

**Untersuchungen zur Phasenbildung und der
Eigenschaften von Gruppe XV. und XVI.
Elementen und Verbindungen
–Polyanionen und Netzwerke–**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften



der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München

Abteilung: Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Oliver W. Ostern

aus Osnabrück

–2012–

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Anorganische Chemie; Abteilung:

Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

Untersuchungen zur Phasenbildung und der
Eigenschaften von Gruppe XV. und XVI.
Elementen und Verbindungen
–Polyanionen und Netzwerke–

Dipl.-Chem. Oliver W. Ostern

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Hubert A. Gasteiger, Ph.D.

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges
2. Univ.-Prof. Dr. Thomas Brück
3. Univ.-Prof. Dr. Thomas F. Fässler

Die Dissertation wurde am 07.05.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 13.06.2012 angenommen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2009 bis Juni 2010 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und von Juli 2010 bis April 2012 an der Fakultät für Chemie an der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Tom Nilges durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof Dr. Tom Nilges für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, das stete Interesse, die wissenschaftliche Unterstützung sowie für die vielen wertvollen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Bei der Erstellung dieser Arbeit ist mir, neben der Durchführung von Messungen, Hilfe in Form von Ratschlägen und Anregungen zuteil geworden. Dafür möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken, insbesondere bei:

- Herrn Prof. Dr. Tom Nilges für die Themenstellung, die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen, sowie für die Diskussionsbereitschaft und die hervorragende Betreuung. Ebenso danke ich ihm für wertvolle Ratschläge in kristallographischen Fragen und einige Einkristallmessungen.
- Herrn Prof. Dr. Peer Schmidt (HS Senftenberg/TU Dresden) und Dipl.-Chem. Michael Schöneich für die Durchführung der Druckmessungen am System P-As, die Kooperation auf dem Gebiet der Thermoanalyse und die angenehme Zusammenarbeit im Rahmen des SPP1415 „Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen (KNG) - Präparation, Charakterisierung und *in-situ* Untersuchung der Bildungsmechanismen“.
- Herrn PD Dr. habil. Richard Wehrich (Universität Regensburg), MSc. Florian Pielhofer, BSc. Frederik Bachhuber und MSc. Jan Rothballer für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen und die angenehme Zusammenarbeit im Rahmen des SPP1415 „Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen (KNG) - Präparation, Charakterisierung und *in-situ* Untersuchung der Bildungsmechanismen“.
- Herrn Prof. Dr. Jean-Louis Bobet Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), Herrn Dr. Bernard Chevalier und Herrn Dipl.-Ing. Rodolphe Decourt für die Kooperation auf dem Gebiet der thermoelektrischen Messungen und die zahlreichen Ratschläge für den Bau und der Inbetriebnahme des *Seebeck*-Messstandes.
- Herrn Prof. Dr. Hellmut Eckert (Universität Münster) und Frau Wilma Pröbsting für die Kooperation auf dem Gebiet der Thermoanalyse.
- Herrn Prof. Dr. Thomas Fässler (TU München) und Frau MSc. Andrea Hoffman für die magnetische Messung am SQUID Magnetometer.
- Frau Dr. Melanie Bawohl und Frau Dr. Julia Messel (Universität Münster) für die Einarbeitung und geduldige Hilfe bei akademischen Fragen.
- Herr Dr. Bernhard Wahl (TU München) für die Einarbeitung an der Technischen Universität München.
- Herr PD Dr. habil. Florian Kraus (TU München), Herrn Dipl.-Chem. Sebastian Baer und Herrn Dipl.-Chem. Patrick Woidy für die stetigen Ratschläge und Hilfestellungen bei der Einrichtung der Labore.

- Herrn Dipl.-Chem. Malte Giller und Herrn Dipl.-Chem. Magnus Greiwe für das kritische Korrekturlesen dieser Arbeit und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen.
- Frau MSc. Marianne Köpf für die Durchführung der Impedanzmessung an $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$, das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit und das stetige Engagement und die Begeisterung bei der Inbetriebnahme des Impedanzmessstandes.
- Herrn Dr. Manfred Möller (Universität Münster) für die stetige Unterstützung bei administrativen Problemen.
- Herrn Thomas Fickenscher (Universität Münster) und Dr. Wilhelm Klein (TU München) für die Instandhaltung der Geräte.
- Der Werkstatt (Universität Münster) in Person von Herrn Krause und BSc. Patrick Jungenblut für die Beratung, Entwicklung, Bau und die Erweiterungen der Messzellen, sowie für die technischen Zeichnungen.
- Frau MSc. Marianne Köpf, Frau Dr. Inga Schellenberg, Frau Dr. Julia Messel, Herrn Dipl.-Chem. Malte Giller und Herrn Dr. Matthias Eul für die gute Laborkameradschaft.
- Linse, Inge, Tom, Pumpe, Torte, Eule, Fredo, Malte, Magnus, Ira, Andrea, Mimi, Markus, Christian, Patrick, Sebi... für die gemeinsamen Pausen und lustigen Stunden nach der Arbeit.
- Frau Gudrun Lübbering (Universität Münster), Frau Manuela Donaubauer und besonders Frau Lucia Weissenborn (TU München) für die Unterstützung in allen organisatorischen Angelegenheiten und ihren nimmermüden Einsatz.
- Meinen Forschungspraktikantinnen und -praktikanten Frau Marianne Koepf, Herrn Stefan Haslinger, Herrn Simon Meister, Herrn Sebastian Spirkl, Herrn Carlos Eduardo Suazo Alarcon, Herrn Jan Sanning, Herrn Malte Giller und Herrn Magnus Greiwe, sowie meinen Bachelor-/Masterstudenten Oliver Niehaus und Gustavo Blazek für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.
- Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Nilges, AK Pöttgen und des AK Fässler mit denen ich zusammenarbeiten durfte für die freundliche Integration in die Arbeitsgruppen und die gute Atmosphäre.

Nicht zuletzt möchte mich in besonderem Maße bei Annette bedanken, für die sicherlich nicht immer einfache Unterstützung während des gesamten Studiums und besonders zum Ende der Promotion. Auch meinen Eltern und meinem Bruder möchte ich für die langjährige Unterstützung danken, ohne die diese Arbeit gar nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentalteil	5
2.1	Darstellung der Verbindungen	5
2.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	5
2.1.2	Verwendete Chemikalien	6
2.1.3	Darstellung der Pnikogene und der (Poly)pniktide	7
2.1.4	Darstellung der Silber(poly)chalkogenidhalogenide	8
2.2	Röntgenographische Methoden	9
2.2.1	Pulverdiffraktometrie	9
2.2.2	Einkristalluntersuchungen	10
2.3	Rasterelektronenmikroskopie	10
2.4	Thermische Analyse	11
2.4.1	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	11
2.4.2	Temperaturleitfähigkeit	11
2.5	Messung des <i>Seebeck</i> -Koeffizienten	12
3	Untersuchungen zur Phasenbildung der Pnikogene	13
3.1	Einleitung	13
3.2	Ergebnisse	21
3.2.1	Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: schwarzes Arsen-Fiktion oder Wirklichkeit?	21
3.2.2	$\text{Cu}_{4,35}\text{Cd}_{1,65}\text{As}_{16}$: das erste Polyarsenid im System Cu-Cd-As	23
3.2.3	$\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$, der erste Vertreter einer orthorhombisch verzerrten, vollständig geordneten Variante einer kubischen MgCu_2 <i>Laves</i> Phase	24
4	Silber(poly)chalkogenidhalogenide	27
4.1	Einleitung	27
4.2	Ergebnisse	33
4.2.1	Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	33

4.2.2	Strukturtopologie und Konzepte zur Optimierung thermoelektrischer Materialien	35
4.2.3	Review Artikel zur Verbindungsklasse der Silber(poly)chalkogenidhalogenide	37
5	Impedanzmessstand	39
5.1	Theorie	39
5.2	Messzelle	47
5.3	Programm	49
5.4	Testmessung	52
5.5	Zusammenfassung	54
6	Seebeck-Messstand	55
6.1	Theorie thermoelektrischer Materialien	55
6.2	Messzelle	58
6.3	Programm	61
6.4	Testmessung	63
6.5	Zusammenfassung	64
7	Zusammenfassung und Ausblick	65
	Literaturverzeichnis	71

Abbildungsverzeichnis

3.1	Strukturbausteine der Allotrope der Pnikogene Phosphor und Arsen.	14
3.2	Übersicht über die polyanionischen Bausteine der bekannten Polyarsenide.	16
3.3	Strukturen der <i>Laves</i> Phasen Prototypen C15, C14 und C36.	19
3.4	Auftragung des Zellvolumens aus pulverröntgenographischen und Einkristallstrukturdaten der festen Lösung $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$	21
3.5	Struktur von $\text{Cu}_{4,35(2)}\text{Cd}_{1,65(2)}\text{As}_{16}$	23
3.6	Netzwerk aus eckenverknüpften Tetraedern in $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$	24
4.1	Ternäre Phasendiagramme im System $M\text{-}Q\text{-}X$	28
4.2	Übersicht über die Strukturen der bekannten Silberchalkogenidhalogenide.	29
4.3	Übersicht über die Strukturen der bekannten Silberpolychalkogenidhalogenide.	31
4.4	<i>Seebeck</i> -Koeffizient und DSC Signal von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$	32
4.5	<i>Seebeck</i> -Koeffizient und thermische Diffusivität von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	33
4.6	Typische Baueinheiten der Aionenteilstrukturen der Silber(poly)chalkogenidhalogenide.	35
5.1	Zeigerdiagramm der komplexen Spannung \underline{u}	40
5.2	Zeigerdiagramm der komplexen Impedanz \underline{Z}	41
5.3	<i>Nyquist</i> -Diagramm eines Konstantphasenelement (<i>CPE</i>).	44
5.4	Darstellungsmöglichkeiten von Impedanzspektren.	46
5.5	Technische Zeichnung der Impedanz Messzelle.	48
5.6	Schema für die Steuerung des Programms IMP.	49
5.7	Startbildschirm des Programms IMP.	51
5.8	Testmessung der Leitfähigkeit einer Probe $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$	53
6.1	Schematischer Gütefaktor für Thermoelektrika Z	57
6.2	Technische Zeichnung der <i>Seebeck</i> -Messzelle.	59
6.3	Aufbau der Elektroden zur <i>Seebeck</i> -Koeffizienten Messung.	60
6.4	Schema für die Steuerung des Programms SEEB.	61
6.5	Startbildschirm des Programms SEEB.	63
6.6	Ergebnisse einer Testmessung des <i>Seebeck</i> -Koeffizienten von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$	64

Tabellenverzeichnis

2.1	Die zur Synthese verwendeten Substanzen.	6
2.2	Synthesebedingungen für die Silber(poly)chalkogenidhalogenide.	8
5.1	Typische Leitfähigkeitsbereiche von Festkörpern bei Raumtemperatur.	39
5.2	Mathematische Ausdrücke für die Bauelemente der Ersatzschaltbilder der Impedanz.	45
5.3	Interpretation verschiedener Kapazitäten.	47

1 Einleitung

Saubere und effiziente Energieerzeugung ist nicht zuletzt durch nukleare Katastrophe in Fukushima mehr und mehr in den Mittelpunkt aktueller Forschung gerückt. Neben einer "grünen" Erzeugung von Energie und einer effizienten Speicherung muss auch an einer effizienteren Nutzung der Ressourcen gearbeitet werden. Heute zielt vor allem die Weiterentwicklung von Solarmodulen, Brennstoffzellen und Lithium-Ionen Sekundärzellen in diese Richtung. Aber auch das Verbot der veralteten Glühlampe und die Einführung von Energiesparlampen tragen ihren Teil zur Energiewende bei. Bei diesen Innovationen spielt die anorganische Festkörperchemie eine entscheidende Rolle. An der Schnittstelle zwischen Materialwissenschaften und Grundlagenforschung beschäftigt sich der Festkörperchemiker mit der Synthese und Charakterisierung neuer Materialien. Bedingt durch die Anzahl der möglichen Elementkombinationen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen ist eine nahezu unzählige Menge an Verbindungen möglich. Theoretische Arbeiten zur Stabilität verschiedener Verbindungsklassen weisen auf eine Reihe bisher nicht bekannter Verbindungen hin [1]. Diese können sowohl stabil als auch metastabil vorliegen. Allerdings ist die Festkörpersynthese auf Grund fehlender Kenntnisse des Ursprungs des Kristallwachstums nach wie vor durch explorative Methoden geprägt.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Bildung kristalliner Nichtgleichgewichtsphasen in gasphasendominierten Reaktionen. In vorhergehenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die mineralisatorgesteuerte Synthese unter Verwendung von Elementhalogeniden eine erfolgreiche Methode zur Synthese von Polypniktiden darstellt [2–5]. Dennoch kann bis heute nur ein geringer Teil der in der Theorie als existenzfähig postulierten Verbindungen bzw. Struktur motive realisiert werden [6, 7]. Die Kombination aus thermochemischen *in-situ* Betrachtungen und quantenchemischer Rechnungen kann dabei für eine zielgerichtete Synthesep lanung bzw. -optimierung eingesetzt werden. Als Modellverbindungen wurden hierzu die

aus Lehrbuchbüchern bekannten Allotrope von orthorhombischen, schwarzen Phosphor bzw. Arsen und deren feste Lösung $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ gewählt [8]. Weiterhin soll das Mineralisatorkonzept für Polyphosphide [4] auf die Substanzklasse der Polyarsenide erweitert werden. Polypnik-tide, speziell Polyphosphide, zeichnen sich durch eine große Vielfalt an Teilstrukturen, wie Käfige, tubulare Stränge oder Schichten, aus. Dadurch bedingt sind sie interessant für eine Vielzahl von Anwendungen, wie beispielsweise als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen Sekundärzellen [9–12]. Bei diesen Untersuchungen wurde die Verbindung $\text{Cu}_4\text{Cd}_2\text{As}_{16}$ entdeckt, welche isostrukturell zu $\text{Cu}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$ kristallisiert [13]. Dies ist die erste Verbindung im System Cu-Cd-As und bei systematischen Untersuchungen des Phasendreiecks konnte eine weitere Verbindung isoliert werden, die ternäre, vollständig geordnete, orthorhombisch verzerrte *Laves* Phase $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$.

Neben diesem grundlagenforschungsorientierten Themenkomplex werden im zweiten Teil dieser Arbeit Struktur-Eigenschaftbeziehungen thermoelektrischer Materialien herausgearbeitet. Thermoelektrika können unter Ausnutzung des *Seebeck*-Effekts [14] Temperaturunterschiede in Spannungsdifferenzen umsetzen. So kann beispielsweise Prozesswärme in elektrische Energie gewandelt und so die Effizienz erhöht werden. Praktische Anwendung finden solche Bauteile heutzutage in Automobilen (z. B. BMW520i [15]). Durch Nutzung der Abwärme von Abgasen kann elektrische Energie erzeugt und somit die Lichtmaschine entlastet werden, was zu einer Reduktion des Kraftstoffverbrauchs führt. Eine erste Welle der Publikationen auf dem Gebiet der Thermoelektrik gab es ab 1950 mit den Anfängen der Raumfahrt. Dort wurden thermoelektrische Wandler in Radionuklidbatterien für Raumfahrtmissionen (Apollo) und Raumsonden verwendet, welche heute noch in der Raumsonde New Horizons angewendet werden. Thermoelektrische Bauteile können unter Ausnutzung des *Peltier*-Effekts [16] auch als Kühler verwendet werden. Peltier-Elemente finden beispielsweise Anwendung in Camping- und Weinkühlern. Allerdings stagniert die Weiterentwicklung thermoelektrischer Bauteile seit längerer Zeit, da Fortschritte im *bulk* Material nur schwierig zu realisieren sind. So werden auch kritische Publikationen zur Einordnung der Thermoelektrik veröffentlicht [17, 18]. Hohe *ZT*-Werte, die Gütefaktoren der Thermoelektrik, werden häufig nur durch Nanostrukturierungen erhalten. Diese Methode ist zum einen sehr aufwendig, kostspielig und häufig nicht im industriellen Maßstab durchführbar, zum anderen stellen sich bei hohen Temperaturen Pro-

bleme der Zerstörung der Strukturen durch Sinterprozesse ein. Daher sind neue Konzepte zur Verbesserung thermoelektrischer Bauteile nötig, um Thermoelektrika verstärkt in den Alltag zu integrieren. In dieser Arbeit wird das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Konzept der Modulation der elektronischen Struktur durch Wechselwirkungen in der Anionenteilstruktur auf Modulationen in Kationenteilstruktur erweitert [19]. Basierend auf den bisherigen Arbeiten wird ein Konzept erarbeitet, welches zum einen die Strukturlösung in der Substanzklasse der Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide erleichtert, aber auch zu einer Vorhersage neuer Verbindungen führen soll.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Konstruktion und Inbetriebnahme eines Impedanzmessstandes und eines *Seebeck*-Messstandes. Dieser Abschnitt soll als theoretischer Einstieg und als Bedienungsanleitung dienen.

2 Experimentaltteil

Im folgenden Kapitel werden die generellen Synthese- und Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die im Verlauf dieser Arbeit verwendet wurden.

2.1 Darstellung der Verbindungen

2.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Edukte zur Darstellung der Verbindungen wurden auf einer Analysenwaage (KERN, Modell 770, Fehler 0,1 mg) in ausgeheizte Kieselglasampullen eingewogen. Nach mehrfachen evakuieren und spülen mit getrocknetem Argon wurden die Ampullen unter Hochvakuum (Restdruck $< 10^{-2}$ mbar) mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Reaktionen der Proben erfolgte in programmierbaren Röhren-, Muffel- oder Mehrzonenöfen. Zur Temperatursteuerung der Röhrenöfen wurde ein programmierbarer Temperaturregler der Firma CAL CONTROLS LTD. (Typ *9500P*) verwendet, welcher die Temperatur im Inneren des Röhrenofens mit Hilfe eines NiCr/Ni-Thermoelements (Typ-K) bestimmt. Die Programmierung des Reglers erfolgte rechnergestützt mittels der Software CAL GRAFIX [20]. Die Muffelöfen der Firma NABERTHERM sind mit einem *P320* Regler ausgestattet, mit dem bis zu 32 Temperatursegmente programmierbar sind. Der Mehrzonenofen der Firma CARBOLITE ist mit drei EURO THERM *2132* Reglern ausgestattet, wobei auf einer Länge von ca. 40 cm drei verschiedene Temperaturen programmiert werden können. Die minimale Heizrate beträgt dabei 1 K/min. Weitere Details zur Probenpräparation und die genauen Synthesebedingungen werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.1.2 Verwendete Chemikalien

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Verbindungen wurden soweit nicht anders erwähnt direkt aus den entsprechenden Elementen, bzw. aus den Halogeniden dargestellt. In Tabelle 2.1 sind die verwendeten Substanzen bezüglich ihrer Herkunft und des Reinheitsgrades (Herstellerangaben) aufgelistet. Arsen wurde vor der Verwendung doppelt sublimiert. Im ersten Schritt bei einer Temperatur von 573 K über 3 Tage und einem Gradienten auf Raumtemperatur sublimiert As_2O_3 an der kalten Stelle. Im zweiten Schritt bei einer Temperatur von 873 K und einem Gradienten von 300 K wird As direkt sublimiert. Die anschließende Lagerung unter Schutzgasatmosphäre dient der Inhibition oxidischer Verunreinigungen. Alle weiteren Edukte wurden ohne weitere Reinigung direkt für die Synthese eingesetzt.

Tabelle 2.1: Die zur Synthese verwendeten Substanzen.

Substanz	Lieferform	Hersteller	Reinheit [%]*
Arsen	Stücke	CHEMPUR	99,9999
Blei	Stücke	ALFA AESAR	99,9985
Blei(II)-iodid	Pulver	ALFA AESAR	98,5
Cadmium	Granalien	CHEMPUR	99,9999
Gold	Stücke	CHEMPUR	99,9+
Kupfer	Schrot	CHEMPUR	99,999
Kupfer(I)-iodid	Pulver	CHEMPUR	99,999
Phosphor	Stücke	CHEMPUR	99,999
Selen	Schrot	CHEMPUR	99,999
Silber	Pulver	CHEMPUR	99,9
Silberchlorid	Pulver	ALFA AESAR	99,9
Silberbromid	Pulver	CHEMPUR	99+
Silberiodid	Pulver	CHEMPUR	99,9
Tellur	Stücke	CHEMPUR	99,999
Zink	Stücke	L. LIGTH & CO. LTD.	99,9998

* Herstellerangabe

2.1.3 Darstellung der Pnikogene und der (Poly)pniktide

Darstellung der festen Lösung $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ ($x = 0 - 0,83$)

Die feste Lösung $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ mit $\Delta x = 0,1$ wurde aus einer Gasphasenreaktion aus Ansätzen von Au:Pb:As:P im Verhältnis 2:3:10- y : y mit $y = 1 - 8$ ($\Delta y = 1$) erhalten. Es wurden jeweils 10 mg PbI_2 pro 500 mg Ansatzgröße als Mineralisator hinzugefügt. Das Gemenge wurde in ausgeheizte Kieselglasampullen ($l = 10$ cm; $\phi_{\text{innen}} = 0,8$ cm) überführt und unter Vakuum abgeschmolzen und anschließend in einem Muffelofen zur Reaktion gebracht. Durch eine horizontale Ausrichtung der Ampullen (Gemenge an der Heizwendel zur Mitte des Ofens) kann der natürliche Temperaturgradient des Muffelofens von ca. 50 K ausgenutzt werden. Es wurde in 10 h auf 923 K aufgeheizt, dort für 24 h gehalten, in 8 h auf 673 K abgekühlt, dort weitere 5 h gehalten bevor der Ofen ausgeschaltet wurde. Weitere Versuche zeigten, dass Reaktion aus P und As zur orthorhombischen Mischphase auch ohne Zusatz von Mineralisatoren möglich sind. Verschiedene Synthesen wurden im Dreizonenofen mit und ohne Mineralisatoren durchgeführt, wobei Arsen und Phosphor im idealen Verhältnis eingewogen wurden. Entsprechend der resultierenden Druckkurven wurden Temperaturen von 763 K mit einem Temperaturgradienten von 50 K gewählt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen dabei 1 K/min.

Darstellung von $\text{Cu}_4\text{M}_2\text{As}_{16}$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$)

Die Verbindungen $\text{Cu}_4\text{M}_2\text{As}_{16}$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$) wurden direkt aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis erhalten. Die Reaktion erfolgte in evakuierten Kieselglasampullen bei einer Temperatur von 753 K im Muffelofen. Die Reaktionszeit betrug sieben Tage. Zur phasenreinen Synthese wurden Cu_3As und MAs_2 als Präkursoren, welche phasenrein aus Festkörperreaktionen bei 1173 K erhalten wurden, eingesetzt. Die Edukte wurden in einem Achatmörser homogenisiert und bei 753 K getempert.

Darstellung von $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$

$\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ wurde direkt aus den Elementen in evakuierten Kieselglasampullen synthetisiert. Nach Aufschmelzen im Muffelofen bei 1273 K für 24 h wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt. Um phasenreine Proben zu erhalten, wurden die Schmelzreguli in einem Achatmörser homogenisiert, erneut in Kieselglasampullen eingeschmolzen und bei 753 K getempert.

2.1.4 Darstellung der Silber(poly)chalkogenidhalogenide

Die Darstellung der Silber(poly)chalkogenidhalogenide $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, $\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{BrI}$, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ und $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ erfolgte direkt aus den Elementen und dem entsprechenden Silberhalogenid im stöchiometrischen Verhältnis ausgehend von Tellur. Die Ansatzgröße betrug 1 bis 2 g. Nach dem Aufschmelzen der Proben bei 1173 K über einen Zeitraum von 24 h in einem Röhrenofen, wurden diese in einem Eiswasserbad abgeschreckt und in einem Achatmörser homogenisiert. Das Pulver wurde erneut in ausgeheizte Kieselglasampullen überführt und unter Vakuum eingeschmolzen. Die Proben wurden unter Einhaltung einer Heizrate von 100 K/h bei einer Temperatur ca. 20 – 30 K unterhalb der Schmelztemperatur getempert (Temperaturen siehe Tabelle 2.2). Temperschritte sind bei den Silber(poly)chalkogenidhalogeniden unabdingbar, da sich diese Phasen peritektisch zersetzen und somit die Synthese direkt aus der Schmelze nicht möglich ist. Lagen die Produkte nicht phasenrein vor, erfolgte eine Wiederholung des Temperprogramms. Typische Temperzeiten lagen im Bereich von 7 – 21 Tagen.

Tabelle 2.2: Synthesebedingungen für die Silber(poly)chalkogenidhalogenide.

Verbindung	T / K
$\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$	643
$\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$	618
$\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$	643
$\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{BrI}$	583

2.2 Röntgenographische Methoden

Alle Proben wurden pulverröntgenographisch untersucht. Aus den erhaltenen Diffraktogrammen konnten erste Rückschlüsse auf die Reinheit der Proben gezogen werden und teilweise ließen sich die Gitterparameter indizieren und verfeinern. Zur genauen strukturellen Untersuchung wurden Einkristalle aus den Reaktionsprodukten isoliert und auf einem Einkristalldiffraktometer (STOE *IPDS II*) vermessen.

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Die Phasenanalyse erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie an einem STOE *STADI P* Pulverdiffraktometer mit monochromatisierter Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54057 \text{ \AA}$, Ge(111)-Monochromator) in Transmissionsgeometrie. Dabei wurde ein *IP-PSD* (Image Plate-Position Sensitive Detector) und ein *L-PSD* (Linear-Position Sensitive Detector) Detektor verwendet. Als externer Standard diente α -Si. Für eine schnelle Phasenanalyse wurden die Proben in einem Achatmörser fein verrieben und zwischen zwei Klebestreifen (*Scotch[®] Magic Tape[™] 810*, 3M) verteilt. Anschließend wurde die Probe in einem Probenhalter fixiert und 10 Minuten auf dem *IP-PSD* Detektor in einem 2θ Bereich von -10° bis 130° gemessen. Um sowohl ein besseres Signal zu Untergrund Verhältnis als auch genaue Winkeldaten zu erhalten, wurden Langzeitmessungen mit einem *L-PSD* Detektor in einem 2θ Bereich von 5° bis 120° durchgeführt. Dabei wurden als Probenträger Acetatfolien (STOE) verwendet, welche mit einem Polymerkleber auf Wasserbasis (STOE) verklebt wurden. Typische Messzeiten waren 24 h.

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem STOE *STADI P* Pulverdiffraktometer mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) gemessen. Die fein gemörserten Proben wurden mit amorphen Kieselglas im Verhältnis 1:1 verdünnt und in eine Kieselglaskapillare (FA. HILGENBERG) mit innerem Durchmesser von 0,3 mm gegeben. Gemessen wurde in Debye-Scherrer Geometrie. Der installierte Ofen kann Temperaturen in einem Bereich von 303 K bis 1173 K ($\pm 0,5 \text{ K}$) heizen. Die Datensammlung und Auswertung erfolgte in allen Fällen mit dem Programmpaket WinX^{POW} [21]. Die Phasenanalyse erfolgte mit den in WinX^{POW} implementierten PDF (powder data files) Daten der ICDD (International center

for diffraction data) Datenbank, der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [22] und der Pearson Datenbank [23].

2.2.2 Einkristalluntersuchungen

Nach dem Tempern wurden die Proben in eine Petrischale überführt und unter einem Stereomikroskop (NIKON, Typ *SMZ645*) Einkristalle isoliert. Diese wurden mit Paraffin und Aceton gewaschen und mit Nagellack auf Kieselglasfäden (\varnothing 0,02 – 0,04 mm, Länge ca. 10 mm), welche mit Bienenwachs in Messingzylindern verankert waren, geklebt.

Für die Sammlung der Röntgen-Beugungsdaten stand ein Flächenzähler (STOE, Typ *IPDS II*) mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator) zur Verfügung. Intensitätsdaten werden dabei mittels eines Flächendetektors mit einem Durchmesser von 340 mm gesammelt. Es können Reflexe mit Beugungswinkeln von bis zu $2\theta = 77^{\circ}$ gemessen werden. Die Zellbestimmung und Datenreduktion erfolgte mit dem Programmpaket X^{Area} [24]. Absorptionskorrekturen wurden durch Optimierung der Kristallform mit XRED32 [25] und XShape2 [26], basierend auf symmetrieäquivalenten Reflexen durchgeführt. Strukturlösung (Superflip) und Verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket Jana 2006 [27]. Bei der Verfeinerung von nicht-harmonischen Auslenkungsparametern wurden nicht signifikante Parameter (3σ -Kriterium) gleich 0 gesetzt und nicht weiter verfeinert, was zu einer Reduktion der Parameter führt [28–32]. Hochtemperatur Einkristallmessungen wurden mittels eines Cryostream plus System (OXFORD) (Genauigkeit $\pm 0,5$ K; Stabilität $\pm 0,1$ K), bzw. mit einem Ofen der Firma STOE (Genauigkeit ± 5 K) durchgeführt.

2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Morphologie, sowie zur Phasenanalyse der Reaktionsprodukte wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma ZEISS (Typ *EVO MA10*) verwendet. Durch das hohe Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops lassen sich Kristalle mit einer Mindestgröße von 5 nm mit ausreichender Tiefenschärfe sichtbar machen und direkt abbilden. Mittels der angeschlossenen EDX-Einheit (Energie Dispersive Analysis of X-Rays, OXFORD) können Elemente mit einer Ordnungszahl größer vier anhand ihrer charakteris-

tischen Röntgenstrahlung nebeneinander aufgelöst und semiquantitativ bestimmt werden. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 20 kV. Als Standard wurden Silber, Selen, Kupfer, Cadmium, Gold, HgTe (Te), KBr (Br), KCl (Cl), GaP (P), InAs (As) und PbF₂ (Pb) verwendet.

2.4 Thermische Analyse

2.4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit Hilfe eines NETZSCH DSC 200 F3 Maja-Kalorimeters in einem Temperaturbereich von 77 bis 850 K durchgeführt. Dazu wurden ca. 30 mg der fein gemörserten Probe in einen Aluminiumtiegel überführt und mit Hilfe einer Presse (NETZSCH) verschlossen. Proben, bei denen ein im Temperaturfenster der Messung ein signifikanter Gasdruck oder eine Zersetzung von Halogeniden zu erwarten ist, wurden in Glasampullen eingeschmolzen. Die Messungen fanden unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min statt. Die Temperatur-Kalibrierung erfolgte anhand von Hg, In, Sn, Bi, Zn und CsCl als Standard. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte rechnergestützt mit dem Programm Proteus [33].

2.4.2 Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit wurde in Kooperation mit dem ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) mit einer LFA 457 MicroFlash® - Laser Flash Apparatur in einem Temperaturbereich von 300 bis 473 K gemessen. Dazu wurden fein gemörserte Proben in einer uniaxialen Presse (PO WEBER, Typ PW) mit einem Presswerkzeug ($\varnothing = 6$ mm) und einem Anpressdruck von 10 kN zu einer Tablette mit einer Dicke von ungefähr 2 mm gepresst. Die Messungen fanden unter Helium-Atmosphäre statt. Ein Infrarotsensor erlaubt die Messung des Temperaturanstiegs auf der Probenrückseite, nachdem sie mit einem Laser von der vorderen Seite beschossen wurde. Es wurden für jeden Messpunkt fünf unabhängige Messungen durchgeführt. Die Auswertung der erfolgte mit dem Programm Proteus [33].

2.5 Messung des *Seebeck*-Koeffizienten

Die Messungen des *Seebeck*-Koeffizienten wurden in Kooperation mit dem ICMCB durchgeführt. Dazu wurden fein gemörserte Proben in einer uniaxialen Presse (PO WEBER, Typ PW) mit einem Presswerkzeug ($\varnothing = 6$ mm) und einem Anpressdruck von 10 kN zu einer Tablette mit einer Dicke von ungefähr 2 mm gepresst. Die Messungen erfolgten an einem selbstentwickelten Messstand, mit dem dynamisch Daten in einem Bereich von 300 bis 1073 K gesammelt werden können. Diese Methode ist besonders geeignet für Proben mit hohen Widerständen und Metalle mit einem *Seebeck*-Koeffizienten kleiner als $10 \mu\text{VK}^{-1}$. Die Messgenauigkeit liegt dabei bei ± 1 %. Details zur Messmethode und zur Messzelle finden sich in [34] und in Kapitel 6 auf Seite 55.

3 Untersuchungen zur Phasenbildung der Pnikogene

3.1 Einleitung

Pnikogene gehören auf Grund der Vielzahl von Elementmodifikationen und der reichhaltigen Strukturchemie der Verbindungen zu den faszinierendsten Elementen des Periodensystems [35]. Phosphor beispielsweise liegt bei Raumtemperatur in vier verschiedenen kristallinen, strukturell charakterisierten und einer amorphen Modifikation vor. Kubischer weißer Phosphor ist aus P_4 -Tetraedern aufgebaut, wobei noch drei weitere Tieftemperaturmodifikationen existieren [36]. Er ist hoch reaktiv, toxisch und entzündet sich in fein verteilter Form an der Luft spontan. Längeres Erhitzen von weißem Phosphor auf 473 K unter Luftausschluss liefert roten, amorphen Phosphor. Dieser ist weniger reaktiv und lässt sich nur durch Zufuhr mechanischer oder thermischer Energie spontan entzünden. Raman-spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, dass sich in der amorphen Form des Phosphors die Baueinheiten des *Hittorf*'schen Phosphors wiederfinden [37]. Der *Hittorf*'sche oder auch violette Phosphor existiert in zwei Modifikationen, die von *Hittorf* 1865 entdeckt und gut 100 Jahre später im Jahre 1968 durch *Krebs* und *Thurn* strukturell charakterisiert wurden. Er kann durch Tempern von rotem Phosphor bei 823 K synthetisiert werden. Die Struktur ist in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite abgebildet. Sie ist aus alternierenden P_8 - und P_9 -Käfigen aufgebaut, die über P_2 -Einheiten verknüpft sind. Diese Stränge sind über die P_9 -Einheit orthogonal mit einem weiteren Strang verknüpft [38, 39]. Die Struktur des faserförmigen Phosphors ist eng mit der des *Hittorf*'schen Phosphors verwandt. Im Gegensatz zum *Hittorf*'schen Phosphor sind in diesem Fall die Röhren parallel zueinander verknüpft [40]. Schwarzer Phosphor besteht aus gewellten P_6 -Ringern in Sesselkonformation. Dieser kann durch Hochdrucksynthese, sowie in Quecksilber- und Bismutsmelzen synthetisiert werden [41]. Eine 2007 in der Arbeitsgruppe *Nilges* entwickelte Methode nutzt die mineralisatorgesteuerte Gasphasensynthese in der Au,

Sn, SnI_4 und roter Phosphor bei 873 K zur Reaktion gebracht werden [42, 43]. Es existieren zwei Hochdruckmodifikationen von schwarzem Phosphor, welche trigonal, isotyp zum grauen Arsen, und kubisch, in der α -Po Struktur, kristallisieren [41]. Theoretische Berechnungen zu den Stabilitäten von neuen möglichen Strukturen lassen eine Reihe von neuen Allotropen erwarten [44, 45]. Allerdings konnten bisher keine weiteren, reinen kristallinen Modifikationen isoliert werden. *Pfitzner et al.* waren in der Lage, amorphe Phosphornanoröhren aus einer Kupfermatrix in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ und $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ zu lösen und strukturell zu charakterisieren [46].

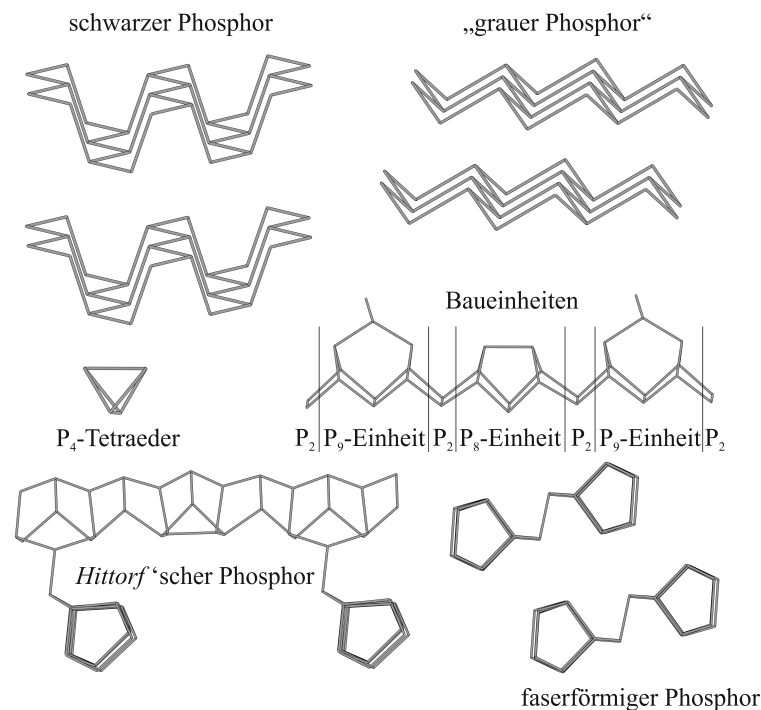


Abbildung 3.1: Strukturbausteine der Allotropen des Phosphors. Die Bausteine vom schwarzen und grauen Arsen sind isotyp. As_4 Tetraeder, wie in weißem Phosphor, existieren in gelbem Arsen.

Die Allotropen des Arsens sind weit weniger erforscht. Erste Arbeiten entstanden in den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts [47]. Gemäß Lehrbüchern existiert Arsen in drei kristallinen und mehreren amorphen Modifikationen [8]. Graues oder trigonales Arsen ist aus gewellten As_6 -Ringen aufgebaut, wobei die Schichten zueinander versetzt stehen. Es resultiert sich ein maximaler homoatomarer Abstand von $3,290 \text{ \AA}$ zwischen den Schichten ($d(\text{As}-\text{As}) = 2,534 \text{ \AA}$) [48, 49]. In der Gasphase liegt Arsen in As_4 -Tetraedern vor, die durch

Abschrecken auf Raumtemperatur isotyp zum weißen Phosphor kristallisieren. Kubisches, gelbes Arsen ist metastabil und wandelt sich bei Raumtemperatur in die trigonale Form um. Schreckt man Arsendampf nicht ab, sondern kondensiert diesen auf Flächen mit einer Temperatur von 373 bis 473 K, bildet sich schwarzes amorphes Arsen. Auf Basis der Arbeiten von *Krebs et al.* wird auch die Existenz von schwarzem, kristallinen Arsen postuliert [50]. Dieses soll isotyp zum schwarzen Phosphor kristallisieren und aus einer Quecksilberschmelze, aus amorphem Arsen, zu synthetisieren sein. Signifikant abweichende Ergebnisse in Folgearbeiten von *Smith et al.* und *Pušelj et al.* gaben Anlass [51, 52], diese Modifikation und die Mischreihe mit dem isotypen schwarzen Phosphor erneut zu untersuchen. Ein Beitrag zur Nichtexistenz von schwarzem Arsen wird in der Publikation „Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: schwarzes Arsen-Fiktion oder Wirklichkeit?“ in Kapitel 3.2.1 auf Seite 21 geliefert.

Polypniktide zeichnen sich, ähnlich wie die Elementstrukturen, durch eine große Anzahl an verschiedenen Strukturmotiven aus, die man in 0D, 1D, 2D und 3D Bausteine aufteilen kann [53, 54]. Während eine Reihe von ternären Münzmetall-Polyphosphiden bekannt ist, existieren in dieser Verbindungsklasse keine Polyarsenide. Eine Reihe von Polyarseniden konnte schon in den Arbeiten von *Zintl* als Ammoniakate synthetisiert werden [55].

Polyarsenide, basierend auf Festkörperreaktionen, sind vor allem im System A^I - A^{II} -As (A^I = Alkalimetall; A^{II} = Erdalkalimetall) zu finden. Den ersten Vertreter der Polyarsenide stellt $A^{II}As_3$ (A^{II} = Ca, Sr, Ba), sowie $EuAs_3$ dar [56]. Die polyanionische Baueinheit besteht aus miteinander verknüpften, unendlich ausgedehnten As_3^{2-} -Ketten. Durch die Verknüpfung zeigt $A^{II}As_3$ Ähnlichkeiten zur Struktur des schwarzen Phosphors (siehe Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite).

Käfiganionen aus As_{11}^{3-} Einheiten in $A_3^IAs_{11}$ mit A^I = Na, K, Rb und Cs konnten erstmals von *Schnering et al.* synthetisiert werden [57, 58]. Die Verbindungen durchlaufen einen Phasenübergang erster Ordnung vom kristallinen zum plastisch kristallinen Zustand. Ein weiteres Strukturmotiv in solvatreien Polyarseniden sind As_7^{3-} Anionen oder Heptaarsanortricyclen in Ba_3As_{14} [59] oder in $A_3^IAs_7$ mit A^I = Li, Na, K, Rb und Cs [60–63]. Ba_3As_{14} konnte 1977 von *Schmettow et al.* erstmals aus metallischem Barium mit Arsen im Verhältnis 1:4 bei 1100 K synthetisiert werden. Die Bindungslängen im Polyanion hängen von der Position im

Nortricyclengerüst ab. Die Bindungen sind in Abbildung 3.2 mit Großbuchstaben gekennzeichnet. Die Abstände betragen im Mittel $A = 2,498 \text{ \AA}$, $B = 2,399 \text{ \AA}$ und $C = 2,432 \text{ \AA}$. Eine Reihenfolge $A > C > B$ findet sich auch in anderen Polypniktiden mit Nortricyclenstrukturen wie $P_7[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ [64]. Die Heptaarsenide $A_3^I\text{As}_7$ unterscheiden sich prinzipiell nur in der Packung der As_7^{3-} Ionen. In K_3As_7 sind die Schichten doppelt hexagonal dicht ($ABAC$) gestapelt, in Rb_3As_7 findet man eine hexagonal dichte Stapelung ($ABAB$) und in Cs_3As_7 kubisch dichte Packung ($ABCABC$) [65]. Neue Arbeiten von *Bobev et al.* berichten von As_7^{3-} Clustern in Cs_2NaAs_7 , $\text{Cs}_4\text{ZnAs}_{14}$ und $\text{Cs}_4\text{CdAs}_{14}$ [66]. Die Stapelung in Cs_2NaAs_7 entspricht der in Cs_3As_7 . In $\text{Cs}_4\text{ZnAs}_{14}$ und $\text{Cs}_4\text{CdAs}_{14}$ liegen kondensierte ZnAs_{14}^{4-} und CdAs_{14}^{4-} Polyanionen vor, die aus zwei As_7^{3-} aufgebaut sind, die über vierfach an Zn oder Cd koordinieren.

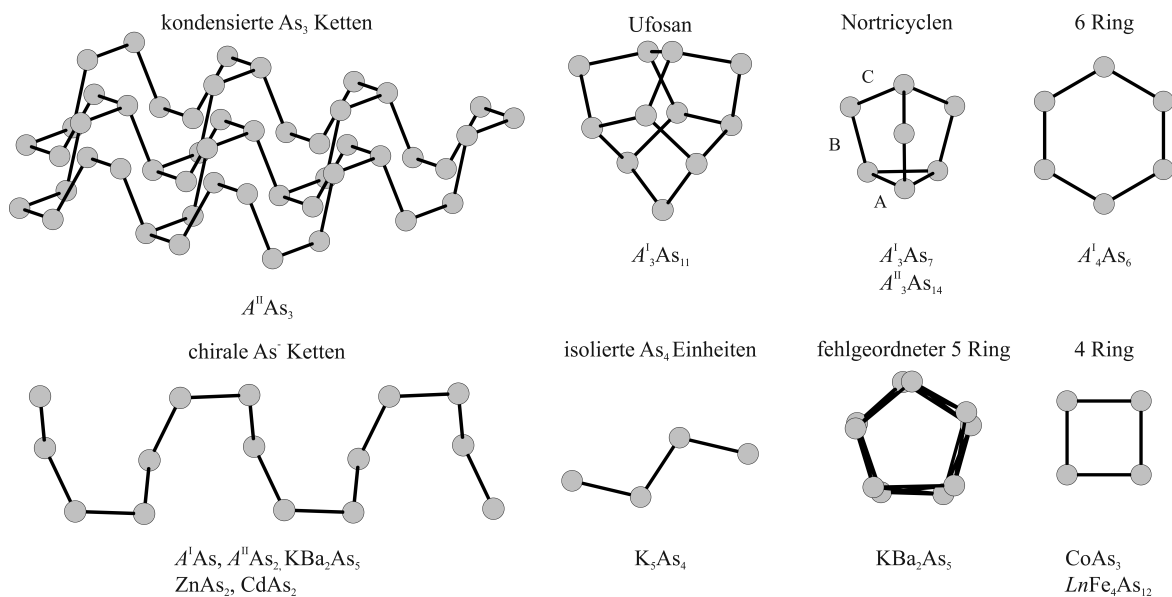


Abbildung 3.2: Übersicht über die polyanionischen Bausteine der bekannten Polyarsenide.

Verbindungen des Systems $A^I\text{As}$ bzw. $A^{II}\text{As}_2$, die isoelektronische anionische As^- Ketten zu elementarem Schwefel bilden, zeichnen sich durch eine ähnliche Strukturvielfalt aus. Abhängig von den Ionenradienquotienten r_A/r_{As} variiert die Anordnung der Ketten: bei mittleren Ionenradienquotienten ist der NaP-Strukturtyp stabil, der in NaAs , KAs und RbAs realisiert wird [63]. Dabei sind Ketten gleicher Chiralität in einer hexagonalen Stabpackung

angeordnet. Bei größeren Ionenradienquotienten wird der LiAs-Typ beobachtet, in denen die Ketten unterschiedliche Chiralitäten aufweisen [67]. BaAs₂ bildet wie LiAs anionische Ketten, die sich in ihrer Chiralität unterscheiden [68]. In A^IBa₂As₅ mit A^I = K, Rb kann die Anionenteilstruktur durch die Art des A^I Ions eingestellt werden. Während im Falle von A^I = K zwei Ketten unterschiedlicher Chiralität gebildet werden, liegen bei A^I = Rb gewellte As₅⁵⁻ Ringe vor [68]. Die Nebengruppen Polyarsenide ZnAs₂ und CdAs₂ sind aus ähnlichen Ketten aufgebaut [69, 70]. Eine weitere Form von polyarsenidischen Ketten existiert im System K₅As₄. As bildet isolierte „zick-zack“ Tetramere von As₄⁴⁻ mit einem delokalisierten π System [71]. Isolierte 6 Ringe liegen in A₄^IAs₆ mit A^I = Rb und Cs vor [72]. Ebenfalls sind gefüllte Skutterudite wie LaFe₄As₁₂ oder NdFe₄As₁₂ zu den Polyarseniden zu zählen [73, 74]. Hier liegen neben den Kationen La³⁺ polyanionische Fe₄As₁₂³⁻ Netzwerke vor.

Dieser Abschnitt verdeutlicht, dass die Zahl der ternären Nebengruppenmetall Polyarsenide im Vergleich zu den Polyphosphiden sehr gering ist. In dieser Arbeit wird über die erste, aus polyanionischen Schichten aufgebaute Verbindung im System Cu-Cd-As berichtet (siehe Kapitel 3.2.2 auf Seite 23).

Laves Phasen stellen mit ca. 1400 Verbindungen die größte Gruppe der intermetallischen Verbindungen [75]. Der Begriff *Laves* Phase umfasst Legierungen der allgemeinen Zusammensetzung AB₂. Im Wesentlichen dominieren drei Strukturtypen: Die kubische MgCu₂ Phase und zwei hexagonale Phasen, MgZn₂ und MgNi₂. Gemäß der Strukturberichts-Bezeichnung werden diese im Folgenden mit C14 (MgZn₂), C15 (MgCu₂) und C36 (MgNi₂) bezeichnet. Die erste Beschreibung der Strukturen erfolgte Anfang des 20. Jahrhundert durch *Friauf*, *Laves* und *Witte* [76–78]. Die Arbeiten von *Laves* brachten den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Strukturen hervor, weshalb *Schulze* den Begriff der *Laves* Phasen einführte [79].

Seit den 90iger Jahren werden diese intensiv behandelt, zum einen auf Grund der Toleranz gegenüber dem Einbau von Fremdatomen wie Wasserstoff [80], zum anderen auf Grund der hohen Temperaturstabilitäten [81]. Die *Laves* Phase Zr(V,Mn,Ni)₂ ist wohl das berühmteste Beispiel einer Anwendung. Sie dient als Wasserstoffspeicher in Nickel-Metallhydrid Batterien [82, 83]. Eine neuere Applikation ist die Nutzung des magnetokalorischen Effekts in Selten-Erd *Laves* Phasen zur Kühlung [84–86].

Zur Strukturbeschreibung sind mehrere verschiedene Modelle bekannt. Während *Frank* und *Kasper* eine Beschreibung über Koordinationspolyeder mit den Koordinationszahl 12 und 16 vorschlagen [87, 88], ist eine Beschreibung über Diamant Netzwerke (*A* Teilstruktur) und Netzwerke aus verknüpften Tetraedern (*B* Teilstruktur), die Kagomé Netze bilden, übersichtlicher. Die Strukturen der Prototypen der C15, C14 und C36 *Laves* Phasen sind in Abbildung 3.3 auf der nächsten Seite abgebildet. Strukturen im C15 Typ kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Nr.227). Die *A* Atome bilden ein Netzwerk, welches dem kubischen Diamant isotyp ist. Die *B* Atome formen eckenverknüpftes Tetraedernetzwerk, wodurch sich Kagomé Netze ergeben. C14 Strukturen kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194). Gegensätzlich zum C15 Typ ist das diamantartige Netzwerk aus *A* Atomen, isotyp zum hexagonalen Diamant. Das *B* Netzwerk ist aus eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden aufgebaut, welche die Kagomé Netze bilden. Strukturen im C36 Strukturtyp kristallisieren ebenfalls hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194). Dieser Strukturtyp kann als Bindeglied zwischen den C14 und C15 Strukturen betrachtet werden. Die *A* Teilstruktur ist aus Blöcken der anderen beiden Strukturtypen zusammengesetzt (siehe Abbildung 3.3 auf der nächsten Seite unten). Die *B* Teilstruktur ist alternierend aus eckenverknüpften Tetraedern und trigonalen Bipyramiden aufgebaut.

Zur Abschätzung der Stabilitäten bedient man sich einiger Regeln, wobei keine dieser Regeln ausreichend ist, um alle *Laves* Phasen korrekt zu beschreiben. Die geometrische Regel geht dabei von starren Kugeln aus, die dichtest gepackt werden. Eine optimale Raumerfüllung ist bei einem Radienquotienten $r_A/r_B = 1,225$ gegeben [79, 89]. Es existieren allerdings eine Reihe von *Laves* Phasen, die dieser Regel nicht gehorchen. Die Radienquotienten von bekannten Phasen variieren in einem Quotientenbereich von 1,05 (NbZn₂ [90] bis 1,65 (KAu₂ [91]) [92]. Diese Abweichungen vom idealen Verhältnis sind möglich, da sich die Atome im Gegensatz zu den reinen Elementen kontrahieren oder expandieren [93, 94].

Neben dieser geometrischen Regel spielt für die Bildung von *Laves* Phasen die elektronische Struktur eine entscheidende Rolle. Trägt man das Vorkommen der verschiedenen Prototypen gegen die Valenzelektronenkonzentration (VEK) auf, so wird schnell klar, dass auch diese Regel nicht geeignet ist, um effektiv neue Strukturen vorherzusagen [95]. Mischt man die Prototypen MgCu₂ und MgZn₂ erhält man, abhängig von der Zahl Valenzelektronen pro

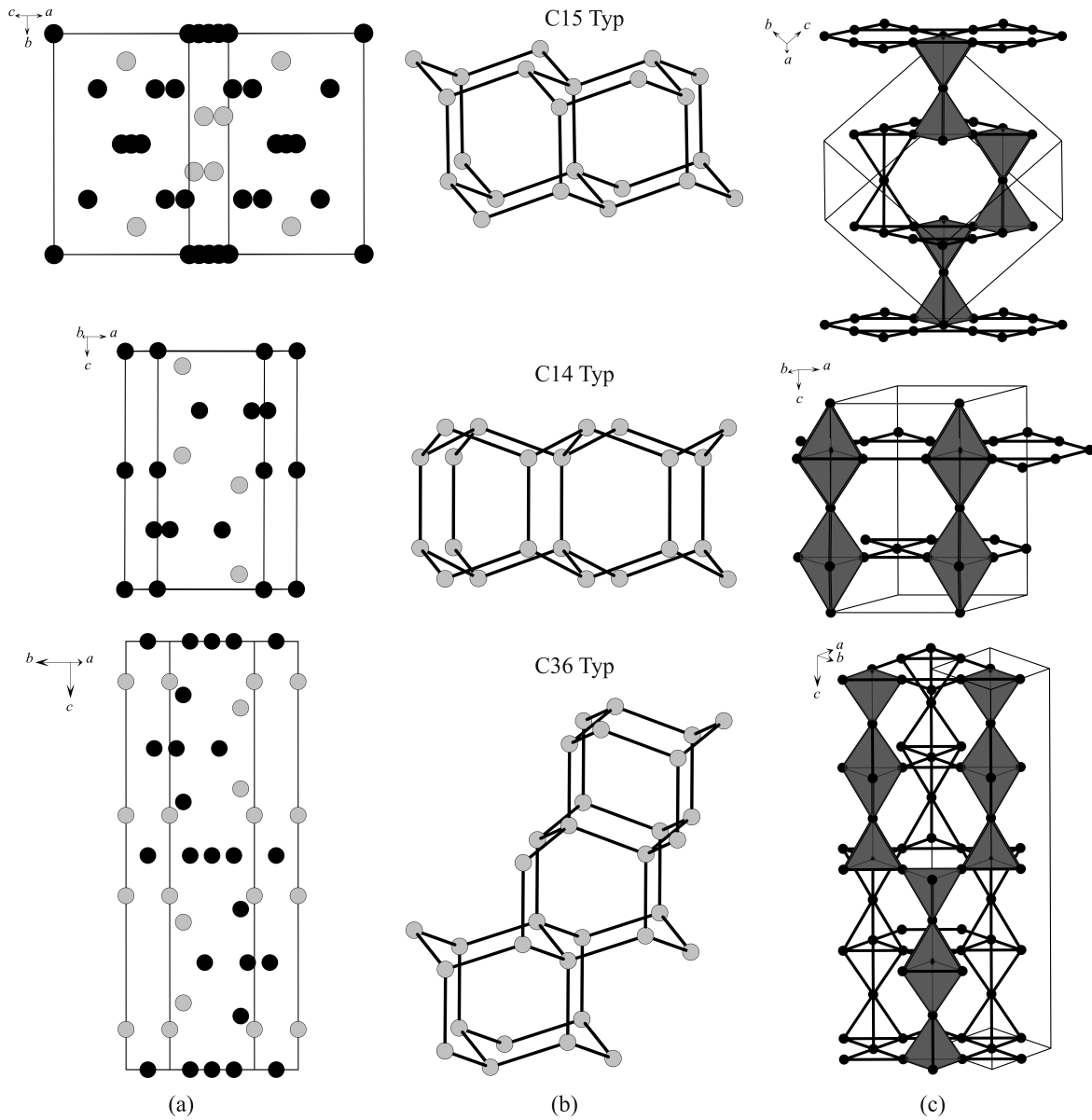


Abbildung 3.3: Strukturen der *Laves* Phasen C15 (oben), C14 (mitte) und C36 (unten) mit der allgemeinen Zusammensetzung AB_2 (A graue Kugeln; B schwarze Kugeln). Abgebildet sind jeweils eine Elementarzelle (a), das diamantartige Netzwerk der A Teilstruktur (b) und das Tetraedernetzwerk der B Teilstruktur (c).

Atom, verschiedenste Stapelvarianten, welche lange Periodizitäten entlang der Stapelrichtung aufweisen. Diese Phasen werden nach ihrem Entdecker *Komura* Phasen genannt [96, 97].

Die Art der chemischen Bindung in *Laves* Phasen wird auch heute noch kritisch diskutiert. Während frühere Arbeiten von rein metallischem Charakter ausgehen [79], wird die Bindungssituation in *Laves* Phasen heute kontrovers diskutiert [98, 99]. *Zhu et. al* haben die verschiedenen Bildungsenthalpien zusammengetragen [100]. Diese liegen in einem Bereich zwischen 0 und -350 kJ mol^{-1} , welcher die typischen Werte sowohl für metallische, kovalente und ionische Bindungen beinhaltet.

Auf Grund der großen Homogenitätsbereiche vieler *Laves* Phasen existieren quasibinäre Varianten der C14 und C36 Prototypen mit den Zusammensetzungen $AB'_{2-x}B''_x$ bzw. $A'_{1-x}A''_xB$ [101]. In diesen Varianten kommt es zur Mischbesetzung der Lage(n) entweder in der *A* oder *B* Teilstruktur. Allerdings kann keine einheitliche Prognose über die geometrische Regel oder die VEK, ob eine Mischbesetzung in der *A* oder *B* Teilstruktur vorkommt. In der C14 *Laves* Phase $\text{TiFe}_{2-x}\text{Al}_x$ existiert eine Fe/Al Mischlage, obwohl man bei den Radien ($r_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ nm}$, $r_{\text{Fe}} = 0,127 \text{ nm}$, $r_{\text{Al}} = 0,143 \text{ nm}$,) eine Ti/Al Mischbesetzung erwarten würde [102]. Im Gegensatz zur Vielzahl der quasibinären Varianten existieren nur wenige geordnete *Laves* Phasen. Während in C14 und C36 *Laves* Phasen eine Ausordnung auf Grund unterschiedlicher kristallographischer Lagen möglich ist (beispielsweise $\text{Na}_2\text{Au}_3\text{Li}$ [103]), ist in C15 Strukturen nur jeweils eine Lage vorhanden. Geordnete Varianten dieses Prototyps kristallisieren in einer rhomboedrisch verzerrten Überstruktur, im $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ Strukturtypen [104] (Beispiel: $\text{U}_2\text{T}_3\text{X}$ ($T = \text{Ru, Os}$; $X = \text{Si, Ge}$) [105]).

Mit der intermetallischen *Laves* Phase $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ wurde eine neue Substitutionsvariante des C15 Prototyps dargestellt. Details dazu finden sich in Kapitel 3.2.3 auf Seite 24.

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: schwarzes Arsen-Fiktion oder Wirklichkeit?

Für Details siehe:

Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: schwarzes Arsen-Fiktion oder Wirklichkeit?

Oliver Osters, Tom Nilges, Frederik Bachhuber, Florian Pielhofer, Richard Wehrich, Michael Schöneich, Peer Schmidt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*(12), 3049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*(12), 2994.

In der Literatur wird schwarzes Arsen als stabile Modifikationen angegeben. Die Existenz von schwarzem Arsen konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden. Nicht-konsistente Literaturangaben für die feste Lösung $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ deuten auf eine Fehlinterpretation der Phasenverhältnisse hin. Während die in dieser Arbeit ermittelten Werte für $x < 0,8$ mit denen aus der Literatur übereinstimmen, weichen die Werte mit $x > 0,8$ unterhalb der extrapolierten Linie, die bei einem Vegard-artigen Anstieg zu erwarten wäre, ab. Das maximale Zellvolumen für einen Einkristall der Zusammensetzung $o\text{-As}_{0,83}\text{P}_{0,17}$ stimmt mit dem aus der Arbeit von *Krebs et al.* ermittelten Volumen für reines $o\text{-As}$ überein [50]. In den Folgearbeiten wird auf Verunreinigungen durch Sauerstoff (*Smith et al.* [51] bzw. Quecksilber *Pušelj et al.* [52]) hingewiesen. Die aus DFT Rechnungen erhaltenen Stabilitäten für reines $o\text{-As}$ zeigen, dass dieses metastabil vorliegt. Durch in-situ Untersuchungen von Gasphasenreaktionen über Druckmessungen

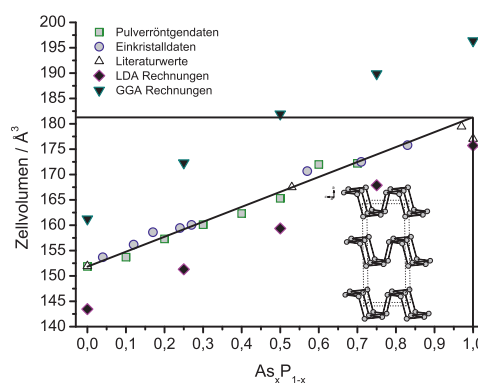


Abbildung 3.4: Auftragung des Zellvolumens aus pulverröntgenographischen und Einkristallstrukturdaten der festen Lösung $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$ mit $x = 0 - 0,83$, sowie 0-K-LDA- und GGA-Optimierungen. Ein Vegard-artiger Anstieg des Zellvolumens wird bis zum synthetisch maximal erreichten As-Gehalt von 83 % beobachtet.

können Gleichgewichte zwischen Festkörper und korrespondierender Gasphase bestimmt werden [106]. So konnten die Reaktionspfade für verschiedene Mineralisatoren für das System $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$ eindeutig identifiziert werden. Die vorgestellte Methodenkombination aus quantenchemischen und CalPhaD-Untersuchungen ist universell auf gasphasendominierte Reaktionen anwendbar. Mit Hilfe der Analyse der Drücke in der Gasphase lassen sich Thermodynamik und Kinetik gleichzeitig erfassen und daraus Reaktionswege ableiten. Durch die Analyse der Prozessparameter können so Synthesen unter Umgehung von „Trial and Error“ Verfahren optimiert und gezielt neue Phasen synthetisiert werden. Wir konnten zeigen, dass selbst zu einer lehrbuchbekannten Verbindung wie $o\text{-As}$ noch grundlegende neue Erkenntnisse gewonnen werden können.

Diese Arbeit entstand in Kooperation zwischen den Arbeitsgruppen um *Prof. Nilges* (Synthese und Charakterisierung), *Prof. Schmidt* (Dampfdruckmessungen, Thermodynamik) und *PD Wehrich* (DFT-Rechnungen).

3.2.2 $\text{Cu}_{4,35}\text{Cd}_{1,65}\text{As}_{16}$: das erste Polyarsenid im System Cu-Cd-As

Für Details siehe:

„ $\text{Cu}_{4,35}\text{Cd}_{1,65}\text{As}_{16}$: the first polyarsenic compound in the Cu-Cd-As system“

Oliver Osters, Tom Nilges, *Acta Crystallogr. E* **2011**, *67*, i62.

$\text{Cu}_{4,35(2)}\text{Cd}_{1,65(2)}\text{As}_{16}$ ist der erste Vertreter eines Polysarsenids im Strukturtyp $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ [4]. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Cu, einer Cu/Cd Mischlage und 4 As Lagen. Die Polyanionenteilstruktur setzt sich aus As_6 Ringen in Sesselkonformation zusammen, die über die 1-, 2-, 4- und 5-Position verknüpft sind. Diese Schichten bilden sich entlang der kristallographischen *c*-Achse aus. Im Gegensatz zu $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$ ist die Mischlage Cu/Cd in diesem Fall gesplittet und der Cd-Gehalt ist leicht erhöht.

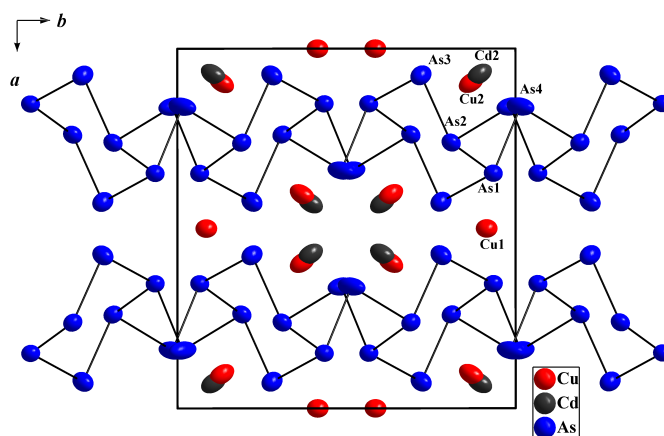


Abbildung 3.5: Struktur von $\text{Cu}_{4,35(2)}\text{Cd}_{1,65(2)}\text{As}_{16}$. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % abgebildet. Die Anionenteilstruktur setzt sich aus As_6 Ringen in Sesselkonformation, die über die 1-, 2-, 4- und 5-Position verknüpft sind, zusammen. Cu und Cu/Cd liegen zwischen den Schichten und sind tetraedrisch von 4 As Atomen koordiniert.

3.2.3 $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$, der erste Vertreter einer orthorhombisch verzerrten, vollständig geordneten Variante einer kubischen MgCu_2 Laves Phase

Für Details siehe:

„ $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$, The First Representative of a Fully Ordered, Orthorhombically Distorted MgCu_2 Laves phase“

Oliver Osters, Tom Nilges, Michael Schöneich, Peer Schmidt, Jan Rothballe, Florian Pielhofer, Richard Weichrich, *Inorg. Chem.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1021/ic3005213>.

$\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ ist die erste intermetallische Verbindung im ternären System Cd-Cu-As und eine neue Substitutionsvariante einer kubischen C15 Laves Phase. Ausgehend vom MgCu_2 -Strukturtyp führt ein Ersetzen von Kupfer durch Arsen zu einer orthorhombischen Verzerrung. Cu und As bilden leicht verzerrte Kagomé Netze, welche durch ein verzerrtes Diamant-Netzwerk charakterisiert werden. Dabei kommt es zu einer signifikanten Aufweitung eines Cd-Cd Abstandes, bedingt durch den Einbau von As. $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pn\bar{m}$ (Nr. 58) mit den Gitterparametern $a = 9,8833(7) \text{ \AA}$, $b = 7,1251(3) \text{ \AA}$ und $c = 5,0895(4) \text{ \AA}$ und $V = 358,40(4) \text{ \AA}^3$. Alle Lagen sind innerhalb der Standardabweichung vollbesetzt. Formal kann $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ auch in der für Laves Phasen typischen Summenformel AB_2 als $\text{CdCu}_{1,75}\text{As}_{0,25}$ beschrieben werden, wodurch die Substitutionsvariante nochmals verdeutlicht wird. Magnetische Messungen zeigen ein *Pauli*-paramagnetisches Verhalten. Detaillierte quantenchemische Rechnungen auf Basis von DFT, gefolgt von einer *Bader* und einer *Mulliken*-artigen Populationsanalyse konnten Aufschluss über die partiellen Atomladungen geben. Diese zeigen den auf Grund

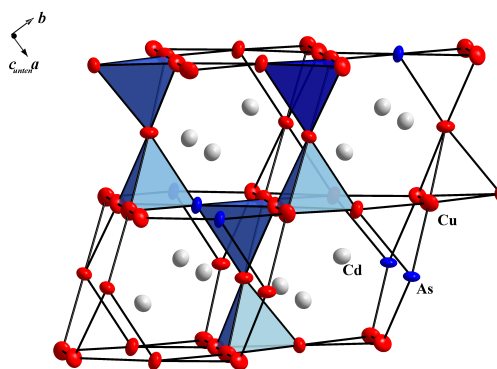


Abbildung 3.6: Dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften Tetraedern in $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % abgebildet.

der Elektronegativitäten zu erwarteten Trend einer leicht positivierten Cd Teilstruktur und einer leicht negativ geladenen Cu und As Teilstruktur. Verglichen mit der geometrischen Regel für *Laves* Phasen zeigt $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ ein ideales Verhältnis von 1,23. Auch passt es perfekt in ein sogenanntes *Pearson* Diagramm, das auf den idealen Atomkontakten *A-B* und *B-B* basiert. Mit $\text{Cd}_4\text{Cu}_{6,9(1)}\text{As}_{1,1(1)}$ wurde außerdem eine kubische C15 *Laves* Phase isoliert, die eine nahezu identische Zusammensetzung wie $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ zeigt, die sich aber nur ausgehend von einer nominellen Zusammensetzung $\text{Cd}_5\text{Cu}_{10}\text{As}$ synthetisieren lässt. DTA Untersuchungen zeigen, dass kein direkter Phasenübergang von $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ zu $\text{Cd}_4\text{Cu}_{6,9(1)}\text{As}_{1,1(1)}$ vorhanden ist.

Diese Arbeit entstand in Kooperation zwischen den Arbeitsgruppen um *Prof. Nilges* (Synthese und Charakterisierung), *Prof. Schmidt* (Thermoanalyse) und *PD Wehrich* (theoretische Rechnungen).

4 Silber(poly)chalkogenidhalogenide

4.1 Einleitung

Ternäre Verbindungen im System Münzmetall, Chalkogen und Halogen können generell in drei unterschiedliche Verbindungsklassen eingeteilt werden. Bei Betrachtung der Phasendiagramme M - Q - X in Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; $Q = \text{S, Se, Te}$; $X = \text{Cl, Br, I}$), ist bemerkenswert, dass sich alle ternären Verbindungen in dem Ausschnitt Q - MX - M_2Q befinden (Ausnahmen sind $[\text{SCl}_3][\text{AuCl}_2]$ [107] und $[\text{QCl}_4][\text{AuCl}_3]$ ($Q = \text{S} - \text{Te}$) [108–111] in denen Gold und Chalkogen Atome in komplexen Anionen und Kationen vorliegen). Münzmetallchalkogenhalogenide zeichnen sich durch kovalente Ketten, Ringe oder Hanteln aus und werden nur von Verbindungen auf dem quasibinären Schnitt MX - Q realisiert. Die leichteren Münzmetall-Homologen Cu und Ag bilden in MQX ($Q = \text{Se, Te}$; $X = \text{Cl} - \text{I}$) [112–116] und MQ_2X ($Q = \text{S} - \text{Te}$; $X = \text{Cl} - \text{I}$) helikale Ketten [117–119], vergleichbar mit den Elementstrukturen von Se und Te. In MQX ($M = \text{Au}$; $Q = \text{Se, Te}$; $X = \text{Br, I}$) und MQ_2X ($M = \text{Au}$; $Q = \text{Te}$; $X = \text{Cl, I}$) liegen isolierte Chalkogen-Hanteln vor [120–122]. Ein weiteres Strukturmotiv der Münzmetallchalkogenhalogenide sind isolierte, neutrale Sechsringe in MQ_3X [123–128].

Eine zweite Verbindungsklasse stellen die Silberchalkogenidhalogenide dar. Diese resultiert aus den Arbeiten zu den Silberhalogenid-Silberchalkogenidsystemen von *Bontschewa-Mladenova* und *Blachnik* in den 70iger Jahren [129, 130]. In ihren Untersuchungen konnten sie $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ erstmals als inkongruent schmelzende Verbindung isolieren. $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ ist trimorph, mit Phasenübergängen bei 244 K und 334 K. Eine komplette strukturelle Charakterisierung aller Polymorphe erfolgte erst 2004 [131–133]. Die beiden Tieftemperaturmodifikationen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14) (γ - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$) und $P2_1/n$ (Nr.14) (β - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$). Die Hochtemperaturphase α - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ kristallisiert tetragonal in der Raum-

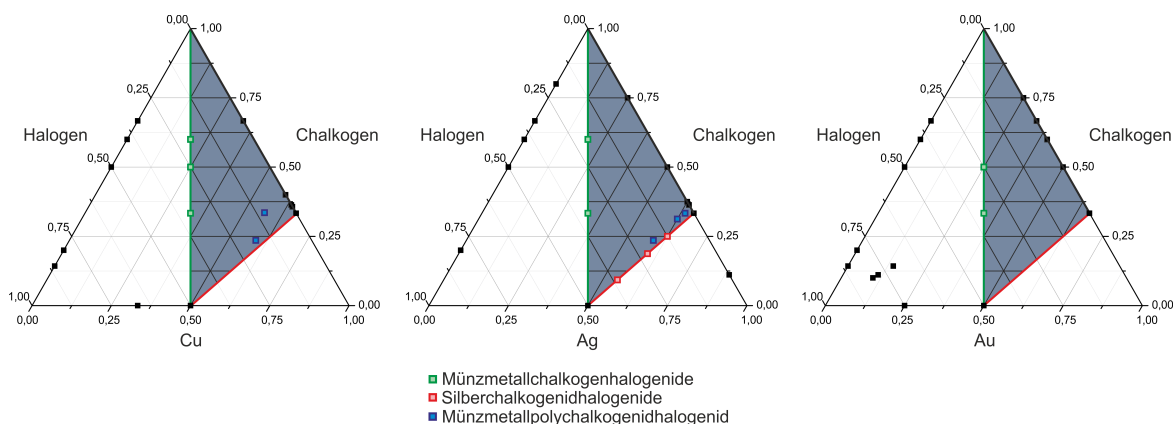


Abbildung 4.1: Ternäre Phasendiagramme im System M - Q - X . Silberchalkogenhalogenide liegen auf dem quasibinären Schnitt X - MX (grün), Silberchalkogenidhalogenide auf dem quasibinären Schnitt MX - M_2Q (rot) und Silberpolychalkogenidhalogenide liegen im ternären Ausschnitt Q - MX - M_2Q (grau).

gruppe $I4/mcm$ (Nr.140). Die Anionenteilstrukturen aller Modifikationen stehen zueinander in einer Gruppe-Untergruppe Beziehung und variieren nur geringfügig. Nach *Doert* kann die Anionenteilstruktur, bestehend aus isolierten Te^{2-} und Cl^- Ionen, durch ein Netzwerk aus eckenverknüpften Oktaedern im ReO_3 -Typ beschrieben werden [132]. Durch die starke Verkippung der Oktaeder gegeneinander ist auch eine Beschreibung durch 3^2434 Netze aus Te^{2-} Ionen möglich, vergleichbar mit der Bi-Teilstruktur im In_5Bi_3 oder in der B-Teilstruktur von Cr_5B_3 [134]. Cl^- Ionen bilden 4^4 Netzwerke zwischen den Schichten aus Te^{2-} Netzen. Die Silberionen sind in der γ - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ und β - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ geordnet und vollbesetzt, allerdings wird für die β -Phase eine hohe Ionenleitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ gefunden. In der Hochtemperaturphase α - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ ist die Silberteilstruktur quasi-geschmolzen, wodurch sich eine Ionenleitfähigkeit im Bereich RbAg_4I_5 oder Ag_3SI ergibt [135, 136]. Eine Übersicht zur Einordnung der Ionenleitfähigkeiten von Silberionenleitern findet sich in einem Übersichtsartikel von *Agrawal* [137]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein topologisches Konzept entwickelt, welches die Strukturlösung vereinfacht und dem Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen beitragen soll (für Details siehe Kapitel 4.2.2 auf Seite 35). Anhand von einfachen, widerkehrenden Strukturblöcken können neue Verbindungen im Phasendreieck Q - MX - M_2Q prognostiziert werden. Ein solches Konzept zum Design neuer Verbindungen wurde erfolgreich für das System $A/M'/M''/\text{Se}$ mit $A = \text{K, Rb, Cs, Sr, Ba}$; $M' = \text{Pb, Sn}$; und $M'' = \text{Sb, Bi}$

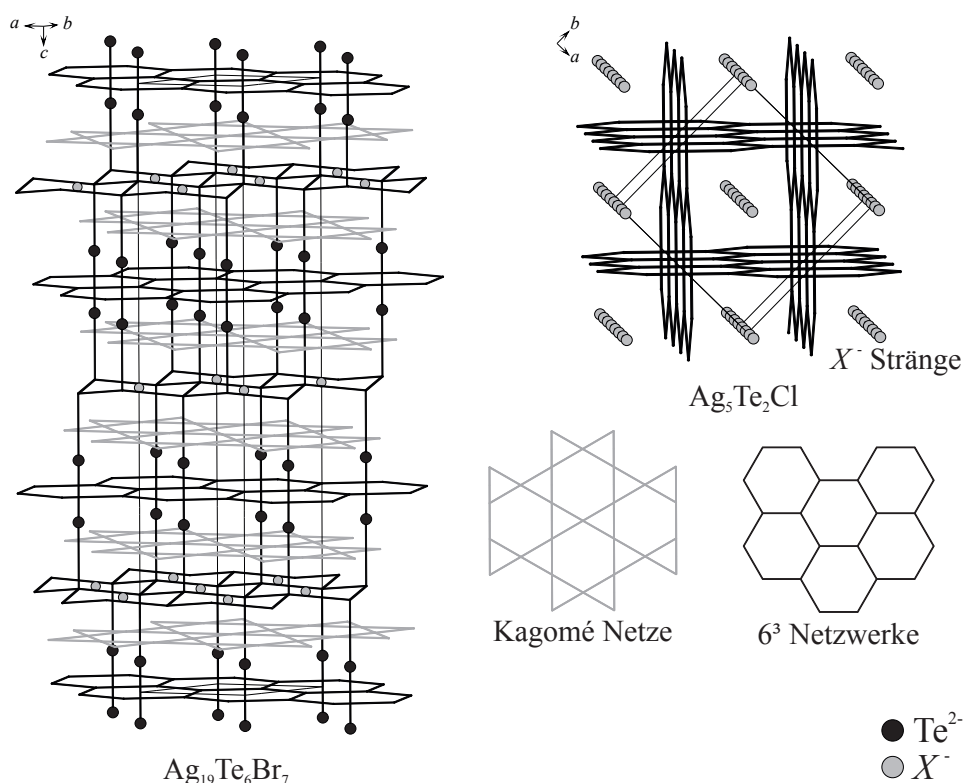


Abbildung 4.2: Übersicht über die Strukturen der bekannten Silberchalkogenidhalogenide. Zur Veranschaulichung sind nur die Anionenteilstrukturen abgebildet. Die 6^3 Netzwerke aus isolierten Te^{2-} und die Kragomé Netze aus X^- Ionen sind durch schwarze bzw. hellgraue Striche dargestellt. Die einzelnen Bausteine sind hervorgehoben.

von *Mrotzek* und *Kanatzidis* eingeführt [138, 139]. Die Strukturbeschreibung von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ stellt sich entsprechend dem Konzept stark vereinfacht dar. Die Anionenteilstruktur besteht demnach aus zwei senkrecht zueinander angeordneten, sich gegenseitig interpenetrierenden 6^3 Netzwerken aus Te^{2-} Ionen. Cl^- Ionen liegen in Strängen entlang der kristallographischen c -Achse vor, ein typisches Merkmal für halogenarme Silber(poly)chalkogenidhalogenide. Die Abstände in der Anionenteilstruktur liegen im Bereich der Summe der *van-der-Waals* Radien und dienen nur der topologischen Orientierung und sind, soweit nicht explizit erwähnt, nicht als chemische Bindungen zu sehen. Auf Grund der hohen Komplexität und der anharmonischen Verteilung der Silberionen werden in Abbildung 4.2 nur die Anionenteilstruktur dargestellt, um die strukturellen Merkmale der Anionenteilstruktur hervorzuheben.

In den Arbeiten zum Phasendiagramm Ag-Te-Br werden die Verbindungen Ag_3TeBr und Ag_6TeBr_4 postuliert [140], aber nicht näher strukturell charakterisiert. Beide konnten bisher nicht isoliert werden, Ag_3TeBr wurde 1992 von *Beeken et al.* ohne strukturelle Kenntnisse elektrochemisch untersucht [141]. In der Arbeitsgruppe *Nilges* wurde 2008 die Verbindung $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Br}_7$ synthetisiert und charakterisiert [142, 143]. Die Anionenteilstruktur ist aus planaren 6^3 Netzwerken, verzerrte Te_6 Netzen und 3.6.3.6 Kagomé Br^- Netzen aufgebaut. Die verzerrten Te_6 Netze sind über reguläre, lineare Te_4 Einheiten verknüpft. Silber ist über eine große Zahl von teilbesetzten Lagen verteilt, wobei es beim Phasenübergang bei 243 K zu einer Ausordnung der Silberionen kommt. Die Silberionenleitfähigkeit der Hochtemperaturphase liegt bei $\sigma = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 263 K. In Anlehnung an die vorliegende Arbeit kann eine Existenz von Ag_3TeBr nicht ausgeschlossen werden, aber auf Grund der nahezu identischen Zusammensetzung von $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Br}_7$ bzw. $\text{Ag}_{3,167}\text{Te}_1\text{Br}_{1,167}$ wird es sich sehr wahrscheinlich um diese Verbindung handeln. Bisher konnten ausschließlich Silberchalkogenidhalogenide beobachtet werden, die sich auf dem quasibinären Schnitt $\text{Ag}X\text{-Ag}_2Q$ befinden.

2006 wurde von *Lange et al.* das erste Silberpolychalkogenidhalogenid, $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ isoliert [144]. Neben den bekannten Strukturbausteinen aus isolierten Te^{2-} und Br^- Ionen und einer Vielzahl teilbesetzter Ag^+ Lagen, findet man in Silberpolychalkogenidhalogeniden partiell kovalent gebundene Te_2^{2-} Einheiten. In Silberpolychalkogenidhalogeniden werden somit die strukturellen Merkmale von Silberchalkogenhalogeniden und Silberchalkogenidhalogeniden kombiniert, was zu neuen interessanten Eigenschaften führt. $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ ist eine tetramorphe Verbindung, wobei die Anionenteilstruktur aus alternierenden Schichten aus 6^3 Te^{2-} Netzen und Br^- Kagomé Netzen aufgebaut ist. Partiiell kovalent gebundene Te_4 Einheiten durchstoßen dabei diese Netzwerke. In den Hochtemperaturmodifikationen α - und β - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ kommt es zu *Peierls* verzerrten, strukturell frustrierten Te_2^{2-} Einheiten [145]. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.3 auf der nächsten Seite die Anionenteilstruktur der Raumtemperaturphase abgebildet. Die Silberionenleitfähigkeit beträgt $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 293 K [144]. In der Arbeit von *Messel* konnte das erste Kupferpolychalkogenidhalogenid $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ synthetisiert werden [146], welche aus den gleichen Bausteinen aufgebaut ist. Im Gegensatz zu $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ zeigt $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ keine Tendenz zur Ausbildung von *Peierls*-verzerrten Tellurketten. Die strukturelle Aufklärung der Kationenteilstruktur ist noch nicht vollständig abgeschlossen.

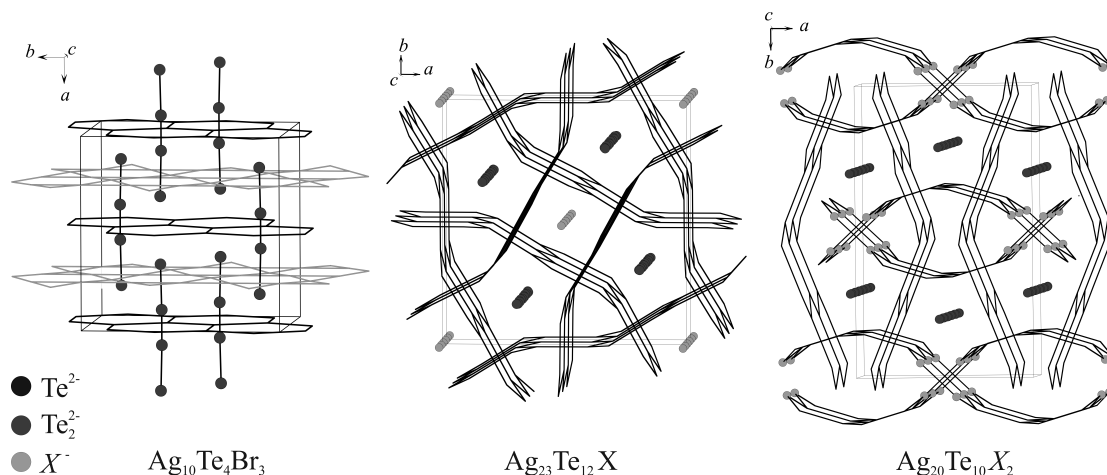


Abbildung 4.3: Übersicht über die Strukturen der bekannten Silberpolychalkogenidhalogenide. Zur Veranschaulichung sind die Anionenteilstrukturen abgebildet. Die 6^3 Netzwerke aus isolierten Te^{2-} und die Kagomé Netze aus X^- Ionen sind durch schwarze bzw. hellgraue Striche dargestellt.

Weitere Vertreter der Silberpolychalkogenidhalogenide sind die strukturell eng verwandten Verbindungen $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{BrI}$ [147–149]. Die Anionenteilstrukturen beider Verbindungen sind aus verzerrten, sich gegenseitig interpenetrierenden 6^3 - Te^{2-} Netzen aufgebaut. Während die X^- Ionen in $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{X}$ entlang der kristallographischen c -Achse angeordnet sind, ist $\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{BrI}$ der erste Vertreter der Silberpolychalkogenidhalogenide bei dem das Halogen ein Teil des Te^{2-} Netzwerks ist. Zur Veranschaulichung sind die Anionenteilstrukturen beider Verbindungen in Abbildung 4.3 abgebildet. Die Silberionenleitfähigkeit von $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{X}$ beträgt für $\text{X} = \text{Cl}$ $\sigma = 1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ nahe Raumtemperatur. Ein neuer Vertreter der Münzmetallpolychalkogenidhalogenide ist $\text{Cu}_{19}\text{Te}_{11}\text{Cl}_3$ [146]. Eine endgültige Strukturlösung steht aber auch in diesem Fall noch aus.

Silberpolychalkogenidhalogenide zeigen auf Grund der partiell kovalent gebundenen Te_2^{2-} Einheiten interessante elektrische bzw. thermoelektrische Eigenschaften. Beim Übergang von der β in die α Phase bei $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ ist ein bisher nicht beobachteter Sprung des *Seebeck*-Koeffizienten mit einem $\Delta S \approx 1200 \mu\text{V K}^{-1}$ zu finden (siehe Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite). Dieser geht einher mit einem Wechsel des Vorzeichens des *Seebeck*-Koeffizienten, was auf einen Wechsel der Halbleitereigenschaften von einem p zu einem n und wieder zu einem p Halbleiter schließen lässt [19]. Ein solcher Wechsel der Halbleitereigenschaften wurde kürzlich auch

in $[\text{Ga}(\text{en})_3]_2(\text{Ge}_2\text{Te}_{15})_n$ gefunden [150].

Kombiniert mit der niedrigen thermischen Diffusivität (im Bereich von organischen Polymeren [151, 152]), bedingt durch die effektive Phononenstreuung an den *Peierls*-verzerrten Te_2^{2-} Einheiten, scheint $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ eine vielversprechende Verbindung für thermoelektrische Bauteile zu sein.

Außerdem könnte der temperaturinduzierte Wechsel der Halbleitereigenschaften Anwendung in temperaturabhängigen Dioden oder Transistoren finden [153]. Die physikalischen Eigenschaften, wie Phasenübergänge und die damit verbundenen *pnp* Schaltvorgänge, lassen sich durch Variationen in der Anionenteilstruktur genau einstellen [154, 155].

Silberchalkogenidhalogenide zeigen keine kovalenten Bindungsanteile. Dennoch ist ein Sprung des *Seebeck*-Koeffizienten zu beobachten, jedoch ohne Wechsel des Vorzeichens. Dieses Phänomen ist auf d^{10} - d^{10} Wechselwirkungen innerhalb der Kationenteilstruktur zurückzuführen [156]. Eine genaue Beschreibung dieses Phänomens in $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ findet sich in Kapitel 4.2.1 auf der nächsten Seite. Wie in den Silberpolychalkogenidhalogeniden ist auch in den Silberchalkogenidhalogeniden die Substitution in der Anionen- und Kationenteilstruktur ein geeignetes Mittel um die physikalischen Eigenschaften zu beeinflussen [157–161]. Der Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften in den Silberpolychalkogenidhalogeniden wird in den Kapiteln 4.2.2 auf Seite 35 und 4.2.3 auf Seite 37 diskutiert. Der Einfluss der Substitution in $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ wurde kürzlich in der Arbeitsgruppe *Nilges* untersucht [162, 163].

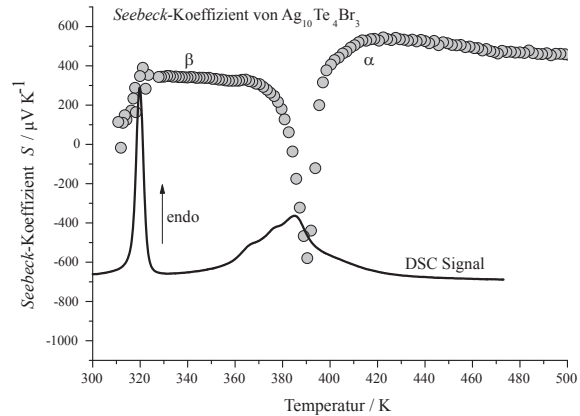


Abbildung 4.4: *Seebeck*-Koeffizient und DSC Signal von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$. Im Verlauf der Phasenumwandlungen von der β in die α Phase ist ein Sprung des *Seebeck*-Koeffizienten von $\Delta S \approx 1200 \mu\text{V K}^{-1}$ zu beobachten [19].

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$

Für Details siehe:

„Reversible Property Switching, Thermoelectric Performance, and d^{10} - d^{10} Interactions in $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ “

Tom Nilges, Oliver Osters, Melanie Bawohl, Jean-Louis Bobet, Bernard Chevalier, Rodolphe Decourt, Richard Weihrich, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2946.

Die trimorphe Verbindung $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ wurde thermoelektrisch und phasenanalytisch untersucht, um die physikalischen Eigenschaften zu bestimmen. $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ ist ein gemischter Elektronen/Silberionen-Leiter auf dem quasi-binären Schnitt $\text{AgX-M}_2\text{X}$, der bei 334 K einen Ordnungs-/Fehlorderungsphasenübergang durchläuft. Dieser Phasenübergang geht mit einem Anstieg der Ionenleitfähigkeit um zwei Größenordnungen einher, was sich auf die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften auswirkt. Die Silberionen sind in Strängen angeordnet und auf einer Vielzahl von teilbesetzten Lagen entlang der kristallographischen c -Achse delokalisiert. Die Messungen der Wärmekapazität C_p zeigen einen großen Effekt, einhergehend mit einer Verringerung des *Seebeck*-Koeffizienten und der thermischen Diffusivität. Während der *Seebeck*-Koeffizient zwischen 334 und 355 K zunächst konstant bleibt, relaxiert die thermische Diffusivität direkt nach dem Ordnungs-

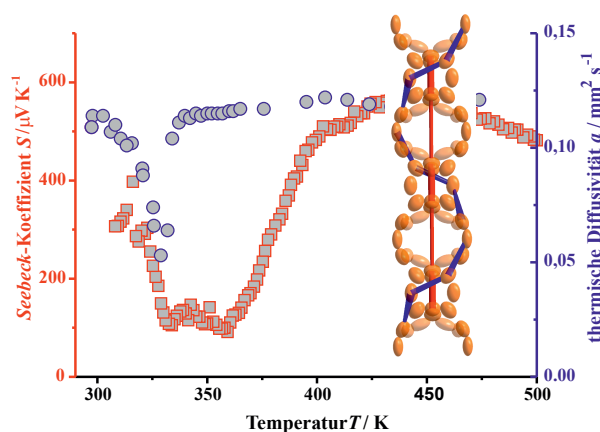


Abbildung 4.5: *Seebeck*-Koeffizient und thermische Diffusivität von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$. Zwei mögliche Mechanismen für die d^{10} - d^{10} Wechselwirkungen können postuliert werden, zum einen lineare Wechselwirkungen (blau) und helikale Wechselwirkungen (rot).

/Fehlorderungsphasenübergang. Nach einem bisher nicht beobachteten Effekt bei 355 K steigt der *Seebeck*-Koeffizient wieder an, was auf dem Einsetzen von attraktiven d^{10} - d^{10} Wechselwirkungen beruht. Diese Wechselwirkungen äußern sich unter anderem in einem Schrumpfen der c -Achse während des Heizens. In Abbildung 4.5 auf der vorherigen Seite sind die zwei möglichen Wege der Wechselwirkungen in den Silbersträngen dargestellt. Eine ausführliche Abstandsdiskussion führt zu dem Schluss, dass helikale Wechselwirkungen (blau) wahrscheinlicher sind, da eine deutliche Verkürzung der Ag-Ag Abstände zu beobachten ist.

Dieses Phänomen ist ein neues Beispiel für das kürzlich entdeckte Konzept von niederdimensionalen Wechselwirkungen zur Optimierung von *bulk*-Thermoelektrika [19]. Gegensätzlich zu $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, in dem partiell kovalent gebundene Te_2^{2-} Einheiten für die Modulation verantwortlich sind, ist in $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ eine partiell kovalente Wechselwirkung zwischen den d^{10} Ionen für die Veränderung der elektronischen Struktur und der thermoelektrischen Eigenschaften verantwortlich. Es bleibt abschließend festzuhalten, dass die Wärmeleitfähigkeit in einem Bereich von $0,19 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $0,60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegt, woraus sich ein maximaler ZT Wert von 0,033 in einem Bereich $T = 450 - 500 \text{ K}$ ergibt. $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ ist daher für eine Anwendung als Thermoelektrikum in diesem Temperaturbereich nicht effektiv einsetzbar.

4.2.2 Strukturtopologie und Konzepte zur Optimierung thermoelektrischer Materialien

Für Details siehe:

„Structure Topology in Silver(I)-(poly)chalcogenide Halides: A Helpful Tool to Understand Structure Relations and Properties“

Tom Nilges, Melanie Bawohl, Julia Messel, Oliver Osters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 15.

„A conceptional approach to materials for resistivity switching and thermoelectrics“

Oliver Osters, Melanie Bawohl, Jean-Louis Bobet, Bernard Chevalier, Rodolphe Decourt, Tom Nilges, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 944.

Die aktuellen Untersuchungen im System der Silber(poly)chalkogenidhalogenide führten zu einer großen Zahl an neuen Verbindungen und festen Lösungen. Die meisten dieser Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Silberionenmobilität, Polymorphismus und komplexe Strukturen aus, was zu Problemen bei der Strukturlösung, -verfeinerung oder auch einer einfachen Strukturbeschreibung (siehe die in der Einleitung beschriebene Struktur von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$) führen kann. Es wurde ein topologisches Prinzip entwickelt, welches die komplexen Strukturen der Silber(poly)chalkogenidhalogenide auf ein- bzw. zweidimensionale Baueinheiten reduziert. Die Strukturbeschreibung wird dabei auf die Anionenteilstruktur reduziert, da die Silberionen typischerweise auf einer Vielzahl teilbesetzter Lagen verteilt sind. Diese Verteilung ist der Übersicht der Strukturbeschreibung nicht zuträglich, weshalb auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann. Die Anionenteilstrukturen der Silberchalkogenidhalogenide können durch isolierte Anionen, deren Abstände im Bereich der Summe der *van-der-Waals* Radien liegen, beschrieben werden. Die Verbindungslinien zwischen den Atomen

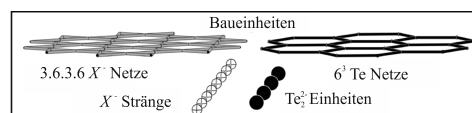


Abbildung 4.6: Typische Baueinheiten der Anionenteilstrukturen der Silber(poly)chalkogenidhalogenide. Die Silberionen sind über eine Vielzahl teilbesetzter Lagen verteilt.

men bzw. Ionen dürfen keinesfalls als chemische Bindungen gesehen werden, diese sind nur topologisch begründet und dienen ausschließlich der Orientierung. Die Chalkogenidteilstruktur der Silberchalkogenidhalogenide ist aus 6^3 Netzen aufgebaut. In der Verbindungsklasse der Silberpolychalkogenidhalogenide treten als zusätzliche Baueinheit partiell kovalent gebundene Te_2^{2-} Einheiten auf, die in $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ für einen Sprung des *Seebeck*-Koeffizienten verantwortlich sind. Die Halogenidteilstrukturen bestehen in den halogenarmen Verbindungen aus Strängen entlang einer kristallographischen Achse, in den halogenreicheren Verbindungen dagegen bilden diese 3.6.3.6 Kagomé Netze aus. Die typischen Baueinheiten der Silber(poly)chalkogenidhalogenide sind in Abbildung 4.6 auf der vorherigen Seite dargestellt. Dieses topologische Prinzip vereinfacht die Strukturlösung drastisch und wurde erfolgreich auf die gesamte Verbindungsklasse angewendet. In Zukunft soll es dazu genutzt werden, neue Verbindungen vorauszusagen.

Durch die Entdeckung von niederdimensionalen, attraktiven Wechselwirkungen in Silber(poly)chalkogenidhalogeniden, hat diese Verbindungsklasse besonderes Interesse auf dem Gebiet der thermoelektrischen Materialien erlangt. Die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ zeigt, dass die polyanionischen Te_2^{2-} Ketten nicht immer zu einem Effekt, wie er in $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ zu finden ist, führen. Der *Seebeck*-Koeffizient von $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ fällt von $500 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 320 K auf $320 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 500 K, ohne einen strukturell bedingten *pnp* Schaltvorgang wie in $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ zu zeigen. Ursache hierfür ist das Fehlen eines Ordnungs-/Fehlorderungsphasenübergangs innerhalb der Te_2^{2-} Einheiten. Allerdings konnte $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ ein elektrochemischer *pnp* Schaltvorgang induziert werden [164]. Anionensubstitution in $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ hat interessante Einflüsse auf den *Seebeck*-Koeffizienten. Während eine Substitution in der Te Substruktur schon bei einer Zusammensetzung von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_{3,9}\text{Se}_{0,1}\text{Br}_3$ eine nahezu vollständige Unterdrückung des Effektes zeigt, wird für die Substitution in der Halogenid Substruktur mit $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_{2,6}\text{Cl}_{0,4}$ ein maximaler *Seebeck*-Sprung von $\Delta S = 1800 \mu\text{V K}^{-1}$ beobachtet. Außerdem kann durch Halogenidsubstitution die Schalttemperatur eingestellt werden. Sollte dieses Konzept der niederdimensionalen Wechselwirkungen auch auf aktuelle Halbleiter, beispielweise Bi_2Te_3 oder PbTe , übertragen werden können, ist dies eine viel versprechende Methode zur Optimierung des Gütefaktors thermoelektrischer Materialien.

4.2.3 Review Artikel zur Verbindungsklasse der Silber(poly)chalkogenidhalogenide

Über die Silber(poly)chalkogenidhalogenide wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Übersichts-Artikel verfasst, Details dazu finden sich in:

„Highly Dynamic Chalcogen Chains in Silver(I) (Poly)Chalcogenide Halides: a New Concept for Thermoelectrics?“

Tom Nilges, Melanie Bawohl, Stefan Lange, Julia Messel, Oliver Osters, *J. Electron. Mater.* **2010**, *39*, 2096.

„Silver(I)-(poly)chalkogenide Halides - Ion and Electron High Potentials“

Tom Nilges, Melanie Bawohl, Oliver Osters, Stefan Lange, Julia Messel, *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1505.

Die systematische Exploration des ternären Systems Münzmetall-Chalkogen-Halogen führte zur Entdeckung von neuen Münzmetallchalkogenidhalogeniden und der neuen Verbindungsklasse der Münzmetallpolychalkogenidhalogenide. Beide Systeme zeichnen sich durch komplexe Strukturen aus, weshalb die Entwicklung eines topologischen Prinzips (siehe Kapitel 4.2.2 auf Seite 35) notwendig war. Alle Verbindungen des Systems sind Münzmetall-Ionenleiter, wobei die Ionenleitfähigkeiten vergleichbar mit besten bekannten Ionenleitern sind. Diese Ionenmobilität ist Ursprung für den gefundenen Polymorphismus und einer Strukturchemie, geprägt von diversen kristallographischen Problemen, wie beispielsweise Multidomänen-Verzwilligungen oder nicht harmonischem Verhalten der Münzmetall-Auslenkung. Die Aktivierungsenergien für den Ionentransport liegen im Bereich von 0,1 – 0,4 eV, weshalb sie der Klasse der Superionenleiter zuzuordnen sind. Im System der Silberpolychalkogenidhalogenide konnte ein bisher nicht bekannter Effekt beobachtet werden, welcher einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat. Mobile *Peierls*-verzerrte, partiell kovalent gebundene Teilketten innerhalb der Anionenteilstruktur beeinflussen die elektronische Struktur und somit auch die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften. Die Kombination aus der hohen

Ionenmobilität und den niederdimensionalen, kovalenten Wechselwirkungen in Teilen der Strukturen sorgen für einen reversiblen Wechsel der elektronischen Eigenschaften. Wichtige thermoelektrische Kenngrößen wie thermische Diffusivität und *Seebeck*-Koeffizient können durch Substitution in der Anionenteilstruktur effektiv beeinflusst und eingestellt werden. Die Variationen lassen neue, bisher nicht beobachtete Sprünge des *Seebeck*-Koeffizienten von $\Delta S \approx 1800 \mu\text{VK}^{-1}$ innerhalb eines sehr kleinen, definierbaren Temperaturfenster zu. Diese Wechselwirkungen und deren Auswirkungen auf die elektronische Struktur stellen ein neues Konzept für die Entwicklung neuer thermoelektrischer Materialien dar. Während bekannte Konzepte wie die Bildung von Quantenwällen und Nanostrukturierungen auf die Optimierung der elektrischen bzw. der thermischen Leitfähigkeiten zielen [165–167], kann durch dieses Konzept die dritte Kenngröße, der *Seebeck*-Koeffizient, verbessert werden.

5 Impedanzmessstand

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Impedanzmessstand in Betrieb genommen. Neben der Korrektur und Weiterentwicklung des Messprogramms Advance [168] sollte in Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt und der Glasbläserei des Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster eine neue Messzelle entwickelt werden, die Messungen in einem Temperaturbereich von 300 bis 1273 K zulässt.

5.1 Theorie

Im Festkörper kann der Ladungstransport sowohl durch Elektronen als auch durch Ionen erfolgen. Dabei setzt sich die Gesamtleitfähigkeit σ_{ges} additiv aus der elektrischen σ_{el} und der ionischen σ_{ion} Leitfähigkeit zu $\sigma_{ges} = \sigma_{el} + \sigma_{ion}$ zusammen. Ist eine Teilleitfähigkeit um einige Größenordnungen höher als die andere, spricht man von einem elektrischen Leiter ($\sigma_{el} \gg \sigma_{ion}$) bzw. einem Ionenleiter ($\sigma_{el} \ll \sigma_{ion}$). Ist $\sigma_{el} \approx \sigma_{ion}$ spricht man von einem Gemischtleiter. Eine Zuordnung der jeweiligen Leitfähigkeit ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Tabelle 5.1: Typische Leitfähigkeitsbereiche von Festkörpern bei Raumtemperatur [169].

Material	Leitfähigkeit [$S\ cm^{-1}$]	
elektronische Leiter	Metalle	$>10^5$
	Halbmetall	$10^4 - 10^1$
	Halbleiter	$10^0 - 10^{-5}$
	Isolator	$<10^{-5}$
Ionenleiter	Superionenleiter	$10^{-1} - 10^{-4}$
	normale Ionenleiter	$10^{-5} - 10^{-10}$
	schlechte Ionenleiter	$< 10^{-10}$

Theoretische Grundlagen

Die Impedanzspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung kinetischer Größen, wie elektrische und ionische Leitfähigkeiten, von Materialien und elektrochemischen Zellen. Dabei werden komplexe Widerstände als Funktion der Frequenz des Wechselstroms gemessen [170]. Die Gesamtimpedanz (Z) setzt sich additiv aus dem Real- (Z') und Imaginärteil (Z'') zusammen. Für das Verständnis der mathematischen Zusammenhänge, wird im Folgenden eine Einführung in die komplexe Wechselstromrechnung gegeben. Dazu sind einige Konventionen zu beachten [171]. Da sich bei der Nutzung von Wechselstrom Spannung (U) und Strom (I), im Gegensatz zum Gleichstrom, zeitabhängig ändern, resultieren Momentanwerte, welche mit Kleinbuchstaben u (Spannung) und i (Stromstärke) bezeichnet werden. Die mathematische Bezeichnung für die imaginäre Einheit von komplexen Zahlen ist i . Da dieser Buchstabe für die zeitabhängige Stromstärke belegt ist, wird die imaginäre Einheit i als $j = \sqrt{-1}$ definiert. Größen mit einem komplexen Anteil werden mit einem Unterstrich gekennzeichnet. Zeigerdiagramme (siehe Abbildung 5.1) liefern eine graphische Lösung für die Impedanz. Die Zeigerlänge \hat{u} ist der Momentanwert der Spannung und entspricht dem Maximalwert von u . ϕ ist der Phasenwinkel, der Abhängig von der Kreisfrequenz $\omega = \frac{d\phi}{dt} = 2\pi f$, als $\phi(t) = \omega t + \phi_0$ definiert ist. Bei der Impedanzmessung wird eine Wechselspannung u mit der Frequenz f an die Probe angelegt, wodurch in der Probe ein Wechselstrom i generiert wird.

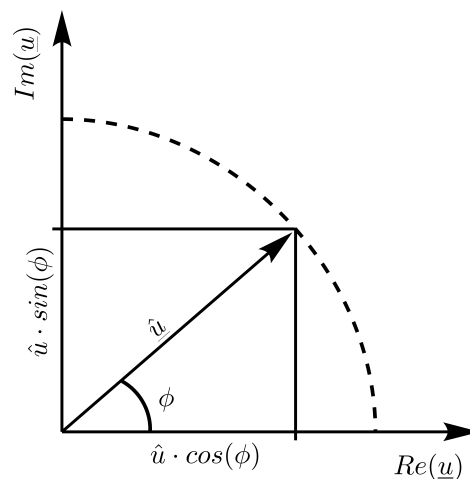


Abbildung 5.1: Zeigerdiagramm der komplexen Spannung \underline{u} . Die Zeigerlänge \hat{u} entspricht dem Momentanwert der Spannung.

Über die *Euler*'sche Formel folgt für die komplexe Spannung \underline{u} und die komplexe Stromstärke \underline{i} :

$$\underline{u}(\omega t) = \hat{u} \cdot (\cos(\omega t + \phi_u) + j \cdot \sin(\omega t + \phi_u)) = \hat{u} \cdot e^{j(\omega t + \phi_u)} \quad (5.1)$$

$$\underline{i}(\omega t) = \hat{i} \cdot (\cos(\omega t + \phi_i) + j \cdot \sin(\omega t + \phi_i)) = \hat{i} \cdot e^{j(\omega t + \phi_i)} \quad (5.2)$$

Werden nur die realen Anteile der Spannung u und Stromstärke i betrachtet, so folgen die Gleichungen 5.3 und 5.4:

$$u(\omega t) = \operatorname{Re}(\underline{u}(\omega t)) \quad (5.3)$$

$$i(\omega t) = \operatorname{Re}(\underline{i}(\omega t)) \quad (5.4)$$

Das Verhältnis der komplexen Spannung \underline{u} zur komplexen Stromstärke \underline{i} ist die komplexe Impedanz \underline{Z} , auch komplexer Widerstand genannt. So dass folgt:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{u}}{\underline{i}} = \frac{\hat{u} \cdot e^{j(\omega t + \phi_u)}}{\hat{i} \cdot e^{j(\omega t + \phi_i)}} = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} \cdot e^{j(\phi_u - \phi_i)} = Z \cdot e^{j\phi_z} \quad (5.5)$$

$\phi_z = \phi_u - \phi_i$ ist der Winkel der Phasenverschiebung. Auch die komplexe Impedanz lässt sich durch ein Zeigerdiagramm graphisch auflösen (siehe Abbildung 5.2).

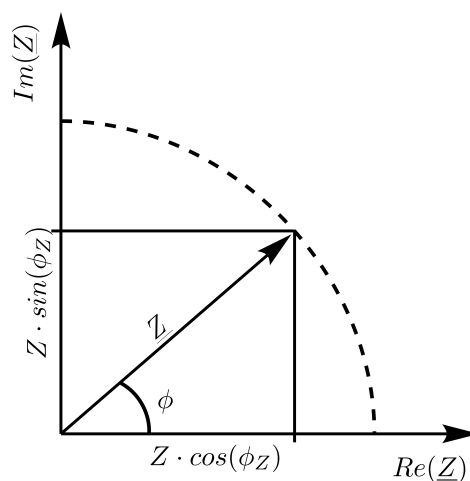


Abbildung 5.2: Zeiger des Widerstandsoperators \underline{Z} in der komplexen Widerstandsebene.

Der Betrag der komplexen Impedanz \underline{Z} ist die Impedanz Z , auch Scheinwiderstand genannt:

$$|\underline{Z}| = Z = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} = \frac{|\underline{u}|}{|\underline{i}|} \quad (5.6)$$

So kann man Gleichung 5.5 auf der vorherigen Seite umstellen zu:

$$\underline{Z} = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} \cdot e^{j(\phi_u - \phi_i)} = Z e^{j(\phi_z)} = Z(\cos(\phi_z) + j\sin(\phi_z)) = Z' + jZ'' \quad (5.7)$$

Daraus folgt für den Real- (Z') und Imaginärteil (Z'') der komplexen Impedanz \underline{Z} :

$$\operatorname{Re}(\underline{Z}) = Z \cdot \cos(\phi_z) = Z' \quad (5.8)$$

$$\operatorname{Im}(\underline{Z}) = Z \cdot \sin(\phi_z) = Z'' \quad (5.9)$$

Der Realteil Z' von \underline{Z} wird Wirkwiderstand oder Resistenz genannt. Die Resistenz ist der *Ohm'sche* Anteil der Impedanz Z . Der Zusammenhang zwischen Spannung und Strom ist über Gleichung 5.10 gegeben:

$$Z' = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} \cos(\phi_z) \quad (5.10)$$

Der Imaginärteil Z'' von \underline{Z} wird Blindwiderstand oder Reaktanz genannt und stellt den im Phasenwinkel ϕ verschobenen Anteil des Widerstandes dar. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Strom ist über Gleichung 5.11 gegeben:

$$Z'' = \frac{\hat{u}}{\hat{i}} \sin(\phi_z) \quad (5.11)$$

Der Scheinwiderstand kann folglich nach Gleichung 5.12 formuliert werden. Die Einheiten von Z' , Z'' und Z ist Ω (*Ohm*).

$$|\underline{Z}| = Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (5.12)$$

Um die spezifische Impedanz einer Probe zu erhalten, müssen die Abmessungen der Probe (A = Fläche; d = Probendicke) berücksichtigt werden. Die komplexe, spezifische Impedanz

ergibt sich aus Gleichung 5.13.

$$\underline{Z}_S = Z \cdot \frac{A}{d} \quad (5.13)$$

Dementsprechend ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit σ_s zu:

$$\sigma_S = \frac{1}{\underline{Z}_S} \quad (5.14)$$

Die Aktivierungsenergie E_a wird durch die *Arrhenius*-Gleichung (Gleichung 5.15) berechnet:

$$\log \sigma_{spez} = \log \sigma_0 + \left(-\frac{E_A}{\ln 10 k_b} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (5.15)$$

Theorie der elektronischen Bauteile der Ersatzschaltbilder

Die komplexe Impedanz \underline{Z} kann durch verschiedene elektronische Bauteile in Ersatzschaltbildern ausgedrückt werden. Ersatzschaltbilder, bestehend aus Serien- und/oder Parallelschaltungen, dienen der Veranschaulichung. Die häufigsten Elemente sind *Ohm*'sche Widerstände, Kondensatoren, Spulen sowie Konstantphasenelemente (*constant phase element (CPE)*). Nach den *Kirchhoff*'schen Gesetzen gilt für eine Serienschaltung Gleichung 5.16 und entsprechend für eine Parallelschaltung Gleichung 5.17.

$$\underline{Z}_{ges} = \underline{Z}_1 + \underline{Z}_2 \quad (5.16)$$

$$\frac{1}{\underline{Z}_{ges}} = \frac{1}{\underline{Z}_1} + \frac{1}{\underline{Z}_2} \quad (5.17)$$

Bei einem *Ohm*'schen Widerstand (R ; Einheit *Ohm* (Ω)) ist die Stromstärke proportional zur Spannung und der Phasenwinkel $\phi_z = 0^\circ$. Daher gilt für R :

$$\underline{i} = \frac{\underline{u}}{R} \leftrightarrow R = \frac{\underline{u}}{\underline{i}} \quad (5.18)$$

Bei einem Kondensator (C) ist die Spannungsänderung proportional zur Stromstärke. Die Einheit ist *Farad* (F):

$$\frac{d\underline{u}}{dt} = \underline{i} \rightarrow \frac{\underline{u}}{\underline{i}} = \frac{1}{j\omega C} \quad (5.19)$$

Die Bestimmung des Phasenverschiebungswinkels erfolgt über $e^{-j\frac{\pi}{2}} = -j$ zu:

$$\underline{Z}_C = jZ''_C = \frac{u}{i} = \frac{1}{j\omega C} \quad (5.20)$$

Die Spannung ist gegenüber der Stromstärke um -90° verschoben. Ein solches Verhalten findet man bei idealen Leitern mit ungebundenen Ladungsträgern. Die komplexe Impedanz besteht aus einem negativen Imaginärteil, so dass ein negativer Blindwiderstand resultiert:

$$Z''_C = -\frac{1}{\omega C} = -\frac{1}{2\pi f C} \quad (5.21)$$

Da die Frequenz f zu Z''_C reziprok proportional ist, wird der Blindwiderstand bei höherer Frequenz geringer.

Messungen realer Proben zeigen oftmals kein ideales kapazitives Verhalten. Im *Nyquist*-Diagramm (siehe Abbildung 5.3) macht sich dies durch eine Verschiebung des Ursprungs des Halbkreises unterhalb von Z' bemerkbar. Für ein so definiertes Konstantphasenelement (*CPE*) gilt [172]:

$$\underline{Z}_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha} \quad (5.22)$$

Der Phasenwinkel ist hierbei unabhängig von der Frequenz. Wenn $\alpha = 1$ ist wird mit der Gleichung 5.22 ein Kondensator beschrieben, es gilt $Q = C$.

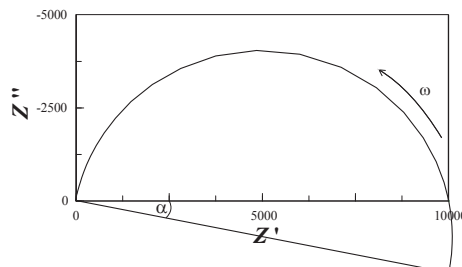


Abbildung 5.3: *Nyquist*-Diagramm eines Konstantphasenelements (*CPE*).

Bei einer Spule ist die Stromstärkeänderung proportional zur Spannung:

$$\frac{di}{dt} = \frac{u}{L} \rightarrow \frac{u}{i} = j\omega L \quad (5.23)$$

Die Bestimmung des Phasenverschiebungswinkels erfolgt über $e^{j\frac{\pi}{2}} = j$ zu:

$$\underline{Z}_L = jZ_L'' = \frac{u}{i} \quad (5.24)$$

Die Spannung eilt der Stromstärke um den Phasenwinkel $+90^\circ$ voraus. Die komplexe Impedanz besteht aus dem Imaginärteil, sodass für den Blindwiderstand resultiert:

$$Z_L'' = \omega L = 2\pi f L \quad (5.25)$$

Die Frequenz f ist proportional zu Z_L , weshalb Z'' mit höherer Frequenz zunimmt.

Die physikalischen Gleichungen der komplexen Impedanz der verschiedenen elektronischen Bauteile R , C , L und CPE sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Mathematische Ausdrücke für die Bauelemente der Ersatzschaltbilder der Impedanz nach [171]. Alle Größen sind im Text definiert.

Bauelement (Symbol)	$\underline{Z}(\omega t)$	Phasenwinkelverschiebung	Parameter
Widerstand (R)	R	0°	R
Kondensator (C)	$\frac{1}{j\omega C}$	-90°	C
Konstantphasenelement (CPE)	$\frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha}$		Q, α
Spule (L)	$j\omega L$	90°	L

Darstellung und Auswertung der Ergebnisse

Es werden zwei unterschiedliche Methoden zur Darstellung und Auswertung der Impedanzspektren verwendet. Neben dem *Nyquist*-Diagramm (Ortskurve), in dem der Realteil der Impedanz Z' gegen den Imaginärteil der Impedanz Z'' aufgetragen wird, werden in *Bode*-Diagrammen je eine der beiden Größen gegen den Logarithmus der Frequenz ω aufgetragen. In Abbildung 5.4 sind zwei Bode-Diagramme gezeigt, eins mit Z' gegen ω und ein weiteres mit Z'' gegen ω .

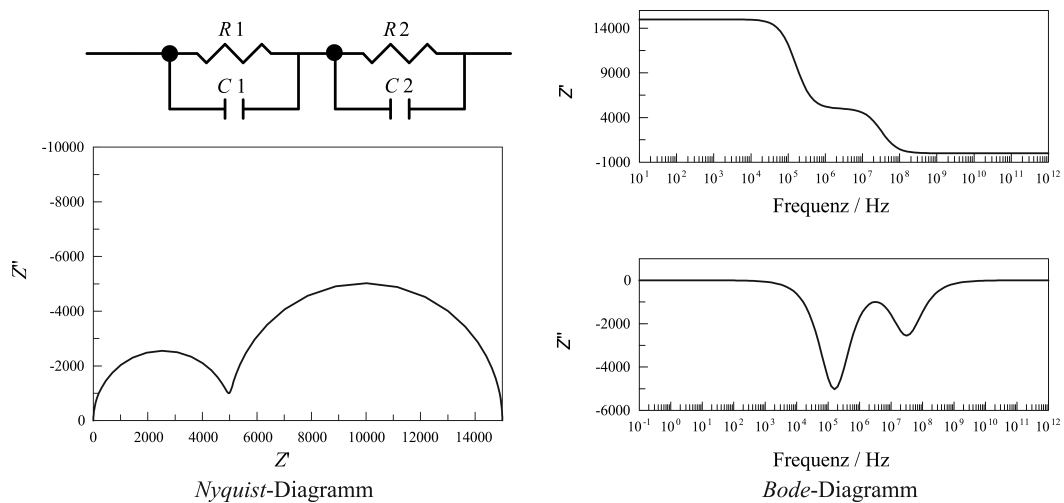


Abbildung 5.4: Darstellungsmöglichkeiten von Impedanzspektren. Abgebildet ist ein *Nyquist*- (links unten) und ein *Bode*-Diagramm für Real- (rechts oben) und Imaginärteil (rechts unten) der Impedanz für ein *RC-RC*-Ersatzschaltbild (links oben). Die Diagramme resultieren aus den Vorgaben $R1 = 5000 \Omega$, $C1 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ F}$, $R2 = 10000 \Omega$ und $C2 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ F}$.

Aus dem *Nyquist*-Diagramm lassen sich direkt die Kapazitäten nach Gleichung 5.26 ermitteln.

$$C = \frac{1}{\omega_{max} R} \quad (5.26)$$

ω_{max} ermittelt man am Maximum von Z'' . Über die Größenordnung des Kondensators können direkt Rückschlüsse auf die Art der Leitung gezogen werden (siehe Tabelle 5.3 auf der nächsten Seite).

Tabelle 5.3: Interpretation verschiedener Kapazitäten nach [173].

Kapazität / F	Interpretation
10^{-12} - 10^{-11}	Volumen (C_g)
10^{-10} - 10^{-8}	Korngrenze (C_{gb})
10^{-7} - 10^{-5}	Grenzschicht zwischen Elektrode und Probe (C_{dl})

Bode-Diagramme, speziell die Auftragung des Realteils der Impedanz Z' gegen ω , lassen direkte Rückschlüsse auf die Größenordnung der Widerstände zu. Die Plateaus repräsentieren die Absolutwerte der *Ohm*'schen Widerstände.

5.2 Messzelle

Eine Messzelle wurde in Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt und der Glasbläserei des Institut für Allgemeine und Analytische Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster entwickelt und gebaut. Diese wurde aus einer Kombination aus Kieselglas und Messing gefertigt, um Messungen im Temperaturbereich von 300 bis 1273 K zu ermöglichen. Eine technische Zeichnung der Zelle findet sich in Abbildung 5.5 auf der nächsten Seite. Der Probenkopf besteht aus zwei konzentrischen Kieselglasrohren, wobei das Innere zur Probenfixierung dient. Durch verschieden starke Federn kann der Anpressdruck auf die Dicke der Probe angepasst werden. Oberhalb des Probenkopfes befindet sich in unmittelbarer Nähe des Presslings ein Typ-K (NiCr/Ni) Thermoelement, wobei die Drähte über ein *Macor*[®]Rohr durch die Zelle geführt werden. Die Pt-Drähte, an deren Ende sich gewalzte Fähnchen zur Kontaktierung der Elektroden befinden, werden durch Kieselglasrohre zum Probenkopf geführt. Eine Kieselglaskuppel dient als Verschluss und wird durch eine Gummiquetschdichtung am Messingblock fixiert. Die Wärmebeständigkeit der O-Ringe aus Viton liegt bei 463 K [174]. Um die Stabilität der Dichtung auch bei Langzeitmessungen unter hohen Temperaturen zu gewährleisten, ist in den Messingblock eine optionale Wasserkühlung vorgesehen.

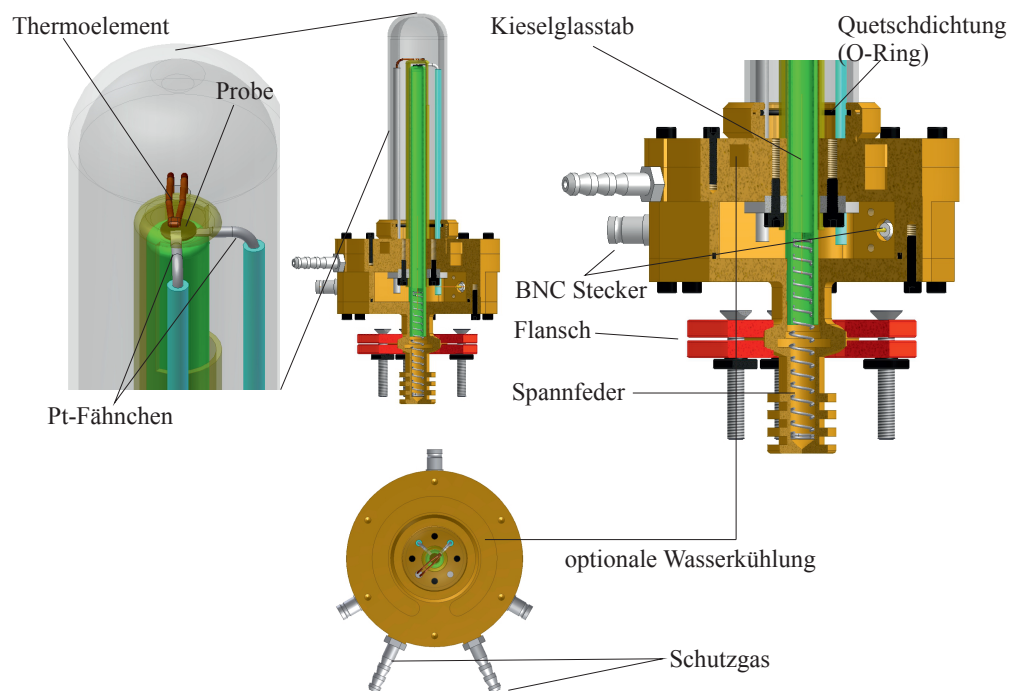


Abbildung 5.5: Technische Zeichnung der Impedanz Messzelle. Der Probenkopf und der untere Teil der Zelle sind vergrößert dargestellt. Die Kuppel und der Messkopf bestehen aus Kieselglas. Die Probe wird mit Pt-Elektroden kontaktiert und durch einen Glasstab in der Messvorrichtung fixiert. Je nach dicke der Probe können, durch unterschiedliche Federstärken, unterschiedliche Anpressdrücke erreicht werden. Um die Dichtigkeit der O-Ringe auch bei hohen Temperaturen zu gewährleisten, ist eine optionale Wasserkühlung vorgesehen.

Messanordnungen

Die Auswahl der Elektroden ist von entscheidender Bedeutung bei der Impedanzspektroskopie. Drei verschiedene Elektrodentypen sind dabei von Bedeutung:

- Reversible Elektroden, die sowohl Ionen als auch Elektronen leiten. Hier setzt sich die Gesamtleitfähigkeit aus den Teilleitfähigkeiten σ_{el} und σ_{ion} zusammen. Man verwendet Elektroden aus dem Metall korrespondierend zu der zu messenden Ionenspezies. Bei der Messung werden nicht zu kleine Messfrequenzen verwendet, um Polarisierungseffekte zu vermeiden.

- Ionenblockierende Elektroden, welche ausschließlich den elektrischen Strom σ_{el} leiten. Dazu wird die Probe mit einer Edelmetallelektrode, welche nicht mit der Probe reagieren sollte, kontaktiert. Idealerweise werden die Proben vor der Messung mit dem jeweiligen Metall besputtert. Eine Schwierigkeit besteht dabei in der vollständigen Abdeckung der Seite der Tablette, um Kurzschlüsse zu vermeiden.
- Elektronenblockierende Elektroden, die ausschließlich Ionen leiten werden zur Messung von σ_{ion} herangezogen. Dazu benötigt man Materialien, die, neben einer sehr hohen Ionenleitfähigkeit, eine zu vernachlässigend kleine elektrische Leitfähigkeit besitzen. Dabei muss die Ionenspezies der zu messenden Spezies entsprechen. Als elektronenblockierende Elektrode im Falle von Silberionenleitern, wie Silber(poly)chalkogenidhalogeniden, eignet sich $RbAg_4I_5$. Die Ionenleitfähigkeit σ_{ion} von Rb_4Ag_5I beträgt $2.1 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ und σ_{el} ist vernachlässigbar klein [135, 175, 176].

5.3 Programm

Das Softwarepaket IMP [177] wurde in Zusammenarbeit mit dem ILK DRESDEN auf Basis des Programms Advance [168] nach folgenden Schema (siehe Abbildung 5.6) (weiter-)entwickelt. Die Erweiterung besteht in der Implementierung der rechnergestützten Ofensteuerung.

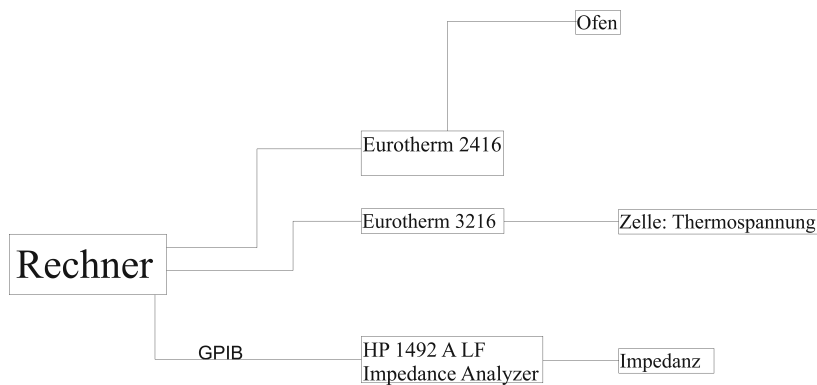


Abbildung 5.6: Schema für die Steuerung des Programms IMP.

Hardware

Zur Installation der Treiber und des Softwarepakets IMP [177] wird ein PC mit Windows XP Betriebssystem und einer Prozessortaktung von 1 GHz vorausgesetzt. Weiterhin sind für die Verbindung der Geräte mit dem Messrechner eine USB Schnittstelle (Mehrkanal-USB-COM-Wandlersystem) und eine GPIB Schnittstelle (General Purpose Interface Bus) notwendig. Zur Messung der Wechselstromwiderstände dient ein Impedanzanalysator Typ HP 1492A LF. Die Datenerfassung der Soll- und Istwerte der Ofentemperatur erfolgt über einen EURO THERM 2416 Regler. Die Istwerte der Temperatur in der Zelle werden über einen EURO THERM 3216 Regler ausgelesen.

Software

Die Software IMP dient der Datenerfassung der Soll- und Istwerte des Ofens (EURO THERM 2416), der Istwerte für die Temperatur an der Probe (EURO THERM 3216) und der Istwerte des Impedanzanalysator (Typ HP 1492A LF). Die jeweiligen Geräte sind über zwei RS232-Schnittstellen (Modbus RTU, EURO THERM 2416 und EURO THERM 3216) und einer GPIB-Schnittstelle (HP 1492A LF) mit dem Messrechner verbunden. Auf die richtige Belegung der jeweiligen Schnittstellen ist bei einem Standortwechsels des Messstandes zu achten (siehe Anleitung zu [177]). Die Sollwertvorgabe für den Ofen (Regler EURO THERM 2416) erfolgt durch Eingabe der Start- und Endtemperatur und der Schrittweite in der Maske Tempererierung (siehe Abbildung 5.7 auf der nächsten Seite). Die Messung erfolgt mit einer reversiblen Rampe, wobei die Sollwerte durch Prüfung der Stabilitätszeiten und -toleranzen im Ofen überprüft werden.

Die Probenabmessungen werden bei den Probandaten eingetragen. Es ist zu beachten, dass die Ergebnisdatei nur die Impedanz der Probe ausgibt, nicht aber die spezifische Impedanz. Im Bereich HP 1492A LF werden der zu messende Frequenzbereich und die Größe der Wechselspannung vorgegeben (OSC Level). Verschiedene Methoden können ausgewählt werden, um die Anzahl der Messpunkte festzulegen. Bei der Faktor-Methode wird Startwert mit dem angegebenen Wert multipliziert, Points gibt eine genaue Zahl von Messpunkten wieder und mit Steps kann ein genaues Δf vorgegeben werden. Mit den Reitern Display-Temperierung und Display-Impedanz können während der Messung die Parameter online verfolgt werden. Das



Abbildung 5.7: Startbildschirm des Programms IMP zur Eingabe der Messparameter bei einer Impedanzmessung am selbstgebauten Messplatz.

Fenster Einstellungen dient zur Kontrolle der Kommunikationseinstellungen. Diese müssen angepasst werden, sollte es zu einer Umbenennung der COM-Ports bzw. der GPIB-Adresse kommen.

5.4 Testmessung

In diesem Kapitel wird eine Testmessung einer Probe $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$ beschrieben, um einen generellen Überblick über die Durchführung einer Messung zu erhalten. Dieser Abschnitt soll als Messprotokoll für zukünftige Mitarbeiter dienen und die Bedienung des Messstandes erleichtern. Das Pressen einer Tablette mit einem Durchmesser von entweder 6 mm oder 10 mm erfolgt mit einem Presswerkzeug und einer hydraulischen, uniaxialen Handpresse der Firma MASSEN GMBH. Die Probenhöhe ist dem Leitungsverhalten anzupassen. Generell gilt, je besser die Leitfähigkeit, desto größer sollte die Probenhöhe sein. Im Folgenden wird der Aufbau für eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit ionenblockierenden Elektroden beschrieben. Die Probe wird zwischen Pt-Fähnchen mit Pt-Elektroden kontaktiert, mittels einer Feder fixiert und durch die Glaskuppel verschlossen. Nach mehrmaligen evakuieren und spülen mit N_2 oder Ar wird ein konstanter Schutzgasstrom eingestellt und der Ofen über die Zelle gefahren (Bruchgefahr). Nach Eingabe der Parameter T_Start (K), T_End (K), Schrittweite (K), Stabilitätszeit (s), Stabilität (\pm K), Durchmesser (mm), Dicke (mm), sowie der start_freq (Hz) und stop_freq (Hz) wird die Messung gestartet. Um verlässliche Messwerte zu erhalten, sollte eine Stabilitätszeit von 120 s mit der Stabilität von $\pm 0,2$ K eingestellt werden. Der Mögliche Frequenzbereich des HP 1492A LF liegt zwischen einer start_freq von 10 Hz und einer stop_freq 13 MHz. Die Faktor-Methode (Faktor 1) liefert so 156 Messpunkte bei der jeweiligen Temperatur. Die Auswertung erfolgt mit dem Softwarepaket *ZView* [178], nach Umstellen der Ergebnisdateien (Löschen der Temperaturspalten; Spaltenwechsel von Freq [Hz] /Z/ phi [deg] Z' Z'' zu Freq [Hz] Z' Z'' /Z/ phi [deg]). Die manuelle Änderung der Ergebnisdatei ist eine Fehlerquelle, die durch die Programmierung eines Unterprogramms ausgeschlossen werden soll. In *ZView* werden über Ersatzschaltbilder die entsprechenden Widerstände und Kapazitäten bestimmt, die in ein Tabellenkalkulationsprogramm übertragen werden. Dort können die spezifischen Widerstände und Leitfähigkeiten errechnet werden. Über die Steigung der Auftragung von $\log \sigma_{spez}$ gegen $1/T$ kann über die *Arrhenius*-Gleichung (siehe Gleichung 5.15 auf Seite 43) die Aktivierungsenergie berechnet werden.

Die Messung von $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$ zeigt das typische Verhalten eines Halbleiters. Die Werte der spezifischen, elektrischen Leitfähigkeit stimmen mit den Messungen von $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$ aus der

Arbeit von *Bawohl* gut überein [13]. Die elektrische Leitfähigkeit liegt in einem Bereich von $3,69 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei 300 K und $9,61 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei 407 K. Die Aktivierungsenergie ist mit 0,33 eV höher als der Wert in [13], was auf Ungenauigkeiten des linearen Fits über einen sehr großen Temperaturbereich zurückzuführen ist. Das *Nyquist*- und die *Bode*-Diagramme sowie ein *Arrhenius*-Diagramm mit $\log \sigma_{spez}$ gegen $1/T$ sind in der Abbildung 5.8 dargestellt.

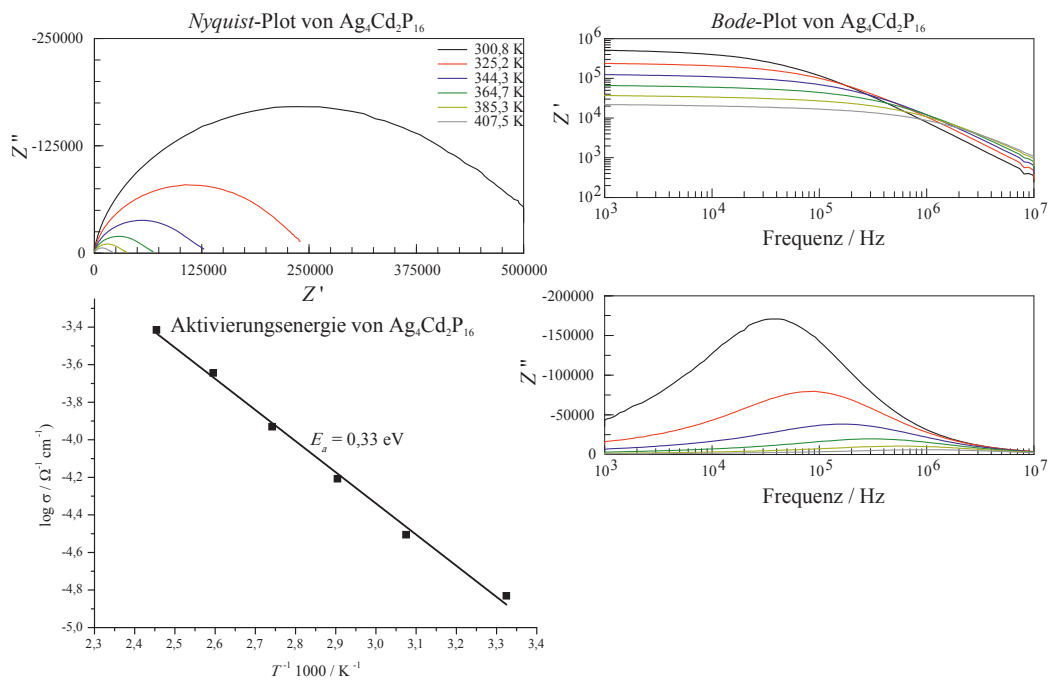


Abbildung 5.8: Testmessung der Leitfähigkeit einer Probe $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$ gegen Pt-Elektroden im Stickstoffstrom. Abgebildet ist ein *Nyquist*-Diagramm (links oben), die *Bode*-Plots für Real- und Imaginärteil der Impedanz (rechts), sowie ein *Arrhenius*-Diagramm mit $\log \sigma_{spez}$ gegen $1/T$ und der berechneten Aktivierungsenergie (links unten).

5.5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte ein Impedanz-Messstand in Betrieb genommen werden, mit dem Leitfähigkeitsexperimente in der Arbeitsgruppe *Nilges* in einem Temperaturbereich von 300 bis 1273 K durchgeführt werden können. Die entwickelte Messzelle aus Kieselglas mit optionaler Wasserkühlung ist dabei die entscheidende Weiterentwicklung für diesen Messstand. Zur Implementierung des alten Impedanzanalysators HP 1492A LF in eine moderne Computerarchitektur wurde die komplette Software (auf Basis des Programms Advance) neu konzipiert und geschrieben. Die Einführung einer rechnergestützten Temperaturregelung war von großer Bedeutung.

6 Seebeck-Messtand

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messtand zur Bestimmung des *Seebeck*-Koeffizienten geplant, gebaut und in Betrieb genommen. Der Stand besteht aus einem Röhrenofen (inkl. vertikaler Halterung), einem KEITHLEY 2182A Nanovoltmeter, einem EURO THERM 2416 Regler, zwei EURO THERM 3216 Regler, einem Magnetventil und einem Rechner. In Zusammenarbeit mit dem ILK DRESDEN wurde ein Messprogramm zur dynamischen Messung geschrieben. Mit der Feinmechanikwerkstatt und der Glasbläserei des Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster wurde eine neue Messzelle entwickelt, die Messungen in einem Temperaturbereich von 320 bis 1273 K zulässt.

6.1 Theorie thermoelektrischer Materialien

Thermoelektrische Materialien sind in der Lage, unter Ausnutzung des *Seebeck*-Effekts thermische Energie in elektrische Energie umzuwandeln. Entscheidend für die Effizienz eines solchen Materials ist die thermoelektrische Gütezahl ZT (*Figure of merit*, Gleichung 6.1).

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa} T \quad (6.1)$$

σ (elektrische Leitfähigkeit) und S (*Seebeck*-Koeffizient) bilden den Leistungsfaktor (*power factor*), κ ist die Wärmeleitfähigkeit. Gute thermoelektrische Materialien zeichnen sich idealerweise durch große elektrische Leitfähigkeiten und hohe *Seebeck*-Koeffizienten, kombiniert mit einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit aus. In Halbleitern ist der *Seebeck*-Koeffizient durch die Art der Leitung bestimmt. Für p Halbleiter (Lochleiter) ist dieser positiv, für n Halbleiter (Elektronenleiter) ist er negativ. Durch die Temperaturdifferenz wird ein Konzentrationsgefälle an

Ladungsträgern induziert. Bei n Halbleitern werden im warmen Bereich mehr Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angehoben, welche als Ladungsträger fungieren, bei p Halbleitern stehen entsprechend mehr Löcher zur Verfügung. Um den Potentialgradienten auszugleichen, fließen die Ladungsträger von der warmen zur kalten Stelle im jeweiligen Material, wodurch sowohl thermische als auch elektrische Energie übertragen wird. Der *Seebeck*-Koeffizient ist durch den Quotienten der Potentialdifferenz U und der Temperaturdifferenz definiert (siehe Gleichung 6.2). Metalle haben *Seebeck*-Koeffizienten in der Größenordnung von $1 - 10 \mu\text{V K}^{-1}$, für Halbleiter findet man Werte von einigen $100 \mu\text{V K}^{-1}$.

$$S = \frac{U}{T_1 - T_2} \quad (6.2)$$

Mit Hilfe der *Mott*-Gleichung (Gleichung 6.3) kann auf Basis der *Boltzmann*-Transporttheorie ein allgemeines Verständnis der Theorie der Thermokraft erlangt werden [179].

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (6.3)$$

Dabei ist die elektrische Leitfähigkeit $\sigma(E)$ als Funktion der Fermi-Energie E_F definiert. Unter der Näherung, dass die Elektronenstreuung unabhängig von der Energie ist, ist $\sigma(E)$ proportional zur Zustandsdichte (DOS, *density of states*). Dies implementiert, dass bei starken Änderungen der DOS an der Fermi-Kante höhere *Seebeck*-Koeffizienten zu erwarten sind als bei flach ansteigenden DOS [180]. Neben dem Zusammenhang zwischen thermoelektrischer Kraft S und elektrischer Leitfähigkeit σ , besteht für Metalle eine Verknüpfung von Wärmeleitfähigkeit κ und elektrischer Leitfähigkeit σ über das *Wiedemann-Franz*-Gesetz (Gleichung 6.4) [181]:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = L \cdot T \quad (6.4)$$

Dabei ist L die *Lorenz*-Zahl, eine Konstante mit dem Wert $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$. Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus dem Beitrag der Leitungselektronen κ_{el} und dem der Gitterschwingungen (Phononen) κ_{ph} additiv zusammen.

$$\kappa_{ges} = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (6.5)$$

Das *Wiedemann-Franz*-Gesetz gilt für Metalle, in denen der Beitrag der Leitungselektronen κ_{el} sehr viel größer ist als der der Gitterschwingungen κ_{ph} . Bringt man diese Näherung in die in Gleichung 6.1 auf Seite 55 ein, so folgt für Metalle [182]:

$$ZT = \frac{S^2}{L \cdot \left(1 + \frac{\kappa_{ph}}{\kappa_{el}}\right)} \quad (6.6)$$

Daraus ergibt sich, dass man eine möglichst hohe elektrische Wärmeleitfähigkeit, wie in Metallen, braucht ($\kappa_{el} > \kappa_{ph}$), um hohe ZT Werte zu erreichen. Die Tatsache, dass Metalle niedrige *Seebeck*-Koeffizienten aufweisen, verdeutlicht, dass es nahezu unmöglich ist, unabhängig einzelne Werte des thermoelektrischen Gütefaktors zu erhöhen, ohne einen anderen Wert negativ zu beeinflussen. Abbildung 6.1 zeigt schematisch die einzelnen Beiträge in Gleichung 6.1.

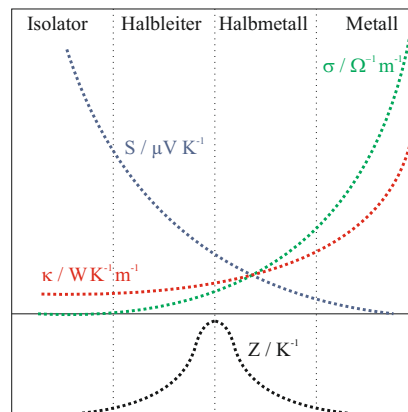


Abbildung 6.1: Schematischer Gütefaktor für Thermoelektrika Z . Die Beiträge zur Gütezahl Z sind für Isolatoren, Halbleiter, Halbmetalle und Metalle farblich dargestellt.

Aktuelle thermoelektrische Materialien erreichen ZT Werte von ungefähr 0,8 bis 1,3. Es werden verschiedene Konzepte vorgeschlagen, um diese Materialien zu verbessern [180, 183]. Das dies nicht trivial ist, wurde im vorherigen Abschnitt gezeigt. Gleichungen 6.1 - 6.6 zeigen, dass lediglich die Wärmeleitfähigkeit des Gitters, κ_{ph} , unabhängig von der elektronischen Struktur ist und daher unabhängig von den anderen Beiträgen variiert werden kann. Nach *Keyes* ist die Phonon-Phonon-Streuung entscheidend für κ_{ph} (siehe Gleichung 6.7 auf der nächsten Seite) [184].

$$\kappa_{ph} = \frac{R^{3/2}}{3\gamma^2\epsilon^3 N_0^{1/3}} \frac{T_m^{3/2} \rho^{2/3}}{A^{7/6}} \frac{1}{T} \quad (6.7)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, γ der *Grüneisen*-Parameter ($1 < \gamma < 3$), ϵ die Teilamplitude der thermischen Schwingung, N_0 die *Avogadro*-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), T_m die Schmelztemperatur, ρ die Dichte und A das mittlere Atomgewicht. Daraus lassen sich verschiedene Schlüsse ziehen:

- bei hohen Temperaturen folgt κ_{ph} einem $1/T$ -Gesetz
- ein niedriger Schmelzpunkt kann ein Hinweis auf geringe Werte für κ_{ph} sein
- κ_{ph} sinkt mit zunehmender Atommasse A
- κ_{ph} ist proportional zur Dichte

Aus der Proportionalität zur Dichte kann geschlossen werden, dass Materialien mit geringer Dichte (großen Atomabständen) geringe Wärmeleitfähigkeiten besitzen.

Die Umkehr des *Seebeck*-Effektes ist als *Peltier*-Effekt bekannt [16]:

$$P = S \cdot T \quad (6.8)$$

Dabei ist P der *Peltier*-Koeffizient, S der *Seebeck*-Koeffizient und T die absolute Temperatur. Durch Anlegen einer Spannung kann so Wärme abgeführt werden, was man sich in thermoelektrischen Kühlern zu Nutzen macht.

6.2 Messzelle

Messzelle

In Zusammenarbeit mit der Feinmechanik Werkstatt der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster wurde im Rahmen der Bachelor Arbeit von Patrick Jungenblut (Maschinenbau) eine Messzelle zur Messung des *Seebeck*-Koeffizienten konzipiert. Als Vorlage diente dabei eine Messzelle, die am ICMCB Bordeaux vorhanden ist. Schwerpunkte bei der Neukonstruktion der Zelle wurden auf eine präzise Messung der Probertemperatur, ein einfaches Einspannen

der Probe und ein leichtes Einführen des Probenkopfes in den Ofen gesetzt. Der Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Mit dieser Vorrichtung ist es möglich, Proben mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1 – 3 mm zu messen.

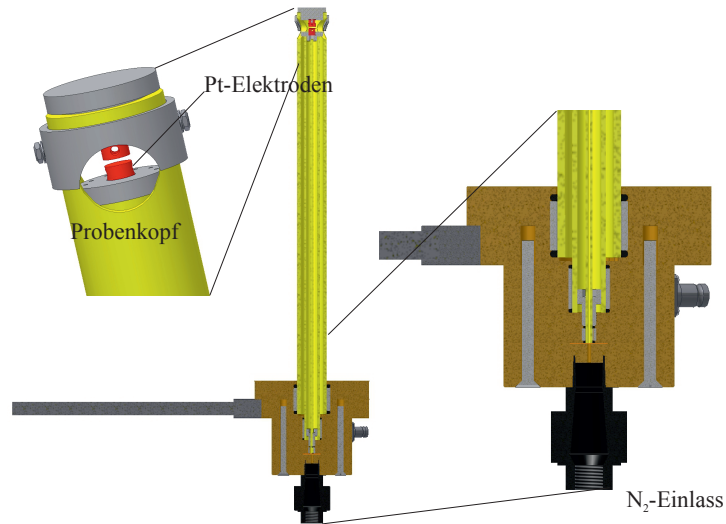


Abbildung 6.2: Technische Zeichnung der *Seebeck*-Messzelle. Der Probenkopf und der untere Teil der Zelle sind vergrößert dargestellt. Die Probe mit einem Durchmesser von 6 mm wird im Probenkopf fixiert. Dabei können unterschiedliche Gewichte verwendet werden, um den Anpressdruck optimal zu gewährleisten. Die untere Elektrode wird durch einen Stickstoffstrom gekühlt. Der Einlass ist auf dem Bild markiert.

Die Messzelle wurde aus *Macor*[®] gefertigt. Neben der hohen Temperaturstabilität ist dieses Material ein Isolator, wodurch Kurzschlüsse vermieden werden. Die Zelle ist aus drei coaxial verlaufenden Rohren gebaut. Das Innere ist mit einem Auslass zu einem schaltbaren Magnetventil verbunden. Dieses verläuft bis kurz unter die untere Elektrode, die durch einen Stickstoffstrom gekühlt wird. Das zweite Rohr dient dem Abtransport des Kühlgases. An der äußeren Seite des mittleren Rohres sind sechs *Macor*[®]-Führungen mit Hochtemperaturkleber verklebt, in denen die Drähte zur Kontaktierung der Elektroden verlaufen. Ein drittes *Macor*[®]-Rohr dient zum Schutz der Verkabelung. Die Thermoelementdrähte werden über Thermoelementstecker, Typ-K mit den Reglern verbunden. Zur Kontaktierung der Probe dienen zwei Platin-Elektroden, da dieses Metall in der thermoelektrischen Spannungsreihe per Definition gleich null gesetzt ist [185] und auf Grund der chemischen Inertheit. Für das

Einspannen der Proben kann die obere Platinelektrode mit Hilfe eines Edelstahlrings vertikal bewegt werden. Die untere Platinelektrode ist in einer *Macor*[®]-Aufnahme aufgeklebt. Um eine optimale Kontaktierung zu gewährleisten, kann die obere Elektrode mit verschiedenen Gewichten aus Edelstahl beschwert werden. Der Ofen ist in einem vertikal-variablen Gestell fixiert und wird zur Messung runtergefahren, so dass sich der Probenkopf ca. 13 cm in dem Ofen befindet. Die Temperatur des Ofens wird über ein Typ-K Thermoelement, welches von oben in den Ofen geführt in unmittelbarer Nähe zur Probe bestimmt. Die Temperaturmessung in den Platinelektroden erfolgt ebenfalls über Typ-K Thermoelemente, welche in die Elektroden eingelassen sind (Abbildung 6.3).

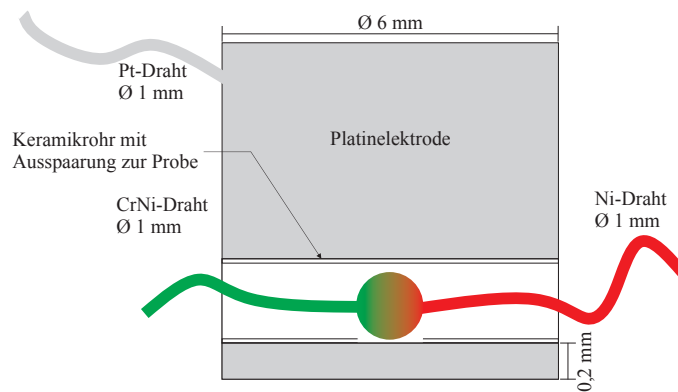


Abbildung 6.3: Aufbau der Elektroden zur *Seebeck*-Koeffizienten Messung. Die Platinelektroden werden mit einem Durchmesser von 3 mm oberhalb der Probenaufgabenfläche durchbohrt und mit einem Keramikrohr isoliert. Ein NiCr/Ni Thermofühler ist installiert.

Der Rumpf der Zelle ist aus Messing gefertigt. Um dennoch eine hohe Dauertemperaturbelastung zu ermöglichen, ist eine Wasserkühlung optional nachrüstbar. Die Drähte zur Kontaktierung werden in diesem Bereich durch hochtemperaturbeständige Kunststoffschläuche isoliert. Die Platindrähte werden über BNC-Stecker aus der Zelle geführt, wohingegen die Thermoelementdrähte über temperaturbeständige Typ K-Thermoelementstecker laufen. Weitere Details zur Zelle finden sich in [186].

6.3 Programm

Ein Programm zur dynamischen Messung des *Seebeck*-Koeffizienten wurde beim ILK DRESDEN nach dem in Abbildung 6.4 gezeigten Schema in Auftrag gegeben. Bei der dynamischen Messung wird ein Temperaturwert angefahren an dem 20 verschiedene Messpunkte (simultan ΔU , T_I und T_{II}) ermittelt werden. Über diese Werte wird der *Seebeck*-Koeffizient bei der entsprechenden Temperatur berechnet.

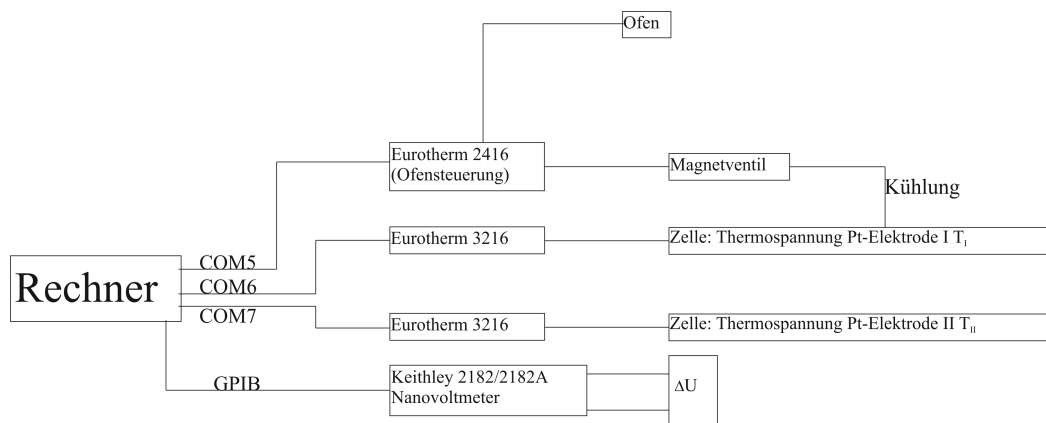


Abbildung 6.4: Schema für die Steuerung des Programms SEEB.

Hardware

Zur Installation der Treiber und des Softwarepaketes SEEB [187] ist ein Rechner mit einem Windows XP Betriebssystem und einer Prozessortaktung von 1 GHz nötig. Die Systemkonfiguration muss außerdem 3 COM-Schnittstellen, sowie eine GPIB Schnittstelle enthalten. Bei einer Standortverlegung des Messstandes ist auf die richtige Belegung der Schnittstellen zu achten (siehe Anleitung zu [187]). Zur Regelung des Ofens und des Magnetventils wird ein EURO THERM 2416 Regler verwendet, der neben den üblichen Eigenschaften über einen Relaisausgang verfügt. Die Thermospannungen direkt an den Elektroden werden über zwei EURO THERM 3216 Regler ausgelesen. Zur genauen Messungen der Spannungen zwischen den Elektroden dient ein KEITHLEY 2182A Nanovoltmeter.

Software

Die Software SEEB dient der Datenerfassung der Soll- und Istwerte des Ofens (EUROTHERM 2416), der Istwerte für die Temperaturen an der Probe (EUROTHERM 3216) und der Istwerte des Nanovoltemeters (KEITHLEY 2182A). Die jeweiligen Geräte sind über drei RS232-Schnittstellen (Modbus RTU, EURO THERM 2416 und EURO THERM 3216) und einer GPIB-Schnittstelle (General Purpose Interface Bus, KEITHLEY 2182A) mit dem Messrechner verbunden. Die Sollwertvorgabe für den Ofen (Regler EURO THERM 2416) erfolgt durch Eingabe der Start- und Endtemperatur und der Schrittweite. Die Messung erfolgt mit einer reversiblen Rampe, wobei die Sollwerte durch Prüfung der Stabilitätszeiten und -toleranzen im Ofen und an beiden Elektroden überprüft werden. Zur Messung wird das Magnetventil von dem EURO THERM 2416 geöffnet, die Anzahl der Messpunkte und die Zeit der Messverzögerung nach öffnen des Magnetventils sind variabel. Die Software SEEB wurde auf der Plattform LABVIEW 2010 von NATIONAL INSTRUMENTS erstellt. Ein Screenshot des Info-Fensters ist in Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite abgebildet, welches nach Programmstart angezeigt wird. Nach Start der Kommunikation werden im 1 s Intervall die Messwerte der Geräte aktualisiert.

In der ersten Spalte können allgemeine Angaben zur Messung, sowie ΔT_{min} (minimale Temperaturdifferenz, bei dem ein Messwert für die Mittelwertbildung herangezogen wird; Gültigkeitskriterium) eingetragen werden. In der Spalte „Temperierung“ werden alle Parameter, wie Start- und Endtemperatur in Kelvin, die Schrittweite, die Haltezeit und Stabilitätszeit (Ofen und Elektroden) eingetragen. Balkendiagramme zeigen online die Stabilitätszeiten an. Die folgenden drei Spalten zeigen die jeweiligen Temperaturen an den Elektroden, sowie Einstellungsmöglichkeiten für das KEITHLEY 2182A und die entsprechende Spannung. Das Fenster Display-Temperierung zeigt eine graphische Darstellung des Temperatur- und Spannungsverlauf. Im Display-Seebeck werden die Messpunkte der Seebeck-Messung dargestellt und die Mittelwerte für die Spannung und das ΔT berechnet. Im Fenster Messwerte-Seebeck werden die Seebeck Messwerte mit dem jeweiligen Gültigkeitskriterium (0 für ΔT_{min} zu gering und 1 für ΔT_{min} ausreichend) angezeigt, woraus der Seebeck-Koeffizient für die Ergebnisdatei erstellt wird. Das Fenster Einstellungen dient zur Kontrolle der Kommunikationseinstellungen. Diese müssen angepasst werden, sollte es zu einer Umbenennung der COM-Ports bzw. GPIB-Adresse kommen.

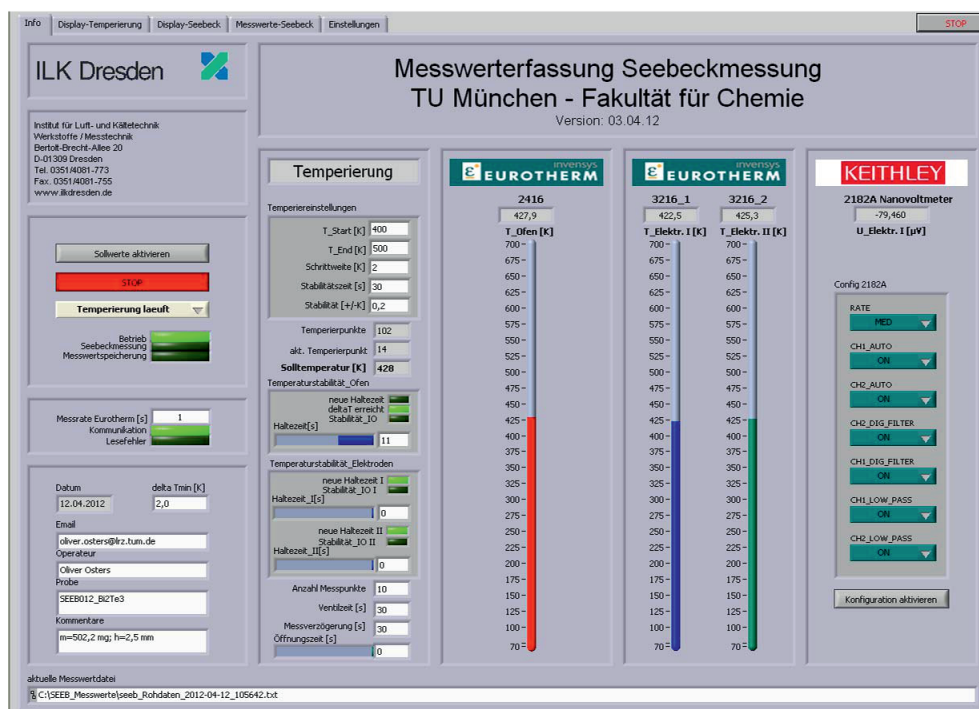


Abbildung 6.5: Startbildschirm des Programms SEEB zur Eingabe der Messparameter.

6.4 Testmessung

In diesem Kapitel wird eine Testmessung einer Probe $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ beschrieben. Dieser Abschnitt soll als Messprotokoll für zukünftige Mitarbeiter dienen und die Bedienung des Messtandes erleichtern. Auf Grund der speziellen Eigenschaften eignet sich dieses Silberpolychalkogenidhalogenid hervorragend als Referenzmaterial. Das Pressen einer Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm erfolgt mit einem Presswerkzeug und einer hydraulischen, uniaxialen Handpresse der Firma MASSEN GMBH. Die Probenhöhe muss zwischen 1 – 3 mm betragen. Die Tablette wird zwischen den Pt-Elektroden mit Hilfe von Gewichten fixiert und der Ofen vorsichtig über die Zelle gefahren. Dabei sind die Markierungen an der Zelle zu beachten (Achtung: Bruchgefahr). Nach Eingabe der Parameter T_{Start} (K), T_{End} (K), Schrittweite (K), Stabilitätszeit (s), Stabilität (\pm K), Anzahl Messpunkte, Ventilzeit (s), Messverzögerung (s) und ΔT_{min} kann die Messung gestartet werden. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, empfiehlt sich eine Stabilitätszeit von 30 s

mit einer Stabilität von $\pm 0,2$ K und einer Ventilzeit zwischen 3 – 5 s. Die Messverzögerung wird eine Sekunde kürzer als die Ventilzeit eingestellt. Da bei geöffnetem Magnetventil sehr starke Temperaturschwankungen nicht zu vermeiden sind, ist eine Messung während der Ventilzeit stark fehlerbehaftet. Dies führt zu erhöhten Werten für den Seebeck-Koeffizienten und einer Verschiebung der Schalttemperatur zu höheren Temperaturen (siehe Abbildung 6.6 und [19]). Zur Minimierung des Fehler empfehlen sich 20 Messpunkte bei einem $\Delta T_{min} = 2$ K, um starke Temperaturschwankungen zu minimieren. Eine Änderung der Software ist notwendig, um eine Messung nach Abschluss der Ventilzeit zu ermöglichen. Die Auswertung der Daten erfolgt mit einem Tabellenkalkulationsprogramm, wobei die Temperatur gegen den Seebeck-Koeffizienten aufgetragen wird.

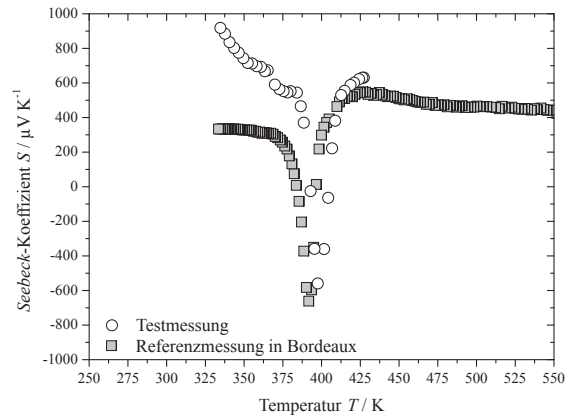


Abbildung 6.6: Ergebnisse einer Testmessung mit dem entwickelten Messstand im Vergleich mit Literaturwerten des Seebeck-Koeffizienten von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [19].

6.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messplatz zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten entwickelt und gebaut, mit dem Messungen in einem Temperaturbereich von 320 bis 1273 K von Materialien mit Seebeck-Koeffizienten im Bereich von einigen $\mu\text{V K}^{-1}$ (Metalle) bis zu einigen Hundert $\mu\text{V K}^{-1}$ (Halbleiter) möglich sind. Erste Messungen zeigen realistische Werte, sowohl für Metalle als auch für Halbleiter. Allerdings sind die Absolutwerte auf Grund von Verzögerung der Temperatureinstellungen an den Elektroden (minimaler Luftraum zwischen Thermoelement und Elektrode) leicht verzögert. Eine Änderung der Software ist daher notwendig, um eine Messung nach Abschluss der Ventilzeit zu ermöglichen, um somit eine teilweise Relaxation der Temperatur in der Elektrode zu ermöglichen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden drei wesentliche Themenblöcke bearbeitet. Neben den festkörperchemischen Beiträgen zu den Untersuchungen zur Phasenbildung der Pniktite und der Synthese und Charakterisierung von Silber(poly)chalkogenidhalogeniden wurde ein Messstand zur temperaturabhängigen Messung der Impedanz, sowie ein Messstand zur temperaturabhängigen Messung des *Seebeck*-Koeffizienten geplant, gebaut und in Betrieb genommen.

Untersuchungen zur Phasenbildung der Pnikogene Bei den Untersuchungen zur Phasenbildung von schwarzem Arsen und der festen Lösung $o\text{-As}_{1-x}\text{P}_x$ konnte bewiesen werden, dass schwarzes Arsen metastabil ist und bis heute nicht phasenrein synthetisiert werden konnte. Dabei wurde in Kooperation mit den Arbeitsgruppen *Schmidt* und *Wehrich* eine Methode entwickelt, die eine zielgerichtete Synthese von metastabilen Phasen durch Gasphasenreaktionen in bekannten Systemen ermöglicht. Neueste Untersuchungen an dem oben genannten System zeigen, dass sogar die Synthese einer festen Lösung von faserförmigen $\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ ($y = 0 - 0,3$) möglich ist.

$\text{Cu}_4\text{Cd}_2\text{As}_{16}$ ist die erste Verbindung im System Cu-Cd-As und das erste Münzmetall-Übergangsmetall-Polyarsenid mit einem schichtartigen Aufbau. Auf Grund der Isotypie zum $\text{Cu}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$ eignet sich diese Verbindung hervorragend als Modellverbindung für elektrochemische Untersuchungen, beispielsweise im Hinblick auf eine mögliche Lithium-Interkalation. Dabei soll erörtert werden, in wie weit sich eine Variation des Schichtabstandes auf die Kapazität und die Zyklenstabilität auswirkt. Durch die Synthese des ersten Münzmetall-Übergangsmetall-Polyarsenids scheinen die richtigen Syntheseparameter gefunden worden zu sein, um weitere Polyarsenide in diesem System, wie das kürzlich isolierte $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{As}_{16}$, zu synthetisieren.

Mit der intermetallischen *Laves* Phase $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ ist es gelungen, eine neue Strukturvariante in der größten Gruppe der Intermetalle zu isolieren. Es ist bemerkenswert, dass trotz der zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet, immer noch neue Facetten in der Strukturchemie der *Laves* Phasen zu entdecken sind. $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ zeigt ein *Pauli*-paramagnetisches Verhalten. In weiteren Arbeiten wird zu zeigen sein, in wie weit der $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ Strukturtyp auch in anderen Phasen zu isolieren ist. Weiterhin sind $\text{Cu}_4\text{Cd}_2\text{As}_{16}$ und $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ die ersten Vertreter im ternären Phasendiagramm Cu-Cd-As überhaupt, weshalb weitere systematische Untersuchungen an diesem System zu weiteren neuen Verbindungen führen können. Auch das System Cu-Zn-As wird weiter zu erschließen sein.

Silber(poly)chalkogenidhalogenide Bei der thermoelektrischen Charakterisierung von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ konnten reversible Änderungen der physikalischen Eigenschaften gefunden werden. Dafür sind attraktive d^{10} - d^{10} Wechselwirkungen in der Kationenteilstruktur verantwortlich. Im Gegensatz zu dem Silberpolychalkogenidhalogenid $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}$ zeigt $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ weder einen Wechsel des Vorzeichens noch einen scharfen Effekt. Dies ist eine Bestätigung und Erweiterung des Konzepts, dass *Peierls* verzerrte Strukturen und niederdimensionale Wechselwirkungen, entweder in der Kationen- oder in der Anionenteilstruktur, zu einer definierten Modulation der elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften führen. In neueren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ durch Substitution gezielt variiert werden können. Der Einfluss der Substitution in der Kationenteilstruktur steht allerdings noch aus.

Der *Seebeck*-Koeffizient von $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$, einem weiteren Silberpolychalkogenidhalogenid, wurde bestimmt. Auf Grund des nicht vorhandenen Phasenübergangs kann eine Schaltung der Halbleitereigenschaften nicht über eine Variation der Temperatur erreicht werden, sondern ist in diesem Fall spannungsinduziert. Weitere Experimente sind geplant, um die thermoelektrischen Eigenschaften der Substitutionsvarianten von $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{Br}$ und dem nahen verwandten Strukturtypen $\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{BrI}$ zu untersuchen.

Die Verbindungsklasse der Silber(poly)chalkogenidhalogenide lässt sich allgemein durch ein einfaches topologisches Prinzip aus eindimensionalen und zweidimensionalen Baueinheiten beschreiben. Abstände zwischen den Atomen liegen hierbei im Bereich der Summe *van der*

Waals-Radien und werden zur Veranschaulichung diskutiert. Dieses Konzept dient zum einen der Unterstützung bei der Strukturlösung und dem Verständnis der physikalischen Eigenschaften, zum anderen soll es zur gezielten Synthese neuer Verbindungen dieser Substanzklasse verwendet werden. Auch ein Transfer auf die anderen Münzmetalle sowie auf die Alkalimetalle sollte möglich sein. Die Arbeiten Messel zeigen, dass bei kinetisch kontrollierter Reaktionsführung isostrukturelle Verbindungen möglich sind. Weitere Untersuchungen müssen aber zeigen, in wie weit sich dieses Konzept auch auf die Alkalimetalle erweitern lässt.

Publikationsliste

Teil dieser publikationsbasierten Dissertation sind die folgenden Veröffentlichungen:

Highly Dynamic Chalcogen Chains in Silver(I) (Poly)Chalcogenide Halides: a New Concept for Thermoelectrics?

Tom Nilges, Melanie Bawohl, Stefan Lange, Julia Messel, Oliver Osters, *J. Electron. Mater.* **2010**, *39*, 2096.

Structure Topology in Silver(I)-(poly)chalcogenide halides: A helpful Tool to understand Structure Relations and Properties

Tom Nilges, Melanie Bawohl, Julia Messel, Oliver Osters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 15.

Reversible Property Switching, Thermoelectric Performance, and d^{10} - d^{10} Interactions in Ag_5Te_2Cl

Tom Nilges, Oliver Osters, Melanie Bawohl, Jean-Louis Bobet, Bernard Chevalier, Rodolphe Decourt, Richard Weihrich, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2946.

Silver(I)(poly)chalcogenide Halides - Ion and Electron High Potentials

Tom Nilges, Melanie Bawohl, Oliver Osters, Stefan Lange, Julia Messel, *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1505.

A Conceptual Approach to Materials for Resistivity Switching and Thermoelectrics

Oliver Osters, Melanie Bawohl, Jean-Louis Bobet, Bernard Chevalier, Rodolphe Decourt, Tom Nilges, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 944.

Cu_{4.35}Cd_{1.65}As₁₆: the first polyarsenic compound in the Cu-Cd-As system

Oliver Osters, Tom Nilges, *Acta Crystallogr. E* **2011**, *67*, i62.

Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: Schwarzes Arsen - Fiktion oder Wirklichkeit?

Oliver Osters, Tom Nilges, Frederik Bachhuber, Florian Pielhofer, Richard Wehrich, Michael Schöneich, Peer Schmidt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*(12), 3049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*(12), 2994.

Cd₄Cu₇As, The First Representative of a Fully Ordered, Orthorhombically Distorted MgCu₂ Laves phase

Oliver Osters, Tom Nilges, Michael Schöneich, Peer Schmidt, Jan Rothballer, Florian Pielhofer, Richard Weichrich, *Inorg. Chem.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1021/ic3005213>.

Außerdem wurden Teile dieser Arbeit auf internationalen Fachtagungen vorgestellt:

17th Conference on Solid State Ionics (SSI-17), 28.06.-03.07.2009 ,Toronto/CAN

- Oliver Osters, Melanie Bawohl, Martin Janssen, Hans-Dieter Wiemhöfer, Tom Nilges: „Structural and physical property tuning in the silver(I) polychalcogenide halides Ag₂₃Q₁₂X (Q = S, Se, Te; X = Cl, Br, I).“

12th European Conference on Solid State Chemistry, 20.-23.09.2009, Münster

- Tom Nilges, Melanie Bawohl, Julia Messel, Oliver Osters: „A route to reversible redox switch materials.“

Hirschegg-Seminar zur Festkörperchemie, 03.-06.06.2010, Hirschegg/Kleinwalsertal/AUT

- „Ag₅Te₂Cl - Modulation der elektronischen Struktur über schwache attraktive d¹⁰-d¹⁰ Wechselwirkungen.“

15. Vortragstagung der GDCH-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, 20.-22.09.2010, Berlin

- Tom Nilges, Oliver Osters, Peer Schmidt, Michael Schöneich, Richard Wehrich, Frederik Bachhuber: „Untersuchungen zur Bildung von schwarzem Arsen“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 2088.

13th European Conference on Solid State Chemistry, 25.-28.09.2011, Lund/SWE

- Oliver Osters, Michele Piana, Hubert Gasteiger, Tom Nilges: „Cu₄M₂As₁₆: The first polyanionic compound in the phase triangle Cu-M-As (*M* = Zn, Cd).“

Literaturverzeichnis

- [1] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896.
- [2] M. Bawohl, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 667.
- [3] R. Wehrich, S. Lange, T. Nilges, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 519.
- [4] S. Lange, M. Bawohl, R. Wehrich, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5736.
- [5] S. Lange, C. P. Sebastian, L. Zhang, H. Eckert, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5878.
- [6] A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5232.
- [7] A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2373.
- [8] Holleman, A. F.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, 102. Auflage, **2007**.
- [9] M. Bichat, L. Monconduit, J. Pascal, F. Favier, *Ionics* **2005**, *11*, 66.
- [10] H. Pfeiffer, F. Tancret, T. Brousse, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4763.
- [11] C. Marino, A. Debenedetti, B. Fraisse, F. Favier, L. Monconduit, *Electrochem. Comm.* **2011**, *13*, 346.
- [12] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacin, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E170.
- [13] M. Bawohl, Dissertation, WWU Münster, **2010**.
- [14] T. J. Seebeck, *Abh. Preuss. Akad. Wiss.* **1821**, 265.
- [15] J. Yang, F. Stabler, *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 1245.

-
- [16] J. C. A. Peltier, *Ann. Chim. Phys.* **1834**, 371.
- [17] C. B. Vining, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 83.
- [18] B. C. Sales, *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* **2007**, 4, 291.
- [19] T. Nilges, S. Lange, M. Bawohl, J. M. Deckwart, M. Janssen, H.-D. Wiemhöfer, R. Decourt, B. Chevalier, J. Vannahme, H. Eckert, R. Wehrich, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 101.
- [20] CAL Controls LTD., *CALgrafix Standard*.
- [21] Stoe & Cie GmbH, *WinX^{POW} (Version 2.08)*, **2003**.
- [22] FIZ Karlsruhe, *FindIt, ICSD Database (Version 1.7.0)*, **2010**.
- [23] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (Version 1.0)*, SM International, Materials Park, **2007/8**.
- [24] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-Area (Version 1.56)*, **2011**.
- [25] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-Red32 (Version 1.31)*, **2005**.
- [26] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-SHAPE (Version 2.07)*, **2005**.
- [27] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006. Crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [28] B. T. M. Willis, *Acta Crystallogr. A* **1969**, 25, 277.
- [29] U. H. Zucker, H. Schulz, *Acta Crystallogr. A* **1982**, 38, 563.
- [30] U. H. Zucker, H. Schulz, *Acta Crystallogr. A* **1982**, 38, 568.
- [31] R. Bachmann, H. Schulz, *Acta Crystallogr. A* **1984**, 40, 668.
- [32] W. F. Kuhs, *Acta Crystallogr. A* **1992**, 48, 80.
- [33] Netzsch Gerätebau GmbH, *Netzsch Proteus - Thermal Analysis - (Version 5.2.0)*, Wittelsbacherstr. 42, D-95100 Selb, **22.09.2010**.

-
- [34] P. Dordor, E. Marquestaut, G. Villeneuve, *Rev. Phys. Appl.* **1980**, *15*, 1607.
- [35] A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 714.
- [36] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235.
- [37] G. Fasol, M. Cardona, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Solid State Comm.* **1984**, *52*, 307.
- [38] W. Hittorf, *Ann. Phys. Chem.* **1865**, *126*, 193.
- [39] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 125.
- [40] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788.
- [41] K. J. Chang, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 6177.
- [42] S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4028.
- [43] T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1707.
- [44] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.
- [45] A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2550.
- [46] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324.
- [47] H. Stöhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *242*, 138.
- [48] C. S. Barrett, *Aust. J. Phys.* **1960**, *13*, 209.
- [49] D. Schiferl, C. S. Barrett, *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 30.
- [50] H. Krebs, W. Holz, K. H. Worms, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1031.
- [51] P. M. Smith, A. J. Leadbetter, A. Apling, *J. Phil. Mag* **1975**, *31*, 57.
- [52] M. Pušelj, Z. Ban, D. Grdenić, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 289.

-
- [53] H. G. von Schnering, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [54] R. Pöttgen, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Vol. VIII Auflage, **2005**.
- [55] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *154*, 32.
- [56] W. Bauhofer, M. Wittmann, H. G. von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42*, 687.
- [57] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 13.
- [58] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 467.
- [59] W. Schmettow, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 895.
- [60] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, *217*, 485.
- [61] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, *217*, 487.
- [62] W. Höhle, J. Buresch, J. Wolf, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, *217*, 489.
- [63] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 963.
- [64] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 171.
- [65] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2166.
- [66] H. He, C. Tyson, S. Bobev, *Crystals* **2011**, *1*, 87.
- [67] D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 36.
- [68] F. Emmerling, D. Petri, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2490.
- [69] M. E. Fleet, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 122.

- [70] L. Cervinka, A. Hrubý, *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 457.
- [71] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5177.
- [72] W. Höhle, G. Krogull, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 17.
- [73] D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1980**, *32*, 357.
- [74] W. Jeitschko, A. J. Foecker, D. Paschke, M.V. Dewalsky, Ch. B. H. Evers, B. Künne, A. Lang, G. Kotzyba, U. Ch. Rodewald, M. H. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1112.
- [75] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, 2nd ed.*, ASM International in Materials Park, OH., **1991**.
- [76] J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3107.
- [77] J. B. Friauf, *Phys. Rev.* **1927**, *29*, 34.
- [78] F. Laves, H. Witte, *Metall-Wirtschaft, -Wissenschaft und -Technik* **1935**, *14*, 645.
- [79] G. E. R. Schulze, *Z. Elektrochem.* **1939**, *45*, 849.
- [80] E. Akiba, H. Iba, *Intermetallics* **1998**, *6*, 461.
- [81] J. D. Livingston, *Phys. Status Solidi A* **1992**, *131*, 415.
- [82] J. Y. Yu, Y. Q. Lei, C. P. Chen, J. Wu, Q. D. Wang, *J. Alloy. Compd.* **1995**, *231*, 578.
- [83] M. Song, I. Kwon, D. Ahn, M. Sohn, *Met. Mater. Int.* **2001**, *7*, 257.
- [84] N. A. de Oliveira P. J. von Ranke, M. V. Tovar Costa, A. Troper, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8879.
- [85] N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, *Phys. Rep.* **2010**, *489*, 89.
- [86] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 7601.
- [87] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184.

-
- [88] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 483.
- [89] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 65.
- [90] C. L. Vold, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1289.
- [91] K.-J. Range, F. Rau, U. Klement, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 1485.
- [92] G. Leitner, G. E. R. Schulze, *Krist. Tech.* **1971**, *6*, 449.
- [93] F. Laves, *Metall-Wirtschaft, -Wissenschaft und -Technik* **1936**, *15*, 631.
- [94] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 721.
- [95] F. Laves, H. Witte, *Metall-Wirtschaft, -Wissenschaft und -Technik* **1936**, *15*, 840.
- [96] Y. Komura, Y. Kitano, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 2496.
- [97] Y. Komura, K. Tokunaga, *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 1548.
- [98] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 105.
- [99] A. Ormeci, A. Simon, Y. Grin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9182.
- [100] J. H. Zhu, C. T. Liu, L. M. Pike, P. K. Liaw, *Intermetallics* **2002**, *10*, 579.
- [101] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics* **2005**, *13*, 1056.
- [102] M. Palm, G. Inden, N. Thomas, *J. Phase Equilib.* **1995**, *16*, 209.
- [103] K.-J. Range, F. Rau, U. Klement, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1333.
- [104] K. Cenzual, B. Chabot, E. Parthé, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 229.
- [105] A. Vernière, P. Lejay, P. Bordet, J. Chenavas, J. P. Brison, P. Haen, J. X. Boucherle, *J. Alloys Compd.* **1994**, *209*, 251.
- [106] P. Schmidt, M. Schöneich, M. Bawohl, T. Nilges, R. Weihrich, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, DOI: 10.1016/j.tca.2012.04.022.

-
- [107] V. B. Rybakov, L. A. Aslanov, S. V. Volkov, Z. A. Fokina, V. F. Lapko, *Zh. Neorg. Khim.* **1991**, *36*, 2534.
- [108] P. G. Jones, D. Jentsch, E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 210.
- [109] P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr. C* **1987**, *43*, 607.
- [110] P. G. Jones, D. Jentsch, E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 1483.
- [111] C. Freire Erdbruegger, D. Jentsch, P. G. Jones, E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1553.
- [112] W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 175.
- [113] R. B. Beeken, A. T. Haase, B. H. Hoerman, S. E. Sulzer, *Solid State Ionics* **1996**, *86-88*, 83.
- [114] P. M. Carkner, H. M. Haendler, *J. Solid State Chem.* **1976**, *18*, 183.
- [115] T. Sakuma, T. Kaneko, H. Takahashi, K. Honma, R. B. Beeken, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**, *62*, 4659.
- [116] S. Schnieders, P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 323.
- [117] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 243.
- [118] A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 201.
- [119] J. Fenner, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 3084.
- [120] J. Fenner, D. Mootz, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 367.
- [121] D. Mootz, A. Rabenau, H. Wunderlich, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 583.
- [122] H. M. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1974**, *10*, 175.
- [123] H. M. Haendler, P. M. Carkner, *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 35.

-
- [124] T. Sakuma, T. Kaneko, T. Kurita, H. Takahashi., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, *60*, 1608.
- [125] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 203.
- [126] W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1493.
- [127] M. Wagener, H.-J. Deiseroth, B. Engelen, C. Reiner, S. T. Kong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1765.
- [128] H.-J. Deiseroth, M. Wagener, E. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *24*, 4755.
- [129] Z. Bontschewa-Mladenowa, N. Aramov, D. Rajkowa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 306.
- [130] R. Blachnik, G. Kudermann, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 1.
- [131] R. Blachnik, H. A. Dreisbach, *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 115.
- [132] T. Doert, E. Rönsch, F. Schnieders, P. Böttcher, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 89.
- [133] T. Nilges, S. Nilges, A. Pfitzner, T. Doert, P. Böttcher, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 806.
- [134] P. Böttcher, Th. Doert, Ch. Druska, S. Bradtmöller, *J. Alloys Comp.* **1997**, *246*, 209.
- [135] J. N. Bradley, P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2069.
- [136] B. Reuter, K. Hardel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 82.
- [137] R. C. Agrawal, R. K. Gupta, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 1131.
- [138] A. Mroczek, M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 111.
- [139] M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 361.
- [140] St. Karbanov, Z. Bontschewa-Mladenowa, N. Aramov, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 1496.
- [141] R. B. Beeken, S. M. Wang, D. R. Smith, *Solid State Ionics* **2002**, *53–56*, 220.

-
- [142] T. Nilges, J. Messel, M. Bawohl, S. Lange, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4080.
- [143] T. Nilges, J. Messel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2185.
- [144] S. Lange, T. Nilges, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2538.
- [145] S. Lange, M. Bawohl, D. Wilmer, M.-W. Meyer, H.-D. Wiemhöfer, T. Nilges, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1401.
- [146] J. Messel, Dissertation, WWU Münster, **2011**.
- [147] S. Lange, M. Bawohl, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2625.
- [148] O. Osters, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 297.
- [149] T. Nilges, M. Bawohl, S. Lange, J. Messel, O. Osters, *J. Electron. Mater.* **2010**, *39*, 2096.
- [150] Q. Zhang, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10910.
- [151] G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran, S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 2967.
- [152] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229.
- [153] J. Janek, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 88.
- [154] T. Nilges, M. Bawohl, S. Lange, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 955.
- [155] T. Nilges, M. Bawohl, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 629.
- [156] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136.
- [157] T. Nilges, S. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1749.
- [158] T. Nilges, S. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 3002.
- [159] T. Nilges, C. Dreher, A. Hezinger, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 79.
- [160] J. Messel, T. Nilges, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 1077.

-
- [161] M. Bawohl, T. Nilges, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 1083.
- [162] N. Eckstein, T. Nilges, R. Decourt, J.-L. Bobet, B. Chevalier, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 778.
- [163] N. Eckstein, J.-L. Bobet, B. Chevalier, T. Nilges, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 1005.
- [164] M. Janssen, Dissertation, WWU Münster, **2011**.
- [165] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818.
- [166] D. I. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 125202.
- [167] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 97.
- [168] U. Rodewald, *Advance*, Münster, **2008**.
- [169] R. C. Agrawal, R. K. Gupta, *J. Mat. Sci.* **1999**, *34*, 1131.
- [170] J. R. Macdonald, E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2005**.
- [171] R. Kories, H. Schmidt-Walter, *Taschenbuch der Elektrotechnik: Grundlagen und Elektronik*, DEUTSCH, **2004**.
- [172] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy, 1. Auflage*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., **2008**.
- [173] E. Freudenthaler, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, **1997**.
- [174] U. Fischer, *Tabellenbuch Metall*, Europa Verlag, **2002**.
- [175] J. N. Bradley, P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 424.
- [176] J. N. Bradley, P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 2516.
- [177] H. Leupolt, ILK, *IMP110211*, Dresden, **2011**.
- [178] Scribner Associates Inc., *ZView (Version 3.2.)*, Southern Pines, **2007**.

-
- [179] M. Cutler, N. F. Mott, *Phys. Rev.* **1969**, *181*, 1336.
- [180] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8768.
- [181] R. Franz, G. Wiedemann, *Ann. Phys.* **1853**, *165*, 497.
- [182] W. Zeier, M. Panthöfer, J. Janek, W. Tremel, *Chem. unserer Zeit* **2011**, *45*, 188.
- [183] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Sarmat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder, *Science* **2008**, *321*, 554.
- [184] R. W. Keyes, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 564.
- [185] H. Stöcker, *Taschenbuch der Physik*, Deutsch, **2004**.
- [186] P. Jungenblut, Fachhochschule Südwestfalen, Iserlohn, **2012**.
- [187] H. Leupolt, ILK, *SEEB120211*, Dresden, **2011**.