(1)	0.06727(7)	0.6681(1)	0.728(4)	0.0313(2)
Cu1	8d	0.0761(3)	0.0328(3)	0.2233(8)	0.527(6)	0.0701(9)
Cu2	8d	0.337(1)	0.1080(8)	0.4028(6)	0.368(5)	0.096(2)
Cu3	8d	0.169(1)	0.0892(6)	0.3266(6)	0.450(9)	0.173(5)
Cu4	4c	0.081(8)	0.25	0.458(2)	0.092(4)	0.045(4)
Cu5	4c	0.226(2)	0.25	0.424(2)	0.120(6)	0.086(8)

Tabelle 5.10 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei 90, 150 und 200 °C.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
90 °C						
Sb	0.0260(2)	0.0216(2)	0.0412(3)	0.	-0.0061(2)	0.
Q1	0.065(1)	0.0208(5)	0.0368(7)	0.	0.0172(6)	0.
Q2	0.0295(4)	0.0210(3)	0.0252(3)	0.0009(3)	0.0002(3)	-0.0002(3)
Cu1	0.0372(8)	0.0377(8)	0.088(2)	0.0068(6)	0.0147(8)	0.0113(9)
Cu2	0.098(3)	0.069(2)	0.044(1)	-0.046(2)	0.018(1)	-0.012(1)
Cu3	0.32(1)	0.100(3)	0.050(2)	0.135(5)	0.058(4)	0.033(2)
Cu4	0.035(3)	0.043(3)	0.035(3)	0.	-0.004(3)	0.
Cu5	0.081(9)	0.10(1)	0.033(4)	0.	-0.018(5)	0.
150 °C						
Sb	0.0276(2)	0.0258(2)	0.0424(3)	0.	-0.0053(2)	0.
Q1	0.0597(9)	0.0242(5)	0.0374(7)	0.	0.0141(6)	0.
Q2	0.0341(4)	0.0241(3)	0.0284(4)	0.0004(3)	-0.0005(3)	0.0005(3)
Cu1	0.0441(9)	0.0470(8)	0.098(2)	0.0079(7)	0.0190(9)	0.014(1)
Cu2	0.116(4)	0.107(4)	0.048(1)	-0.071(3)	0.019(1)	-0.014(1)
Cu3	0.33(1)	0.109(4)	0.056(2)	0.138(6)	0.061(4)	0.037(2)
Cu4	0.041(6)	0.051(5)	0.034(4)	0.	-0.009(3)	0.
Cu5	0.078(9)	0.09(1)	0.033(5)	0.	-0.006(5)	0.
200 °C						
Sb	0.0294(2)	0.0280(2)	0.0441(3)	0.	-0.0051(2)	0.
Q1	0.0595(9)	0.0272(5)	0.0390(7)	0.	0.0136(6)	0.
Q2	0.0368(4)	0.0260(4)	0.0311(4)	0.0004(3)	-0.0005(3)	0.0004(3)
Cu1	0.0478(1)	0.051(1)	0.112(2)	0.0087(8)	0.021(1)	0.016(1)
Cu2	0.126(4)	0.106(4)	0.057(2)	-0.072(4)	0.027(2)	-0.016(1)
Cu3	0.35(1)	0.113(4)	0.061(2)	0.144(6)	0.060(5)	0.038(2)
Cu4	0.046(7)	0.053(7)	0.036(5)	0.	-0.009(5)	0.
Cu5	0.08(1)	0.014(2)	0.035(5)	0.	-0.009(5)	0.

Tabelle 5.12 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zu den Kristallstrukturanalysen von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -45, -80 und -100 °C.

Verbindung	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$			
Molmasse [g mol^{-1}]	450.78			
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.21 x 0.18			
Kristallsystem	orthorhombisch			
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)			
Z	12	4	4	
Meßtemperatur [°C]	-45	-80	-100	
Gitterkonstanten [Å]	a	23.484(5)	7.717(2)	7.719(2)
	b	10.288(2)	10.242(2)	10.236(2)
	c	6.614(1)	6.662(1)	6.659(1)
Zellvolumen [Å ³]	V	1598.0(5)	526.5(2)	526.1(2)
$d_{\text{rö}}$ [g cm^{-3}]		5.621	5.686	5.691
lin. Absorptionskoeffizient				
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [cm^{-1}]		236.48	239.22	239.41
Diffraktometer	CAD4, MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler,			
Scanart	ω -Scan			
Absorptionskorrektur	ψ -Scans			
Datenbereich	$0 \leq h \leq 36$ $-16 \leq k \leq 0$ $0 \leq l \leq 10$	$0 \leq h \leq 10$ $0 \leq k \leq 14$ $0 \leq l \leq 9$	$0 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 0$ $0 \leq l \leq 9$	
gem. Reflexe, R_{int}	3416	810	808	
davon symmetrieunabhängig	3416	810	808	
Zahl der verwendeten Reflexe	2813	775	781	
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2813	775	781	
Zahl der verfeinerten Parameter	154	40	40	
R mit ($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.0463, 0.0617	0.0410, 0.0426	0.0416, 0.0427	
wR mit ($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.1047, 0.1065	0.1083, 0.1085	0.1083, 0.1084	
g.o.f.	2.52	3.76	3.79	
Extinktionskoeffizient ^{a)}	0.068(9)	0.16(2)	0.19(2)	
Restelektronendichte				
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ [e Å^{-3}]	-3.39, 2.43	-2.71, 2.24	-2.70, 2.48	
Verfeinerung	JANA96, volle Matrix, F^2			
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.01 F_o)^2)$			

a) Sekundäre isotrope Extinktion, Lorentz-Verteilung [Becker, 74]

Tabelle 5.13 Lageparameter sowie Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -45 °C. Für die Chalkogenlagen werden nur die Schwefelatome angegeben, die Besetzungsfaktoren von Schwefel und Selen ergeben in der Summe jeweils vollbesetzte Positionen.

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	Besetzungsfaktor s.o.f.	U_{eq}
Sba	4c	0.09452(2)	0.25	0.85949(9)	1.	0.0170(1)
Sbb	4c	0.42444(2)	0.25	0.90552(9)	1.	0.0191(1)
Sbc	4c	0.75071(2)	0.25	0.87988(9)	1.	0.0177(1)
S1a	4c	0.02480(6)	0.25	0.1500(2)	0.684(8)	0.0211(4)
S1b	4c	0.33278(6)	0.25	0.1027(2)	0.702(8)	0.0186(4)
S1c	4c	0.67709(6)	0.25	0.1532(2)	0.694(8)	0.0199(4)
S2a	8d	0.05141(4)	0.06787(9)	0.6588(2)	0.724(5)	0.0181(3)
S2b	8d	0.39170(5)	0.0761(1)	0.6619(2)	0.722(5)	0.0199(3)
S2c	8d	0.72056(4)	0.05771(9)	0.6780(2)	0.728(5)	0.0142(3)
Cu1	8d	-0.04382(4)	0.09396(9)	0.0945(1)	0.942(4)	0.0287(3)
Cu2	8d	0.13861(4)	-0.0756(8)	0.6921(1)	0.973(4)	0.0252(2)
Cu3	4c	0.35539(5)	0.25	0.4464(2)	0.932(6)	0.0254(4)
Cu4	8d	0.5965(2)	0.3838(7)	0.1472(7)	0.55(3)	0.031(1)
Cu4'	8d	0.587(2)	0.401(2)	0.154(3)	0.22(3)	0.063(8)
Cu5	8d	0.7162(3)	0.0856(5)	0.3343(4)	0.77(2)	0.065(1)
Cu5'	8d	0.6980(4)	0.044(1)	0.292(3)	0.23	0.064(3)
Cu6	8d	0.5448(7)	0.431(1)	0.191(1)	0.20(1)	0.063(4)
Cu7	4c	0.736(1)	0.25	0.442(3)	0.054(6)	0.032(7)

Tabelle 5.14 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -45 °C.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sba	0.0122(2)	0.0167(2)	0.0222(2)	0.	-0.0013(2)	0.
Sbb	0.0165(2)	0.0200(2)	0.0208(2)	0.	-0.0021(2)	0.
Sbc	0.0115(2)	0.0173(2)	0.0242(3)	0.	-0.0027(2)	0.
Q1a	0.0185(6)	0.0260(7)	0.0188(7)	0.	0.0013(5)	0.
Q1b	0.0179(6)	0.0177(6)	0.0203(7)	0.	0.0016(5)	0.
Q1c	0.0183(6)	0.0202(6)	0.0211(7)	0.	0.0027(5)	0.
Q2a	0.0183(4)	0.0168(4)	0.0191(5)	-0.0009(3)	0.0007(3)	0.0013(3)
Q2b	0.0225(5)	0.0176(5)	0.0194(5)	0.0028(3)	-0.0024(4)	0.0003(3)
Q2c	0.0153(4)	0.0167(4)	0.0195(5)	0.0006(3)	-0.0003(3)	-0.0001(3)
Cu1	0.0261(4)	0.0319(5)	0.0281(5)	-0.0035(3)	0.0029(3)	0.0030(4)
Cu2	0.0195(4)	0.0222(4)	0.0340(5)	0.0020(3)	0.0015(3)	-0.0006(2)

Fortsetzung Tabelle 5.14

Cu3	0.0222(6)	0.0329(7)	0.0211(6)	0.	-0.0044(4)	0.
Cu4	0.038(2)	0.030(2)	0.024(1)	0.014(1)	0.000(1)	0.002(1)
Cu4'	0.14(2)	0.014(3)	0.036(5)	0.009(6)	-0.049(9)	-0.004(3)
Cu5	0.112(3)	0.046(2)	0.035(1)	0.045(2)	0.030(1)	0.019(1)
Cu5'	0.036(4)	0.031(4)	0.124(8)	0.021(3)	0.043(4)	0.034(4)
Cu6	0.085(9)	0.055(6)	0.050(4)	-0.052(6)	-0.036(4)	0.031(3)
Cu7	0.03(1)	0.06(2)	0.010(9)	0	-0.009(8)	0.

Tabelle 5.15 Lageparameter und Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -80 und -100 °C. Für die Chalkogenlagen werden nur die Schwefelatome angegeben, die Besetzungsfaktoren von Schwefel und Selen ergeben in der Summe jeweils vollbesetzte Positionen. Zum Vergleich sind die Lageparameter von Cu_3SbSe_3 bei Raumtemperatur [A3] angegeben.

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	Besetzungsfaktor s.o.f.	U_{eq}
-80 °C						
Sb	4c	0.25220(6)	0.25	0.89353(9)	1.	0.0148(2)
S1	4c	0.0073(2)	0.25	0.1395(2)	0.700(8)	0.0146(4)
S2	8d	0.1642(1)	0.0678(1)	0.6584(1)	0.715(6)	0.0152(3)
Cu1	8d	0.0856(1)	0.03827(8)	0.2375(1)	1.	0.0286(3)
Cu2	4c	0.2005(2)	0.25	0.4283(2)	1.	0.0281(4)
-100 °C						
Sb	4c	0.25173(6)	0.25	0.89364(8)	1.	0.0136(2)
S1	4c	0.0068(2)	0.25	0.1396(2)	0.702(8)	0.0134(4)
S2	8d	0.1638(1)	0.0678(1)	0.6583(1)	0.715(6)	0.0142(3)
Cu1	8d	0.0859(1)	0.03835(8)	0.2376(1)	1.	0.0257(3)
Cu2	4c	0.2002(2)	0.25	0.4283(2)	1.	0.0251(4)
Cu_3SbSe_3						
Sb	4c	0.2511(2)	0.25	0.8885(2)	1.	0.020
Se1	4c	0.0060(2)	0.25	0.1357(3)	1.	0.021
Se2	8d	0.1611(2)	0.0658(1)	0.6553(2)	1.	0.019
Cu1	8d	0.0913(2)	0.0427(2)	0.2446(4)	1.	0.038
Cu2	4c	0.1912(4)	0.25	0.4309(4)	1.	0.038

Tabelle 5.16 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -80 und -100 °C.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
-80 °C						
Sb	0.0092(3)	0.0165(3)	0.0186(6)	0.	-0.0015(2)	0.
Q1	0.0106(7)	0.0153(7)	0.0177(7)	0.	0.0003(5)	0.
Q2	0.0117(5)	0.0159(5)	0.0180(5)	0.0003(3)	-0.0003(3)	0.0013(3)
Cu1	0.0186(4)	0.0221(5)	0.0450(6)	0.0029(3)	0.0026(3)	0.0038(4)
Cu2	0.0339(7)	0.0285(6)	0.0219(6)	0.	-0.0044(5)	0.
-100 °C						
Sb	0.0083(3)	0.0156(3)	0.0167(4)	0.	-0.0014(2)	0.
Q1	0.0096(7)	0.0148(7)	0.0158(7)	0.	0.0003(5)	0.
Q2	0.0108(5)	0.0154(5)	0.0165(5)	0.0005(3)	-0.0001(3)	0.0011(3)
Cu1	0.0168(4)	0.0208(5)	0.0396(6)	0.0024(3)	0.0018(3)	0.0031(3)
Cu2	0.0295(7)	0.0263(6)	0.0195(5)	0.	-0.0037(5)	0.

Tabelle 5.17 Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ bei -100 °C. Q repräsentiert die gemischt durch Schwefel und Selen besetzten Chalkogenpositionen.

Sb	-Q1		2.502(1)	Q1 - Sb - Q2	2x	101.72(3)
	-Q2	2x	2.529(1)	Q2 - Sb - Q2		95.03(4)
Cu1	-Q1		2.3436(9)	Q1 - Cu1 - Q2		103.20(5)
	-Q2		2.278(1)			107.44(5)
	-Q2		2.319(1)			126.68(6)
	-Q2		2.881(1)	Q2 - Cu1 - Q2		86.08(4)
						95.66(4)
						123.41(5)
Cu2	-Q1		2.409(2)	Q1 - Cu2 - Q1		117.01(7)
	-Q1		2.434(2)	Q1 - Cu2 - Q2	2x	103.42(5)
	-Q2	2x	2.429(1)	Q1 - Cu2 - Q2	2x	115.26(5)
				Q2 - Cu2 - Q2		100.29(6)
Cu2	-Cu1	2x	2.662(1)	Cu1 - Cu2 - Cu1		108.97(5)
Sb	-Cu2		3.124(1)			

Tabelle 5.18 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zu den Kristallstrukturanalysen von $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei 20, -20 und -100 °C.

Verbindung	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$			
Molmasse [g mol^{-1}]	478.93			
Kristallgröße [mm^3]	0.10 x 0.08 x 0.08			
Kristallsystem	orthorhombisch			
Raumgruppe, Z	Pnma (Nr. 62), 4			
Meßtemperatur [°C]	20	-20	-100	
Gitterkonstanten [Å]	a	7.8770(8)*	7.799(2)	7.799(2)
(*: Pulverdaten)	b	10.455(1)*	10.368(2)	10.344(2)
	c	6.6955(7)*	6.712(1)	6.709(2)
Zellvolumen [Å ³]	V	551.4(1)*	542.7(2)	540.2(2)
$d_{\text{rö}}$ [g cm^{-3}]		5.767	5.861	5.887
lin. Absorptionskoeffizient				
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [cm^{-1}]		265.15	269.72	270.99
Diffraktometer	CAD4, MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler			
Scanart	ω -Scan			
Absorptionskorrektur	ψ -Scans			
Datenbereich	$0 \leq h \leq 10$	$-10 \leq h \leq 1$	$-10 \leq h \leq 10$	
	$0 \leq k \leq 14$	$0 \leq k \leq 14$	$0 \leq k \leq 14$	
	$-9 \leq l \leq 5$	$-9 \leq l \leq 0$	$-9 \leq l \leq 0$	
gem. Reflexe, R_{int}	1413, 0.0338	872, 0.0328	1598, 0.0493	
davon symmetrieunabhängig	839	829	829	
Zahl der verwendeten Reflexe	641	686	663	
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	641	686	663	
Zahl der verfeinerten Parameter	79	55	40	
R mit ($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.0300, 0.0560	0.0290, 0.0441	0.0270, 0.0449	
wR mit ($I > 2\sigma(I)$, alle Reflexe)	0.0600, 0.0639	0.0572, 0.0601	0.0542, 0.0582	
g.o.f.	1.35	1.39	1.24	
Extinktionskoeffizient ^{a)}	0.07(2)	0.021(3)	0.021(3)	
Restelektronendichte				
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ [e Å^{-3}]	-2.79, 2.29	-2.19, 2.78	-3.25, 3.70	
Verfeinerung	JANA96, volle Matrix, F^2			
Wichtungsschema	$w = 1/(\sigma^2(F_o) + (0.01 F_o)^2)$			

a) Sekundäre isotrope Extinktion, Lorentz-Verteilung [Becker, 74]

Tabelle 5.19 Lageparameter sowie Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei 20, -20 und -100 °C. Für die Chalkogenlagen werden nur die Schwefelatome angegeben, die Besetzungsfaktoren von Schwefel und Selen ergeben in der Summe jeweils vollbesetzte Positionen.

Atom	Wyckoff- Pos.	x	y	z	Besetzungsfaktor s.o.f.	U_{eq}
20 °C						
Sb	4c	0.26385(7)	0.25	0.88308(9)	1.	0.0286(2)
S1	4c	0.0219(2)	0.25	0.1343(2)	0.490(6)	0.0360(4)
S2	8d	0.16404(9)	0.06578(6)	0.6619(1)	0.494(4)	0.0207(2)
Cu1	8d	0.0823(3)	0.0384(2)	0.231(1)	0.65(1)	0.051(1)
Cu2	8d	0.3555(8)	0.0934(5)	0.4077(7)	0.220(6)	0.039(2)
Cu3	8d	0.135(3)	0.076(2)	0.312(1)	0.23(2)	0.072(5)
Cu4	4c	0.076(1)	0.25	0.4529(9)	0.184(6)	0.035(2)
Cu5	4c	0.2074(6)	0.25	0.4296(5)	0.302(6)	0.043(2)
Cu6	8d	0.260(3)	0.125(2)	0.356(2)	0.119(9)	0.076(6)
-20 °C						
Sb	4c	0.25328(7)	0.25	0.89171(8)	1.	0.0149(1)
S1	4c	0.0076(1)	0.25	0.1376(2)	0.488(6)	0.0153(3)
S2	8d	0.16356(9)	0.06660(7)	0.6576(1)	0.475(5)	0.0146(2)
Cu1	8d	0.0865(1)	0.03960(8)	0.2388(2)	1.	0.0350(3)
Cu2	4c	0.1945(6)	0.25	0.4281(5)	1.	0.053(1)
-100 °C						
Sb	4c	0.25149(5)	0.25	0.89222(6)	1.	0.0109(1)
S1	4c	0.0063(1)	0.25	0.1383(1)	0.486(6)	0.0115(2)
S2	8d	0.16257(7)	0.06673(5)	0.65692(9)	0.480(4)	0.0109(2)
Cu1	8d	0.08767(8)	0.03991(5)	0.2393(1)	1.	0.0252(2)
Cu2	4c	0.1977(2)	0.25	0.4286(1)	1.	0.0256(3)

Tabelle 5.20 Anisotrope Auslenkungsparameter U^{ij} [\AA^2] für $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei 20, -20 und -100 °C.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
20 °C						
Sb	0.0240(3)	0.0181(2)	0.0438(3)	0.	-0.0106(2)	0.
Q1	0.0581(9)	0.0175(5)	0.0322(7)	0.	0.0108(6)	0.
Q2	0.0229(4)	0.0178(3)	0.0214(4)	0.0007(3)	-0.0005(3)	0.0005(2)
Cu1	0.0324(9)	0.0310(9)	0.088(3)	0.0084(7)	0.018(1)	0.016(1)
Cu2	0.044(3)	0.040(3)	0.033(2)	-0.011(2)	0.008(2)	-0.008(2)
Cu3	0.12(1)	0.062(7)	0.033(4)	0.059(9)	0.015(5)	0.017(4)
Cu4	0.046(5)	0.036(3)	0.024(3)	0.	-0.002(3)	0.
Cu5	0.053(3)	0.049(2)	0.029(2)	0.	-0.006(2)	0.
Cu6	0.07(1)	0.10(1)	0.050(7)	0.03(1)	0.024(8)	0.037(7)
-20 °C						
Sb	0.0119(2)	0.0136(2)	0.0192(3)	0.	-0.0034(2)	0.
Q1	0.0167(6)	0.0125(5)	0.0168(6)	0.	0.0008(4)	0.
Q2	0.0144(4)	0.0127(3)	0.0168(4)	-0.0004(3)	-0.0006(3)	0.0009(3)
Cu1	0.0250(4)	0.0228(4)	0.0574(6)	0.0050(3)	0.0054(4)	0.0074(4)
Cu2	0.086(3)	0.044(2)	0.030(2)	0.	-0.012(2)	0.
-100 °C						
Sb	0.0077(2)	0.0104(2)	0.0148(2)	0.	-0.0022(2)	0.
Q1	0.0107(4)	0.0106(4)	0.0132(4)	0.	0.0005(3)	0.
Q2	0.0099(3)	0.0099(3)	0.0129(3)	0.0003(2)	-0.0001(2)	0.0005(2)
Cu1	0.0175(3)	0.0169(3)	0.0411(4)	0.0026(3)	0.0020(3)	0.0036(2)
Cu2	0.0355(5)	0.0233(4)	0.0180(4)	0.	-0.0057(4)	0.

Tabelle 5.21 Nicht-harmonische Tensorelemente C_{pqr} (* 10^5) und D_{pqrs} (* 10^6) für Cu2 in $\text{Cu}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ bei -20 °C. Nicht aufgeführte Parameter sind symmetriebedingt gleich null.

C_{111}	C_{113}	C_{122}	C_{133}	C_{223}	C_{333}			
-4.0(4)	0.9(2)	0.25(6)	0.0(1)	-0.25(5)	-0.2(2)			
D_{1111}	D_{1113}	D_{1122}	D_{1133}	D_{1223}	D_{1333}	D_{2222}	D_{2233}	D_{3333}
4.1(6)	-0.7(2)	0.30(6)	0.5(1)	-0.12(4)	0.0(2)	0.28(8)	0.17(5)	0.8(3)

9 Sonderdrucke im Zusammenhang mit dieser Arbeit

- A1** Pfitzner, A., Schmitz, D.
Two new modifications of $[P(C_6H_5)_4]_2[Cu_2I_4]$
Z. anorg. allg. Chem. **623** (1997) 1555-1560.
- A2** Pfitzner, A., Freudenthaler, E.
The crystal structure of $Cu_3P_{15}I_2$
Z. Kristallogr. **210** (1995) 59.
- A3** Pfitzner, A., Freudenthaler, E.
(CuI) $_3P_{12}$: Ein Feststoff mit einer neuen, theoretisch vorhergesagten Form des Phosphors
Angew. Chem. **107** (1995) 1784-1786.
(CuI) $_3P_{12}$: A solid containing a new polymer of phosphorus predicted by theory
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **34** (1995) 1647-1649.
- A4** Freudenthaler, E., Pfitzner, A.
Crystal structure of $Cu_{12}P_{20}Br_{10}$, a polyphosphide containing a new phosphorus polymer
Z. Kristallogr. **212** (1997) 103-109.
- A5** Pfitzner, A., Freudenthaler, E.
(CuI) $_2P_{14}$: Ein neues Phosphorpolymer in einer Kupferhalogenid-Matrix
Z. Naturforsch. **B52** (1997) 199-202.
- A6** Pfitzner, A., Zimmerer, S.
 $CuSeTeCl$, $CuSeTeBr$ und $CuSeTeI$: Verbindungen mit geordneten $\infty^1[SeTe]$ -Schrauben
Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 969-974.
- A7** Pfitzner, A., Zimmerer, S.
 $CuClS_{0.94}Te_{1.06}$ und $CuBrS_{0.92}Te_{1.08}$, zwei neue Kupfer(I)-chalkogenhalogenide mit neutralen $\infty^1[S\text{Te}]$ -Schrauben
Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 853-857.
- A8** Pfitzner, A., Zimmerer, S.
Mixed chalcogen rings in copper(I) halides: Crystal structures of $CuBrSe_{2.35}S_{0.65}$, $CuISe_{2.6}S_{0.4}$, and $CuISe_{1.93}Te_{1.07}$
Z. Kristallogr. **212** (1997) 203-207.
- A9** Freudenthaler, E., Pfitzner, A., Sinclair, D.C.
Electrical properties of $Cu_2P_3I_2$
Mater. Res. Bull. **31** (1996) 171-176.
- A10** Freudenthaler, E., Pfitzner, A.
Copper(I) halide-phosphorus-adducts: A new family of copper(I) ionic conductors
Solid State Ionics **101-103** (1997) 1053-1059.
- A11** Pfitzner, A., Zimmerer, S.
(CuI) $_3Cu_2TeS_3$: Schichten von Cu_2TeS_3 in Kupfer(I)-iodid
Angew. Chem. **109** (1997) 1031-1033.
(CuI) $_3Cu_2TeS_3$: Layers of Cu_2TeS_3 in Copper(I)-Iodide
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **36** (1997) 982-984.

-
- A12** Pfitzner, A.
(CuI)₂Cu₃SbS₃: Copper Iodide as solid solvent for thiometalate ions
Chem. Eur. J. **3** (1997) 2032-2038.
- A13** Pfitzner, A.
Cu₃SbS₃: Zur Kristallstruktur und Polymorphie
Z. anorg. allg. Chem. **621** (1994) 1992-1997.
- A14** Pfitzner, A.
Disorder of Cu⁺ in Cu₃SbS₃: Structural investigations of the high- and low-temperature modification
Z. Kristallogr. **213** (1998) 228-236.
- A15** Pfitzner, A.
Cu₃SbSe₃: Synthese und Kristallstruktur
Z. anorg. allg. Chem. **622** (1995) 685-688.
- A16** Pfitzner, A., Evain, M., Petricek, V.
Cu₁₂Sb₄S₁₃: A temperature dependent structure investigation
Acta Crystallogr. B **53** (1997) 337-345.
- A17** Pfitzner, A.
Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate (V), Cu₃SbSe₄
Z. Kristallogr. **209** (1994) 685.