



Fakultät für Chemie

Fachgebiet: Synthese und Charakterisierung innovativer  
Materialien

**Untersuchung und Charakterisierung  
des Phasengebietes M-Q-X  
(M = Ag, Cu; Q = Chalkogen; X = Halogen)**

Dipl.-Chem. Malte Giller

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. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges
2. Univ.-Prof. Dr. Thomas Brück

Die Dissertation wurde am 26.06.2014 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 30.07.2014 angenommen.



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2010 bis März 2014 an der Fakultät für Chemie 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.



Ich möchte mich herzlich bei folgenden Personen für die Unterstützung während meiner Arbeit bedanken:

- Herrn Prof Dr. Tom Nilges für die interessante Themenstellung, die Möglichkeit die Doktorarbeit durchzuführen, sowie für die Diskussionsbereitschaft und die sehr gute Betreuung.
- Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer, Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt und Paul Klar, M. Sc. für die durchgeführten Messungen am PPMS in Augsburg.
- Herrn Prof. Dr. Sebastian Günther, Jürgen Kraus M. Sc. und Sebastian Schwamminger M. Sc. für die Zusammenarbeit bei den XPS-Messungen.
- Herrn Dr. Oliver Osters für die durchgeführten Messungen am Einkristalldiffraktometer, die Hilfestellung bei Fragen und Problemen und die schöne gemeinsame Zeit in München.
- Herrn Dipl. Chem. Magnus Greiwe für die Aufnahme der EDX-Spektren.
- Frau Lucia Weissenborn für ihre Hilfsbereitschaft und die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten.
- Herrn Dr. Oliver Osters, Frau Marianne Köpf M. Sc., Frau Carolin Grotz M. Sc., Herrn André Utrap M. Sc. und Herrn Max Baumgartner M. Sc. für die gute Laborkameradschaft.
- Den Herren André Utrap M. Sc. und Max Baumgartner M. Sc. für die Zeiten im reziproken Raum.
- Frau Jennifer Ludwig M. Sc., Frau Carolin Grotz M. Sc. Herrn André Utrap M. Sc. und Herrn Thomas Wagner M. Sc. für das kritische Korrekturlesen von großen Teilen dieser Arbeit.

- Dem gesamten AK Fässler für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, Integration in München und die wissenschaftlichen Diskussionen im Rahmen des gemeinsamen Mitarbeiterseminars.
- Der AG Fluorchemie für ihre stetige Hilfe insbesondere am Anfang während des Aufbaus der Labaratorien.
- Herrn Dr. Wilhelm Klein für die Instandhaltung der Geräte.
- Den Mitarbeitern in den Glasbläser-, Feinmechanik- und Elektronikwerkstätten für ihre Hilfsbereitschaft.
- Einen besonderen Dank gebührt meinen Masterstudenten Carolin Grotz M. Sc. und Max Baumgartner M. Sc. sowie meiner Bachelorstudentin Alex Gerstle B. Sc. für ihr fleißiges Engagement während der jeweiligen Arbeiten.
- Zusätzlich danke ich meinen Forschungspraktikanten: Kai Xue, Jennifer Ludwig, Michael Hess, Katharina Freitag, Sarah Konrad, Stefan Resch und Melanie Miller sowie meinen beiden Schülern Aurel Leone und Niklas Trogisch für ihre Beiträge an dieser Arbeit.
- Ein Dank geht auch an alle aktuellen und ehemaligen Mitglieder: Julia, Melli, Oli, Nadine, Magnus , Hörbi, Sarah, Marianne, Carlos, Ilo, Stephi, Gustavo, Caro, André, Janio, Dani, Franzi, Rina, Ebru und Gülnara des AK Nilges für die schöne gemeinsame Stunden, auch nach der regulären Arbeitszeit und die angenehme Atmosphäre.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern und meiner Familie für die langjährige Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion danken, ohne die diese Arbeit gar nicht möglich gewesen wäre.

# Kurzzusammenfassung

Die Untersuchungen von Verbindungen aus der Substanzklasse der Münzmetall-(poly)chalkogenidhalogenide ist von besonderem Interesse, da hier Schweratome wie Tellur neben mobilen Ionen wie Kupfer oder Silber vorliegen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei Teilgebiete bearbeitet. Der erste Abschnitt beschreibt die Synthese und Charakterisierung von neuen Verbindungen, die im Phasengebiet Cu-Te-Br und Cu-Te-S entdeckt wurden. Der zweite Abschnitt dieser Arbeit handelt von der Synthese und Charakterisierung der festen Lösung von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ .

Im Phasengebiet Cu-Te-Br und Cu-Te-S wurden insgesamt drei neue Phasen,  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  entdeckt. Es handelt sich bei allen dreien um Cu-gefüllte Varianten des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps. Aufgrund der Tatsache, dass viele supraleitende Verbindungen im  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyp kristallisieren, und dem Vorhandensein von Schweratomen wie Tellur neben mobilen Cu-Atomen, wurde an der Verbindung  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  sowohl eine vollständige magnetische als auch eine thermoelektrische Charakterisierung durchgeführt. Aus den Resultaten der magnetischen Messungen kann auf das Vorliegen von  $\text{Cu}^+$  neben  $\text{Cu}^{2+}$  im Verhältnis 2:1 geschlossen werden. Dieses ungewöhnliche Resultat konnte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt werden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass minimale Änderungen des Cu-Gehaltes im Phasengebiet Cu-Te-Br einen großen Einfluss auf die zu stabilisierende Phase ausüben. Für die Verbindung  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  konnte durch temperaturabhängige Röntgenbeugung am Einkristall und Pulver zwei Phasen charakterisiert und deren Symmetriebeziehungen mittels eines Bärninghausenstammbaums nachverfolgt werden.

Verbindungen der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  wurden mittels Röntgenbeugung am Pulver und temperaturabhängiger Röntgenbeugung am Einkristall untersucht. Als weitere Charakterisierung wurde thermische Analyse (DSC) angewendet und an ausgewählten Vertretern der Seebeck-Koeffizient bestimmt.

Dabei konnte der jeweilige maximale Substitutionsgrad für die festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0-1.0$ ),  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  ( $p = 0-0.8$ ),  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$  ( $q = 0-0.4$ ),  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  ( $a = 0-3$ ) und  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  ( $b = 0-6$ ) festgestellt werden. Anhand der durchgeführten partiellen Substitutionen ist ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen möglich. Dabei ist es besonders interessant, die Auswirkung des Einbaus auf die physikalischen Eigenschaften (Seebeck-Koeffizient) zu überprüfen. Die Klärung des gemischtvalenten Zustandes von Cu in  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  bedarf noch genauerer Untersuchungen.



## Abstract

The investigation of compounds belonging to the coinagemetal(poly)chalcogenide-halides is of particular interest due to the presence of heavy atoms like tellurium along with mobile ions like silver or copper. This work could be separated in two parts: The first one deals with three new compounds found in the phase triangles Cu-Te-Br and Cu-Te-S. The second part of this thesis focusses on the synthesis and characterization of solid solutions between  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  and  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ .

We found three new phases in the region Cu-Te-Br and Cu-Te-S,  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ , and  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . All three are copper filled representatives of the  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -type. Due to the fact that many known superconductive phases crystalize in this structure type and in combination with the presence of heavy atoms like tellurium along with mobile copper, we performed a full thermoelectric and magnetic characterization. The magnetic characterization indicates the existence of both  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in a ratio of 2:1. This result could be substained with XPS-measurements. Furthermore, the amount of copper plays an important role and determines the structure type ( $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  or  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ ). For  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ , the presence of two different phases could be substantiated via temperature dependent X-ray powder and single crystal experiments.

The solid solutions of  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  and  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  were analysed via XRD and temperature dependent single crystal X-Ray diffraction. Phase transitions were investigated via Differential Scanning Calorimetric (DSC) and the Seebeck-coefficients of selected samples were determined. For the solid solutions  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0-1.0$ ),  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  ( $p = 0-0.8$ ),  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$  ( $q = 0-0.4$ ),  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  ( $a = 0-3$ ) and  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  ( $b = 0-6$ ) we detected different areas of existence.

A better understanding of structure-property relationships has been realized by analysing these substitution patterns. Especially the effect on their physical properties like the Seebeck-coefficient should be analysed in future works. The clarification of the mixed valent state of copper in  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  needs more precise investigations.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>3</b>
2.1	Synthesen . . . . .	3
2.1.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	3
2.1.2	Festkörperreaktionen . . . . .	5
2.1.3	Lichtbogenofen . . . . .	7
2.1.4	Solvothermalsynthesen . . . . .	7
2.2	Röntgenographische Methoden . . . . .	9
2.2.1	Pulverdiffraktometrie . . . . .	9
2.2.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	10
2.3	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse . . . . .	11
2.4	CHNS-Analyse . . . . .	11
2.5	Thermische Analyse (DSC) . . . . .	12
2.6	Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten . . . . .	13
2.7	Bestimmung der magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften	14
2.8	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide</b>	<b>17</b>
3.1	Strukturchemischer Hintergrund . . . . .	18
3.1.1	Strukturbeschreibung von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}$ . . . . .	20
3.1.2	Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	23
3.2	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	25
3.2.1	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . . . . .	28
3.2.2	Vergleich von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ mit $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . . . . .	37
3.2.3	Substitutionen bei $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	41
3.2.4	Vergleich der durchgeführten Substitutionen . . . . .	66
3.3	Zusammenfassung . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Cu-gefüllte Vertreter des <math>\text{Cr}_3\text{Si}</math>-Strukturtyps</b>	<b>73</b>
4.1	Untersuchungen im Phasengebiet Cu-Te-Br . . . . .	73
4.1.1	Die Verbindung $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	74
4.1.2	Die Verbindung $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	79

4.1.3	Bestimmung der Phasenbreite im System Cu-Te-Br . . . . .	82
4.1.4	Physikalische Eigenschaften von $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	90
4.1.5	Die Verbindung $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$ . . . . .	96
4.1.6	Zusammenfassung . . . . .	98
4.2	Die Verbindung $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	99
4.2.1	Modell von Makovicky für $\text{Cu}_{6.9(1)}\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	100
4.2.2	Syntheseparameter und thermische Analyse . . . . .	103
4.2.3	Röntgenbeugung am Einkristall . . . . .	104
4.2.4	Strukturbeschreibung von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	109
4.2.5	Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	115
4.2.6	Physikalische Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	118
4.2.7	Vergleich Cu-gefüllter $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturen . . . . .	123
4.2.8	Zusammenfassung . . . . .	124
<b>5</b>	<b>Weitere durchgeführte Untersuchungen</b>	<b>127</b>
5.1	Motivation . . . . .	127
5.1.1	Festkörperreaktionen . . . . .	128
5.1.2	Solvothermalsynthesen . . . . .	130
5.1.3	Zusammenfassung . . . . .	130
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>I</b>
A.1	Kupfer- und Silber(poly)chalkogenidhalogenide . . . . .	I
A.1.1	Messungen des Seebeck-Koeffizienten . . . . .	II
A.1.2	$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . . . . .	V
A.1.3	Röntgenpulverdiffraktogramme . . . . .	XVIII
A.2	Cu-gefüllte Vertreter des $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps . . . . .	XXI
A.2.1	$\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	XXI
A.2.2	$\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	XXVI
A.2.3	Rietveld-Analysen . . . . .	XXIX
A.2.4	$\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	XXXI
A.3	Weitere durchgeführte Untersuchungen . . . . .	XLVI

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Eingesetztes Mahlprogramm zur Synthese in der Kugelmühle. . .	6
2.2	Schematischer Aufbau einer miniaturisierten Lichtbogenschweiß- apparatur. . . . .	7
2.3	Schematischer Aufbau eines Edelstahl Druckbehälters. . . . .	8
3.1	Kristallstruktur von $\gamma$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> . . . . .	21
3.2	DSC-Thermogramm der Verbindung Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> . . . . .	26
3.3	DTA-Messung von Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> . . . . .	27
3.4	Thermogramm von Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> . . . . .	28
3.5	Projektion der Schichten ( <i>0kl</i> bis <i>4kl</i> ) des reziproken Raumes von $\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> . . . . .	31
3.6	Kristallstrukturausschnitt von $\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> . . . . .	33
3.7	Darstellung der Cu-Positionen in $\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> . . . . .	35
3.8	Vergleich der Kupferverteilung für $\alpha$ -, $\beta$ -, und $\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> . . . . .	36
3.9	Umgebung der Te-Stränge von $\alpha$ - und $\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> sowie von $\alpha$ - und $\gamma$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> . . . . .	38
3.10	Abhängigkeit des Zellvolumens vom Bromgehalt <i>x</i> . . . . .	43
3.11	DSC-Thermogramme der festen Lösung Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub> . . . . .	45
3.12	Seebeck-Koeffizient von Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.85</sub> Br <sub>0.15</sub> . . . . .	47
3.13	Abhängigkeit des Zellvolumens vom Selengehalt <i>p</i> . . . . .	49
3.14	DSC-Thermogramme der festen Lösungen Cu <sub>10</sub> Te <sub>4-p</sub> Se <sub>p</sub> Cl <sub>3</sub> . . . . .	51
3.15	Abhängigkeit des Zellvolumens vom Schwefelgehalt <i>q</i> . . . . .	53
3.16	DSC-Thermogramme der festen Lösung Cu <sub>10</sub> Te <sub>4-q</sub> S <sub>q</sub> Cl <sub>3</sub> . . . . .	54
3.17	Abhängigkeit des Zellvolumens vom Silbergehalt <i>a</i> . . . . .	57
3.18	DSC-Thermogramme von Cu <sub>10-a</sub> Ag <sub>a</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> . . . . .	59
3.19	Seebeck-Koeffizient von Cu <sub>9</sub> AgTe <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> . . . . .	61
3.20	Abhängigkeit des Zellvolumens vom Kupfergehalt <i>b</i> . . . . .	63
3.21	DSC-Thermogramme der festen Lösung Ag <sub>10-b</sub> Cu <sub>b</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> . . . . .	64
3.22	Umgebung der Te-Stränge von $\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> und $\gamma$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> . . . . .	67
4.1	Kristallstrukturausschnitt von Cr <sub>3</sub> Si und Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br. . . . .	76
4.2	Die vier Typen von Br zentrierten Te <sub>12</sub> -Ikosaeder. . . . .	77
4.3	Kristallstrukturausschnitt von Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br. . . . .	80

4.4	Phasendreieck des Systems Cu-Te-Br. . . . .	82
4.5	Zellparameter $a$ in Abhängigkeit des Cu-Gehalts $x$ . . . . .	85
4.6	Rietveld-Analyse von $\text{Cu}_{5,6}\text{Te}_3\text{Br}_{1,2}$ . . . . .	88
4.7	Rietveld-Analyse von $\text{Cu}_{5,9}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	89
4.8	Elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Gütezahl $ZT$ . . .	90
4.9	Thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) und Seebeck-Koeffizient $S$ . . . . .	91
4.10	Magnetische Messung von $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	93
4.11	XPS-Messung des $\text{Cu}2p_{3/2}$ Peak von $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	95
4.12	Kristallstrukturausschnitt von $\text{Cu}_{6,9(1)}\text{Te}_3\text{S}$ im Vergleich. . . . .	102
4.13	DSC-Thermogramm von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	104
4.14	Gruppe-Untergruppe-Schema für $\alpha$ - und $\beta$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	108
4.15	Kristallstrukturausschnitt von $\beta$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	110
4.16	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\alpha$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	112
4.17	Die vier Typen von S zentrierten $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder in $\alpha$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . .	113
4.18	Umgebung von Te in $\alpha$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	114
4.19	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 298, 473 und 673 K.	115
4.20	Rietveld-Analyse von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	117
4.21	Elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) und thermoelektrische Gütezahl $ZT$ .	119
4.22	Seebeck-Koeffizient ( $S$ ) und thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ). . . . .	120
4.23	Suszeptibilität $\chi_{para}$ von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	121
4.24	Magnetisierung von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	122
A.1	Seebeck-Koeffizient von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2,95}\text{Br}_{0,05}$ . . . . .	III
A.2	Seebeck-Koeffizient von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2,80}\text{Br}_{0,20}$ . . . . .	III
A.3	Seebeck-Koeffizient von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2,75}\text{Br}_{0,25}$ . . . . .	IV
A.4	Seebeck-Koeffizient von $\text{Cu}_8\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	IV
A.5	Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3,8}\text{Se}_{0,2}\text{Cl}_3$ mit dem berechneten Diffraktogramm von $\gamma$ - $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	XVIII
A.6	Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3,6}\text{S}_{0,4}\text{Cl}_3$ mit dem berechneten Diffraktogramm von $\gamma$ - $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	XIX
A.7	Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ mit dem von $\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	XX
A.8	XPS-Spektren von Cu, $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ und CuSe. . . . .	XXIV
A.9	XPS-Übersichtspektrum von $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	XXV
A.10	Gruppe-Untergruppe-Graph für $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	XXXI
A.11	Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $\alpha$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ im Vergleich mit dem aus den Einkristalldaten von Makovicky berechneten. . . . .	XLI

# Tabellenverzeichnis

2.1	Eingesetzte Chemikalien. . . . .	4
2.2	Parameter für die Messung des Seebeck-Koeffizienten. . . . .	13
3.1	Polymorphe von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ . . . . .	19
3.2	Polymorphe von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	25
3.3	Ausgewählte interatomare Abstände für $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ , $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ und $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . . . . .	39
3.4	Berechnete Gitterparameter der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ . . . . .	44
3.5	Zusammenstellung der Phasenübergänge von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ . . . . .	46
3.6	Berechnete Gitterparameter der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$ . . . . .	48
3.7	Zusammenstellung der Phasenübergänge von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$ . . . . .	50
3.8	Berechnete Gitterparameter der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$ . . . . .	52
3.9	Zusammenstellung der Phasenübergänge von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$ . . . . .	55
3.10	Berechnete Gitterparameter der festen Lösung $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	56
3.11	Zusammenstellung der Phasenübergänge von $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . . . . .	58
3.12	Berechnete Gitterparameter der festen Lösung $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$ . . . . .	62
3.13	Zusammenstellung der Phasenübergänge von $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$ . . . . .	65
3.14	Maximale Substitutionsgrade der dargestellten festen Lösungen. . . . .	66
3.15	Zellparameter $a$ und Abstand zwischen zwei $6^3$ -Te-Netzen. . . . .	68
4.1	Ausgewählte Abstände für $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	78
4.2	Ausgewählte Abstände für $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . . . . .	80
4.3	Phasanalytische Resultate im Phasendreieck Cu-Te-Br. . . . .	84
4.4	EDX Ergebnisse ausgewählter Repräsentanten des $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ - und $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typs. . . . .	87
4.5	Ausgewählte Abstände für $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ und $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$ . . . . .	97
4.6	Lageparameter für $\text{Cu}_{6.9(1)}\text{Te}_3\text{S}$ nach Makovicky. . . . .	100
4.7	Ausgewählte Abstände für $\text{Cu}_{6.9(1)}\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	101
4.8	Ergebnisse der thermischen Analyse von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	103
4.9	Ausgewählte Abstände für $\beta$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	111
4.10	Ausgewählte Abstände für $\alpha$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	114
4.11	Übersicht der kupfergefüllten Varianten des $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps. . . . .	123

5.1	Edukte, eingestellte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „Li <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> Cl“ . . . . .	129
A.1	Synthesebedingungen bei der Darstellung der Kupfer- und Silber(poly)chalkogenidhalogenide. . . . .	I
A.2	Synthesebedingungen bei der Darstellung der Cu-gefüllten Cr <sub>3</sub> Si-Strukturen. . . . .	II
A.3	Parameter für die Messung des Seebeck-Koeffizienten. . . . .	II
A.4	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 453 K. . . . .	V
A.5	Lageparameter für $\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 453 K. . . . .	VI
A.6	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 453 K. . . . .	VI
A.7	Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für $\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 453 K. . . . .	VI
A.8	Ausgewählte Abstände für $\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 453 K. . . .	VII
A.9	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 338 K. . . . .	VIII
A.10	Lageparameter für $\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 338 K. . . . .	IX
A.11	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 338 K. . . . .	X
A.12	Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für $\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 338 K. . . . .	XI
A.13	Ausgewählte Abstände für $\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 338 K. . . .	XII
A.14	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 193 K. . . . .	XIII
A.15	Lageparameter für $\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 193 K. . . . .	XIV
A.16	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 193 K. . . . .	XV
A.17	Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für $\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 193 K. . . . .	XVI
A.18	Ausgewählte Abstände für $\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> bei 193 K. . . .	XVII
A.19	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br bei 293 K. . . . .	XXI
A.20	Lageparameter für Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br bei 293 K. . . . .	XXII
A.21	Anisotrope Auslenkungsparameter für Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br bei 293 K. . .	XXII
A.22	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br bei 293 K. . . . .	XXVI
A.23	Lageparameter für Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br bei 293 K. . . . .	XXVI
A.24	Anisotrope Auslenkungsparameter für Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br bei 293 K. .	XXVII
A.25	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für Cu <sub>5.7(1)</sub> Te <sub>3</sub> I bei 293 K. . . . .	XXVII

A.26 Lageparameter für $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$ bei 293 K. . . . .	XXVIII
A.27 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$ bei 293 K. . .	XXVIII
A.28 Rietveld-Analyse von $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ bei 293 K. . . . .	XXIX
A.29 Lageparameter für $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ bei 293 K bestimmt nach der Rietveldmethode. . . . .	XXIX
A.30 Rietveld-Analyse von $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ bei 293 K. . . . .	XXX
A.31 Lageparameter für $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ bei 293 K bestimmt nach der Rietveldmethode. . . . .	XXX
A.32 Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 473 K. . . . .	XXXII
A.33 Lageparameter für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 473 K. . . . .	XXXII
A.34 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 473 K. . .	XXXIII
A.35 Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 473 K. .	XXXIII
A.36 Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 673 K. . . . .	XXXIV
A.37 Lageparameter für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 673 K. . . . .	XXXIV
A.38 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 673 K. . .	XXXV
A.39 Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 673 K. .	XXXV
A.40 Ausgewählte Abstände für $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 673 K. . . . .	XXXV
A.41 Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 293 K. . . . .	XXXVI
A.42 Lageparameter für $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 293 K. . . . .	XXXVII
A.43 Anisotrope Auslenkungsparameter für $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 293 K. .	XXXVIII
A.44 Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 293 K. .	XXXIX
A.45 Ausgewählte Abstände für $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . . . . .	XL
A.46 Lageparameter für $\alpha$ - und $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bestimmt nach der Rietveld- methode . . . . .	XLII
A.47 Rietveld-Analyse von $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 673 K. . . . .	XLIII
A.48 Rietveld-Analyse von $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 473 K. . . . .	XLIV
A.49 Rietveld-Analyse von $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ bei 293 K. . . . .	XLV
A.50 Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „ $\text{Na}_5\text{Te}_3\text{Cl}$ “. . . . .	XLVI
A.51 Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „ $\text{Li}_6\text{Te}_3\text{S}$ “. . . . .	XLVI
A.52 Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „ $\text{Na}_6\text{Te}_3\text{S}$ “. . . . .	XLVI
A.53 Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „ $\text{Li}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ “. . . . .	XLVII
A.54 Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „ $\text{Na}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ “. . . . .	XLVII
A.55 Reaktionsparameter der Solvothermalansätze. . . . .	XLVIII
A.56 Durchgeführte Solvothermalansätze und entstandene Produkte. . .	XLIX



# 1. Einleitung

Durch die stark voranschreitende Industrialisierung vor allem in bevölkerungsreichen Ländern wie China, Indien, Brasilien und Mexiko ist mit einem weiterhin stark ansteigenden Energiebedarf in den folgenden Jahren und Jahrzehnten zu rechnen. Dieser Umstand erfordert die verstärkte Erforschung effizienterer Materialien und Methoden zur Energiespeicherung und deren Nutzung.

Gerade die anorganische Festkörperchemie bietet viele Ansatzpunkte zur Optimierung von Materialien. Zu diesem Thema sind insbesondere die Entwicklung neuer Anoden- und Kathodenmaterialien bzw. Festkörperelektrolyte im Bereich von Akkumulatoren und Brennstoffzellen zu nennen. Ein anderes Teilgebiet der anorganischen Festkörperchemie erstreckt sich über das weite Feld der Thermoelektrika. Diese können zur Rückgewinnung bislang ungenutzter Abwärme bei technischen Prozessen in Form von elektrischer Energie genutzt werden. Als Teilbereich der Materialwissenschaften ist ein wichtiges Themenfeld der anorganischen Festkörperchemie die Grundlagenforschung. Dieses bedeutet die Entdeckung neuer Materialien, welche anschließend möglichst umfassend charakterisiert werden. Dazu gehören die Strukturaufklärung und die Bestimmung chemischer und physikalischer Eigenschaften. In einem letzten Schritt wird eine Verknüpfung mittels Struktur-Eigenschaftsbeziehung angestrebt.

Theoretisch ergibt sich durch die Vielzahl an Elementen eine nahezu unendlich große Anzahl von möglichen Verbindungen. Die Suche nach neuen Verbindungen besitzt jedoch größtenteils explorativen Charakter [1]. Unterstützend kann bei der

Syntheseplanung auf theoretisch vorhergesagte Verbindungen zurückgegriffen werden [2, 3].

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den festen Lösungen von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  [4, 5]. Diese zeichnen sich durch interessante elektrische und physikalische Eigenschaften aus. So weist die Verbindung  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  eine hohe Ionenleitfähigkeit, kombiniert mit einer niedrigen thermischen Diffusivität und einer sprunghaften Änderung des Seebeck-Koeffizienten, auf [6]. Eine hohe Ionenleitfähigkeit ermöglicht einen Einsatz als Festkörperelektrolyt in Akkumulatoren. Der Seebeck-Koeffizient ist der einzige Wert, welcher quadratisch in die Bestimmung der „Figure of Merit“  $ZT$ , der Gütezahl von thermoelektrischen Materialien, eingeht. Die Auswirkungen von partiellen Substitutionen auf die physikalischen Eigenschaften sind am System  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  bereits ausführlich untersucht worden [7]. Es wird versucht durch partielle Substitution ähnliche Erkenntnisse an der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  zu gewinnen.

Der zweite Teil dieser Arbeit handelt von neuen Verbindungen, die im Phasendreieck Cu-Te-Br bzw. Cu-Te-S entdeckt wurden. Diese sind Cu-gefüllte Vertreter des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps. In diesem Strukturtyp kristallisieren viele intermetallische Supraleiter, wie bspw.  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  und  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , die bis heute den „Stand der Technik“ für Hochleistungsmagneten in NMR-Geräten darstellen [8, 9]. Die neu entdeckten Vertreter zeigen einen von den bislang bekannten Münzmetall(poly)chalkogenidhalogeniden abweichenden Aufbau und wurden aufgrund der bekannten supraleitenden Eigenschaften einer vollständigen physikalischen Charakterisierung unterzogen.

Der dritte Teil dieser Arbeit handelt von durchgeführten Versuchen, bekannte Vertreter der Münzmetall(poly)chalkogenide als Ausgangsverbindung zu nutzen und einen Austausch des Münzmetalls mit Lithium oder Natrium durchzuführen. Dabei wurde sowohl die klassische (Fest-Fest) als auch die kinetisch kontrollierte (Solvothermal) Reaktionsführung angewendet.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Synthesen

#### 2.1.1. Verwendete Chemikalien

Die eingesetzten Edukte sowie deren Form und Reinheit sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Im Allgemeinen wurden die Synthesen ohne vorherige Aufreinigung der Ausgangssubstanzen durchgeführt. Ausnahmen bilden Kupfer und die verwendeten Kupfer(I)halogenide. Die jeweiligen Reinigungsschritte werden in den folgenden Abschnitten erklärt.

**Kupfer** Zur Reduzierung des sich auf der Oberfläche befindenden Kupferoxids wird die Kupfergranalie auf einer Magnesiumrinne bis zur Glut in der Wasserstoffflamme erhitzt. Die heiße Granalie wird in Ethanol abgeschreckt und anschließend direkt für die Synthesen eingesetzt.

**Kupfer(I)halogenide:** Die Kupfer(I)halogenide, außer Kupfer(I)chlorid, werden in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure gelöst und anschließend mit destilliertem Wasser erneut gefällt. Der Niederschlag wird jeweils dreimal mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet [10, 11].

Kupfer(I)chlorid wird aus Kupfer(II)sulfat und Kaliumchlorid in Wasser durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  ausgefällt. Der weiße Niederschlag wird mit entgastem Methanol wasserfrei gewaschen und im Hochvakuum getrocknet [12].

**Tabelle 2.1.:** Eingesetzte Chemikalien.

Edukt	Hersteller	Form	Reinheit* (at-%)
Tellur	ChemPur	Stücke	99.999%
Schwefel	ChemPur	Stücke	99.999%
Silber	Heraeus	Stücke	99.99%
Selen	ChemPur	Granalien	99.999%
Lithium	Chemetall	Stangen	99%
Natrium	Aldrich	Stücke in Mineralöl	99.95%
Silber(I)bromid	ChemPur	Pulver	99+%
Silber(I)chlorid	Alfa Aesar	Pulver	99.9%
Kupfer	ChemPur	Granalien	99.995+%
Kupfer(I)bromid	ChemPur	Pulver	97+%
Kupfer(I)chlorid	frisch bereitet	Pulver	unbekannt
Kupfer(I)iodid	ChemPur	Pulver	98+%
Lithium(I)bromid	Sigma-Aldrich	Pulver	99.9%
Lithium(I)chlorid	Alfa Aesar	Pulver	99.9%
Tellur(IV)bromid	AlfaAesar	Pulver	99.9
Tellur(IV)chlorid	ChemPur	Pulver	99.9%
Natriumhydroxid	ChemPur	Granalien	99+%
Ammoniumchlorid	ChemPur	Pulver	99.999
<i>L</i> -(+)-Ascorbinsäure	Alfa Aesar	Pulver	99+%
Lithiumhydroxid	ChemPur	Pulver	99%
Lithiumnitrat	ChemPur	Pulver	99.9%
Natriumchlorid	ChemPur	Pulver	99.999%
Natriumhydroxid	Chempur	Granalien	99+%
Natriumtellurat	ChemPur	Pulver	99.5%
Bromwasserstoffsäure	Merck	Lösung	47%
Iodwasserstoffsäure	Riedel de Häen	Lösung	57%
Ameisensäure	ChemPur	Flüssigkeit	99%
Ethanol	Hochschullieferung	Flüssigkeit	p.A.

\* Herstellerangabe

### 2.1.2. Festkörperreaktionen

Die Edukte werden in stöchiometrischen Mischungen aus den Elementen und den jeweiligen Metallhalogeniden mit Hilfe einer Analysewaage (KERN, *A EJ*, Anzeigenauigkeit 0.1 mg) in ausgeheizten Kieselglasampullen eingewogen, mehrfach evakuiert, mit getrocknetem Argon gespült und im Anschluss unter Vakuum (Restdruck  $10^{-3}$  mbar) abgeschmolzen.

Bei Chemikalien, die empfindlich gegenüber Luft oder Feuchtigkeit sind, erfolgt die Einwaage dieser Edukte in einer Glovebox der Firma MBRAUN (Ar-Atmosphäre, H<sub>2</sub>O-Gehalt  $\leq 0.1$  ppm, O<sub>2</sub>-Gehalt  $\leq 0.1$  ppm). Als Inertgas wird Argon (Reinheitsgrad: 4.8, 99.998 Vol.-%, Firma WESTFALEN AG) verwendet.

Im Falle von Synthesen bei denen im verwendeten Temperaturbereich eine Reaktion mit Kieselglas zu erwarten ist (bei Einsatz von Na und Li), werden zwei unterschiedliche Strategien angewendet:

1. Eine innenseitige Graphitierung der Ampullen durch Pyrolyse von Aceton unter Bildung einer inerten Pyrokohlenstoffschicht.
2. Durchführung der Reaktion in verschlossenen Niobampullen, welche wiederum in Kieselglasampullen eingeschmolzen werden.

Die Herstellung der Niobampullen ist in Kapitel 2.1.3 im Detail beschrieben. Die Ampullen werden bis zur weiteren Verwendung bei 373 K im Trockenschrank gelagert. Die Ansatzgrößen variiert für die Synthesen zwischen 500 und 1000 mg. Das Aufschmelzen und Tempern der Proben erfolgt in Röhren- und Muffelöfen mit programmierbaren Heizreglern.

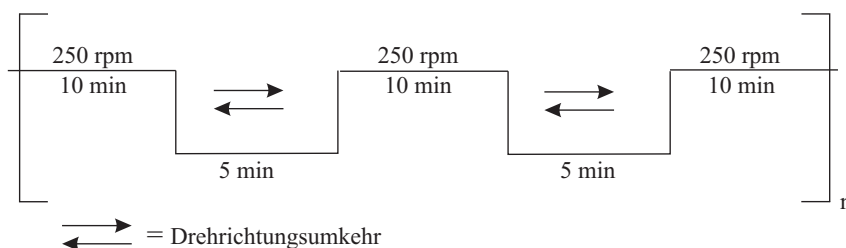
#### 2.1.2.1. Kupfer- und Silber(poly)chalkogenidhalogenide

Die typische Ansatzgröße beträgt 1 bis 2 g. Es wird das jeweilige Münzmetall, das Chalkogenid und das entsprechende Münzmetall(I)halogenid gemäß der nominellen

Einwaage in idealen Verhältnissen eingesetzt. Ist das eingesetzte Münzmetall Kupfer werden die Edukte zunächst für 3 h bei 1323 K erhitzt und in einem Eiswasserbad abgeschreckt. Die entstandenen Schmelzreguli werden zerstoßen und im Mörser zu einem feinen Pulver verrieben und erneut unter Vakuum in einer Kieselglasampulle abgeschmolzen und für 7 d erhitzt. Die Tempertemperaturen sind in Tabelle A.2 auf Seite II für die einzelnen Verbindungen zusammengefasst. Bei Silber als Münzmetall wird die Temperatur zum Aufschmelzen auf 1173 K verringert. Für die festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$  werden die Kupferchalkogenide CuSe und CuS als Prekusoren eingesetzt. Bei Auftreten von Nebenphasen wird durch wiederholtes Homogenisieren und Tempern versucht, diese aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen.

### 2.1.2.2. Monoplanetenmühle

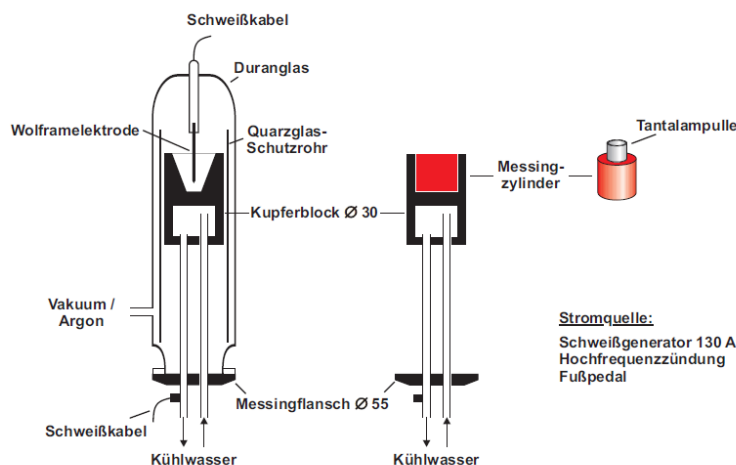
Zum Vermahlen und Homogenisieren von Edukten wird eine Monoplanetenmühle *PM100* der Firma RETSCH eingesetzt. Die zu mahlenden Edukte werden zusammen mit den Mahlkugeln in einen 50 mL Mahlbecher (rostfreier Stahl; maximales Füllvolumen: 20 mL; maximale Aufgabenkorngöße: 3 mm) gegeben. Die Einwaage der Elemente erfolgt in einer Glovebox. Um während des Mahlvorgangs Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu gewährleisten, wird der Mahlbecher mit einem Dreipunkt-Spannsystem versehen. Das entsprechenden Mahlprogramm ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die gesamte Mahldauer betrug 6 h.



**Abbildung 2.1.:** Eingesetztes Mahlprogramm zur Synthese in der Kugelmühle.

### 2.1.3. Lichtbogenofen

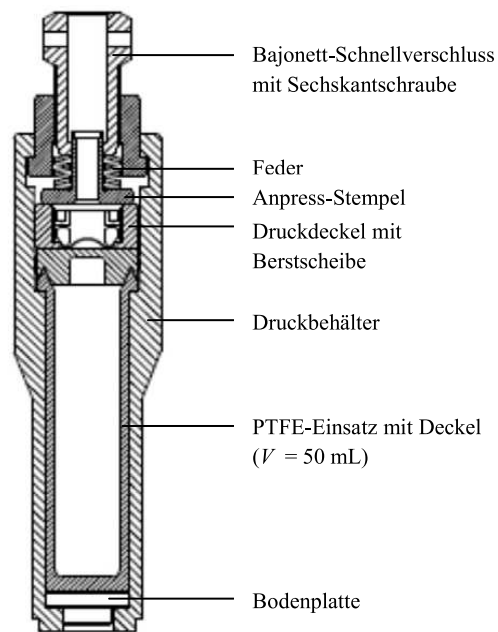
Die Niobampullen (Länge = 3.00 cm,  $\varnothing$  = 1.50 cm) werden in einem Lichtbogenofen [13] mittels eines Schweißgenerators der Firma HANDY-TIG bei einer angelegten Stromspannung von 10.0 A und in einer Argonatmosphäre von 800 mbar zugschweißt. Als Elektroden dienen eine Wolframcarbidspitze und eine wassergekühlte Kupferblockelektrode. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.2 dargestellt.



**Abbildung 2.2.:** Schematischer Aufbau einer in Anlehnung an [13] gebauten miniaturisierten Lichtbogenschweißapparatur für den Laborbedarf.

### 2.1.4. Solvothermalsynthesen

Die Solvothermalsynthesen werden im Druckaufschlusssystem *digestec*<sup>TM</sup> der Firma BERGHOF durchgeführt ( $p_{\max} = 200$  bar,  $T_{\max} = 523$  K) [14]. Dazu werden die Edukte in den dazugehörigen PTFE-Einsatz (Teflon<sup>®</sup>, Hostafflon<sup>®</sup>, maximales Füllvolumen  $V_{\max} = 50$  mL) eingewogen. Dieser wird anschließend in eine *dab-2* Druckbombe aus legiertem CrNiMo-Edelstahl eingesetzt, welche mit Hilfe eines Drehmoment-schlüssels (Schließkraft: 25 Nm) verschlossen wird [14]. Ein schematischer Aufbau des Edelstahldruckbehälters mit PTFE-Einsatz ist in Abbildung 2.3 dargestellt [14, 15].



**Abbildung 2.3.:** Schematischer Aufbau des *DAB-2* Edelstahl-Druckbehälters mit PTFE-Einsatz nach [15].



## 2.2. Röntgenographische Methoden

Alle Proben werden zur Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung am Pulver charakterisiert. Zur genauen strukturellen Untersuchung werden Einkristalle aus den Reaktionsprodukten isoliert und auf einem Einkristalldiffraktometer vermessen.

### 2.2.1. Pulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung pulverförmiger Proben erfolgt standardmäßig mittels Röntgenbeugung an einem Pulverdiffraktometer der Firma STOE (*STADI P*, Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , Ge(111)-Monochromator) in Flachbett- oder *Debye-Scherrer*-Geometrie. Als Detektor dient ein *mythen DCS 1K*-Festkörperdetektor der Firma DETECTRIS. Die Probenpräparation erfolgt für Messungen in Flachbettgeometrie an Luft. Hierzu wird die Probe in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver verrieben und anschließend zwischen zwei röntgenamorphen Klebebandstreifen (SCOTCH<sup>®</sup> *Magic Tape*<sup>™</sup> 810, 3M) aufgebracht. Dieser Klebestreifen wird dann in den Flachbettträger eingelegt. Typische Messzeiten zur Phasenidentifizierung betragen 15 min. Die Phasenbestimmung wird mittels der in WinX<sup>POW</sup> [16] implementierten PDF (powder data files)-Daten der ICDD [17] und der Pearson Datenbank [18] vorgenommen.

Zur Verminderung des Untergrundes wird für Langzeitmessungen, die gemörserte Probe mittels eines Polymerklebers auf Wasserbasis (*Elmer's white glue*) zwischen zwei Polyacetatfolien fixiert. Die jeweiligen Messzeiten sind bei den entsprechenden Messungen angegeben. *Rietveld*-Verfeinerungen an Pulverdaten werden mit dem Programm JANA2006 [19] durchgeführt. Messungen von luftempfindlichen Proben werden in *Debye-Scherrer*-Geometrie durchgeführt. Dazu wird die fein vermahlte Probe in der Glovebox in ein Mark-Röhrchen ( $\varnothing$ : 0.3 bzw. 0.5 mm, Wandstärke: 0.01 mm, Firma: HILGENBERG) überführt, mit Schliff fett verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens mittels eines Bunsenbrenners abgeschmolzen.

### 2.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Die getemperten Proben werden in eine Petrischale überführt und aus dem Pulver unter einem Stereomikroskop (NIKON, Typ *SMZ645*) Einkristalle isoliert. Nach Waschen mit Paraffin und Aceton werden geeignete Kristalle mit Nagellack auf Kieselglasfäden ( $\phi = 0.02 - 0.04$  mm, Länge ca. 10 mm), die mit Bienenwachs in Messingzylindern verankert sind, geklebt. Im Falle von Hochtemperaturmessungen wird der Kristall mittels eines verjüngten Mark-Röhrchens ( $\phi = 0.1$  mm) in einem weiteren Mark-Röhrchen ( $\phi = 0.3$  mm) aus Spezialglas fixiert. Dieses wird anschließend mehrmals evakuiert, mit getrocknetem Argon gespült und unter Argon-Atmosphäre abgeschmolzen.

Für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten stehen drei Einkristalldiffraktometer zur Verfügung. Einerseits wurde ein STOE-Diffraktometer, Typ *IPDS II* eingesetzt. Die Intensitätsdaten werden mittels eines Flächendetektors mit einem Durchmesser von 340 mm gesammelt. Dabei können Reflexe mit Beugungswinkeln von bis zu  $2\theta = 77^\circ$  gemessen werden. Sämtliche Hochtemperaturmessungen am Einkristall werden am *IPDS II* unter Verwendung des Hochtemperaturzusatzes der Firma STOE durchgeführt.

Als zweites Gerät wird ein Einkristalldiffraktometer der Firma OXFORD DIFFRACTIONS *Xcalibur3*, ausgestattet mit einem CCD Detektor eingesetzt.

Beim dritten Gerät handelt es sich um ein *Apex II* der Firma BRUKER AXS ausgestattet mit einem CCD Detektor. Alle drei Diffraktometer verwenden  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$  Å) sowie einen Graphitmonochromator. Die Indizierung, Integration und Absorptionskorrektur für Messungen am *Apex II* erfolgen mit dem Programmpaket APEX2 [20]. Die Zellbestimmung und Datenreduktion erfolgt für Messungen, welche am STOE *IPDS II* durchgeführt wurden, mit dem Programmpaket X<sup>Area</sup> [21]. Numerische Absorptionskorrekturen werden durch Optimierung der Kristallform mit XRED32 [22] und XShape2 [23], basierend auf symmetrieäquivalenten

Reflexen, durchgeführt. Bei Messungen am OXFORD DIFFRACTIONS *Xcalibur3* erfolgt die Integration und Absorptionskorrektur mit dem Programmpaket *red* [24]. Die graphische Darstellung der Strukturen geschieht unter Zuhilfenahme des Programms *Diamond3* [25].

Die Strukturlösung (Superflip) und Verfeinerung wird mit dem Programmpaket *Jana2006* [19] durchgeführt. Bei der Verfeinerung von nicht-harmonischen Auslenkungsparametern werden nicht signifikante Parameter ( $3\sigma$ -Kriterium) gleich 0 gesetzt und nicht weiter verfeinert was zu einer Reduktion der Parameter führt [26–30].

### 2.3. Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse

Die prozentuale Zusammensetzung der Produkte wird mit einem Rasterelektronenmikroskop *JCM-6000 NeoScop*<sup>TM</sup> von JEOL untersucht. Über die enthaltene EDX-Baueinheit (*JED-2200*, JEOL) kann der Anteil der enthaltenen Elemente bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV semiquantitativ bestimmt werden. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt mit dem Programm *JED2010* [31] von JEOL.

### 2.4. CHNS-Analyse

Mit Hilfe der Elementaranalyse wird der Schwefelgehalt von  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  bestimmt. Hierfür kommt ein *varioMICRO cube* von ELEMENTAR zum Einsatz. Dazu wurden 2 mg Einkristalle in ein Zinn-Schiffchen eingewogen (Feinwaage *XP6* von METTLER TOLEDO; Genauigkeit: 0.001 mg). Als Standard wird Sulfanilamid gemessen. Das Reduktionsrohr wird bei 1123 K, das Verbrennungsrohr bei 1423 K betrieben. Die Analyse erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Als Referenz- und Trägergas wird Argon eingesetzt. Die Messungen werden von S. Bretzke und I. Krüger durchgeführt.

## 2.5. Thermische Analyse (DSC)

Die DSC-Messungen (DSC = *Differential Scanning Calorimetry*) werden mit Hilfe eines NETZSCH *DSC 200 F3 Maja* Kalorimeters durchgeführt. Mit dem Gerät können Messungen im Temperaturbereich zwischen 103 bis 873 K durchgeführt werden. Standardmäßig werden ca. 15 mg fein gemörserter Probe in einen Aluminiumtiegel überführt, der mit Hilfe einer Presse (NETZSCH) verschlossen wird.

Bei Messungen ab 573 K ist darauf zu achten, dass der Deckel des Aluminiumtiegels vorher mit einer Nadel perforiert wird, da sonst Verformungen des Tiegels auftreten, die das Messeergebnis verfälschen. Ebenfalls sind Proben, bei denen im untersuchten Temperaturbereich eine Zersetzung und damit ein signifikanter Gasdruck zu erwarten ist, vorher auf eine mögliche Explosion bzw. Austritt von gasförmigen Reaktionsprodukten zu überprüfen.

Des Weiteren ist zu beachten, dass halogenidhaltige Proben in Aluminiumtiegel nur bis maximal 473 K erhitzt werden dürfen, da oberhalb dieser Temperatur eine Reaktion mit dem Tiegelmateriale erfolgt.

Proben, bei denen eine gasförmige Zersetzung oder eine Reaktion der Halogenide mit dem Tiegelmateriale auftritt, werden in Hochdrucktiegeln der Firma NETZSCH gemessen. Diese sind bis zu einem Überdruck von 100 bar stabil und bestehen aus einer innenseitig vergoldeten CrNi-Legierung. Die Hochdrucktiegel werden mittels eines Drehmomentschlüssels (Schließkraft: 2 Nm) verschlossen.

Der entsprechende Temperaturbereich der jeweiligen Messungen ist in den dazugehörigen Kapiteln angegeben.

Alle Messungen erfolgen unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min. Die Temperaturkalibrierung im Aluminiumtiegel wird anhand von  $\text{KNO}_3$ , Hg, In, Sn, Bi, Zn,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  und CsCl, im Hochdrucktiegel anhand von  $\text{H}_2\text{O}$ , In und Zn als Standard durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt rechnergestützt mit dem Programm Proteus [32].

## 2.6. Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten

Die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten für die feste Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  und  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  erfolgte an einem von O. Osters aufgebauten Messstand. Details zur Messzelle und Messmethoden befinden sich in [33]. Die zu bestimmenden Proben werden fein gemörsert und anschließend in einer hydraulischen Presse der Firma PERKIN-ELMER, in einem Presswerkzeug ( $\phi=6$  mm, Firma: WEBER) bei einem Druck von 1 bis 1.8 t zu 2-4 mm dicken Tabletten gepresst. Diese wurden anschließend nach den in Tabelle 2.2 aufgeführten Parametern vermessen. Für die Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten der festen Lösung  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  wurden leicht abgeänderte Messparameter verwendet. Diese sind in Tabelle A.3 auf Seite II aufgeführt.

**Tabelle 2.2.:** Parameter für die Messung des Seebeck-Koeffizienten.

Messparameter	Wert
$T_{\text{Start}}$	350 K
$T_{\text{Ende}}$	430 K
Schrittweite	4 K
Stabilitätszeit	30 s
Stabilität	$\pm 0.2$ K
$\Delta T_{\text{min}}$	1
Messpunktanzahl	20
Ventilzeit	30 s
Messverzögerung	29 s

Die resultierenden Absolutwerte sind fehlerbehaftet und können nur als ungefähre Richtwerte angesehen werden. So liegen die Elektroden nicht Plan auf der Tablette auf. Durch den daraus resultierenden Luftraum kommt es zu einer Verzögerung der Temperatureinstellung zwischen Elektrode und Tablette. Des weiteren wird bereits bei Raumtemperatur eine Temperaturdifferenz von ca. 1 K zwischen den beiden Elektroden beobachtet. Weitere mögliche Fehlerquellen sind die Dichte der Tabletten und mögliche Risse im Inneren der Tablette.

## 2.7. Bestimmung der magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften

Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der polykristallinen Proben von  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis *Scherer* (Institut für Physik, Chemische Physik und Materialforschung, Universität Augsburg) von E.-W. Scheidt und P. Klar durchgeführt. Die Proben wurden dazu fein gemörsert und anschließend in einer hydraulischen Presse der Firma PERKIN-ELMER, in einem Presswerkzeug ( $\varnothing = 6$  mm, Firma: WEBER) bei einem Druck von 1 bis 1.8 t zu 2-4 mm dicken Tabletten gepresst. Die Messungen wurden an einem Physical Property Measurement System (PPMS) der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt.

Die thermischen und elektrischen Transporteigenschaften wurden im Temperaturbereich von 2 bis 400 K im Modus „Thermal Transport Option“ (TTO) bestimmt. Dazu wurde zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten  $S$  und der thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  Kupferleitungen mittels silber gefüllten Epoxid Kleber (*Epotek H31E*) leitend mit der Tablette verbunden und unter Hochvakuum ( $10^{-6}$  bar) vermessen. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wurde mittels einer Vierpunkt Kontaktierung bestimmt. Dazu wurden Platindrähte ( $\varnothing = 0.05$  mm) mit Silberleitlack an die Probe angeschlossen.

Die Suszeptibilität  $\chi(T)$  und Magnetisierung  $\mu(H)$  wurden im Temperaturbereich von 2 bis 300 K und einem Magnetfeld von bis zu 70 kOe mittels einem QUANTUM DESIGN *MPMS7 SQUID* Magnetometer bestimmt. Die erhaltenen Daten der Suszeptibilitätsmessung wurden auf ein Mol (f.u.) der entsprechenden Verbindung normiert. Beide gemessenen Verbindungen wurden einer diamagnetischen Korrektur unterzogen. Für  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  wurde der diamagnetische Anteil ( $\chi_{dia} = -107.6 \cdot 10^{-6}$  emu mol $^{-1}$ ) über die in [34] angegebenen Korrekturwerte bestimmt.

Für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  beträgt der diamagnetische Anteil  $\chi_{dia} = -0.168 \cdot 10^{-3}$  emu mol $^{-1}$ . Er wurde über die Formel:

$$\chi_{dia} = -0.79 \times \sum_i Z_i \times (r/a_B)^2 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1} \quad (2.1)$$

berechnet. Hier ist  $\sum_i Z_i$  = Summe aller Kernelektronen (f.u.) und  $(r/a_B)^2 \cong 1$ , wobei  $r$  den mittleren Elektronenradius und  $a_B$  den Bohr'schen Radius darstellen.

## 2.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Aufnahmen und Auswertung der XPS-Spektren erfolgte in Zusammenarbeit mit dem AK *Günther* (Departement Chemie, Physikalische Chemie, Fachgebiet Chemie, Katalyse, TU München) von J. Kraus und S. Schwamminger. Dazu wurden die polykristallinen Proben, wie im letzten Abschnitt beschrieben, gepresst und anschließend im Ultrahochvakuum (UHV,  $< 5 \times 10^{-8}$  bar) gemessen. Die Aufnahme erfolgte mit einem LEYBOLD HERAEUS *LHS 10* Spectrometer bei einer „Pass Energy“ von 20 eV. Zum Anregen der Photoelektronen wurde nicht monochromatische Mg  $K\alpha$  Strahlung (1253.6 eV) verwendet wodurch eine Auflösung von 0.9 eV resultiert. Da es sich bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie um eine Analysemethode für Oberflächen mit einer maximalen Informationstiefe von 12 nm handelt, wurden alle vermessenen Proben für jeweils 20 Minuten mit Ar gesputtert, um oberflächliche Verunreinigungen (Oxide, Staub) zu entfernen. Die erhaltenen Spektren wurden anhand der Bindungsenergie des  $Cu2p_{3/2}$ -Peaks (932.63 eV) einer gesputterten Cu-Oberfläche geeicht [35]. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem IGOR PRO 6.0 Programmpaket. Für die Anpassung wurde eine Doniach-Sunjic Funktion verwendet.





### 3. Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide

Ternäre Verbindungen im Bereich Münzmetall M (Cu, Ag, Au), Chalkogen Q (S, Se, Te) und Halogen X (Cl, Br, I) lassen sich prinzipiell in drei unterschiedliche Verbindungsklassen einteilen [36]. Namentlich sind das Münzmetallchalkogenhalogenide, Münzmetallchalkogenidhalogenide und Münzmetallpolychalkogenidhalogenide.

Münzmetallchalkogenhalogenide der allgemeinen Formel  $\text{MQ}_y\text{X}$  (mit  $y = 1, 2, 3$ ) weisen drei charakteristische Strukturmerkmale auf. Diese sind entweder helikale Ketten in Form von  ${}^1_\infty[\text{Q}]$ -Strängen,  $\text{Q}_2$ -Hanteln oder neutrale  $\text{Q}_6$ -Ringe. Helikale Ketten und Ringe sind bislang nur für Verbindungen der Form  $\text{MQX}$  ( $\text{M} = \text{Ag, Cu}$ ;  $\text{Q} = \text{Se, Te}$ ;  $\text{X} = \text{Cl-I}$ ) [37–46] und  $\text{MQ}_2\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Ag, Cu}$ ;  $\text{Q} = \text{S-Te}$ ;  $\text{X} = \text{Cl-I}$ ) [47–52] bekannt. Für  $\text{AuQX}$  ( $\text{Q} = \text{Se, Te}$ ;  $\text{X} = \text{Br, I}$ ) und  $\text{AuQ}_2\text{X}$  ( $\text{Q} = \text{Te}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, I}$ ) werden isolierte Chalkogen-Hanteln beobachtet [53–55]. Neutrale  $\text{Q}_6$ -Ringe konnten in Verbindungen des Typs  $\text{MQ}_3\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Ag, Cu}$ ;  $\text{Q} = \text{Te, Se}$ ;  $\text{X} = \text{Br, I}$ ) nachgewiesen werden [56–61].

Münzmetallchalkogenidhalogenide als zweite Verbindungsklasse zeichnen sich durch isolierte  $\text{Q}^{2-}$ -Ionen aus. Sie liegen auf dem quasi-binären Schnitt  $\text{MX-M}_2\text{Q}$ . Zu erwähnen sind hier Silbertelluridhalogenide der Zusammensetzung  $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) [62–65] und  $\text{Ag}_{19}\text{Te}_6\text{Br}_7$  [66]. Für beide Vertreter ist eine Teilsubstitution des Chalkogens bzw. Halogenids bekannt [66–72].

Münzmetallpolychalkogenidhalogenide kombinieren die isolierten  $\text{Q}^{2-}$ -Ionen der Münzmetallchalkogenidhalogenide mit den kovalent gebundenen Q-Einheiten der Münzmetallchalkogenhalogenide. Für diese Verbindungsklasse waren lange Zeit nur

Vertreter bekannt, welche Silber als Münzmetall besitzen. Der erste Vertreter ist  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ , welcher im Jahr 2006 von S. Lange synthetisiert und charakterisiert wurde [5]. Als weiterer Vertreter sind  $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{BrI}$  zu nennen [73–75]. Für  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  sind Teilsubstitutionen sowohl für die Anionen- als auch für die Kationenteilstruktur bekannt [76, 77].

In Arbeiten von J. Messel konnte das Konzept der Münzmetallpolychalkogenidhalogenide, welche bislang nur für Silber als Münzmetall bekannt waren, auf Cu erweitert werden [4]. Ihr gelang die Synthese der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ . Auf die strukturellen Verwandtschaften zwischen  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  wird in Kapitel 3.2.2 auf Seite 37 genauer eingegangen.

### 3.1. Strukturchemischer Hintergrund von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_3\text{Br}_3$ und $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$

Da ein großer Teil dieser Dissertation von Substitutionsvarianten von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_3\text{Br}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  handelt, sollen beide Vertreter kurz vorgestellt werden. Eine genaue Strukturbeschreibung für  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  erfolgt in Kapitel 3.2.1.4 auf Seite 32 anhand der selbst synthetisierten und charakterisierten Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . Im Anschluss erfolgt in Kapitel 3.2.2 auf Seite 37 ein Vergleich von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_3\text{Br}_3$  mit  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . In diesem Kapitel wird außerdem auf die Gründe für die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften eingegangen.

Beim ternären Silberpolychalkogenidhalogenid  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  handelt es sich um eine tetramorphe Verbindung. Sie wurden erstmals in der Arbeitsgruppe NILGES beschrieben [5], wobei die Struktur der verschiedenen Polymorphe charakterisiert werden konnte [78]. Die kristallographischen Daten der Polymorphe von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  sind in Tabelle 3.1 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

Eine Besonderheit der Silberpolychalkogenidhalogenide ist das Vorhandensein von kovalent gebundenen  $\text{Te}_2$ -Einheiten  $[\text{Te}_2^{2-}]$  und  $\text{Te}^{2-}$ -Ionen. Silber und Brom liegen

ebenfalls ionisch vor. Somit lässt sich die Verbindung durch die Summenformel  $(\text{Ag}^+)_{10}(\text{Te}_2^{2-})_{0.5}(\text{Te}^{2-})_3\text{Br}_3$  beschreiben.

**Tabelle 3.1.:** Polymorphe von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ .

Polymorph	Kristallsystem / Raumgruppe	Gitterparameter
$\delta$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [78], $T = 223$ K	orthorhombisch $Cmc2_1$ (Nr. 36)	$a = 15.400(1) \text{ \AA}$ $b = 15.654(1) \text{ \AA}$ $c = 13.699(1) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 3302.4(4) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $V/Z = 412.8 \text{ \AA}^3$
$\gamma$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [5], $T = 293$ K	orthorhombisch $Cmcm$ (Nr. 63)	$a = 15.374(1) \text{ \AA}$ $b = 15.772(1) \text{ \AA}$ $c = 13.715(1) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 3325.6(4) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$ $V/Z = 415.7 \text{ \AA}^3$
$\beta$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [78], $T = 340$ K	hexagonal $P6_3/mmc$ (Nr. 194)	$a = 13.748(2) \text{ \AA}$ $c = 13.382(2) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 2518.0(6) \text{ \AA}^3$ $Z = 6$ $V/Z = 419.7 \text{ \AA}^3$
$\alpha$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [78], $T = 410$ K	hexagonal $P6/mmm$ (Nr. 191)	$a = 7.984(2) \text{ \AA}$ $c = 7.688(2) \text{ \AA}$ $V_{EZ} = 424.4(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$ $V/Z = 424.4(2) \text{ \AA}^3$

In den Hochtemperaturmodifikationen wird bedingt durch die hohe Silberionenmobilität eine Fehlordnung der Telluridstruktur beobachtet. Dadurch kommt es beim Übergang von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase zu einem Vorzeichenwechsel des Seebeck-

Koeffizienten. Damit einher geht ein Wechsel des Halbleitermechanismus von  $p$ - zu  $n$ - und zurück zu einem  $p$ -Halbleiter. Im Folgenden wird hier von einem  $pnp$ -Schaltvorgang [6] gesprochen.

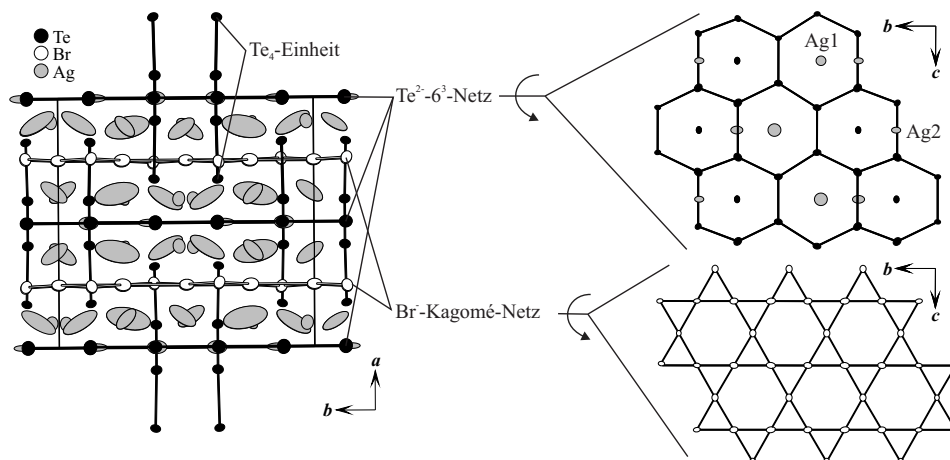
### 3.1.1. Strukturbeschreibung von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}$

Im Allgemeinen weisen die Silber(poly)chalkogenidhalogenide eine komplizierte Struktur auf, weshalb es sinnvoll ist die Anionen- und Kationenteilstruktur getrennt zu beschreiben. Hierfür werden Atomabstände verwendet, die im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien liegen. Sie stellen somit keine chemische Bindung dar, sondern verdeutlichen die jeweiligen Strukturmerkmale. Die Beschreibung startet mit der Raumtemperaturmodifikation  $\gamma\text{-Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ .

#### 3.1.1.1. Anionenteilstruktur

Die Anionenteilstruktur wird aus einem leicht verzerrten Kagomé-Netz (siehe Abbildung 3.1, unten rechts) aus Br-Atomen und einem bienenwabenhähnlichen  $6^3$ -Netz (siehe Abbildung 3.1, oben rechts) aus Te-Atomen aufgebaut. Diese beiden Netzwerke sind parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse angeordnet. Die Br-Br-Abstände innerhalb des Kagomé-Netzes betragen 3.963(1) und 3.978(1) Å. Die Te-Te-Abstände in dem  $6^3$ -Netz liegen zwischen 4.188(4) und 5.481(3) Å. Das  $6^3$ -Netz ist vergleichbar mit der Borstruktur in  $\text{AlB}_2$  [79].

Zusätzlich zu den ionisch vorliegenden Anionen existieren noch weitestgehend kovalent gebundene Telluratome in Form von  $[\text{Te}_2]^{2-}$ -Hanteln vor. Der Te-Te-Abstand in diesen Hanteln beträgt 2.803(1) Å und liegt somit im typischen Bereich einer Te-Te-Einfachbindung [80–83]. An die Endstücke dieser Hantel koordiniert, in einem Abstand von 3.60(1) Å, jeweils ein weiteres Te-Atom. Dieser Abstand liegt deutlich unter dem doppeltem Van-der-Waals-Abstand (4.12 Å) für  $\text{Te}^{2-}$ -Ionen [84]. Diese vier Te-Atome bilden eine nahezu lineare Einheit, die im folgenden als  $\text{Te}_4$ -Einheit beschrieben wird. Diese Einheit ist in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite im linken



**Abbildung 3.1.:** Kristallstruktur von  $\gamma$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ . Verzernte Kagomé-Netze (Brom) und verzernte  $6^3$ -Netze (Tellur) sind alternierend entlang der  $a$ -Achse angeordnet. Dazwischen befinden sich Schichten mobiler Silberionen. Die Sechsringe einer Telluridschicht werden zur Hälfte von  $\text{Te}_4$ -Einheiten zentriert, die andere Hälfte von Silberatomen.

Teil dargestellt. An die Endstücke dieser Einheiten koordiniert eine Silberlage in einem Abstand von  $2.707(2) \text{ \AA}$  und verknüpft diese so zu  $[\text{Te}_4\text{Ag}]_n$ -Strängen. Diese Stränge stehen senkrecht zu den  $6^3$ -Tellurschichten, wobei die  $[\text{Te}_2]^{2-}$ -Hanteln jeden zweiten der hexagonalen Tellurid-Sechsringe zentrieren und so eine Zick-Zack-Anordnung ausbilden. Die andere Hälfte der Sechsringe ist durch die Ag-Atome des Strangs besetzt. Die relative Lage der  $\text{Te}_4$ -Einheiten zu den  $6^3$ -Netzen ist in Abbildung 3.1 rechts oben dargestellt.

### 3.1.1.2. Kationenteilstruktur

Bei Raumtemperatur kann man in der Kationenteilstruktur zwischen zwei Gruppen von Silberpositionen unterscheiden. Die erste Gruppe bilden die Silberlagen Ag1 und Ag2. Ag1 verknüpft die kovalenten Tellureinheiten, die senkrecht zu den Te-Schichten verlaufen. Ag2 wird von zwei Telluridionen im Abstand von  $2.702(1) \text{ \AA}$  annähernd linear koordiniert und befindet sich innerhalb des Te  $6^3$ -Netzes. Die zweite Gruppe

befindet sich zwischen den Bromid- und Tellurid-Schichten. Alle Silberlagen weisen hohe anisotrope Auslenkungsparameter auf, was auf eine hohe Silberionenmobilität schließen lässt.

### 3.1.1.3. Hochtemperaturmodifikationen $\beta$ - und $\alpha$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$

Hinsichtlich der Anionenteilstruktur sind die Hochtemperaturphasen sehr ähnlich zur Raumtemperaturmodifikation. Die vorher leicht verzerrten Kagomé- und  $6^3$ -Netze liegen nun ideal vor. Eine Besonderheit ist, dass sich beim Übergang von der  $\gamma$ - zur  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Phase Peierls-verzerrte Tellurstränge ausbilden. Dieses ist der erhöhten Silberionenmobilität geschuldet. In der  $\beta$ -Phase wandern die Silberionen ( $\text{Ag1}$ ), welche vorher den  $[\text{Te}_4\text{Ag}]$ -Strang gebildet haben, in die Silberschichten welche sich in der Nähe der  $6^3$ -Tellurnetze befinden. Dadurch bilden sich strukturell frustrierte Te-Stränge aus. Diese sind verantwortlich für die interessanten thermoelektrischen Eigenschaften und dem damit verbundenen Vorzeichenwechsels des Seebeck-Koeffizienten. Eine genauere Betrachtung der Stränge erfolgt in Kapitel 3.2.2 auf Seite 37, indem die entsprechenden Strukturausschnitte von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_3\text{Br}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  miteinander verglichen werden.

### 3.1.1.4. Tieftemperaturmodifikation $\delta$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$

Unterhalb von 290 K ist die Tieftemperaturmodifikation stabil. Die Anionenteilstruktur weist eine, im Vergleich zur Raumtemperaturphase, stärkere Verzerrung sowohl des Kagomé-Netzes aus Br-Atomen, als auch des  $6^3$ -Netzwerkes aus Te-Atomen auf. Zusätzlich sind alle Silberpositionen voll besetzt und ausgeordnet.

### 3.1.2. Thermoelektrische Eigenschaften

#### 3.1.2.1. Thermoelektrische Materialien

Thermoelektrische Materialien sind in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus aktueller Forschung geraten. Diese ermöglichen unter Ausnutzung des *Seebeck*-Effektes [85] die Rückgewinnung bislang ungenutzter Abwärme bei technischen Prozessen in Form von elektrischer Energie. Die Umkehrung dieses Prozesses wird *Peltier*-Effekt [86] genannt und ermöglicht den Einsatz thermoelektrischer Baueinheiten zur Temperaturregulierung.

Diese finden Anwendung in Form von Camping- und Weinkühlern und zur Kühlung sensibler Bauteile in optischen Geräten und Computern [87]. Es existieren aber auch Nischenanwendungen wie bspw. thermoelektrisch betriebene Armbanduhren, die mittels der geringen Temperaturdifferenz zwischen Umgebungsluft und Körperwärme mit Energie versorgt werden oder Gummistiefel die Energie zur Aufladung von Handyakkumulatoren erzeugen [87, 88]. Auch in der Automobilindustrie werden Thermoelektrische Bauelemente z.B. im BMW 520i eingesetzt um Strom für das Bordnetz zu generieren [89].

Für ein gutes thermoelektrisches Bauelement ist der *Seebeck*-Koeffizient ein wichtiger Faktor, da dieser im Quadrat in die thermoelektrischen Gütezahl  $ZT$  eingeht. Diese ist definiert als:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (3.1)$$

Für einen möglichst hohen  $ZT$ -Wert sind also neben einem möglichst hohem *Seebeck*-Koeffizienten ( $S$ ) eine hohe elektrische ( $\sigma$ ) und eine geringe thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) notwendig.

Für eine industrielle Anwendung sind  $ZT$ -Werte  $\geq 2$  wünschenswert [90]. Diese sind aber bislang nur über Nanostrukturierung zugänglich [90, 91]. Problematisch ist hierbei die aufwendige Synthese, und die begrenzte Stabilität der Nanostrukturierung bei höheren Temperaturen durch Sinterprozesse.

### 3.1.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$

Die Verbindung  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  besitzt interessante thermoelektrische Eigenschaften. Im Übergangsbereich von der  $\beta$ - zur  $\alpha$ -Phase (355 bis 410 K) tritt eine starke Änderung des Seebeck-Koeffizienten auf. Er wechselt von  $+310 \mu\text{VK}^{-1}$  auf  $-910 \mu\text{VK}^{-1}$  in der  $\beta$ -Phase und steigt bei weiterer Temperaturerhöhung auf  $+540 \mu\text{VK}^{-1}$  in der  $\alpha$ -Phase an. Es handelt es sich um den ersten Vertreter, bei dem solch ein Verhalten beobachtet wurde. Mittlerweile wurde dieser *np*-Vorzeichenwechsel ebenfalls bei der Verbindung  $\text{AgBiSe}_2$  nachgewiesen [92]. In der eigenen Diplomarbeit und weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Substitutionen einen großen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  ausüben [7, 93].

Verantwortlich für den Vorzeichenwechsel in  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  ist die Dynamik des linearen  $[\text{AgTe}_4]_n$ -Strangs. Bei Raumtemperatur liegen in der  $\gamma$ -Phase die  $\text{Te}_4$ -Einheiten vollständig als  $[\text{AgTe}_4]_n$ -Strang entlang der *a*-Achse vor und sind durch Silber koordiniert. Beim Übergang in die  $\beta$ -Phase wird die Silberlage innerhalb dieses Stranges unterbesetzt und ein Drittel der Stränge ist fehlgeordnet. Dieses führt zu einer Relaxation der  $\text{Te}_4$ -Einheit und es kommt zur Ausbildung einer Peierls-verzerrten Kette von Telluratomen. Beim  $\beta$ - $\alpha$ -Phasenübergang tritt eine vollständige Depopulation der Silberpositionen innerhalb der  $[\text{AgTe}_4]_n$ -Einheit auf und führt somit zu einer vollständigen Fehlordnung der  $[\text{Te}]_4$ -Einheiten.



### 3.2. Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>

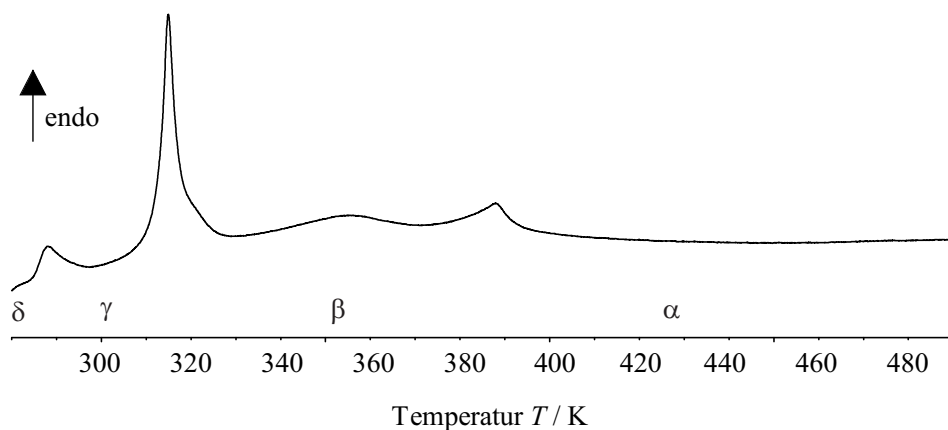
Die Verbindung Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> wurde erstmals von J. Messel in einer Festkörperreaktion synthetisiert und mittels thermischer Analyse, Röntgenbeugung am Pulver und temperaturabhängigen Messungen am Einkristall charakterisiert. Es handelt sich ebenfalls um eine polymorphe Verbindung. Insgesamt konnten für Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> vier Phasen –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  – identifiziert und charakterisiert werden. Sie sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2.:** Polymorphe von Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>.

Polymorph	Kristallsystem / Raumgruppe	Gitterparameter
$\delta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4], $T = 273$ K	orthorhombisch <i>Cmcm</i> (Nr. 63)	$a = 12.545(5)$ Å $b = 7.240(2)$ Å $c = 14.324(5)$ Å $V_{EZ} = 1301.1(2)$ Å <sup>3</sup> $Z = 8$
$\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4], $T = 293$ K	orthorhombisch <i>Cmcm</i> (Nr. 63)	$a = 14.349(2)$ Å $b = 14.531(2)$ Å $c = 12.557(3)$ Å $V_{EZ} = 2618.2(0)$ Å <sup>3</sup> $Z = 16$
$\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4], $T = 343$ K	hexagonal <i>P6<sub>3</sub>/mcm</i> (Nr. 193)	$a = 7.280(8)(8)$ Å $c = 14.372(4)$ Å $V_{EZ} = 659.7(4)$ Å <sup>3</sup> $Z = 2$
$\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4], $T = 403$ K	hexagonal <i>P6/mmm</i> (Nr. 191)	$a = 7.292(1)$ Å $c = 7.172(4)$ Å $V_{EZ} = 330.2(9)$ Å <sup>3</sup> $Z = 1$

In Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite ist ein Thermogramm von Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> im Temperaturbereich von 280 bis 490 K dargestellt. Es sind insgesamt drei reversible Phasenübergänge bei 285 K ( $\delta$  nach  $\gamma$ ), 313 K ( $\gamma$  nach  $\beta$ ) und 379 K ( $\beta$  nach

$\alpha$ ) zu erkennen. Die angegebenen Temperaturen entsprechen jeweils den Onset-Temperaturen.

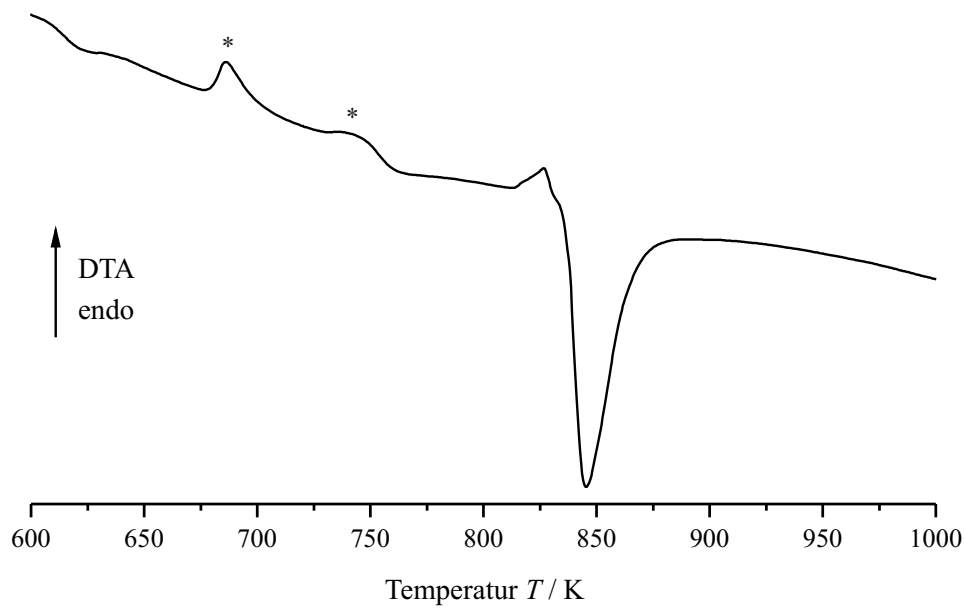


**Abbildung 3.2.:** DSC-Thermogramm der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  im Temperaturbereich von 280 bis 500 K. Es ist der zweite Heizzyklus angegeben. Der Existenzbereich der einzelnen Phasen ist angegeben.

Um Informationen über das thermische Verhalten von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  bei höheren Temperaturen zu erhalten wurde eine DTA-Messung bis 1135 K durchgeführt. Bei 850 K ist ein starker exothermer Effekt zu erkennen, welcher die peritektische Zersetzung der Verbindung kennzeichnet. In der anschließend durchgeführten Phasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine Zersetzung in die binären Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  und  $\text{CuCl}$  zu beobachten [94–96]. Das entsprechende Thermogramm ist in Abbildung 3.3 auf der nächsten Seite dargestellt.

Die beiden mit einem \* markierten schwachen endothermen Signale bei 679 K und 746 K können nicht zugeordnet werden. Es handelt sich höchstwahrscheinlich um Messartefakte.

Da im Rahmen dieser Dissertation temperaturabhängige Einkristallmessungen an der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  durchgeführt wurden und die Verbindung isostrukturell zu der unsubstituierten Variante ist, wird der strukturelle Aufbau anhand von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  in Kapitel 3.2.1.4 auf Seite 32 erläutert.

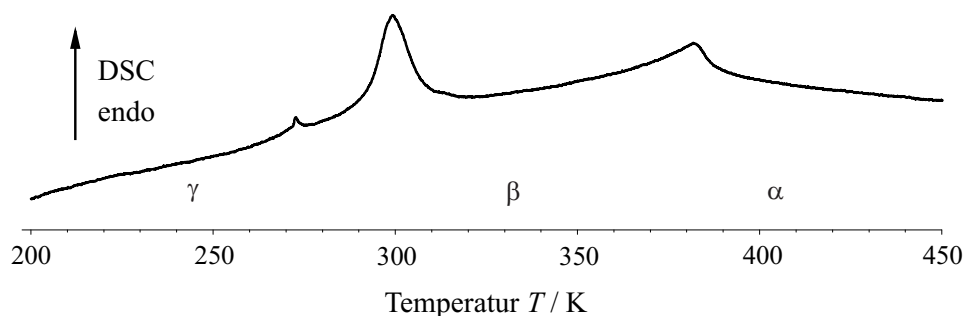


**Abbildung 3.3.:** Thermogramm der DTA-Messung von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  im Bereich von 600 bis 1000 K. Der exotherme Peak bei 850 K kennzeichnet die peritektische Zersetzung. Die beiden mit einem \* markierten schwachen endothermen Signale bei 679 K und 746 K können nicht zugeordnet werden. Es handelt sich höchstwahrscheinlich um Messartefakte.

### 3.2.1. Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Ergebnisse betreffend der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  sind im Rahmen einer Masterarbeit unter Mitwirkung von M. Baumgartner entstanden [97].

In Abbildung 3.4 ist das Thermogramm der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  dargestellt. Im Thermogramm sind zwei endotherme Effekte bei 295 und 390 K zu erkennen. Zusätzlich existiert noch ein weiterer kleiner Effekt bei 273 K, der vermutlich auf Wasser zurückzuführen ist. Die Reversibilität der Effekte wurde durch einen zweiten Heizzyklus bestätigt. Im Vergleich dazu sind in der unsubstituierten Verbindung drei Effekte zu erkennen (vergleiche Abbildung 3.2 auf Seite 26).



**Abbildung 3.4.:** Thermogramm der DSC-Messung von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  im Bereich von 200 bis 450 K. Der Existenzbereich der einzelnen Phasen ist angegeben.

Ausgehend von dieser Messung wurden bei 193, 338 und 453 K Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall vorgenommen. Alle Messungen wurden am selben Kristall, beginnend bei der niedrigsten Temperatur, durchgeführt. Wie bereits für die Verbindungsklasse der Silber- und Kupfer(poly)chalkogenidhalogenide bekannt, zeigen alle Polymorphe für die jeweiligen Cu-Positionen hohe anisotrope Auslenkungsparameter. Diese werden anharmonisch bis zu Tensoren dritter Ordnung verfeinert. Nicht signifikante Parameter ( $3\sigma$ -Kriterium) werden dabei auf Null gesetzt und nicht weiter verfeinert. Im Folgenden werden zunächst die durchgeführten Messungen beschrieben und anschließend wird auf die Struktur der einzelnen Polymorphe eingegangen. Startpunkt ist hierbei die Hochtemperaturphase bei 453 K, da diese den Aristotypen

darstellt. Anhand diesem werden die Symmetriebeziehungen zu den Modifikationen bei tieferen Temperaturen erklärt.

### 3.2.1.1. Bestimmung der $\alpha$ -Phase von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Die Einkristallmessung erfolgte bei 453 K. Im Verlauf dieser Messung wurde eine Zersetzung des Kristalls festgestellt. Diese äußerte sich durch das Auftreten von Pulverringen auf den jeweiligen Aufnahmen. Deshalb wurden für die Integration der Kristalldaten nur die ersten 180 Bilder des ersten Laufs ausgewählt. Die Indizierung dieser Daten führte zu einer hexagonalen Zelle mit den Gitterparametern  $a = 7.3061(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1097(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 328.66(5) \text{ \AA}^3$ . Aus den Auslöschungsbedingungen wurde die Raumgruppe  $P6/mmm$  ermittelt, welche ebenfalls der Raumgruppentyp der Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  ist. Der Kupfergehalt konvergiert bei freier Verfeinerung gegen einen Wert von 8.7(2). Die Halogene werden mit einem Gehalt pro Formeleinheit von  $\text{Cl}:\text{Br} = 2.56(1):0.44(1)$  verfeinert. Der Kupfergehalt und das  $\text{Cl}:\text{Br}$ -Verhältnis wurden abwechselnd gegeneinander verfeinert bis Konvergenz auftrat. Abschließend wurden die Gehalte von Cu, Cl und Br festgehalten. Die verfeinerte Zusammensetzung beträgt  $\text{Cu}_{8.7(2)}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.56}\text{Br}_{0.44}$  und weicht leicht von der nominellen Einwaage ( $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ ) ab. Eine mögliche Erklärung für den zu niedrigen Cu-Gehalt ist die hohe Mobilität der Cu-Ionen, welche sich nur unzureichend durch eine nichtharmonische Verfeinerung beschreiben lassen. Diese verfeinerte Zusammensetzung wurde für die anderen Phasen übernommen.

Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A.4 auf Seite V und A.8 auf Seite VII angegeben, Lageparameter, anisotrope Auslenkungsparameter und anharmonische Tensoren befinden sich in den Tabellen A.5 auf Seite VI, A.6 auf Seite VI und A.7 auf Seite VI im Anhang.

### 3.2.1.2. Bestimmung der $\beta$ -Phase von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Die Messtemperatur für die Bestimmung von  $\beta\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  betrug 338 K. Von den beiden Verbindungen  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  [5, 78] und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  [4] ist bekannt, dass es beim Phasenübergang der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation zu denen bei niedriger Temperatur zur systematischen Verzwilligung kommt. Für beide Verbindungen täuschen drei orthorhombische Domänen eine hexagonale Pseudozelle vor.

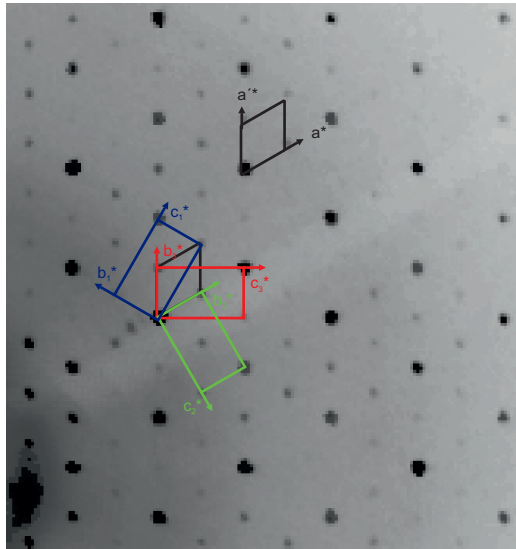
Anhand von Auswertungen des reziproken Raums können drei orthorhombische Zellen indiziert werden, die sich über folgende Zwillingsmatrizen ineinander überführen lassen:

$$M_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 3/4 \\ 0 & -1 & -1/2 \end{pmatrix} \quad M_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -3/4 \\ 0 & 1 & -1/2 \end{pmatrix}$$

In Abbildung 3.5 auf der nächsten Seite sind die Schichten ( $0kl$  bis  $4kl$ ) des reziproken Raumes von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  überlagert dargestellt. Es sind sowohl die hexagonale Pseudozelle in schwarz ( $a = b_{1,2,3}$ ,  $c = 14.286(1) \text{ \AA}$ ) als auch die drei orthorhombischen Zellen in blau, grün und rot dargestellt. Die Verdrehung der drei orthorhombischen Zellen um  $120^\circ$  gegeneinander entlang  $a^*$  ist gut zu erkennen und resultiert aus dem Wegfall der  $C_3$ -Achsen in der orthorhombischen Raumgruppe.

Die Indizierung liefert eine orthorhombische Elementarzelle mit  $a = 14.2712(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.5142(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.5760(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 2604.9(2) \text{ \AA}^3$  und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Aus den Auslöschungsbedingungen kann auf den Raumgruppentyp  $Cmce$  geschlossen werden. Die Strukturlösung erfolgt über eine HKLF5 Datei, welche die Informationen aller drei Zwillingsdomänen enthält. Das Zwillingsverhältnis konnte mit  $0.33(1):0.33(1):0.33(1)$  verfeinert werden.

Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A.9 auf Seite VIII und A.13



**Abbildung 3.5.:** Projektion der Schichten ( $0kl$  bis  $4kl$ ) des reziproken Raumes von  $\beta\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  bei 338 K. Die hexagonale Pseudozelle ist in schwarz eingezeichnet. Die drei orthorhombischen Zellen sind in blau, rot und grün dargestellt.

auf Seite XII angegeben, Lageparameter, anisotrope Auslenkungsparameter und anharmonische Tensoren befinden sich in den Tabellen A.10 auf Seite IX, A.11 auf Seite X und A.12 auf Seite XI im Anhang.

### 3.2.1.3. Bestimmung der $\gamma$ -Phase von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Die bei 193 K gesammelten Intensitätsdaten liefern eine orthorhombische Zelle mit  $a = 14.2849(3)$  Å,  $b = 14.4445(3)$  Å,  $c = 12.5084(3)$  Å,  $V = 2581.0(1)$  Å<sup>3</sup> und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Aus den Auslöschungsbedingungen lässt sich zunächst ebenfalls wie bei der  $\beta$ -Phase auf den Raumgruppentyp  $Cmcm$  schließen. Negative Werte für die Anisotropen Auslenkungsparameter, schlechte Residualwerte und der Effekt in der DSC lassen auf einen anderen Raumgruppentyp als Lösung schließen. Ein Symmetrieabstieg (Index: t2) in den Raumgruppentyp  $Cmc2_1$  führt zu einer verbesserten Beschreibung der Struktur. Die zugehörige Zwillingsmatrix lautet:

$$M_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Das Zwillingsverhältnis wurde mit 0.5(1):0.5(1) für den Inversionszwilling bestimmt. Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A.14 auf Seite XIII und A.18 auf Seite XVII angegeben, Lageparameter, anisotrope Auslenkungsparameter und anharmonische Tensoren befinden sich in den Tabellen A.15 auf Seite XIV, A.16 auf Seite XV und A.17 auf Seite XVI im Anhang.

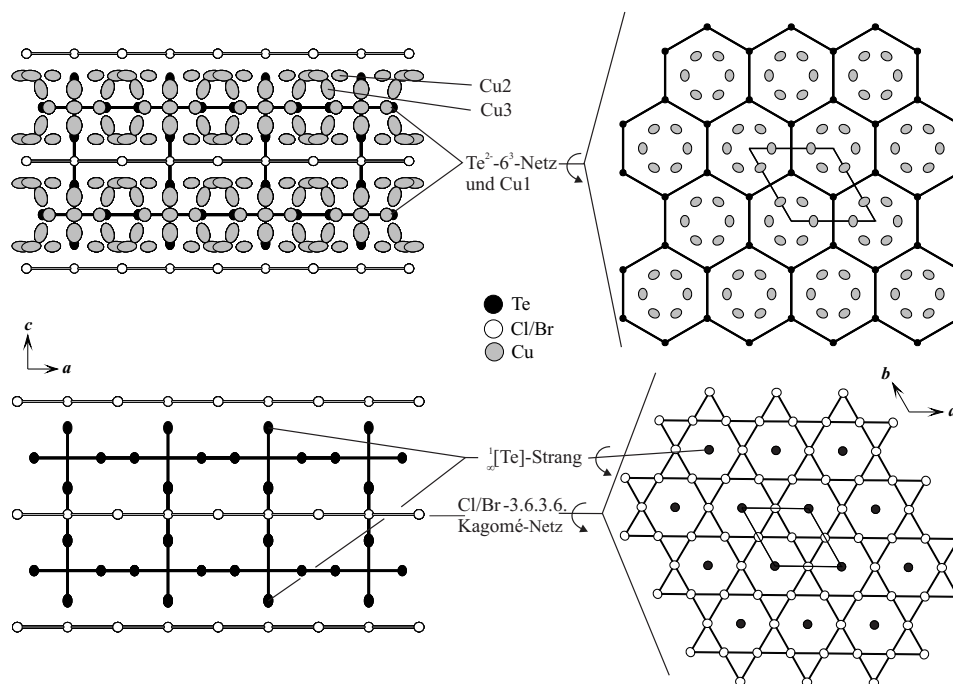
### 3.2.1.4. Strukturbeschreibung von $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Die Strukturbeschreibung startet mit der Hochtemperaturphase. Aus Übersichtsgründen wird wie bei  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  die Kationen- und Anionenteilstruktur getrennt voneinander beschrieben.



### 3.2.1.5. Anionenteilstruktur von $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Die Struktur ist sehr ähnlich zu der in Kapitel 3.1.1 auf Seite 20 beschriebenen Struktur von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ . Die Anionenteilstruktur wird aus den gleichen Baueinheiten aufgebaut. Die Halogenidionen bilden ein 3.6.3.6. Kagomé-Netz (siehe Abbildung 3.6 unten rechts) mit Halogen-Halogen-Abständen (X - X) von 3.653(1) Å aus.



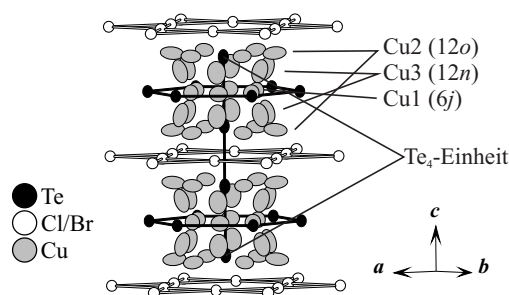
**Abbildung 3.6.:** Kristallstrukturausschnitt von  $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . Entlang der kristallographischen  $c$ -Achse sind alternierend die  $\text{Te}^{2-}\text{-6}^3$ - und  $\text{Cl}/\text{Br}\text{-3.6.3.6.}$  Kagomé-Netze angeordnet. Kupfer befindet sich sowohl in den Te-Netzen (Cu1) als auch zwischen den Kagomé-Netzen (Cu2 und Cu3). Die  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge durchdringen beide Netzwerke mittig.

Ein Teil der Telluratome bildet ein bienenwabenhörmiges  $6^3$ -Netz. Der Te-Te-Abstand innerhalb dieses Netzes beträgt 4.218(1) Å (Abbildung 3.6, rechts oben). Die anderen Te-Atome liegen als  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge vor. In diesen Strängen folgt auf einen kürzeren (3.317(3) Å) immer ein längerer (3.792(3) Å) Abstand. Der kurze Te-Te-Abstand mit 3.317(3) Å liegt deutlich oberhalb des durchschnittlichen Wertes

für Te-Te-Einfachbindungen von 2.79 Å [80–83]. Ein kovalenter Charakter kann trotzdem angenommen werden, da die Grenze für dispersive Te-Te-Wechselwirkungen bei etwa 3.6 Å liegt [98–100]. Der längere Te-Te-Abstand des Stranges liegt mit 3.792(3) Å unter dem doppelten Van-der-Waals-Abstand für  $\text{Te}^{2-}$ -Ionen, welcher 4.12 Å beträgt [84].

### 3.2.1.6. Kationenteilstruktur von $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

In der Hochtemperaturmodifikation existieren drei Kupferlagen. Diese sind jeweils entlang des  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Strangs zwischen zwei 3.6.3.6. Kagomé-Netzen angeordnet. Jeweils 6 Cu-Atome einer Lage befinden sich parallel zur kristallographischen  $ab$ -Ebene. Eine Darstellung der Kupferverteilung in der Umgebung des  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Strangs ist in Abbildung 3.7 gegeben.



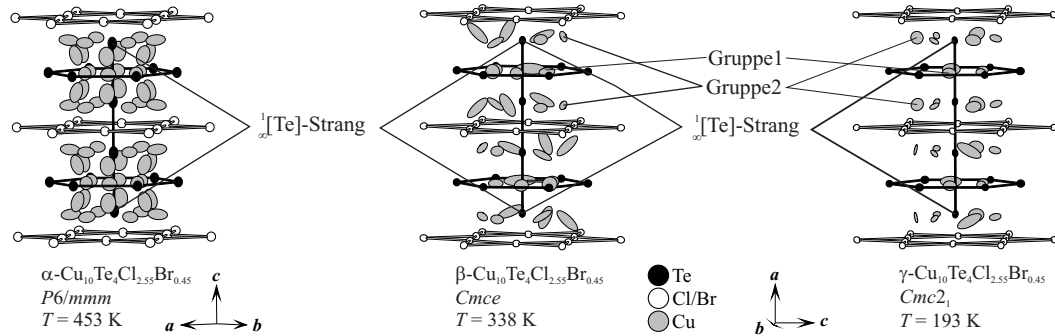
**Abbildung 3.7.:** Kristallstrukturausschnitt von  $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ . Die drei Kupferlagen sind entlang des  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Strangs angeordnet.

Die 6 Atome der Lage Cu1 ( $6j$ ) liegen innerhalb des von Te gebildeten 6-Rings. In einem Abstand von  $1.35(4)$  Å befinden sich weitere Cu-Atome (Cu3;  $12n$ ). Die dritte Einheit wird von Cu2 ( $12o$ ) aufgebaut und ist in einem Abstand von  $0.902$  Å zu der darüber befindlichen Cu-Lage (Cu3) lokalisiert. In den Halogenschichten befinden sich keine Cu-Atome. Alle Cu-Positionen zeigen, bedingt durch die hohe Ionenmobilität, große anisotrope Auslenkungsparameter und sind unterbesetzt (25 - 38%).

### 3.2.1.7. $\beta$ - und $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Die Anionenstruktur der beiden Modifikationen bei tieferen Temperaturen ist sehr ähnlich zu der Hochtemperaturmodifikation. Genau wie bei  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  wird eine leichte Verzerrung der anionischen Netzwerke beobachtet. Die Verzerrung äußert sich in leicht veränderten interatomaren Abständen im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase. Ausgewählte Abstände sind in Tabelle 3.3 auf Seite 39 zusammengefasst.

Ein Unterschied ist hinsichtlich der Verteilung der Cu-Atome zu beobachten. In Abbildung 3.8 ist diese für die drei Modifikationen von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  entlang des  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Strangs dargestellt.

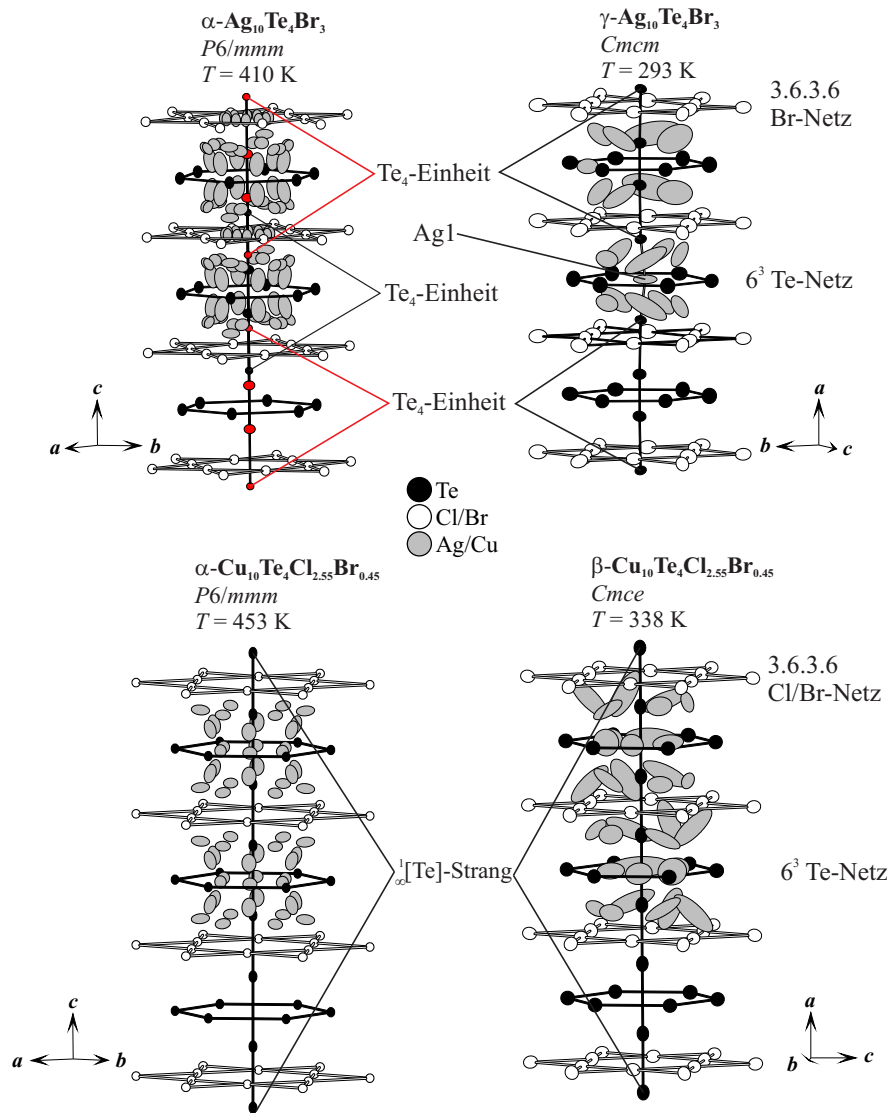


**Abbildung 3.8.:** Kupferverteilung entlang des  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Strangs für  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\gamma$ - $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$ .

Die Cu-Atome lassen sich für die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase in zwei Gruppen einteilen. Für  $\beta\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  liegt die erste Gruppe, wie in der  $\alpha$ -Phase, innerhalb der Te-Ringe, besteht aber nur aus fünf Cu-Atomen (siehe Abbildung 3.8, mitte). Die zweite Schicht liegt in Form von gewellten Sechsringen zwischen den von den Halogenidatomen und Te aufgebauten Netzwerken vor. In der  $\gamma$ -Phase wird aus jedem Ring der Gruppe 1 jeweils eine Cu-Lage entfernt. Daraus ergibt sich ein verzerrter Vierring. Die zweite Gruppe an Cu-Atomen liegt weiterhin als verzerrter Sechsring vor (siehe Abbildung 3.8, rechts). Für die beiden Modifikationen bei niedriger Temperatur ist zu beobachten, dass die Abstände zwischen den einzelnen Cu-Gruppen im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase größer werden. Sie liegen für  $\beta\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  zwischen 2.28(1) und 2.85(1) Å und für  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  zwischen 2.11(1) und 2.79(1) Å.

### 3.2.2. Vergleich von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ mit $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$

Die beiden Strukturen wurden bereits in den Kapiteln 3.1.1 auf Seite 20 und 3.2.1.4 auf Seite 32 beschrieben. Sie verfügen über vergleichbare anionische Baueinheiten. Die Halogenatome bilden ein 3.6.3.6. Kagomé- und die Te-Atome ein bienenwabenförmiges  $6^3$ -Netz aus, welche abwechselnd entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (hexagonale Modifikationen) bzw.  $a$ -Achse (orthorhombische Modifikationen) gestapelt sind. Unterschiede sind in der Ag/Cu-Verteilung innerhalb des Anionennetzwerkes und bezüglich der jeweiligen Te-Stränge zu finden. In  $\gamma$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  verknüpft Ag1 jeweils zwei der  $\text{Te}_4$ -Einheiten zu  $[\text{Te}_4\text{Ag}]_n$ -Strängen (siehe Abbildung 3.9 auf der nächsten Seite oben rechts). In  $\alpha$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  ist diese Lage nicht besetzt. Dadurch tritt für diese Modifikation eine vollständige strukturelle Frustration für die Te-Stränge ein (siehe Abbildung 3.9 auf der nächsten Seite oben links). In  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und somit auch im isostrukturellen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  liegen  ${}^1_\infty[\text{Te}]$ -Stränge vor. Diese sind jeweils alternierend durch einen kurzen ( $3.317(3)$  Å) und einen langen Abstand ( $3.792(3)$  Å) gekennzeichnet. Eine Koordination durch Cu wird nicht beobachtet. Es tritt somit auch keine strukturelle Frustration des Te-Stranges auf. Dieser wird für die in Kapitel 3.1.2.2 beschriebene sprunghafte Veränderung der thermoelektrischen von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  verantwortlich gemacht.



**Abbildung 3.9.:** Umgebung der Te-Stränge von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  sowie von  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ . Die wichtigsten Baueinheiten sind angegeben.

**Tabelle 3.3.:** Ausgewählte interatomare Abstände für die verschiedenen Polymorphe von Ag<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>, Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> und Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>. Bei mehr als zwei Abständen ist jeweils nur der kürzeste und längste angegeben.

Strukturtyp	$d(\text{Te-Te}) / \text{Å}$	$d(\text{Te-Te}) / \text{Å}$	$d(\text{X-X}) / \text{Å}$
	im 6 <sup>3</sup> -Netz	im Te <sub>4</sub> -Strang	im 6.3.6.3-Netz
$\delta$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> [78]	4.130(3)	2.805(1)	3.884(4)
$T = 223 \text{ K}$	5.468(2)	3.586(1)	3.930(4)
$\gamma$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> [5]	4.188(4)	2.792(2)	3.936(2)
$T = 293 \text{ K}$	5.376(2)	3.605(2)	3.977(2)
$\beta$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> [5]	4.444(4)	2.88(1)	3.966(4)
$T = 340 \text{ K}$	4.489(3)	3.83(1)	3.975(6)
		2.79(3)	
		3.65(3)	
$\alpha$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> [5]	4.610(1)	2.90(1)	3.992(1)
$T = 410 \text{ K}$		3.804(9)	
$\delta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4]	4.164(3)	3.256(5)	3.620(1)
$T = 273 \text{ K}$	4.214(5)	3.905(7)	3.632(8)
$\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4]	4.181(5)	3.357(2)	3.626(1)
$T = 293 \text{ K}$	4.201(6)	3.937(4)	3.632(8)
$\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4]	4.203(6)	3.281(1)	3.640(1)
$T = 343 \text{ K}$		3.904(1)	
$\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4]	4.21(0)	3.277(8)	3.646(0)
$T = 403 \text{ K}$		3.894(6)	
$\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> * $T = 193 \text{ K}$	4.165(3)	3.262(2)	3.597(4)
	4.175(4)	3.879(2)	3.626(4)
$\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> * $T = 338 \text{ K}$	4.187(2)	3.265(1)	3.626(2)
	4.195(1)	3.871(1)	3.634(2)
$\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub> * $T = 453 \text{ K}$	4.218(1)	3.317(3)	3.653(1)
		3.792(3)	

\* Diese Arbeit

Eine Zusammenstellung ausgewählter interatomarer Abstände für Ag<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub> und Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> ist in Tabelle 3.3 zu finden. Auffällig ist beim Vergleich der Abstände innerhalb der Te 6<sup>3</sup>-Netze, dass für die Cu-haltigen Phasen eine viel schwächer ausgeprägte Verzerrung der orthorhombischen Phasen beobachtet wird. Außerdem

tritt trotz des Einbaus von 15% Brom in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  keine Erhöhung der durchschnittlichen Abstände innerhalb des 6.3.6.3-Netzes auf, welches von den Halogenatomen aufgebaut wird. Der Halogen-Halogen-Abstand beträgt für die Hochtemperaturmodifikationen von  $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  3.646(1) Å und für  $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  3.653(1) Å. Für die Te-Te-Abstände in den  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge kann eine leichte Verlängerung des kürzeren sowie eine leichte Verkürzung des längeren Abstandes für die bromhaltigen Phasen von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  beobachtet werden.



### 3.2.3. Substitutionen bei $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$

Ausgehend von den bereits bekannten Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  [4] und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  [5, 78] wurden im Rahmen dieser Dissertation die festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  hergestellt. Mittels dieser Substitutionen soll untersucht werden, inwieweit es möglich ist, die Struktur von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  so zu verändern, dass aus den vorliegenden  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Strängen strukturell frustrierte Te-Einheiten bzw.  $[\text{Te}_4\text{Cu}]_n$ -Einheiten analog zu den  $[\text{Te}_4\text{Ag}]_n$ -Einheiten in  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  entstehen. Eine solche Veränderung sollte einen starken Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften ausüben.

Sämtliche synthetisierten Proben wurden hinsichtlich der Substitution mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse (DSC) untersucht. Beispielfhaft sei hier auf das Diffraktogramm von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3,8}\text{Se}_{0,2}\text{Cl}_3$  in Abbildung A.5 auf Seite XVIII im Anhang verwiesen.

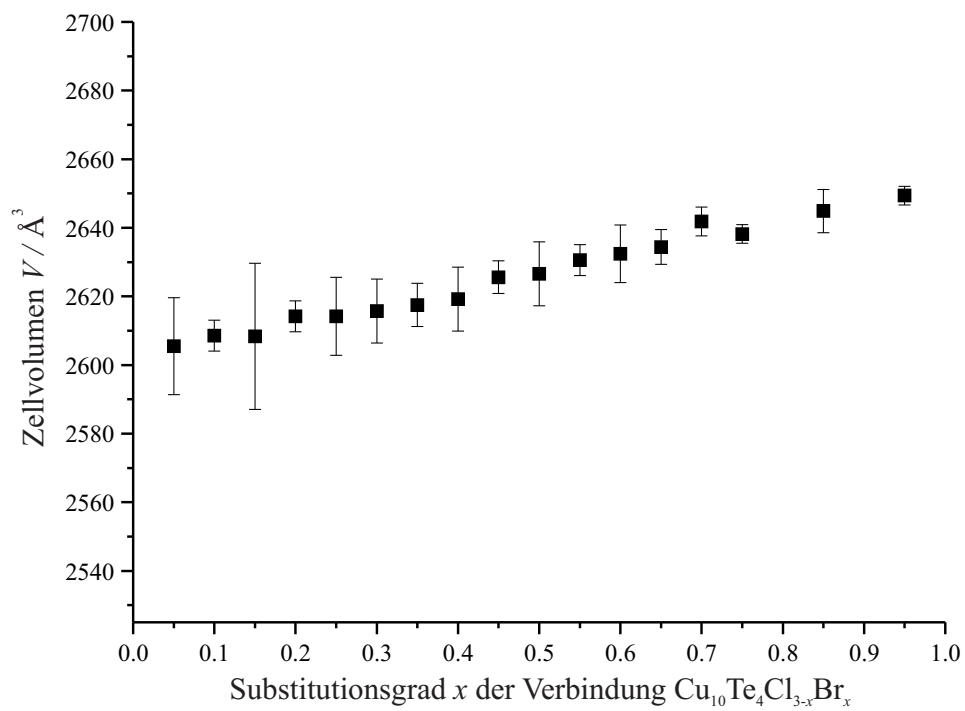
Die in den Thermogrammen diskutierten Effekte sind alle reversibel. Für deren Auswertung wurden bei scharfen Peakformen die Onset-Werte und bei breiten, unscharfen Peakformen der jeweilige Temperaturbereich für die Diskussion verwendet. Die Zuordnung der einzelnen Polymorphe geschieht in Analogie zu der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  [4]. Zusätzlich wurde der Seebeck-Koeffizient von ausgewählten Vertretern der festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  und  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  im Temperaturbereich von 350 bis 430 K bestimmt.

**3.2.3.1. Die feste Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$** 

Die feste Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0.05-1.00$ ) wurde in Schrittweiten von  $\Delta x = 0.05$  synthetisiert.

**3.2.3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$** 

Die Synthese der festen Lösung gelang ohne Mischungslücke bis zu einem Substitutionsgrad  $x = 1.0$ . Bei höheren Substitutionsgraden ist eine verstärkte Abscheidung von  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  an der Ampullenwand zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass ein weiterer Einbau von Brom in die Struktur nicht möglich ist. Durch den Austausch des kleineren Chlors gegen das größere Brom wird eine vegardartige Zellvergrößerung erwartet [101]. Dies kann durch die verfeinerten Gitterparameter bestätigt werden. In Abbildung 3.10 ist die Abhängigkeit des Zellvolumens vom Substitutionsgrad  $x$  dargestellt. Es ist eine konstante Zunahme des Zellvolumens zu beobachten.



**Abbildung 3.10.:** Abhängigkeit des Zellvolumens vom Bromgehalt  $x$  in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ , bestimmt aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

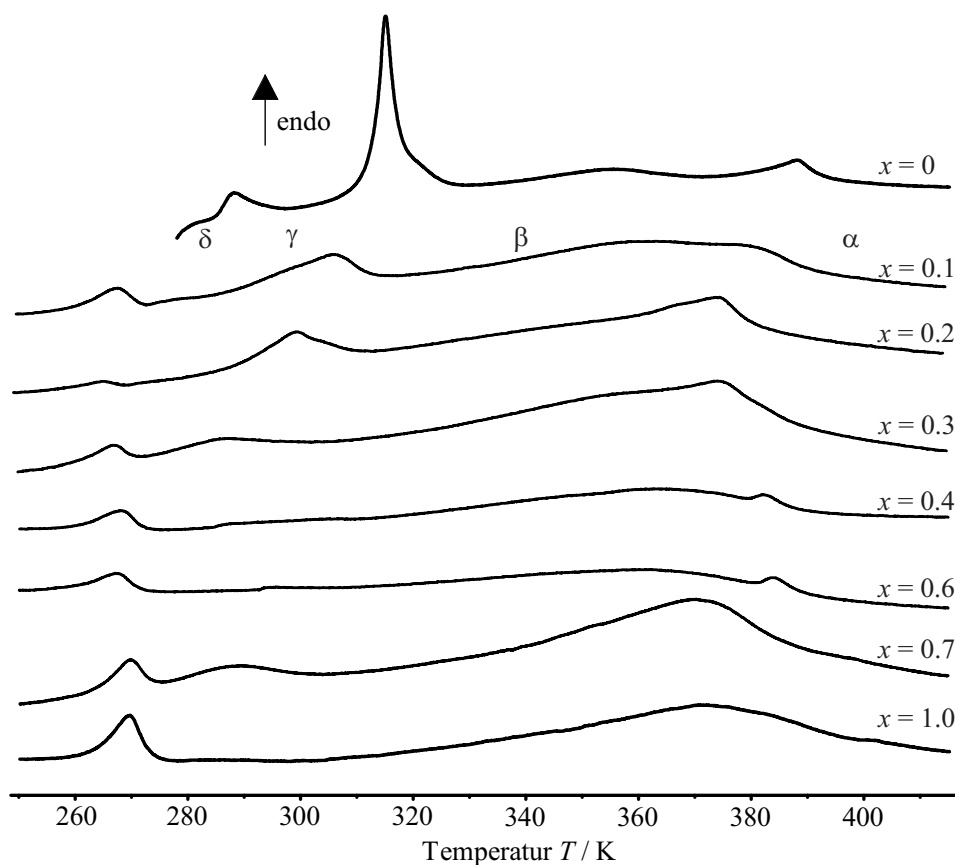
Für die einzelnen Gitterparameter konnte innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen kein einheitlicher Trend gefunden werden. Die verfeinerten Gitterparameter für  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

**Tabelle 3.4.:** Berechnete Gitterparameter aus den Pulverdiffraktogrammen der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ .

Verbindung	$x$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.95}\text{Br}_{0.05}$	0.05	14.34(2)	14.40(2)	12.624(6)	2605(1)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.9}\text{Br}_{0.10}$	0.10	14.333(6)	14.432(7)	12.611(4)	2609(1)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.85}\text{Br}_{0.15}$	0.15	14.33(3)	14.41(3)	12.63(1)	2608(7)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.80}\text{Br}_{0.20}$	0.20	14.342(6)	14.442(7)	12.622(4)	2614(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$	0.25	14.34(1)	14.441(8)	12.624(7)	2614(4)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.70}\text{Br}_{0.30}$	0.30	14.343(8)	14.444(7)	12.626(6)	2616(3)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.65}\text{Br}_{0.35}$	0.35	14.35(1)	14.423(8)	12.647(5)	2618(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.60}\text{Br}_{0.40}$	0.40	14.356(6)	14.455(9)	12.621(6)	2619(3)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$	0.45	14.350(8)	14.512(5)	12.61(1)	2626(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.50}\text{Br}_{0.50}$	0.50	14.33(2)	14.51(1)	12.628(7)	2627(3)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.45}\text{Br}_{0.55}$	0.55	14.347(5)	14.516(3)	12.632(7)	2631(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.40}\text{Br}_{0.60}$	0.60	14.41(2)	14.509(5)	12.59(1)	2632(3)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.35}\text{Br}_{0.65}$	0.65	14.379(5)	14.53(1)	12.612(4)	2634(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.30}\text{Br}_{0.70}$	0.70	14.430(7)	14.495(5)	12.630(7)	2642(1)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$	0.75	14.387(2)	14.556(2)	12.598(4)	2638(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.15}\text{Br}_{0.85}$	0.85	14.421(4)	14.521(6)	12.630(4)	2645(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.05}\text{Br}_{0.95}$	0.95	14.432(3)	14.523(5)	12.641(2)	2649(1)

### 3.2.3.3. Thermische Analyse der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$

Zusätzlich wurden die Proben mittels thermischer Analyse untersucht. Die Thermogramme der Substitutionsgrade  $x = 0-1.0$  sind in Abbildung 3.11 für den Temperaturbereich von 250-415 K dargestellt. Aus Übersichtsgründen ist jeweils nur der zweite Heizzyklus angegeben.



**Abbildung 3.11.:** DSC-Thermogramme (2. Heizzyklus) der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  mit  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.7$  und  $1.0$  im Temperaturbereich von 250-415 K.

Beim Vergleich der unsubstituierten Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  mit den festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  fällt auf, dass der thermische Effekt bei 315.2 K, welcher in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  die Phasenumwandlung  $\gamma \rightarrow \beta$  kennzeichnet, für die feste Lösung

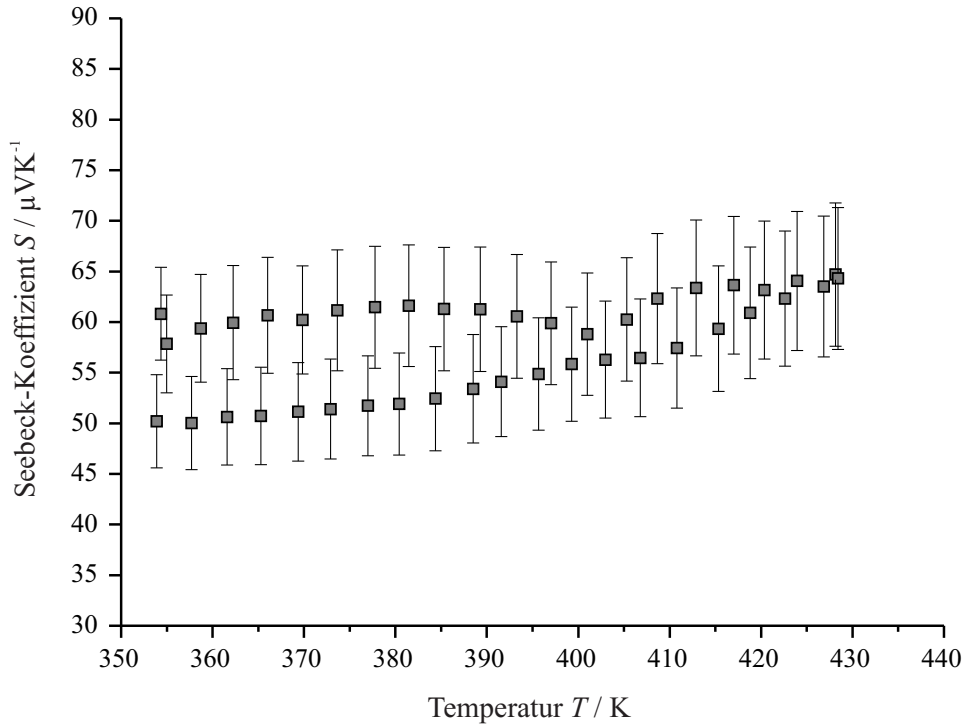
eine viel geringere Intensität aufweist. Für die Substitutionsgrade  $x = 0-0.3$  werden insgesamt drei Effekte beobachtet, die mit steigendem Substitutionsgrad zu tieferen Temperaturen verschoben sind. Für die höheren Substitutionsgrade werden lediglich zwei Effekte beobachtet. Diese sind im Verhältnis zu den Substitutionen  $x = 0-0.3$  wieder zu höheren Temperaturen verschoben. Die Temperaturen der einzelnen Phasenumwandlungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

**Tabelle 3.5.:** Bestimmte Phasenumwandlungsbereiche der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ .

Substitutions- grad	1. Phasen- übergang / K	2. Phasen- übergang / K	3. Phasen- übergang / K
$x = 0$	288.2 ( $\delta \rightarrow \gamma$ )	315.2 ( $\gamma \rightarrow \beta$ )	387.6 ( $\beta \rightarrow \alpha$ )
$x = 0.1$	261.9	289-315	333-388
$x = 0.2$	259.9	289.9	330-380
$x = 0.3$	260.9	276-299	330-390
$x = 0.4$	260.7		320-388
$x = 0.6$	257.6		323-390
$x = 0.7$	264.4		330-396
$x = 1.0$	264.1		326-398

#### 3.2.3.4. Messung des Seebeck-Koeffizienten der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$

Der Seebeck-Koeffizient wurde von vier Proben mit den Substitutionsgraden  $x = 0.05, 0.15, 0.20$  und  $0.25$  nach den in Tabelle 2.2 auf Seite 13 angegebenen Parametern bestimmt. Die ermittelten Werte für den Seebeck-Koeffizienten  $S$  liegen zwischen  $50$  und  $75 \mu\text{VK}^{-1}$ . Sie liegen damit etwas unterhalb der Werte ( $60$  und  $150 \mu\text{VK}^{-1}$ ), welche für die unsubstiierte Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  beobachtet wurden [4]. Wie erwartet wurde kein Sprung des Seebeck-Koeffizienten festgestellt. Dies liegt, wie bei der unsubstiierten Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ , daran, dass im Vergleich zu  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  keine Peierls-verzerrten Te-Stränge vorhanden sind. Die Fehler der einzelnen Messungen liegen im Bereich von  $4.6$  bis  $7.1 \mu\text{VK}^{-1}$ . Als Trend



**Abbildung 3.12.:** Messung des Seebeck-Koeffizienten von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.85}\text{Br}_{0.15}$  im Temperaturbereich von 353-427 K. Die Fehlerbalken entsprechen der einfachen Standardabweichung.

ist für die Messwerte des Seebeck-Koeffizienten  $S$  mit steigender Temperatur eine Verschiebung zu höheren Werten zu erkennen. Die gemessenen Werte des Seebeck-Koeffizienten bewegen sich in der Größenordnung von halbleitenden Materialien.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  als Beispiel für eine halbleitende Verbindung weist einen Wert von  $130 \mu\text{VK}^{-1}$  auf [102]. Der Seebeck-Koeffizient von strukturell verwandten Verbindungen wie  $\text{Ag}_2\text{Te}$  beträgt  $-128 \mu\text{VK}^{-1}$  bei Raumtemperatur [103]. Exemplarisch ist die Messung von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.85}\text{Br}_{0.15}$  in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Graphen für die restlichen Messungen sind in Abbildung A.1 auf Seite III, A.2 auf Seite III und A.3 auf Seite IV im Anhang dargestellt.

### 3.2.3.5. Die feste Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$

Die Darstellung der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  erfolgte durch Substitution des Tellurs durch das leichtere Homologe Selen in Schrittweiten von  $\Delta p = 0.1$  bis  $p = 0.4$  und anschließend in Schrittweiten von  $\Delta p = 0.2$ . Die erhaltenen Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse (DSC) charakterisiert.

### 3.2.3.6. Röntgenpulverdiffraktometrie der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$

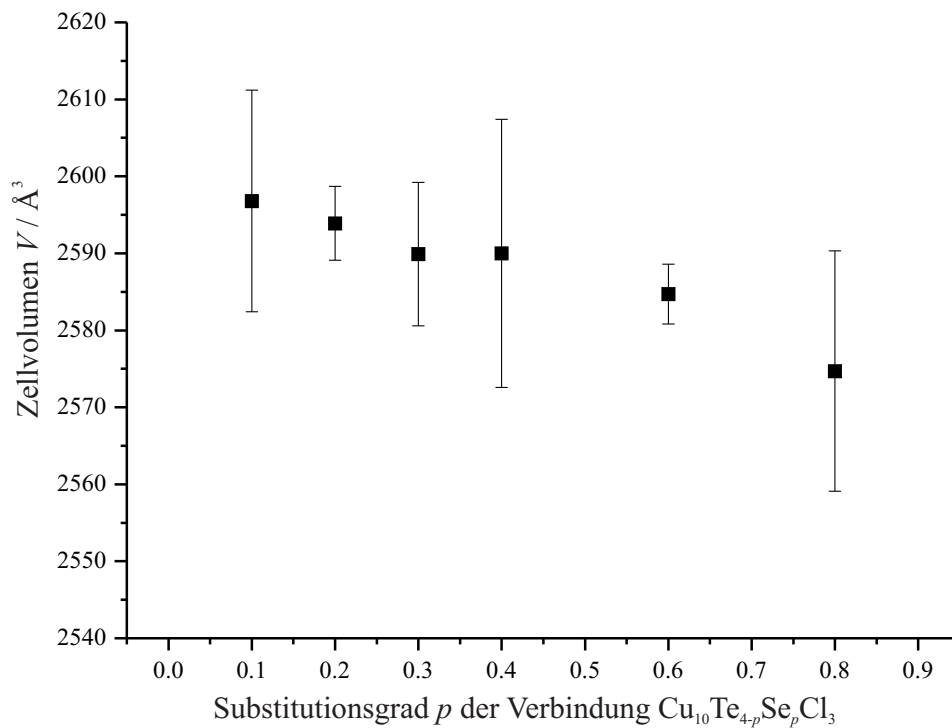
Die pulverröntgenographische Untersuchung ergab bis zu einem Substitutionsgrad  $p = 0.8$  eine sehr gute Übereinstimmung mit dem  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ -Strukturtyp. Ab einem Substitutionsgrad von  $p = 1.0$  konnte  $\text{CuCl}$  [96] im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Somit wird  $p = 0.8$  Wert als obere Substitutionsgrenze für das System angenommen.

Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Mit steigendem Substitutionsgrad ist im Rahmen der Standardabweichung eine Abnahme des Zellvolumens zu beobachten. Dies ist in Abbildung 3.13 auf der nächsten Seite dargestellt.

**Tabelle 3.6.:** Aus Röntgenpulverdiffraktogrammen bei Raumtemperatur berechnete Gitterparameter der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$ .

Verbindung	$p$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.9}\text{Se}_{0.1}\text{Cl}_3$	0.1	14.31(1)	14.41(1)	12.59(1)	2597(5)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.8}\text{Se}_{0.2}\text{Cl}_3$	0.2	14.309(6)	14.403(8)	12.586(4)	2594(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.7}\text{Se}_{0.3}\text{Cl}_3$	0.3	14.298(9)	14.39(1)	12.586(8)	2590(3)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.6}\text{Se}_{0.4}\text{Cl}_3$	0.4	14.31(1)	14.39(2)	12.58(1)	2590(6)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.4}\text{Se}_{0.6}\text{Cl}_3$	0.6	14.300(4)	14.384(6)	12.566(4)	2585(1)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.2}\text{Se}_{0.8}\text{Cl}_3$	0.8	14.29(1)	14.41(1)	12.501(9)	2575(5)





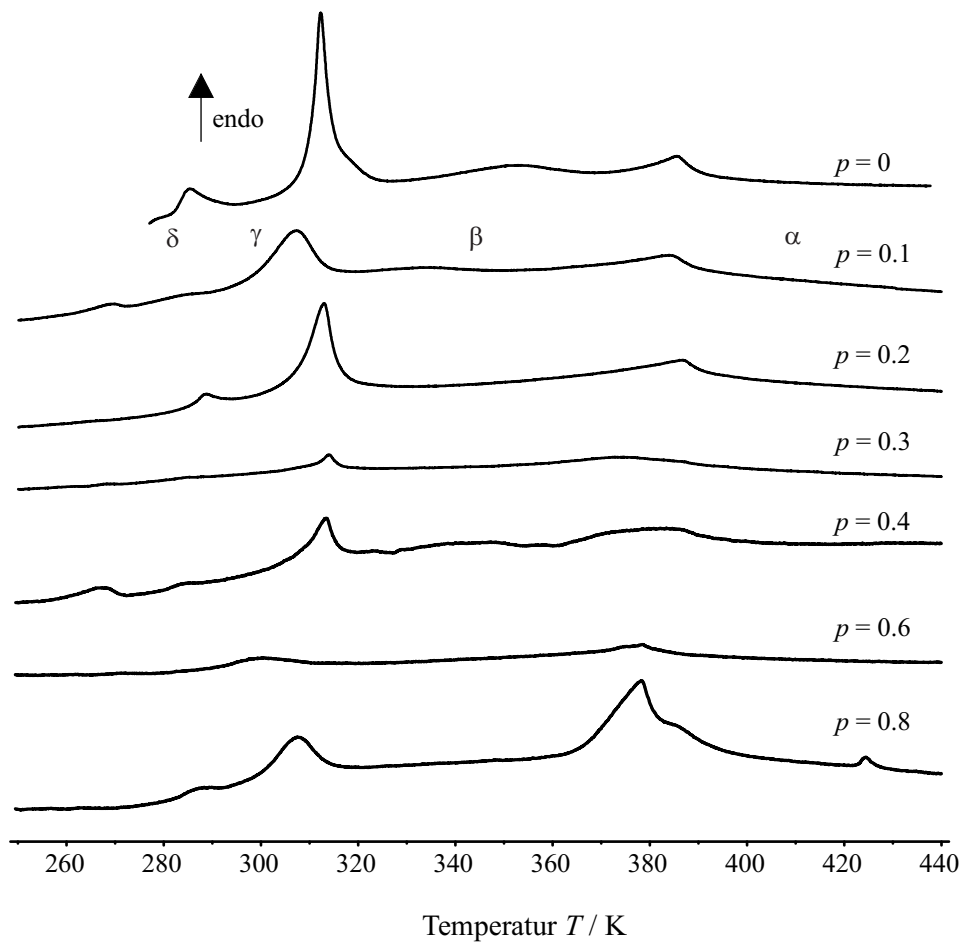
**Abbildung 3.13.:** Abhängigkeit des Zellvolumens vom Selengehalt  $p$  in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$ , aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur bestimmt. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

### 3.2.3.7. Thermische Analyse der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$

Zur Unterstützung der pulverröntgenographischen Ergebnisse wurden thermische Analysen (DSC) der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  für  $p = 0-0.8$  im Temperaturbereich von 250 bis 440 K durchgeführt. Für einen Selengehalt  $p = 0.1$  und  $0.2$  findet man wie in der unsubstituierten Verbindung insgesamt drei Effekte. Für  $p = 0.1$  liegt der erste schwache endotherme Effekt bei 270.0 K. Darauf folgt ein schärferer Effekt bei 299.2 K. Der letzte Effekt ist bei 374.6 K zu finden. Für den nächst höheren Substitutionsgrad sind alle drei Effekte zu höheren Temperaturen verschoben. Für  $p = 0.3$  wird nur noch ein schwaches endothermes Signal bei 310.7 K und ein sehr schwacher Effekt im Temperaturbereich von 357-396 K beobachtet. Die anderen Effekte treten nicht mehr auf. Für  $p = 0.4$  wird ein scharfes Signal bei 308.5 K neben zwei breiteren Effekten beobachtet. Für die beiden höheren Substitutionsgrade werden nur noch breite Signale beobachtet. Eine Zusammenstellung der einzelnen Phasenumwandlungstemperaturen befindet sich in Tabelle 3.7.

**Tabelle 3.7.:** Bestimmte Phasenumwandlungsbereiche der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$ .

Substitutions- grad	1. Phasen- übergang / K	2. Phasen- übergang / K	3. Phasen- übergang / K
$p = 0$	288.2 ( $\delta \rightarrow \gamma$ )	315.2 ( $\gamma \rightarrow \beta$ )	387.6 ( $\beta \rightarrow \alpha$ )
$p = 0.1$	270.0	299.2	374.6
$p = 0.2$	284.4	307.4	382.8
$p = 0.3$	310.7		357-396
$p = 0.4$	2259-271	308.5	363-401
$p = 0.6$	288-312		366-390
$p = 0.8$	276-320		364-400



**Abbildung 3.14.:** DSC-Thermogramme der festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  für  $p = 0-0.8$  im Temperaturbereich von 250-440 K.

### 3.2.3.8. Die feste Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$

Die Charakterisierung der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$  erfolgte analog zu der Substitution mit Se.

### 3.2.3.9. Röntgenpulverdiffraktometrie der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$

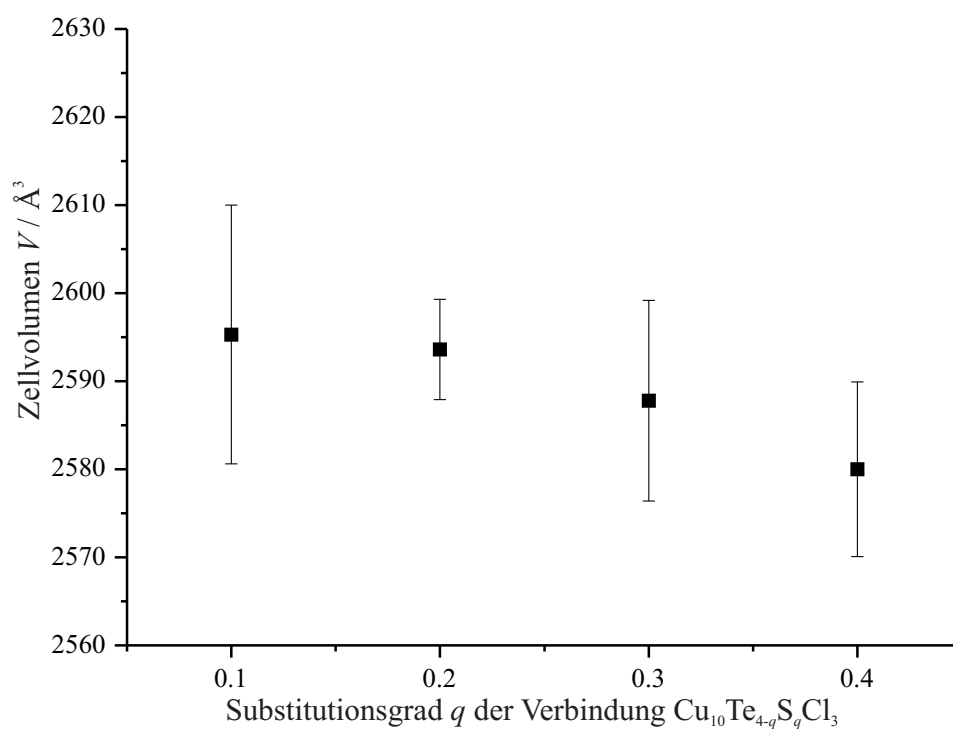
Aus den pulverröntgenographischen Analysen konnte als maximaler Substitutionsgrad  $q = 0.4$  ermittelt werden. Ab einem Substitutionsgrad von  $q = 0.6$  sind Doppelreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen (siehe Abbildung A.6 auf Seite XIX). Mögliche Gründe für die Ausbildung der Doppelreflexe können eine veränderte Symmetrie oder das parallele Vorliegen von zwei Phasen sein. Eine genaue Lösung dieses Sachverhaltes steht noch aus. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Durch den Einbau des kleineren Schwefels in die Struktur wird eine Abnahme des Zellvolumens beobachtet. Dieses ist als Trend graphisch in Abbildung 3.15 auf der nächsten Seite zu sehen.

**Tabelle 3.8.:** Berechnete Gitterparameter aus den Pulverdiffraktogrammen der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$ .

Verbindung	$p$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.9}\text{S}_{0.1}\text{Cl}_3$	0.1	14.32(1)	14.41(1)	12.59(1)	2595(5)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.8}\text{S}_{0.2}\text{Cl}_3$	0.2	14.309(7)	14.402(9)	12.586(4)	2594(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.7}\text{S}_{0.3}\text{Cl}_3$	0.3	14.29(2)	14.38(4)	12.592(9)	2588(4)
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.6}\text{S}_{0.4}\text{Cl}_3$	0.4	14.23(2)	14.41(2)	12.579(8)	2580(3)

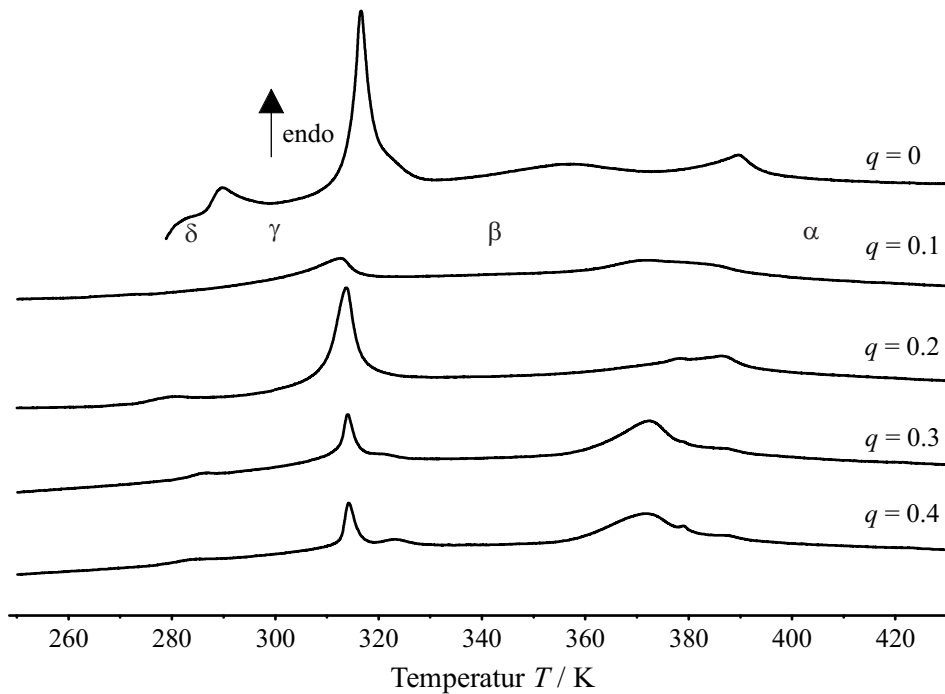
### 3.2.3.10. Thermische Analyse der festen Lösung $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$

Für die feste Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$  wurden als Ergänzung der pulverröntgenographischen Ergebnisse thermoanalytische Untersuchungen (DSC) durchgeführt. Die Thermogramme sind von einem scharfen, endothermen Effekt bei etwa 313 K (Signalmaximum) und einem breiteren, schwächeren Effekt im Temperaturbereich von



**Abbildung 3.15.:** Abhängigkeit des Zellvolumens vom Schwefelgehalt  $q$  in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$ , aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur bestimmt. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

356 bis 396 K gekennzeichnet. Für den Substitutionsgrad  $q = 0.1$  fallen diese beiden Effekte im Verhältnis zu den anderen Substitutionsgraden schwach aus. Für die Substitutionsgrade  $q = 0.2, 0.3$  und  $0.4$  fällt noch jeweils ein weiterer, sehr schwacher Effekt bei 273 bis 292 K auf. Allgemein lässt sich feststellen, dass der scharfe Effekt bei 313 K mit steigendem Substitutionsgrad leicht zu höheren Temperaturen verschoben auftritt. Für den schwachen, breiten, endothermen Effekt ist ein entgegengesetztes Verhalten zu beobachten. Eine Zusammenstellung der einzelnen Phasenübergangstemperaturen ist in Tabelle 3.9 zusammengestellt.



**Abbildung 3.16.:** DSC-Thermogramme (2. Heizzyklus) der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{S}_q\text{Cl}_3$  für  $q = 0.1-0.4$  im Temperaturbereich von 250-430 K.

**Tabelle 3.9.:** Bereich der Phasenumwandlung der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$ .

Substitutions- grad	1. Phasen- übergang / $K$	2. Phasen- übergang / $K$	3. Phasen- übergang / $K$
$q = 0$	288.2 ( $\delta \rightarrow \gamma$ )	315.2 ( $\gamma \rightarrow \beta$ )	387.6 ( $\beta \rightarrow \alpha$ )
$q = 0.1$		303.2	357-392
$q = 0.2$	273-284	309.6	360-396
$q = 0.3$	279-292	312.6	357-391
$q = 0.4$	279-291	312.6	356-393

### 3.2.3.11. Die feste Lösung $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$

Die feste Lösung  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  wurde für  $a = 1-6$  mit Schrittweiten  $\Delta a = 1$  synthetisiert.

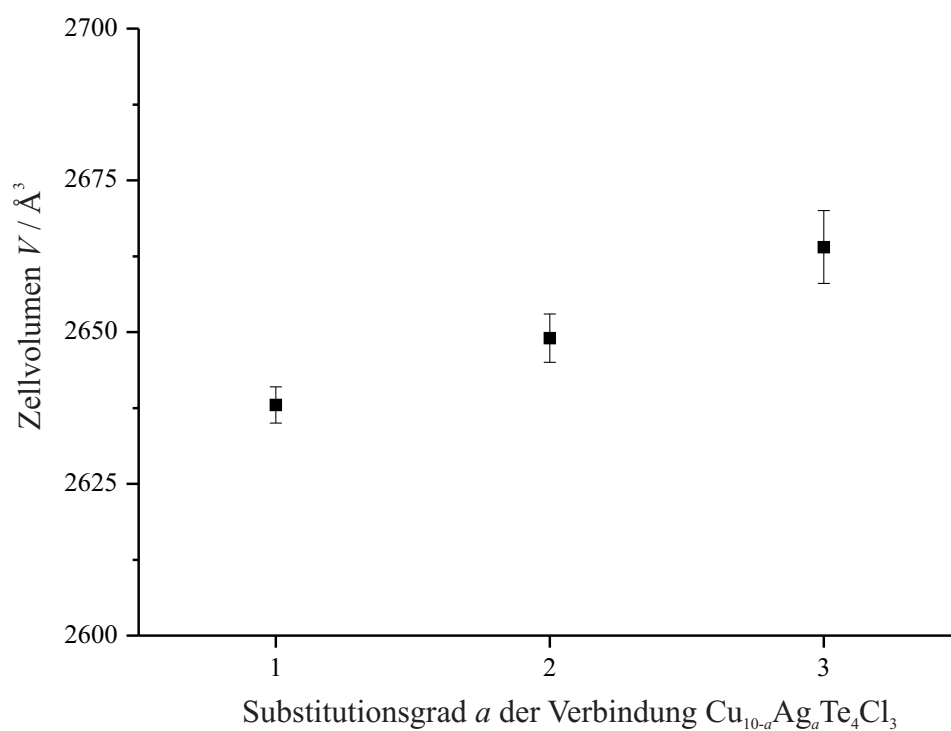
### 3.2.3.12. Röntgenpulverdiffraktometrie der festen Lösung $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$

Aus den pulverröntgenographischen Untersuchungen konnte auf einen maximalen Substitutionsgrad  $a = 3$  geschlossen werden. Bei höheren Substitutionsgraden tritt das Reflexmuster der unsubstituierten Phase nicht mehr auf. Im Pulverdiffraktogramm ist CuCl neben einigen nicht identifizierbaren Reflexen zu erkennen (siehe Abbildung A.7 auf Seite XX im Anhang). Die verfeinerten Gitterparameter bestätigen die erwartete Zunahme des Zellvolumens mit steigendem Substitutionsgrad. Eine graphische Auftragung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 3.17 auf der nächsten Seite dargestellt. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

**Tabelle 3.10.:** Berechnete Gitterparameter aus den Pulverdiffraktogrammen der festen Lösung  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$ .

Verbindung	$a$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
$\text{Cu}_9\text{AgTe}_4\text{Cl}_3$	1	14.356(5)	14.602(1)	12.585(3)	2638(2)
$\text{Cu}_8\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{Cl}_3$	2	14.358(5)	14.636(6)	12.606(5)	2649(1)
$\text{Cu}_7\text{Ag}_3\text{Te}_4\text{Cl}_3$	3	14.387(2)	14.675(1)	12.617(1)	2664(2)





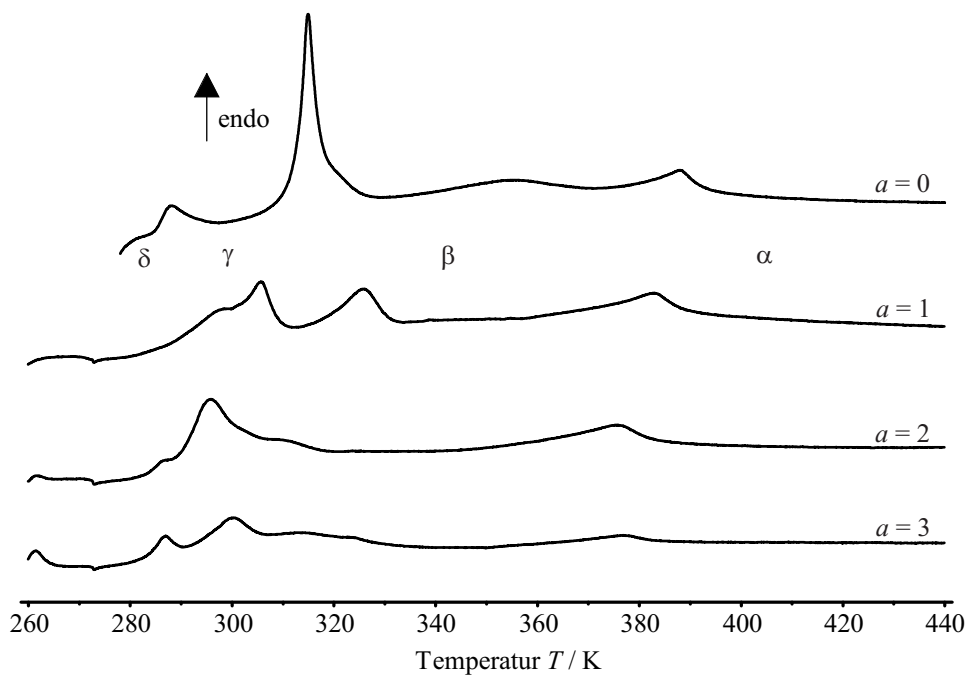
**Abbildung 3.17.:** Abhängigkeit des Zellvolumens vom Silbergehalt  $a$  in  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$ , aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur bestimmt. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

### 3.2.3.13. Thermische Analyse der festen Lösung $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$

Als Unterstützung der Ergebnisse aus der Pulverdiffraktometrie wurden DSC-Thermogramme der Substitutionsgrade  $a = 0-3$  im Temperaturbereich von 260-440 K aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.18 auf der nächsten Seite zusammengestellt. Eine Übersicht über die Phasenumwandlungstemperaturen findet sich in Tabelle 3.11. Im Vergleich zu der unsubstituierten Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  sind die Effekte für  $a = 1, 2$  und  $3$  verhältnismäßig schwach ausgeprägt. Der endotherme Effekt, welcher die Phasenumwandlung  $\beta \rightarrow \alpha$  in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  kennzeichnet, ist für alle vier dargestellten Thermogramme zu erkennen und mit steigendem Substitutionsgrad zu tieferen Temperaturen verschoben. Der scharfe Phasenübergang, der den Übergang  $\gamma \rightarrow \beta$  der unsubstituierten Phase markiert, ist für die substituierten Verbindungen stark verbreitert und für  $a = 1$  und  $a = 3$  durch eine Doppelspitze gekennzeichnet. Auch für diesen Effekt wird eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen beobachtet. Der erste schwache Effekt ( $\gamma \rightarrow \beta$ ) wird für die substituierten Verbindungen nicht beobachtet.

**Tabelle 3.11.:** Bereich der Phasenumwandlung der festen Lösung  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$ .

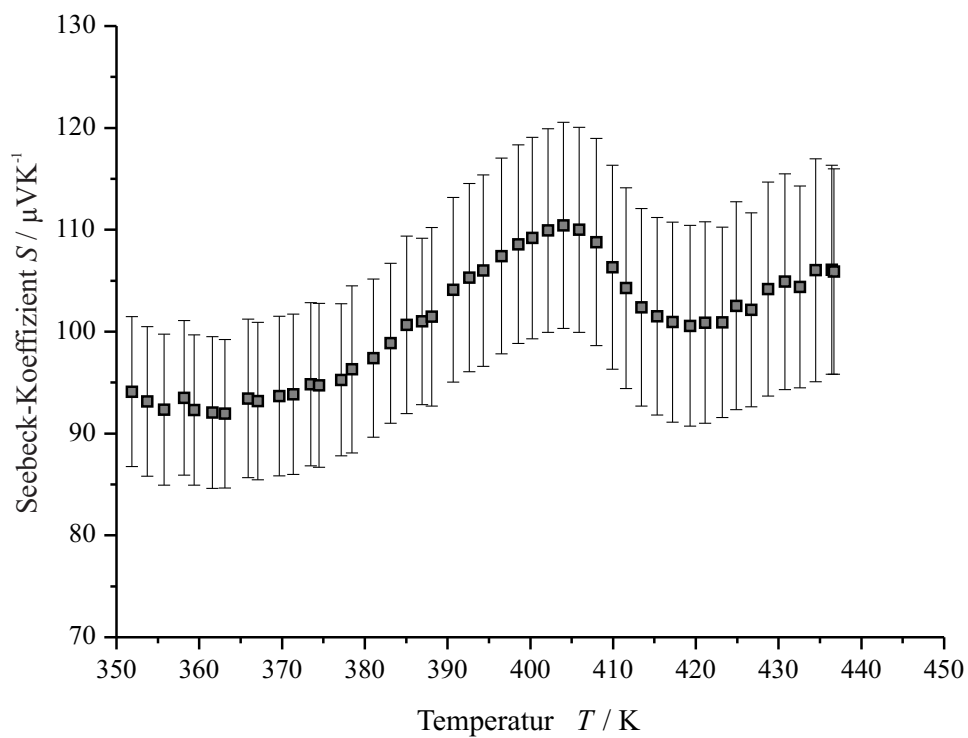
Substitutions- grad	1. Phasen- übergang / $K$	2. Phasen- übergang / $K$	3. Phasen- übergang / $K$
$a = 0$	288.2 ( $\delta \rightarrow \gamma$ )	315.2 ( $\gamma \rightarrow \beta$ )	387.6 ( $\beta \rightarrow \alpha$ )
$a = 1$		284-333	364.6
$a = 2$		283-318	346.1
$a = 3$	261.9	281-332	352.4



**Abbildung 3.18.:** DSC-Thermogramme (2. Heizzyklus) von  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  ( $a = 0-3$ ) im Temperaturbereich von 260-440 K.

#### 3.2.3.14. Messung des Seebeck-Koeffizienten von $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$

Der Seebeck-Koeffizient wurde von Proben mit dem Substitutionsgrad  $a = 1$  bzw.  $a = 2$  bestimmt. Dabei wurden die in Tabelle A.3 auf Seite II angegebenen Parameter verwendet. In Abbildung 3.19 auf der nächsten Seite ist die Messung für  $\text{Cu}_9\text{AgTe}_4\text{Cl}_3$  exemplarisch dargestellt. Die erhaltenen Werte für den Seebeck-Koeffizienten liegen zwischen  $94 \mu\text{VK}^{-1}$  bei 348 K und  $110 \mu\text{VK}^{-1}$  bei 404 K. Sie liegen damit leicht über den für  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.20$  und  $0.25$ ) bestimmten Werten (vergleiche Kapitel 3.2.3.4 auf Seite 46). Mit steigender Temperatur ist als Trend bis 404 K eine kontinuierliche Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten zu verzeichnen. Anschließend folgt ein leichter Abfall auf  $101 \mu\text{VK}^{-1}$  bei 419 K, gefolgt von einem leichtem Anstieg auf  $106 \mu\text{VK}^{-1}$  bei 435 K. Der Fehler der einzelnen Messungen liegt zwischen  $7\text{-}11 \mu\text{VK}^{-1}$ . Die bestimmten Werte liegen damit wie bereits in Kapitel 3.2.3.4 auf Seite 46 erwähnt im Bereich halbleitender Verbindungen [102]. Die erhaltenen Werte für  $\text{Cu}_8\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{Cl}_3$  sind tendenziell leicht höher. Der dazugehörige Graph ist in Abbildung A.4 auf Seite IV im Anhang dargestellt.



**Abbildung 3.19.:** Messung des Seebeck-Koeffizienten von  $\text{Cu}_9\text{AgTe}_4\text{Cl}_3$  im Temperaturbereich von 353-436 K. Die Fehlerbalken entsprechen der einfachen Standardabweichung.

**3.2.3.15. Die feste Lösung  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$** 

Die feste Lösung  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  wurde für  $b = 1-6$  mit einer Schrittweite von  $\Delta b = 1$  synthetisiert.

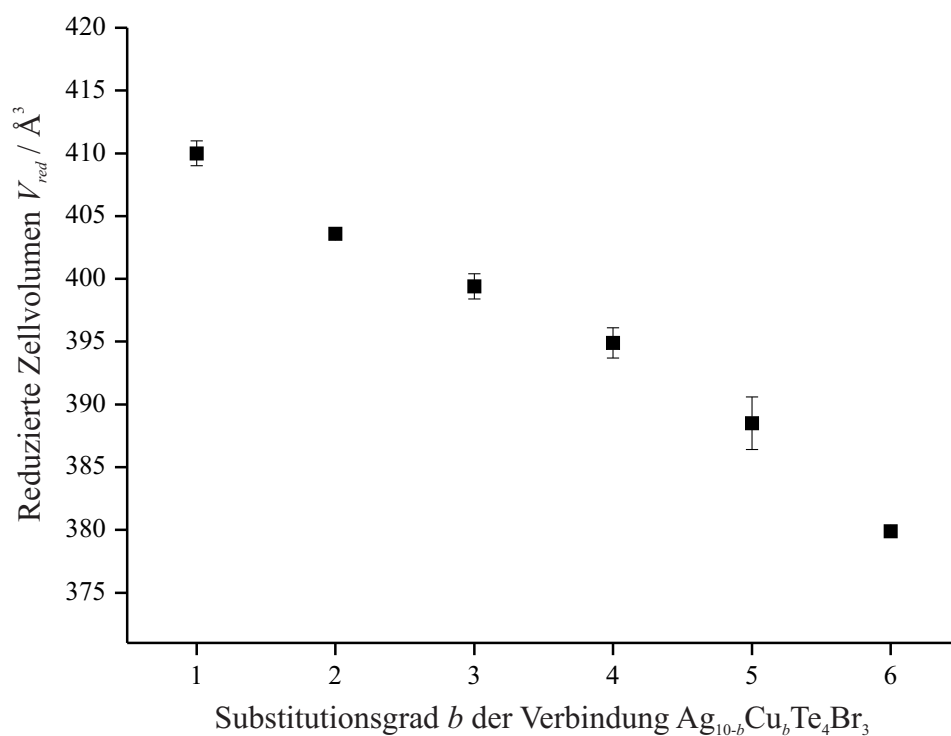
**3.2.3.16. Röntgenpulverdiffraktometrie an der festen Lösung  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$** 

Durch pulverröntgenographische Analyse bei Raumtemperatur kann den Substitutionsgraden  $b = 1-5$  der  $\gamma$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ -Typ zugeordnet werden. Ab  $b = 6$  wird im Pulverdiffraktogramm der  $\beta$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ -Typ beobachtet. In Tabelle 3.12 sind die verfeinerten Gitterparameter zusammengefasst. Eine graphische Auftragung des reduzierten Volumens  $V_{red}$  gegen den Substitutionsgrad  $b$  ist in Abbildung 3.20 gegeben.

**Tabelle 3.12.:** Berechnete Gitterparameter aus den Pulverdiffraktogrammen der festen Lösung  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$ .

Verbindung	$a$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
$\text{Ag}_9\text{CuTe}_4\text{Br}_3$	1	15.073(5)	15.856(1)	13.725(3)	3280.2(3)
$\text{Ag}_8\text{Cu}_2\text{Te}_4\text{Br}_3$	2	14.992(2)	15.784(3)	13.647(2)	3229.1(1)
$\text{Ag}_7\text{Cu}_3\text{Te}_4\text{Br}_3$	3	14.995(8)	15.736(5)	13.577(4)	3194.8(3)
$\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Te}_4\text{Br}_3$	4	14.943(9)	15.592(6)	13.560(1)	3159.4(4)
$\text{Ag}_5\text{Cu}_5\text{Te}_4\text{Br}_3$	5	14.783(1)	15.613(2)	13.466(8)	3108.1(4)
$\text{Ag}_4\text{Cu}_6\text{Te}_4\text{Br}_3$	6*	13.327(4)		14.817(1)	2279.1(1)

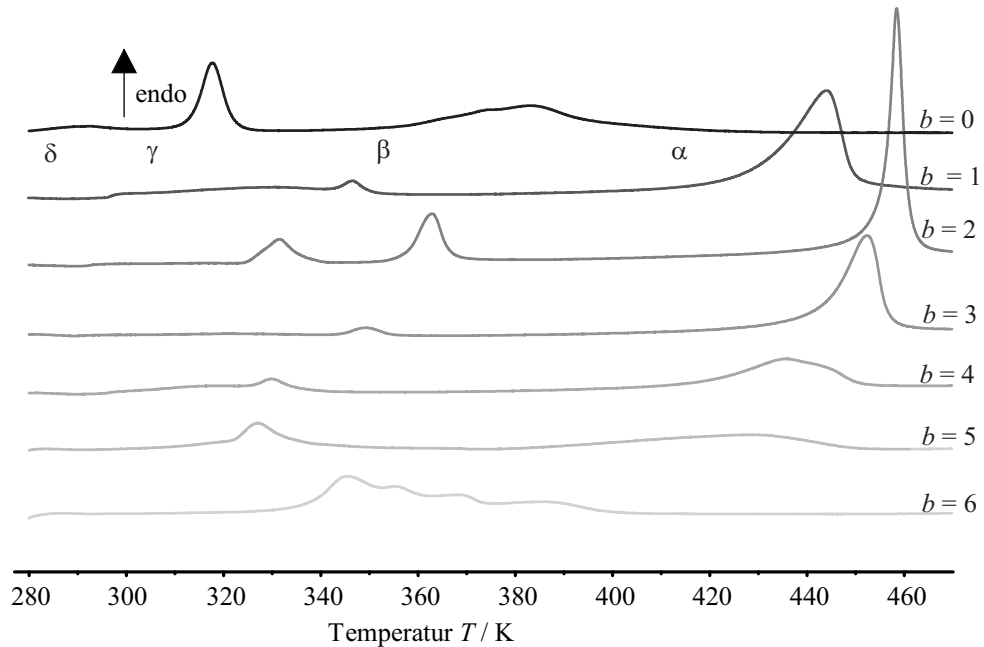
\*)  $\beta$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ -Typ



**Abbildung 3.20.:** Abhängigkeit des Zellvolumens vom Kupfergehalt  $b$  in  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$ , bestimmt aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur.  $V_{red}$  gibt das reduzierte Volumen pro Formeleinheit  $Z$  an ( $V_{red} = V_{EZ}/Z$  mit  $Z = 8$  für den  $\gamma$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ - und  $Z = 6$  für den  $\beta$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ -Strukturtyp. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

### 3.2.3.17. Thermische Analyse an der festen Lösung $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$

Es wurden an allen sieben Proben der festen Lösung  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  ( $b = 0-6$ ) thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Je nach Substitutionsgrad werden zwischen zwei und drei endotherme Effekte beobachtet. Für einen Kupfergehalt von  $b = 0-2$  wird ein kontinuierlicher Anstieg der Phasenübergangstemperaturen  $\gamma \rightarrow \beta$  und  $\beta \rightarrow \alpha$  festgestellt. Ab einem Substitutionsgrad  $b = 3$  wird eine Abnahme der jeweiligen Temperaturen detektiert. Für  $b = 6$  ist nur noch ein breiter endothermer Effekt vorhanden.



**Abbildung 3.21.:** DSC-Thermogramme (2. Heizzyklus) der festen Lösung  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  mit  $b = 0-6$ .



**Tabelle 3.13.:** Bereich der Phasenumwandlung der festen Lösung  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$ .

Substitutions- grad	1. Phasen- übergang / $K$	2. Phasen- übergang / $K$	3. Phasen- übergang / $K$
$b = 0$	290.4 ( $\delta \rightarrow \gamma$ )	317.2 ( $\gamma \rightarrow \beta$ )	354-393 ( $\beta \rightarrow \alpha$ )
$b = 1$	296.6	343.0	428.5
$b = 2$	324.9	357.5	455.7
$b = 3$		343.9	443.2
$b = 4$		326.7	429-457
$b = 5$		322.5	342-351
$b = 6$		332-444	

### 3.2.4. Vergleich der durchgeführten Substitutionen im System

#### $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$ mit $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$

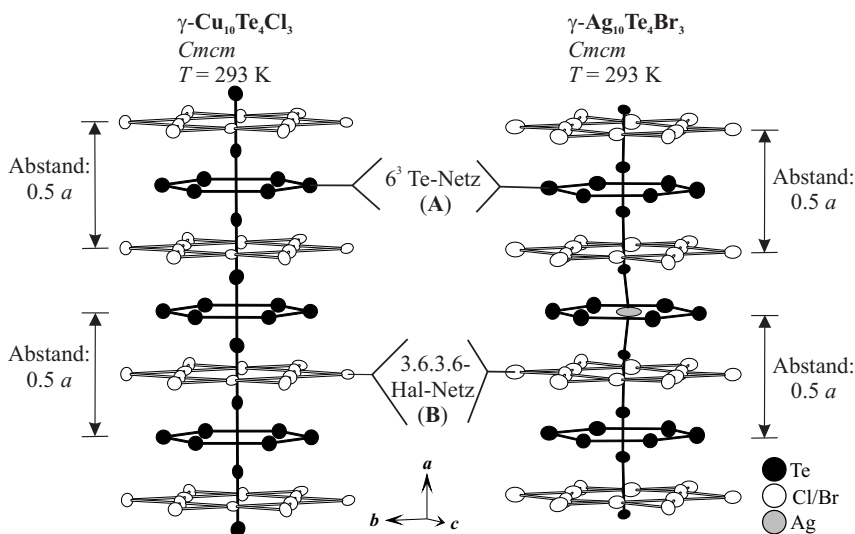
Hinsichtlich des maximalen Substitutionsgrades wurde für die Halogennetzwerke die größte Variabilität festgestellt. In  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  können bis zu 33% des Chlors durch Brom ausgetauscht werden. Innerhalb der Chalkogene ist durch die Substitution des Tellurs mit Se ein höherer maximaler Substitutionsgrad von 0.8, als mit dem leichteren Homologen Schwefel (maximaler Substitutionsgrad von 0.4) möglich. Für den Austausch des Kupfers mit Silber konnte ein maximaler Substitutionsgrad von 3 festgestellt werden. Die maximalen Substitutionsgrade der synthetisierten festen Lösungen sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt.

**Tabelle 3.14.:** Maximale Substitutionsgrade der dargestellten festen Lösungen.

Verbindung	maximaler Substitutionsgrad
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$	1
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$	0.8
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$	0.4
$\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$	3
$\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$	6

Wie bereits in Kapitel 3.2.2 auf Seite 37 beschrieben unterscheiden sich die Strukturen von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  hauptsächlich im Aufbau der Te-Stränge. In  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  werden diese Stränge über Silber verknüpft und liegen als  $[\text{Te}_4\text{Ag}]_n$ -Einheiten vor. In  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  fehlt die Verknüpfung durch das Münzmetall. Dort liegen lediglich  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge vor. Dieser Unterschied wird für die differierenden Eigenschaften hinsichtlich des Seebeck-Koeffizienten verantwortlich gemacht (vgl. Kapitel 3.1.2.2 auf Seite 24 und 3.2.3.4 auf Seite 46). Aufgrund der durchgeführten Substitutionen ergeben sich im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung veränderte interatomare Abstände. Unterschiedliche Distanzen zwischen zwei  $6^3$ -Te-Netzen oder zwischen zwei der 3.6.3.6.-Halogennetzen sollten ebenfalls Auswirkungen auf den

$^1_\infty[\text{Te}]$ -Strang und somit auch auf den Seebeck-Koeffizienten haben. Die Abstände zwischen diesen beiden Netzwerken sind an den Zellparameter  $a$  geknüpft. Aus Übersichtsgründen werden in diesem Kapitel die  $6^3$ -Te-Netze mit **A** und die 3.6.3.6.-Halogenetze mit **B** abgekürzt. Sowohl die Te-Einheiten, als auch die **A**-Netze und **B**-Netze sind in  $\gamma\text{-Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  pentlang der kristallographischen  $a$ -Achse gestapelt. Die Te-Stränge und die dazugehörige Umgebung für  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\gamma\text{-Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  sind in Abbildung 3.22 dargestellt.



**Abbildung 3.22.:** Umgebung der Te-Stränge von  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  [4] (links) und  $\gamma\text{-Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  [5] (rechts) entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die  $6^3$ -Te-Netze (**A**) und 3.6.3.6.-Halogenetze (**B**) sind eingezeichnet. Der Abstand zwischen zwei dieser Baueinheiten beträgt jeweils  $0.5 a$ .

Die Distanz zwischen diesen Netzwerken ( $d(\mathbf{A}-\mathbf{A})$  und  $d(\mathbf{B}-\mathbf{B})$ ) ist vom Zellparameter  $a$  abhängig und beträgt jeweils eine halbe Translationsperiode. Eine Zusammenstellung der **A-A**-Abstände für die bekannten Verbindungen  $\gamma\text{-Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  sowie von ausgewählten Vertretern der in dieser Arbeit durchgeführten festen Lösungen ist in Tabelle 3.15 auf der nächsten Seite zu finden.

Für die unterschiedlichen Substitutionen ergeben sich verschiedene Werte für die  $a$ -Achse und damit auch für die Abstände zwischen den betrachteten Netzwerken. Der

**Tabelle 3.15.:** Zusammenstellung des Zellparameter  $a$  sowie des Abstandes zwischen zwei  $6^3$ -Te-Netzen der synthetisierten festen Lösungen ist angegeben. Aus Übersichtsgründen bezeichnet **A** das  $6^3$ -Te-Netz.

Verbindung	Länge der $a$ -Achse / Å	$d(\mathbf{A}-\mathbf{A})$ / Å
$\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> [4] <sup>×</sup>	14.349(2)	7.175(1)
Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sup>°</sup>	14.432(3)	7.216(1)
Cu <sub>10</sub> Te <sub>3.2</sub> Se <sub>0.8</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>°</sup>	14.29(1)	7.15(1)
Cu <sub>10</sub> Te <sub>3.6</sub> S <sub>0.4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>°</sup>	14.23(2)	7.12(1)
Cu <sub>7</sub> Ag <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>°</sup>	14.387(2)	7.194(1)
$\gamma$ -Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> [5] <sup>×</sup>	15.374(1)	7.701(1)
Ag <sub>5</sub> Cu <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> <sup>°*</sup>	14.783(1)	7.404(1)

\*  $\gamma$ -Ag<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>-Strukturtyp bei Raumtemperatur

× Einkristallmessung,  $T = 293$  K

° Diese Arbeit; bestimmt aus Pulverdaten bei Raumtemperatur

geringste Abstand zwischen zwei Netzwerken wird mit 7.12(1) Å für Cu<sub>10</sub>Te<sub>3.6</sub>S<sub>0.4</sub>Cl<sub>3</sub> beobachtet. Der längste Abstand beträgt 7.216(1) Å für Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Br. Auffällig ist, dass der Abstand zwischen den  $6^3$ -Te-Netzen in  $\gamma$ -Ag<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub> mit 7.7012(5) Å signifikant höher als für alle Vertreter des  $\gamma$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>-Strukturtyps ist. Eine Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten, sowie eine Einkristallstrukturbestimmung der Substitutionen mit Selen und Schwefel stehen noch aus.

### 3.3. Zusammenfassung

Ausgehend von den ternären Verbindungen  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  wurden die festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  durch partielle Substitution hergestellt. Die Auswirkungen auf den Einbau in die Struktur wurde an allen Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse untersucht. Zusätzlich wurden an der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  temperaturabhängige Einkristallmessungen durchgeführt und der Seebeck-Koeffizient ausgewählter Vertreter der festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  und  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  bestimmt.

Für die feste Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  konnte ein maximaler Substitutionsgrad von  $x = 1$  ermittelt werden. Es wird bis zu diesem Gehalt eine vegardartige Zunahme des Zellvolumens beobachtet. An einem Einkristall mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  konnten mittels Röntgenbeugung bei unterschiedlichen Temperaturen insgesamt drei Phasen ( $\alpha, \gamma, \delta$ ) charakterisiert werden. Die aus der unsubstituierten Verbindung bekannte  $\beta$ -Phase (Raumgruppentyp:  $P6_3/mcm$ ) tritt für die untersuchte Zusammensetzung nicht auf. Stattdessen wird ein direkter Übergang der Hochtemperaturmodifikation (Raumgruppentyp:  $P6/mmm$ ) in die orthorhombische  $\gamma$ -Phase (Raumgruppentyp:  $Cmce$ ) beobachtet. Zusätzlich gelang die Bestimmung der Tieftemperaturmodifikation im Raumgruppentyp  $Cmc2_1$ . Dies legt für die bisher noch nicht abgeschlossene Strukturaufklärung von  $\delta$ - $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  nahe, dass diese ebenfalls in einer translationsgleichen Untergruppe von  $Cmce$  und  $Cmcm$  kristallisiert. Die verfeinerte Zusammensetzung des Einkristalls beträgt  $\text{Cu}_{8.7(2)}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.56}\text{Br}_{0.44}$ .

Anhand der festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$  konnte gezeigt werden, dass eine partielle Substitution der Chalkogene ebenfalls möglich ist. Als obere Grenze für die Substitutionen konnten  $p = 0.8$  (Se) bzw.  $q = 0.4$  (S) ausgemacht werden.

Die festen Lösungen  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  wurden hinsichtlich

der partiellen Substitution mit Ag bzw. Cu überprüft.

Dabei konnte für  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$   $a = 3$  als Substitutionsgrenze ermittelt werden. Für  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  konnten die Ergebnisse von Bawohl [104] bestätigt werden. Der maximale Substitutionsgrad liegt in diesem Fall bei  $b = 6$ . Für diesen Wert konnte durch Röntgenpulverdiffraktometrie der  $\beta$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ -Typ nachgewiesen werden. Bei allen anderen Substitutionsgraden ist der  $\gamma$ - $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ -Typ präsent. Alle Pulver weisen im Rahmen der Standardabweichung ein vegardartiges Verhalten auf. Für die festen Lösungen, welche auf  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  aufbauen, konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bei Raumtemperatur keine Stabilisierung einer anderen Modifikation nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Thermoanalyse legen aufgrund der Veränderungen der Phasenübergangstemperaturen nahe, dass dieses Verhalten ebenfalls für Substitutionen von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  auftritt. Aus den erhaltenen Daten der Pulverdiffraktometrie ist dahingehend keine genaue Aussage möglich, da sich die Röntgenpulverdiffraktogramme der jeweiligen Modifikationen kaum unterscheiden. Hier sind temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall nötig, um exakte Rückschlüsse auf die jeweilige Kristallstruktur tätigen zu können.

Durch Messungen des Seebeck-Koeffizienten konnten die Ergebnisse der unsubstituierte Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  bestätigt werden. Die Messwerte der beiden festen Lösungen bewegen sich im selben Bereich wie der Seebeck-Koeffizient der unsubstituierten Verbindung. Es wird kein Sprung des Seebeck-Koeffizienten beobachtet. Dieses Ergebnis wird aufgrund der strukturellen Unterschiede erwartet. Wie bereits in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben werden die Peierls-verzerrte Te-Einheiten für diesen Sprung in  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  verantwortlich gemacht. Sowohl in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  als auch in  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.45}\text{Br}_{0.55}$  liegen  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge in allen Modifikationen vor. Eine Peierls Verzerrung wird für keine Modifikation beobachtet.

Interessant ist die noch ausstehende thermoelektrische Charakterisierung der Verbindungen, in denen Te partiell durch Se und S substituiert wurde. Falls die Substitution zu einer Veränderung der Chalkogen-Chalkogen-Abstände in den  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -

---

Strängen führt, ist mit einer drastischen Veränderung des Seebeck-Koeffizienten zu rechnen. Dafür ist es ferner nötig, Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen der chalcogensubstituierten Verbindungen durchzuführen. Dieses scheiterte bislang an der schlechten Kristallinität.





## 4. Cu-gefüllte Vertreter des $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps

Ergebnisse betreffend der Cu-gefüllten Vertreter des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps sind im Rahmen einer Masterarbeit unter Mitwirkung von C. Grotz entstanden [10].

### 4.1. Untersuchungen im Phasengebiet Cu-Te-Br

Im Phasendreieck Cu-Te-Br sind bislang  $(\text{CuBr})\text{Te}$  und  $(\text{CuBr})\text{Te}_2$  bekannt [45, 105]. Beide Verbindungen gehören zu den pseudobinären Verbindungen bestehend aus Kupfer und Tellur. Das Phasendreieck Cu-Te-Br ist in Abbildung 4.4 in Kapitel 4.1.3 auf Seite 82 dargestellt.

Dieses Phasendreieck wurde bereits in der Dissertation von J. Messel untersucht [4]. Dabei wurde eine neue Verbindung gefunden, die aber nicht exakt charakterisiert werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei neue Vertreter,  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  identifiziert und charakterisiert werden. In beiden Verbindungen bilden Tellur und Brom eine dem Strukturtyp  $\text{Cr}_3\text{Si}$  analoge Teilstruktur aus, während Lücken in der Struktur statistisch mit Kupferatomen gefüllt sind (siehe Abbildung 4.1 auf Seite 76). Im  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyp, der auch  $\beta$ -Wolfram- oder A15-Strukturtyp genannt wird, kristallisiert eine hohe Anzahl supraleitender Verbindungen [106], deren allgemeine Summenformel lautet  $\text{A}_3\text{B}$ . Hier steht A meistens für ein Übergangsmetall steht, während B häufig ein Hauptgruppenelement wie Silicium, Germanium oder Zinn darstellt [107]. Die Supraleitfähigkeit dieser Substanzklasse wurde an

V<sub>3</sub>Si 1953 von Hardy und Hulm entdeckt [108]. Den bekanntesten Vertreter bildet Nb<sub>3</sub>Sn, der erstmals 1954 von Mathias und Corenzwit beschrieben wurde [109]. Diese Verbindung wird bis heute zur Herstellung von Hochleistungsmagneten z.B. für die NMR-Spektroskopie, verwendet [8].

Gefüllte Varianten dieses Strukturtyps sind bisher kaum bekannt. In der Literatur werden lediglich zwei gefüllte Vertreter genannt. Diese beiden Verbindungen sind Cu<sub>9.1(1)</sub>Sb<sub>3</sub>Te und Cu<sub>2.31(3)</sub>Te<sub>0.32</sub>S [110, 111]. Auf den zweiten Vertreter wird in Kapitel 4.2 auf Seite 99 genauer eingegangen. Andere, hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung eng verwandte Verbindungen, stellen die sogenannten Kupferthio-metallate Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> und Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> dar [112, 113]. CuClCu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> ist ein Derivat des Sphalerit-Strukturtyps und lässt sich in ein allgemeineres Kupfer-Chalkogen-Halogen Phasendreieck einordnen [114].

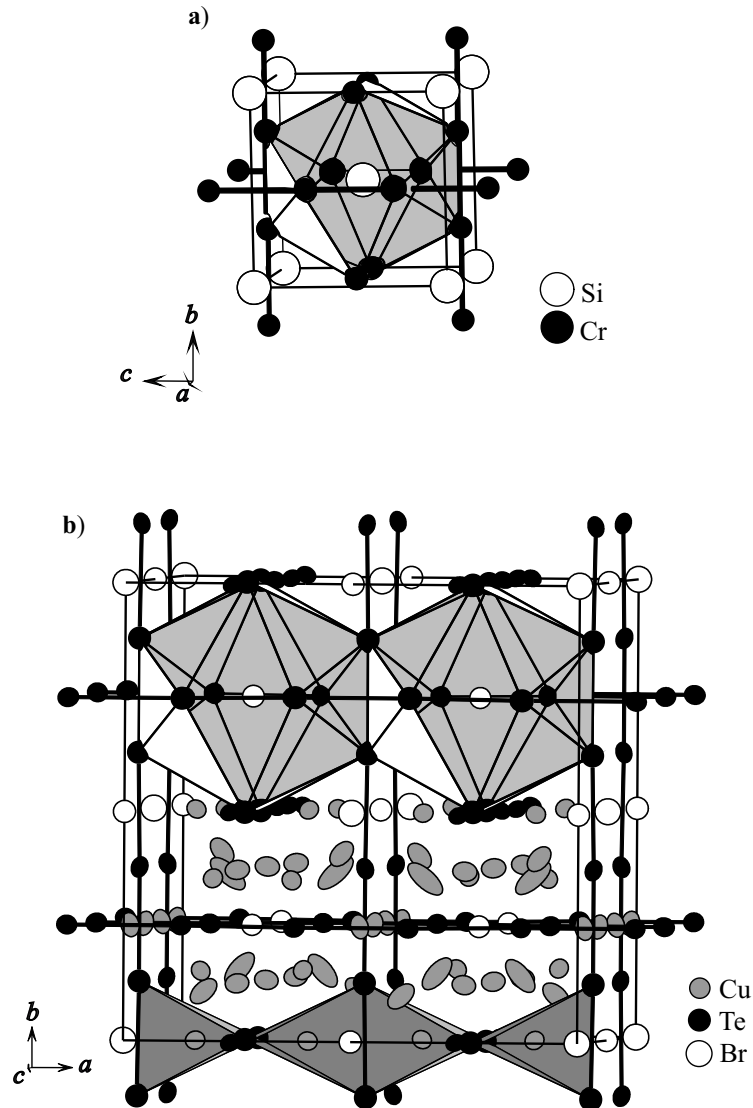
#### 4.1.1. Die Verbindung Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br

##### 4.1.1.1. Einkristallstrukturanalyse von Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br

Aus einem Ansatz der nominellen Einwaage Cu<sub>5.4</sub>Te<sub>3</sub>Br konnte ein zur Struktur-analyse geeigneter Einkristall isoliert werden. Die Indizierung der gesammelten Intensitätsdaten führte zu einer kubischen Elementarzelle mit  $a = 14.7162(5)$  Å und  $V = 3187.0(5)$  Å<sup>3</sup>. Die Auswertung der systematischen Auslöschungsbedingungen ergab die Raumgruppe *F*23 (Nr. 196) mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atomlagen wurden harmonisch verfeinert. Eine testweise Verfeinerung mit anharmonischen Tensoren für die Kupferpositionen führte zu keiner Verbesserung des Modells. Die verfeinerte Zusammensetzung beträgt Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br. Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten sind in Tabelle A.19 auf Seite XXI angegeben, Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle A.20 und A.21 auf Seite XXII im Anhang.

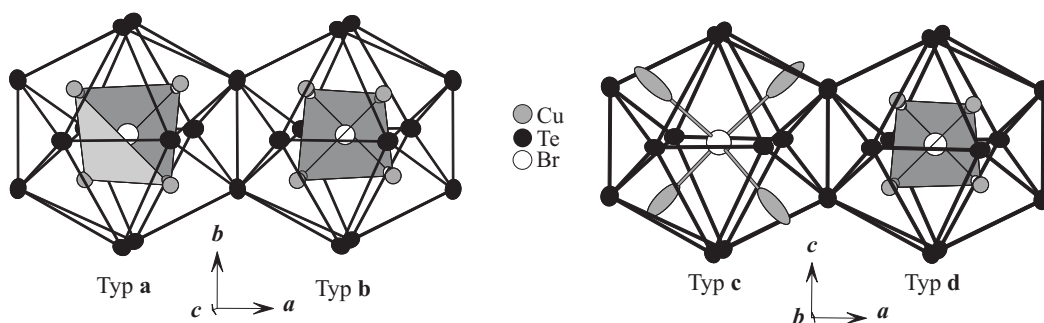
**4.1.1.2. Strukturbeschreibung von  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$** 

Die Verbindung umfasst vier Brom-, einer Tellur- und vier Kupferlagen. Tellur und Brom bilden zusammen eine zum  $\text{Cr}_3\text{Si}$  analoge Teilstruktur aus, wobei beide Atomlagen voll besetzt sind. Tellur bildet Stränge aus, die parallel zu den kristallographischen Achsen angeordnet sind. In Abbildung 4.1 ist in Teil **a**) die  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Struktur und in Teil **b**) ein Kristallstrukturausschnitt von  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  dargestellt.



**Abbildung 4.1.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cr}_3\text{Si}$  **a)** und  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  **b)**. Te oder Cr und Br oder Si bilden das Strukturmotiv des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typs. Zwei der vier unabhängigen Br-zentrierten  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder sind in der oberen Abbildung für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  dargestellt. Die Kupferverteilung innerhalb des  $\text{Te}_3\text{Br}$ -Gitters und die tetraedische Umgebung von Cu2 ist im unteren Teil von **b)** gezeigt. Die  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge sind durch schwarze Linien hervorgehoben. Die Ellipsoide von  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Atome der Polyeder sind zur besseren Identifizierung als Kugeln dargestellt.

Die Tellur-Tellur Abstände in einem einzelnen Strang betragen alternierend zwischen 3.666(6) und 3.693(6) Å. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Tellur-Tellur Abständen in  $\text{CrTe}_3$  und  $\text{ZrTe}_3$ , wo Abstände zwischen 3.51 und 3.70 Å beobachtet werden [99, 100]. Die Tellur-Tellur Abstände sind bedeutend größer als der Kovalenzradius von Tellur ( $2 \times 1.37$  Å), aber unterhalb des zweifachen Van-der-Waals-Abstand für  $\text{Te}^{2-}$ -Ionen, welcher 4.12 Å beträgt [84, 115]. Die Distanz zwischen zwei benachbarten Strängen beträgt zwischen 4.441(1) und 4.567(1) Å. Vier dieser Te-Stränge formen vier  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder (Typ a-d), welche jeweils durch ein Bromatom zentriert sind (siehe Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2.:** Die vier Typen (a bis d) der Br-zentrierten  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder in  $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  sind abgebildet. Für die Typen a, b und d ist Br in einem Abstand von 2.521(3)-2.680(3) Å durch Cu koordiniert. Jedes dieser Cu Atome zentriert eine Dreiecksfläche innerhalb des Ikosaeders. Für Typ c ist Brom in einem Abstand von 3.693(3) Å außerhalb des Ikosaeders durch Kupfer koordiniert. Die Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Atome der Polyeder sind zur besseren Identifizierung als Kugeln dargestellt.

Die Bromatome bilden dabei, analog zu den Siliziumatomen im  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyp, eine kubisch-innenzentrierte Packung. Kupfer besetzt Lücken in der Struktur. Es muss zwischen drei verschiedenen Kupferlagen innerhalb der  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder unterschieden werden. Die Bromatome in diesen Ikosaedern sind tetraedisch von  $\text{Cu}_3$  (Typ a),  $\text{Cu}_1$  (Typ b) und  $\text{Cu}_4$  (Typ d) mit Abständen zwischen 2.521(3) und 2.680(3) Å umgeben (siehe Abbildung 4.2 und Tabelle 4.1). Die Cu-Br-Bindungslängen sind mit den Abständen in  $\text{CuBr}$  (2.520 Å) vergleichbar [116]. Jedes dieser Kupferatome

ist über einer Dreiecksfläche des Ikosaeders zentriert (siehe Abbildung 4.2). Der Typ **c** Te<sub>12</sub>-Ikosaeder, welcher von Br3 zentriert wird, ist nicht besetzt. Das nächste Kupferatom ist Cu1 in einem Abstand von 3.693(3) Å. Dieses liegt außerhalb des Ikosaeders und überkappt jeweils eine Dreiecksfläche. Die letzte Kupferlage Cu2 befindet sich zwischen den Tellurikosaedern und ist tetraedisch von Tellur umgeben (siehe Abbildung 4.1 im unteren Bereich der rechten Darstellung). Die Te-Cu-Abstände liegen im Bereich von 2.565(2) Å bis 2.623(2) Å. Diese Distanz ist vergleichbar mit den Abständen im Cu-Te-Cluster (d(Cu)-(Te) 2.574(2)-2.856(6) Å) [117]. Sämtliche Kupferlagen in Cu<sub>4,8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br sind unterbesetzt. Eine Zusammenstellung ausgewählter Abstände findet sich in Tabelle 4.1.

**Tabelle 4.1.:** Ausgewählte, aus Einkristalldaten bestimmte, Abstände für Cu<sub>4,8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br (T = 293 K).

Atom1	Atom2	Abstand / Å
Br1	Cu4	2.521(3)
Br2	Cu1	2.680(3)
Br4	Cu3	2.536(2)
Cu1	Cu2	2.622(3)
Cu2	Cu4	2.663(3)
Cu2	Cu3	2.713(3)
Te1	Cu2	2.565(2)
		2.606(2)
		2.612(2)
		2.623(2)
Te1	Cu3	2.670(3)
Te1	Cu4	2.683(3)
Te1	Cu1	2.685(3)
Te1	Te1	3.666(6)
		3.693(6)

### 4.1.2. Die Verbindung $\text{Cu}_{5,4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$

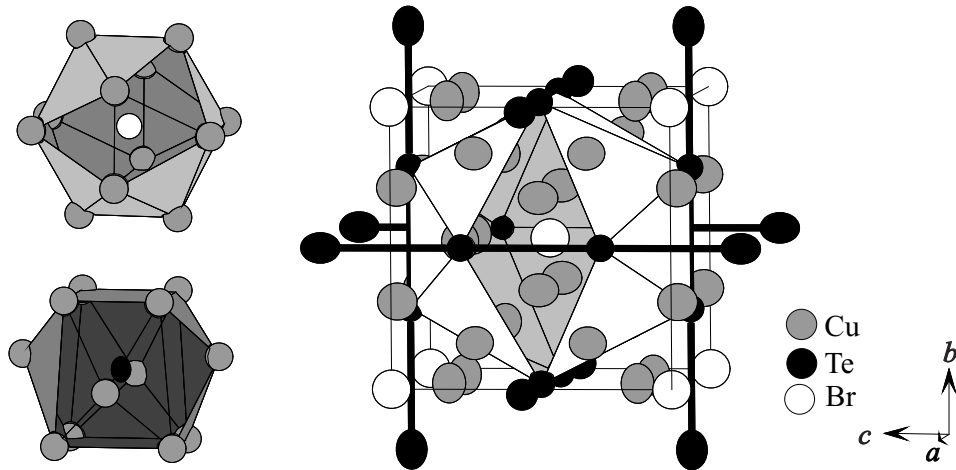
#### 4.1.2.1. Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_{5,4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$

Von einem ausgewählten Einkristall wurden Intensitätsdaten bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Indizierung ergab eine kubische Zelle mit  $a = 7.4834(1) \text{ \AA}$  und einem Volumen von  $419.08(1) \text{ \AA}^3$ . Aus den Auslöschungsbedingungen konnte die Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  (Nr. 223) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle abgeleitet werden. Die Tellur- und Bromlagen wurden harmonisch verfeinert. Die Beschreibung der Kupferverteilung erfolgt mit Hilfe nichtharmonischer Auslenkungsparameter. Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten sind in Tabelle A.22 auf Seite XXVI angegeben, Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle A.23 auf Seite XXVI und A.24 auf Seite XXVII im Anhang.

#### 4.1.2.2. Strukturbeschreibung von $\text{Cu}_{5,4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$

$\text{Cu}_{5,4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  zeigt eine enge Verwandtschaft mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Struktur von  $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . Die Einheitszelle besteht aus jeweils einer Cu-, Te- und Br-Lage und verfügt mit Tellurstränge entlang der kristallographischen Achsen und bromzentrierten Ikosaeder über identische Struktur motive (siehe Abbildung 4.3). Die Abstände liegen im selben Bereich wie die für den  $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ gefundenen. Ausgewählte Abstände sind in Tabelle 4.2 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

Der Hauptunterschied zwischen  $\text{Cu}_{5,4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  liegt in der Menge und der Verteilung des Kupfers innerhalb der Verbindung. In  $\text{Cu}_{5,4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  ist die Einheitszelle im Gegensatz zu den vier Ikosaedern in  $\text{Cu}_{4,8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  durch nur einen bromzentrierten Ikosaeder gekennzeichnet. Diese Bromlage ist ikosaedrisch von Kupfer in einem Abstand von  $2.547(4) \text{ \AA}$  umgeben (siehe Abbildung 4.3 auf der nächsten Seite oben links). Zusätzlich ist Tellur von 12 Cu-Lagen ( $4 \times 2.52(2)$  und  $8 \times 2.698(2)$



**Abbildung 4.3.:** Kristallstrukturausschnitt von  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . Te und Br bilden die  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Teilstruktur. Der von Br zentrierte  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder ist im rechten Teil der Abbildung dargestellt. Im linken Teil der Abbildung ist die Umgebung von Br (ikosaedrische Koordination durch Cu) und Te (verzerrt kuboktaedrische Koordination durch Cu) angegeben. Die Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Atome der Polyeder sind zur besseren Identifizierung als Kugeln dargestellt.

**Tabelle 4.2.:** Ausgewählte Abstände für  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  aus Einkristalldaten ( $T = 293 \text{ K}$ ).

Atom1	Atom2	Abstand / Å
Cu1	Cu1	2.452(3)
		2.493(4)
Cu1	Br1	2.546(4)
Cu1	Te1	2.542(2)
		2.698(2)
Te1	Te1	3.742
		4.584

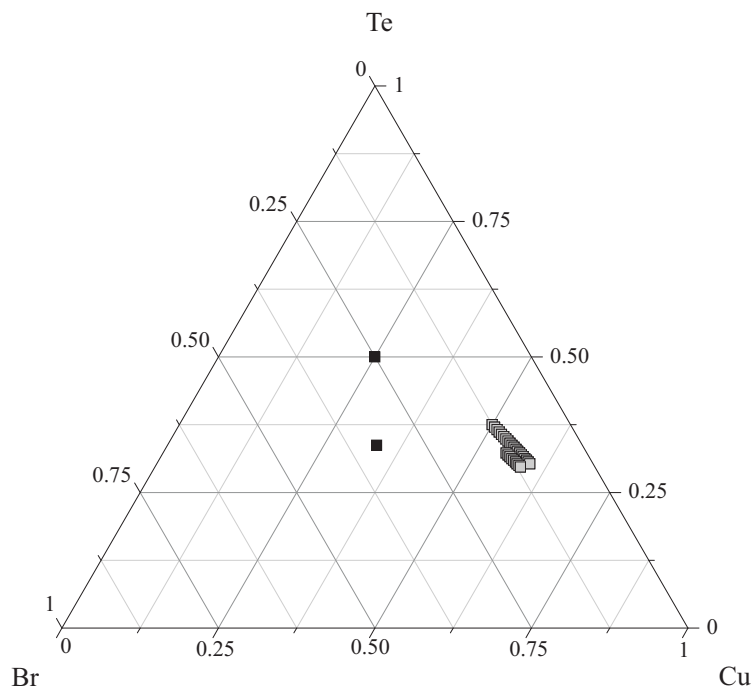


---

Å) in Form eines verzerrten Kuboktaeders umgeben (siehe Abbildung 4.3 auf der vorherigen Seite unten links). Der höhere Kupfergehalt in der Teilstruktur führt zu einer kleineren Einheitszelle. Die Zellachsen halbieren sich nahezu von 14.7162(5) Å in  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  zu 7.4834(1) Å in  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ .

### 4.1.3. Bestimmung der Phasenbreite im System Cu-Te-Br

Aufgrund des metallischen Charakters (siehe Kapitel 4.1.4) ist von einer Phasenbreite für die Verbindung auszugehen. Deshalb wurde das in Abbildung 4.4 ternäre Phasendreieck im Bereich der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{5.4}\text{Te}_3\text{Br}$  (Cu:Te:Br Verhältnis = 57:32:11 Atom-%) intensiv untersucht. Dazu wurde der Kupfergehalt nach den folgenden beiden Summenformeln variiert:  $\text{Cu}_{6-\delta}\text{Te}_3\text{Br}_{1+\epsilon}$  mit  $\delta = 0-2$ ;  $\epsilon = 0$  und  $\text{Cu}_{5.8-\delta}\text{Te}_3\text{Br}_{1+\epsilon}$  mit  $\delta = 0-0.7$ ;  $\epsilon = 0.2$ . Das untersuchte Phasengebiet ist in Abbildung 4.4 mit grauen Quadraten gekennzeichnet.



**Abbildung 4.4.:** Phasendreieck des Systems Cu-Te-Br. Es sind ausschließlich ternäre Phasen abgebildet. Das untersuchte Phasengebiet ( $\text{Cu}_{6-\delta}\text{Te}_3\text{Br}_{1+\epsilon}$  mit  $\delta = 0-2$ ;  $\epsilon = 0$  und  $\text{Cu}_{5.8-\delta}\text{Te}_3\text{Br}_{1+\epsilon}$  mit  $\delta = 0-0.7$ ;  $\epsilon = 0.2$ ) ist mit grauen Quadraten markiert. Zusätzlich sind die Verbindungen  $\text{CuBrTe}$  und  $\text{CuBrTe}_2$  eingezeichnet (schwarze Vierecke).

An allen Proben wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie eine Phasenanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Eine Variation

des Tellurgehaltes führte ausschließlich zur Bildung binärer Kupfertelluride und -halogenide und ist deshalb nicht aufgeführt.

Aus Übersichtsgründen werden alle nominellen Einwaagen für dieses Kapitel kursiv geschrieben. Im kupferarmen Bereich bildet sich ausnahmslos der  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ als Hauptphase. Für  $\text{Cu}_{4.0}\text{Te}_3\text{Br}$  bis  $\text{Cu}_{5.0}\text{Te}_3\text{Br}$  wurde  $\text{Cu}_{1.46}\text{Te}$  in unterschiedlichen Gehalten als Nebenphase gefunden. Ab  $\text{Cu}_{5.6}\text{Te}_3\text{Br}$  wurde der  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ neben dem  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ, welcher als Hauptphase vorliegt nachgewiesen. Außerdem konnte  $\text{Cu}_{1.46}\text{Te}$  als Nebenphase detektiert werden. Im kupferreichen Bereich kann von  $\text{Cu}_{5.9}\text{Te}_3\text{Br}$  bis  $\text{Cu}_{6.0}\text{Te}_3\text{Br}$  der  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ als Hauptphase neben einer geringen Menge an  $\text{CuBr}$  nachgewiesen werden. Auch durch mehrmalige Temper- und Homogenisierungsschritte konnte dieses Verhältnis nicht verändert werden.

Eine Erhöhung des Bromgehaltes resultiert für  $\text{Cu}_{5.8-\delta}\text{Te}_3\text{Br}_{1+\epsilon}$  mit  $\delta = 0-0.3$ ;  $\epsilon = 0.2$  in der Bildung des  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typs ohne nachweisbare Nebenphasen. Dieses Ergebnis kann durch das Absublimieren von  $\text{CuBr}$  aus dem Reaktionsgemisch erklärt werden. Für niedrige Kupfergehalte zwischen  $\text{Cu}_{5.1}\text{Te}_3\text{Br}_{1.2}$  und  $\text{Cu}_{5.4}\text{Te}_3\text{Br}_{1.2}$  wird ein dreiphasiges Gemisch bestehend aus dem  $\text{Cu}_{4.8}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ,  $\text{Cu}_{1.46}\text{Te}$  und  $(\text{CuBr})\text{Te}$  gefunden. Beim höchsten Kupfergehalt von  $\text{Cu}_{5.9}\text{Te}_3\text{Br}_{1.2}$  wurden beide Repräsentanten des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typs nebeneinander im Pulver nachgewiesen.

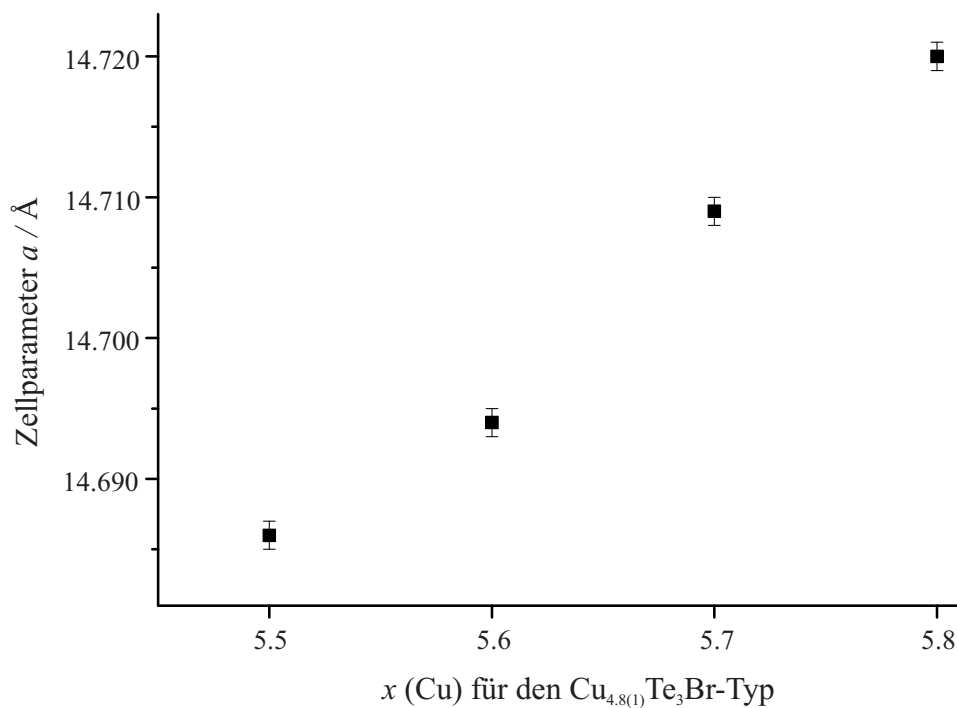
Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem bereits publiziertem Mineralisatorprinzip [118], in dem Metallhalogenide als transportaktive Spezies zur Phasenbildung zugesetzt werden, können die erhaltenen Resultate eingeordnet werden. Für  $\text{Cu}_{5.4-\delta}\text{Te}_3\text{Br}_{1+\epsilon}$  mit  $\delta = 0 - 0.3$ ;  $\epsilon = 0$  und  $0.2$  wird ein sehr ähnliches Phasengemisch beobachtet. Der Überschuss an Bromid bzw.  $\text{CuBr}$  führt in den bromreichen Einwaagen ( $\epsilon = 0.2$ ) zur zusätzlichen Bildung von  $(\text{CuBr})\text{Te}$ , sowohl im polykristallinen Bereich des Ampullenbodens als auch an den Wänden des Reaktionsgefäßes.  $\text{CuBr}$  unterstützt die Entstehung aller halogenhaltigen Verbindungen und führt somit zur zusätzlichen Bildung von  $(\text{CuBr})\text{Te}$  im kupferarmen Bereich. Für die phasenreine Synthese von Verbindungen des  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typs im Bereich von  $\text{Cu}_{5.5}\text{Te}_3\text{Br}_{1.2}$

**Tabelle 4.3.:** Phasanalytische Resultate von (Cu<sub>6-δ</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1+ε</sub> mit δ = 0 - 2; ε = 0 und Cu<sub>5.8-δ</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1+ε</sub> mit δ = 0 - 0.7; ε = 0.2. Das Hauptprodukt und die Nebenphasen sind angegeben. Die Daten für die Phasenanalyse von Cu<sub>1.46</sub>Te, CuBr und CuBrTe sind aus der jeweiligen Literatur entnommen.

Nominelle Einwaage	Hauptphase	Nebenphase 1	Nebenphase 2
ε = 0			
<i>Cu<sub>4.0</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.1</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.2</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.3</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.4</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.5</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.6</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.7</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.8</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>4.9</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>5.0</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>5.1</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>5.2</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>5.3</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>5.4</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>5.5</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	-
<i>Cu<sub>5.6</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te
<i>Cu<sub>5.7</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	CuBr
<i>Cu<sub>5.8</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	CuBr
<i>Cu<sub>5.9</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	CuBr	-
<i>Cu<sub>6.0</sub>Te<sub>3</sub>Br</i>	Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	CuBr	-
ε = 0.2			
<i>Cu<sub>5.1</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	CuBrTe
<i>Cu<sub>5.2</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	CuBrTe
<i>Cu<sub>5.3</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	CuBrTe
<i>Cu<sub>5.4</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>1.46</sub> Te	CuBrTe
<i>Cu<sub>5.5</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	-	-
<i>Cu<sub>5.6</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	-	-
<i>Cu<sub>5.7</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	-	-
<i>Cu<sub>5.8</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	-	-
<i>Cu<sub>5.9</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub></i>	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br-Typ	-

bis  $Cu_{5.8}Te_3Br_{1.2}$  ist ein Überschuss an CuBr notwendig.

Für den höchsten Kupfergehalt in  $Cu_{5.9}Te_3Br_{1.2}$  werden beide Phasen beobachtet. Eine weitere Erhöhung des Kupfer- oder Variation des Tellurgehaltes führt zur Ausbildung binärer Verbindungen.



**Abbildung 4.5.:** Auftragung des Zellparameters  $a$  (Å) gegen den Cu-Gehalt  $x$  von  $Cu_{5.5}Te_3Br_{1.2}$  bis  $Cu_{5.8}Te_3Br_{1.2}$ . Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

In Abbildung 4.5 ist der Zellparameter  $a$  gegen den Cu-Gehalt  $x$  der röntgenographisch phasenreinen Einwaagen  $Cu_{5.5}Te_3Br_{1.2}$  bis  $Cu_{5.8}Te_3Br_{1.2}$  dargestellt. Es ist ein linearer vegardartiger Anstieg der Achsenlänge mit steigendem Cu-Gehalt zu beobachten.

#### 4.1.3.1. EDX und Rietveld-Analyse

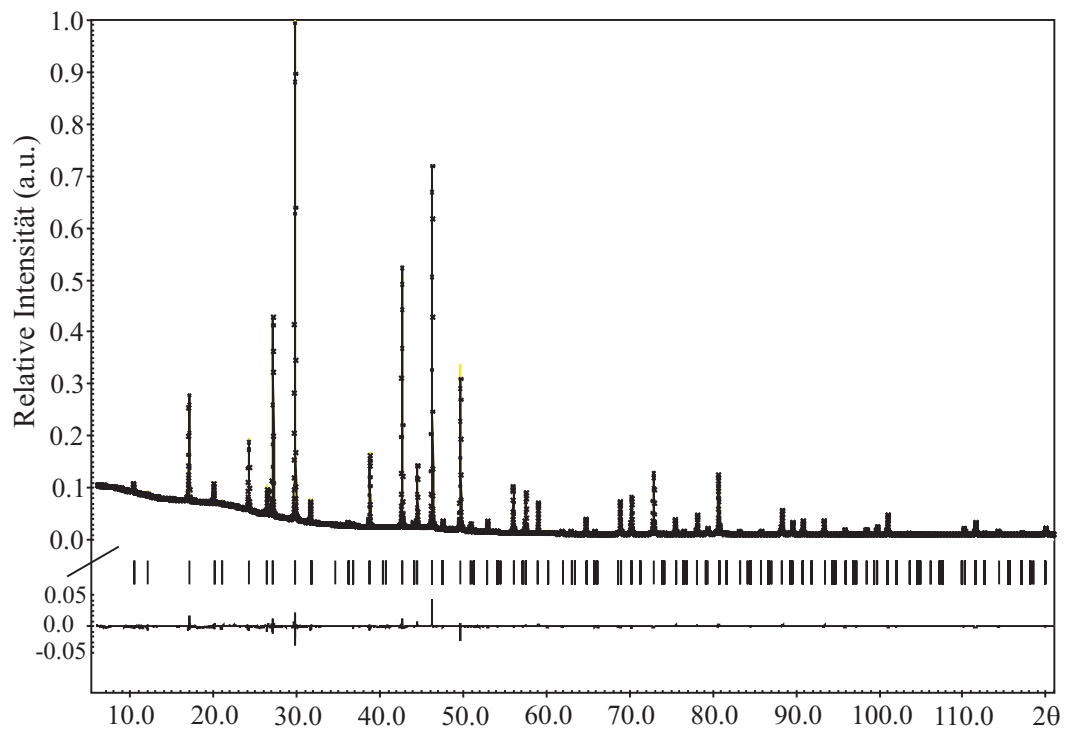
Zur Überprüfung der Ergebnisse aus den Einkristallstrukturverfeinerungen wurden von verschiedenen, selektierten Kristallen EDX-Analysen durchgeführt (siehe Tabelle 4.4 auf der nächsten Seite). Aus jedem angegebenen Ansatz wurden fünf Kristalle separiert, gemessen und über diese gemittelt. Das Ergebnis ist für die einzelnen nominellen Einwaagen in Tabelle 4.4 auf der nächsten Seite in der Spalte gemittelte Zusammensetzung zu finden. Außerdem wurden die Kristalle, welche für die Strukturbestimmung verwendet wurden, mit einer fünf-Punkt Messung analysiert.

Zusätzlich wurde von  $\text{Cu}_{5.4}\text{Te}_3\text{Br}$  aus selektierten Einkristallen eine Elementaranalyse durchgeführt. Sie bestätigt mit einer Zusammensetzung Cu:Te:Br von 58(1):31(1):11(1) die Ergebnisse welche mittels EDX erhalten wurden. Das für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  erwartete Verhältnis beträgt 54.5:34.1:11.4 (siehe Tabelle 4.4 auf der nächsten Seite).

**Tabelle 4.4.:** EDX Ergebnisse ausgewählter Repräsentanten des  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ - und  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typs. Die nominelle Einwaage ist fett und kursiv dargestellt. Für die gemittelte Zusammensetzung wurde der Mittelwert aus 5 unterschiedlichen Einkristallen gebildet. Die Einkristalle, an denen die Strukturverfeinerung durchgeführt wurden, sind ebenfalls angegeben. Aus Übersichtsgründen ist die theoretisch erwartete Zusammensetzung, welche aus der Strukturverfeinerung für beide Repräsentanten erhalten wurde, für alle nominellen Einwaagen jeweils in der letzten Zeile angegeben. Die abgeschätzte Standardabweichung beträgt sofern nicht anders angegeben  $\pm 3$  at-%.

Nominelle Einwaage	Cu (at-%)	Te (at-%)	Br (at-%)
<b><i><math>\text{Cu}_{5.4}\text{Te}_3\text{Br}</math></i></b>	<b>55.1</b>	<b>33.7</b>	<b>11.2</b>
Gemittelte Zusammensetzung	56	34	11
Einkristall	54	32	14
Strukturverfeinerung	54.5(3)	34.1	11.4
<b><i><math>\text{Cu}_{5.5}\text{Te}_3\text{Br}</math></i></b>	<b>57.9</b>	<b>31.6</b>	<b>12.5</b>
Gemittelte Zusammensetzung	55	36	9
Strukturverfeinerung	54.5(3)	34.1	11.4
<b><i><math>\text{Cu}_{5.6}\text{Te}_3\text{Br}_{1.2}</math></i></b>	<b>57.2</b>	<b>30.6</b>	<b>12.2</b>
Gemittelte Zusammensetzung	59	32	9
Strukturverfeinerung	54.5(3)	34.1	11.4
<b><i><math>\text{Cu}_{5.9}\text{Te}_3\text{Br}</math></i></b>	<b>59.6</b>	<b>30.3</b>	<b>10.1</b>
Gemittelte Zusammensetzung	60	31	9
Einkristall	58	33	9
Strukturverfeinerung	57.5(4)	31.9	10.6

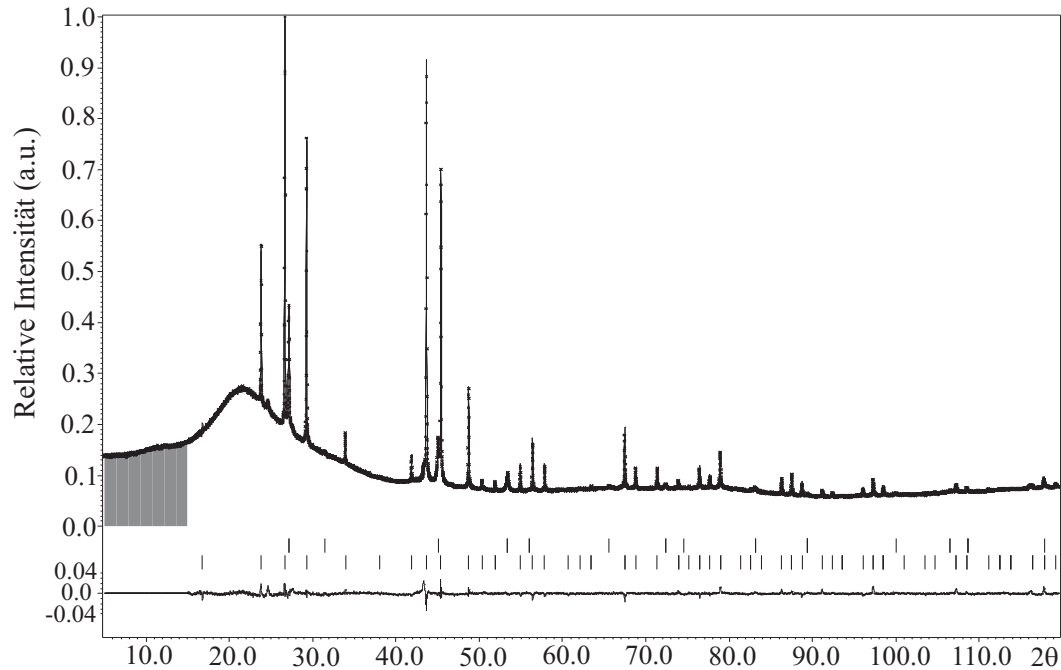
Zur Bestätigung der Modelle aus der Einkristallstrukturverfeinerung wurde außerdem eine Rietveld-Analyse an zwei Proben mit der nominellen Einwaage  $\text{Cu}_{5.6}\text{Te}_3\text{Br}_{1.2}$  ( $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ) und  $\text{Cu}_{5.9}\text{Te}_3\text{Br}$  ( $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ) durchgeführt. Die Rietveld-Plots sind in Abbildung 4.6 und 4.7 auf der nächsten Seite dargestellt. Angaben zu den Messparametern und Gütefaktoren befinden sich für den  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ in den Tabellen A.28 und A.29 auf Seite XXIX und für den  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ in den Tabellen A.30 und A.31 auf Seite XXX im Anhang.



**Abbildung 4.6.:** Rietveld-Analyse von  $\text{Cu}_{5.6}\text{Te}_3\text{Br}_{1.2}$  bei 298 K gemessen mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die experimentellen Messwerte sind als Kreuze dargestellt, das theoretische Diagramm ist als Linie darübergerlegt. Die unterste Linie stellt die Differenz  $I(\text{obs}) - I(\text{calc})$  dar.



Eine phasenreine Synthese von Verbindungen des  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typs war nicht möglich. In der entsprechenden Rietveld-Analyse beträgt das Phasenverhältnis  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br} : \text{CuBr}$  71:29.

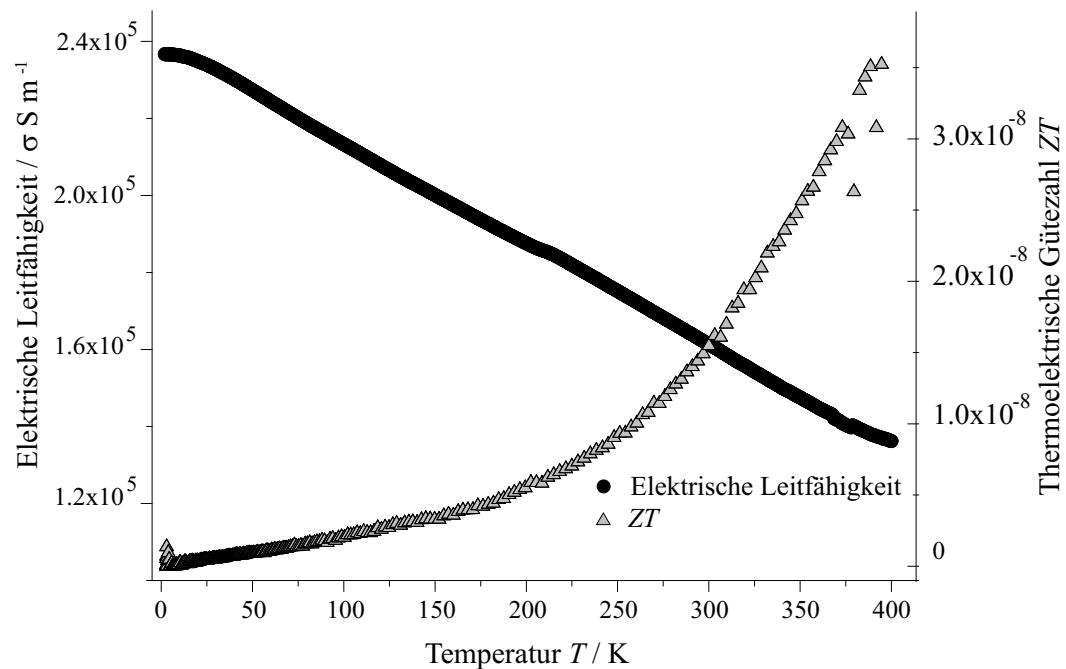


**Abbildung 4.7.:** Rietveld-Analyse von  $\text{Cu}_{5.9}\text{Te}_3\text{Br}_1$  bei 298 K gemessen mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die experimentellen Messwerte sind als Kreuze dargestellt, das theoretische Diagramm ist als Linie darübergerlegt. Die unterste Linie stellt die Differenz  $I(\text{obs}) - I(\text{calc})$  dar. Der Bereich von  $5\text{-}15^\circ 2\theta$  wurde aufgrund fehlender Reflexe von der Verfeinerung ausgeschlossen. Der amorphe Bereich bei  $15\text{-}35^\circ 2\theta$  rührt von der Verdünnung mit Kieselglas her.

#### 4.1.4. Physikalische Eigenschaften von $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$

##### 4.1.4.1. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$

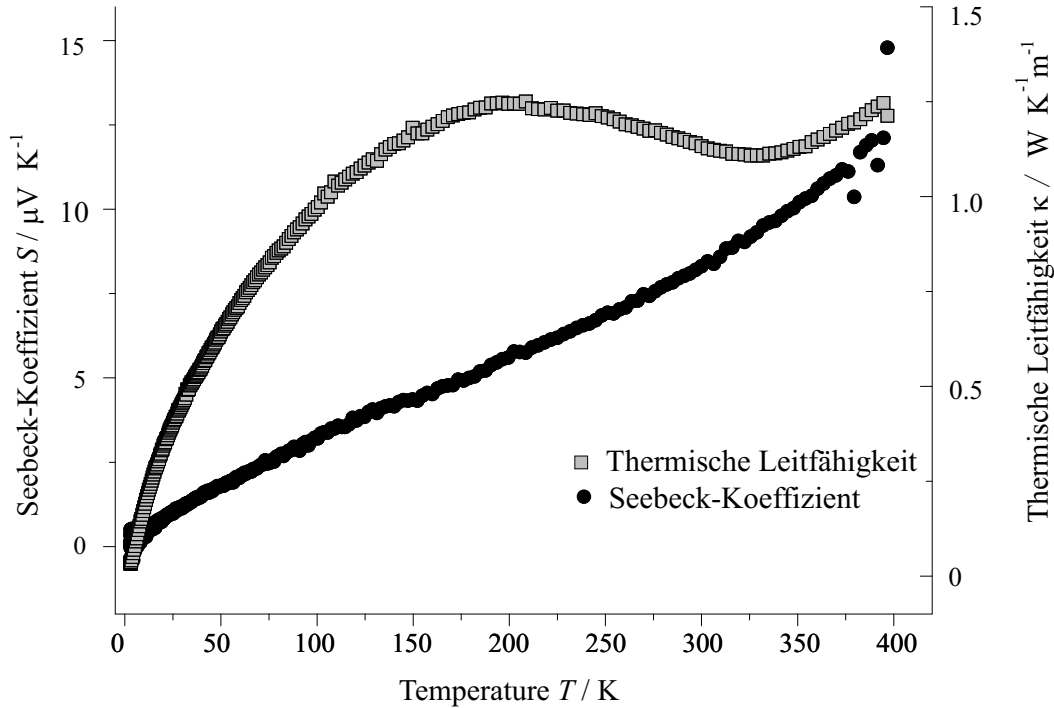
An einer röntgenographisch phasenreinen Probe wurde eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung durchgeführt. Die temperaturabhängigen thermoelektrischen Eigenschaften der Probe sind in Abbildung 4.8 und in Abbildung 4.9 auf der nächsten Seite dargestellt.



**Abbildung 4.8.:** Elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) und thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  von 3 bis 400 K.

Für  $\text{Cu}_{4.8}\text{Te}_3\text{Br}$  nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur linear ab. Es ist somit ein typisch metallischer Charakter zu erkennen. Bei 300 K beträgt die elektrische Leitfähigkeit  $1.6 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ . Dieses ist im Bereich von schlecht leitenden Metallen wie bspw. Mangan und Bismuth, welche elektrische Leitfähigkeiten von  $5.4 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$  bzw.  $9.4 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$  aufweisen [119]. Gut leitende Metalle wie Kupfer oder Aluminium besitzen mit  $5.98 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$  bzw.  $3.77 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$  eine um zwei

Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit [119].



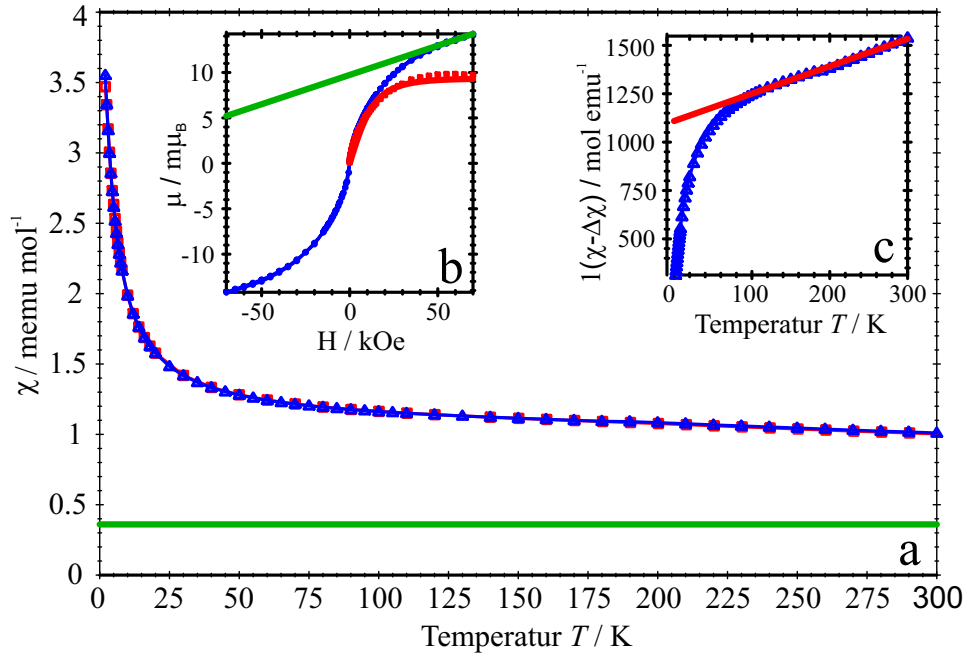
**Abbildung 4.9.:** Thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) und Seebeck-Koeffizient  $S$  für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  von 3 bis 400 K.

Die thermische Leitfähigkeit der untersuchten Probe liegt zwischen  $0.4 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  bei 50 K und  $1.2 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  bei 300 K. Diese Werte sind für ein Metall sehr niedrig. So weist Bi  $7.29 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  bei 300 K und Silber als Vertreter sehr guter Wärmeleiter sogar  $429 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  auf [119]. Die thermische Leitfähigkeit von  $\text{Cu}_{4.8}\text{Te}_3\text{Br}$  ist im Bereich von  $\text{SiO}_2$ , welche bei  $1.35 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  bei 273 K liegt [120]. Der Seebeck-Koeffizient der Verbindung beträgt  $8.3 \mu\text{VK}^{-1}$  bei 300 K. Dieser Wert ist in der Größenordnung von Metallen wie Ti ( $9.1 \mu\text{VK}^{-1}$ ), Zr ( $8.9 \mu\text{VK}^{-1}$ ) und Ba ( $12.1 \mu\text{VK}^{-1}$ ) [121]. Die thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  beträgt  $1.5 \times 10^{-8}$  bei 300 K. Dies ist ein sehr niedriger Wert, welcher in guter Übereinstimmung zu dem bereits angesprochenen metallischem Charakter steht.

#### 4.1.4.2. Magnetische Eigenschaften von Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br

Aufgrund der Vielzahl an supraleitenden Verbindungen, die im Cr<sub>3</sub>Si-Strukturtyp kristallisieren wurde eine vollständige magnetische Charakterisierung durchgeführt. Zur Überprüfung der Supraleitfähigkeit wurden Suszeptibilitätsmessungen zwischen 300 und 2 K getätigt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit aus diesen Messungen Rückschlüsse über die Oxidationsstufe des Kupfers zu erhalten. Bei einer rein ionischen Betrachtung der Verbindung Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br erhält man sieben negative Ladungen (3 x Te<sup>2-</sup> + 1 x Br<sup>-</sup>), welche nur durch ein Vorliegen von gemischtvalentem Kupfer (Cu<sup>+</sup> neben Cu<sup>2+</sup>) ausgeglichen werden kann.

In Abbildung 4.10 sind die magnetischen Eigenschaften von Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br zusammengefasst. Die Abbildung ist in drei Abschnitte **a**, **b** und **c** unterteilt. Teil **a** dieser Abbildung zeigt die temperaturabhängige Suszeptibilität  $\chi(T)$  für einen Kühl- und einen Heizprozess. Eine magnetische Hysterese ist nicht zu erkennen. Dieses Ergebnis wird durch die Magnetisierungskurve  $\mu(H)$  bei 2 K, welche in Abbildung 4.10 **b** dargestellt ist, bestätigt. Diese erlaubt eine lineare Interpolation oberhalb von 50 kOe (grüne Linie in Teil **b** von Abbildung 4.10). Aus der Steigung kann der temperaturunabhängige Beitrag (TIP) der Suszeptibilität ( $\Delta\chi$ ), der in Abbildung 4.10 **a** ebenfalls durch eine grüne Linie dargestellt ist bestimmt werden. Wird dieser Beitrag (TIP) von der Magnetisierungskurve abgezogen, erhält man die Sättigungsmagnetisierung  $\mu_{sat} = 8.6 m\mu_B$ , die durch eine im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht nachweisbare Verunreinigung hervorgerufen wird. Diese Verunreinigung kann durch das Vorhandensein einer kleinen Menge eines Ions mit Spin  $S = 2$  wie bspw. Fe<sup>2+</sup>, mit einem Masseanteil von 0.2%, hervorgerufen werden. In Abbildung 4.10 **c** ist die temperaturabhängige inverse Suszeptibilität  $1/(\chi(T) - \Delta\chi)$  gegen die Temperatur aufgetragen. Oberhalb von 100 K können die experimentellen Daten durch ein modifiziertes Curie-Weiss Gesetz  $\chi - \Delta\chi = C/(T - \theta_p)$ , welches zu einer paramagnetischen Curie-Temperatur von  $\theta_p = -718$  K führt, angepasst werden. Dieses lässt auf das Vorhandensein eines



**Abbildung 4.10.:** a) Magnetische Suszeptibilität  $\chi(T)$  von  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  für eine Kühl- und eine Heizsequenz. Die grüne Linie repräsentiert die temperaturunabhängige Verteilung (TIP), welche aus der Messung der Magnetisierung  $\mu(H)$  bestimmt wird (Siehe Teilbild b). Die Linie ist eine Anpassung an die experimentellen Daten oberhalb 50 kOe. Die durchgezogene Linie ist ein Brillouin-Fit für die magnetische Sättigung (rote Quadrate) einer möglichen Verunreinigung (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $S = 2$ ). c) Die inverse Suszeptibilität  $1/(\chi(T) - \Delta\chi)$  wurde durch einen modifizierten Curie-Weiss-Fit oberhalb 100 K unter der Annahme, dass  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) und eine Spurenverunreinigung von bspw. 0.2%  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $S = 2$  vorliegt durchgeführt.

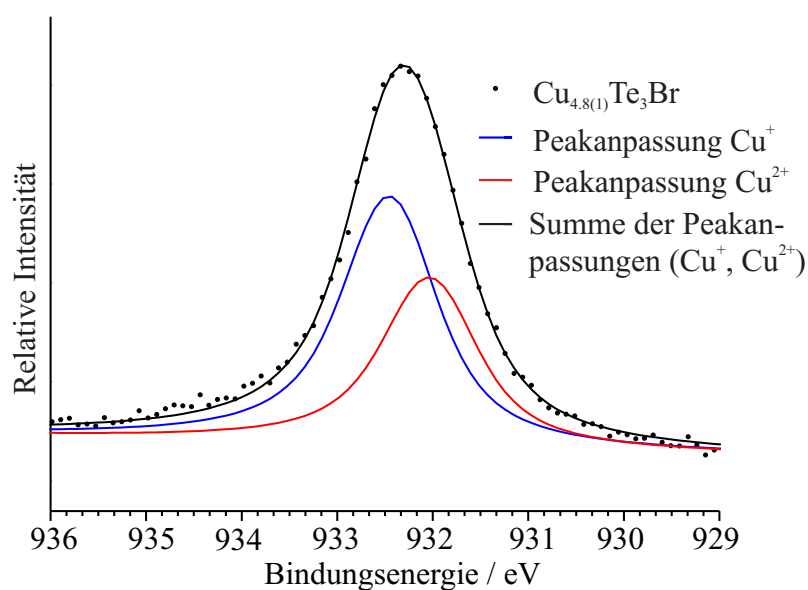
hoch frustrierten Systems mit einem effektiven magnetischen Moment  $\mu_{eff} = 2.14 \mu_B$  schließen. Unter Einbeziehung der oben erwähnten Verunreinigung (z.B. Fe<sup>2+</sup>) mit  $\mu_{eff} = 0.23 \mu_B$  bleibt ein Moment von  $1.91 \mu_B$  übrig. Dieses Resultat spricht für das Vorhandensein von ungefähr einem Äquivalent Cu<sup>2+</sup>-Ionen ( $S=1/2$ ) und einem typischen g-Faktor von 2.2 in der Probe. Dieses Resultat lässt auf das Vorhandensein gemischtvalenter Kupfer-Ionen (Cu<sup>+</sup> neben Cu<sup>2+</sup>) schließen. Um mögliche Effekte durch Oberflächenoxidation auszuschließen und zur Bestätigung dieser Resultate wurden XPS-Messungen durchgeführt.

#### 4.1.4.3. XPS-Messungen von Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br

Als weitere Analysenmethode um den gemischtvalenten Charakter des Kupfers zu überprüfen wurden XPS-Messungen durchgeführt. Diese Methode wurde bereits für Mineralien aus der Klasse der Tetraedrite wie bspw. Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> angewendet [122–124]. Dort wird von einem Cu<sup>+</sup>:Cu<sup>2+</sup> Verhältnis von 14:1 berichtet.

In Abbildung 4.11 ist das XPS-Spektrum von Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br in dem Bereich des Cu2p<sub>3/2</sub> Peaks dargestellt. Der breite Peak bei 932 eV, repräsentiert alle vorhandenen Kupferspezies in der gemessenen Probe. Zusätzlich wurde noch ein Übersichtsspektrum aufgenommen. Diese sind in Abbildung A.9 auf Seite XXV dargestellt.

Um daraus das Cu<sup>+</sup>:Cu<sup>2+</sup>-Verhältnis zu bestimmen, muss der Peak in beide Komponenten entfaltet werden. Dazu wurde Kupferfolie (als Referenz für Cu<sup>0</sup> und Cu<sup>+</sup>) und CuSe (als Referenz für Cu<sup>2+</sup>) gemessen und die daraus erhaltenen Werte für die jeweilige Peakposition und Peakform verwendet. Dieses ist in Abbildung A.8 auf Seite XXIV dargestellt. Die durchgeführte Anpassung resultiert in einem ungefähren Verhältnis von Cu<sup>+</sup>:Cu<sup>2+</sup> von 2:1. Aufgrund der unterschiedlichen Matrix von Cu<sup>2+</sup> in CuSe und von Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> in elementarem Kupfer, im Vergleich zu der Umgebung in Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br ist eine exakte Quantifizierung des Cu<sup>+</sup>:Cu<sup>2+</sup> Verhältnisses nicht möglich. Trotzdem spricht die Peakverbreiterung für ein Vorhandensein von Cu<sup>2+</sup> neben Cu<sup>+</sup>.



**Abbildung 4.11.:** Der Cu $2p_{3/2}$  Peak einer gereinigten Oberfläche von  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  ist abgebildet. Die Punkte stellen die gemessenen Daten und die Linien die entsprechenden Anpassungskurven dar. Peaks für  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  bei 932.6 eV (blaue Linie) und  $\text{Cu}^{2+}$  932.0 eV (rote Linie) aus den Referenzspektren wurden zur Anpassung verwendet. Die Summe der beiden Anpassungen unterstreicht das Vorhandensein von beiden Kupferspezies in  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ .

#### 4.1.5. Die Verbindung Cu<sub>5.7(1)</sub>Te<sub>3</sub>I

Bei einer Festkörpersynthese gelang es, einen Einkristall aus einem Ansatz mit der nominellen Einwaage Cu<sub>5.5</sub>Te<sub>3</sub>I zu separieren. Die Indizierung der gesammelten Intensitätsdaten ergab eine kubische Zelle mit  $a = 7.5185(6)$  Å und einem Volumen von  $425.00(6)$  Å<sup>3</sup>. Aus den Auslöschungsbedingungen konnte die Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  (Nr. 223), mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle abgeleitet werden. Analog zu Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br wurde die Tellur- und Halogenlage harmonisch verfeinert. Die Beschreibung der Kupferverteilung erfolgt mit Hilfe nichtharmonischer Auslenkungsparameter. Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten sind in Tabelle A.25 angegeben, Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich in Tabelle A.26 und A.27 im Anhang.

Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zur bereits beschriebenen Struktur von Cu<sub>5.4</sub>Te<sub>3</sub>Br. Es wird ein leicht höherer Cu-Gehalt festgestellt. Die verfeinerte Zusammensetzung beträgt Cu<sub>5.7(1)</sub>Te<sub>3</sub>I. Durch den Austausch des Broms durch das größere Iod erhöht sich der Zellparameter von  $a = 7.4834(1)$  Å in Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br auf  $7.5185(6)$  Å in Cu<sub>5.7(1)</sub>Te<sub>3</sub>I.

Dabei wurde von einer vollständigen Substitution von Br durch I ausgegangen und das Te:I-Verhältnis festgehalten, da diese in Röntgenbeugungsexperimenten nicht voneinander unterschieden werden können. Im Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Verbindung ist außerdem stets Cu<sub>1.46</sub>Te[125] und CuI[116] als Nebenphase zu finden.

Der Te-Te-Abstand sowohl innerhalb eines, als auch zwischen zwei Strängen ist mit  $3.759(1)$  bzw.  $4.604(1)$  Å ca.  $0.02$  Å größer als in der analogen Phase mit Brom. Ausgewählte Abstände sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.



**Tabelle 4.5.:** Ausgewählte Abstände für  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$  bestimmt aus Einkristalldaten bei 293 K.

$\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$			$\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$		
Atom1	Atom2	Abstand / Å	Atom1	Atom2	Abstand / Å
Cu1	Cu1	2.412(4)	Cu1	Cu1	2.452(3)
		2.535(3)			2.493(4)
Cu1	I1	2.545(3)	Cu1	Br1	2.546(4)
Cu1	Te1	2.579(3)	Cu1	Te1	2.542(2)
		2.700(2)			2.698(2)
Te1	Te1	3.759	Te1	Te1	3.742
		4.604			4.584

#### 4.1.6. Zusammenfassung

Zwei neue Verbindungen im Phasendreieck Cu-Te-Br wurden dargestellt und charakterisiert. Te und Br in Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br und Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br bilden das bekannte Strukturmotiv des Cr<sub>3</sub>Si-Strukturtyps aus, während Lücken in der Struktur durch Cu aufgefüllt werden. Gefüllte Varianten dieses Strukturtyps sind sehr selten. Als gefüllte Varianten werden in der Literatur lediglich Cu<sub>9.1</sub>Sb<sub>3</sub>Te und Cu<sub>2.31</sub>TeS<sub>0.32</sub> beschrieben. Die Strukturbestimmung erfolgte an Einkristallen und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung am Einkristall wurden durch Rietveld-Analysen unterstützt. Mittels Phasenanalyse konnte eine Phasenbreite nachgewiesen werden. Für die nominellen Einwaagen *Cu<sub>5.5</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub>* bis *Cu<sub>5.8</sub>Te<sub>3</sub>Br<sub>1.2</sub>* zeigt sich eine vegardartige Zunahme des Zellparameters  $\alpha$  in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt.

Aufgrund der bekannten supraleitenden Eigenschaften des Cr<sub>3</sub>Si-Strukturtyps wurde an einer röntgenographisch phasenreinen Proben des Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br-Typs eine vollständige magnetische Charakterisierung durchgeführt. Sie zeigt einen metallischen Charakter und ist bis 3 K paramagnetisch. Weder ein magnetischer Übergang noch supraleitende Effekte konnten nachgewiesen werden. Aus dem sich ergebenden restlichen magnetischem Moment  $\mu_B$  kann auf das Vorhandensein von Cu<sup>2+</sup> neben Cu<sup>+</sup> in Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br geschlossen werden. Dieses Ergebnis konnte durch XPS-Messungen bestätigt werden. Zur vollständigen Aufklärung dieses Sachverhaltes sind noch weitere Experimente wie bspw. Bestimmung der magnetischen Messungen am Einkristall geplant.

Aufgrund der hohen Anzahl mobiler Cu<sup>+</sup>-Ionen und dem Vorhandensein von Schweratomen wie Tellur wurde eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung durchgeführt. Ein sehr niedriger *ZT*-Wert von 10<sup>-8</sup> wurde beobachtet, welcher in guter Übereinstimmung mit dem metallischem Charakter der Probe ist.

Eine phasenreine Synthese des Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br-Typs gelang ungeachtet der Variation

zahlreicher Reaktionsparameter nicht. Es wurde stets  $\text{CuBr}$  als Nebenphase detektiert. Anhand einer Rietveld-Analyse konnten die Phasenanteile mit 71:29 bestimmt werden.

Ferner gelang der vollständige Austausch von Brom durch Iod für den  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ -Typ. Diese neue Phase konnte ebenfalls am Einkristall und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert werden.

## 4.2. Die Verbindung $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$

Wie bereits Anfangs in Kapitel 4.1 auf Seite 73 erwähnt, stellt die von Makovicky *et al.* veröffentlichte Struktur der Verbindung  $\text{Cu}_{2.31(3)}\text{TeS}_{0.32(2)}$  ebenfalls einen mit Cu gefüllten Vertreter des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps dar [111].

Für eine bessere Vergleichbarkeit wird die Zusammensetzung mit dem Faktor drei multipliziert, um das für den  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typ charakteristische  $\text{A}_3\text{B}$  (hier  $\text{Te}_3\text{S}$ ) Verhältnis zu erhalten. Es ergibt sich eine Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{6.9(1)}\text{Te}_3\text{S}$ . Es gibt in der publizierten Struktur einige Aspekte die chemisch fragwürdig sind. Die veröffentlichte Struktur wird im nächsten Abschnitt vorgestellt und Aspekte, welche gegen diesen Lösungsvorschlag sprechen, werden aufgezeigt und mit einem eigenem Strukturvorschlag verglichen, der sehr ähnlich zu den im letzten Kapitel vorgestellten Ergebnissen ist.

### 4.2.1. Modell von Makovicky für Cu<sub>6.9(1)</sub>Te<sub>3</sub>S (Cu<sub>2.31(3)</sub>TeS<sub>0.32(2)</sub>)

Die von Makovicky *et al.* publizierte Verbindung Cu<sub>2.31(3)</sub>TeS<sub>0.32(2)</sub> kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $F4_132$  (Nr. 210) mit  $a = 14.836(4)$  Å und 48 Formeleinheiten pro Elementarzelle [111]. Für eine bessere Vergleichbarkeit wird wie bereits im letzten Absatz erläutert die Zusammensetzung mit dem Faktor drei multipliziert, was zu Cu<sub>6.9(1)</sub>Te<sub>3</sub>S führt. Es handelt sich wie bereits erwähnt um eine gefüllte Variante des Cr<sub>3</sub>Si-Strukturtyps. Nach der Beschreibung von Makovicky ist diese Struktur aus einer vollbesetzten Te-Lage, zwei voll- und zwei teilbesetzten Cu-Lagen und einer unterbesetzten S-Lage aufgebaut. Die veröffentlichten Atomlagen und Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

**Tabelle 4.6.:** Atomlagen, und Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) für Cu<sub>6.9(1)</sub>Te<sub>3</sub>S nach Makovicky [111].

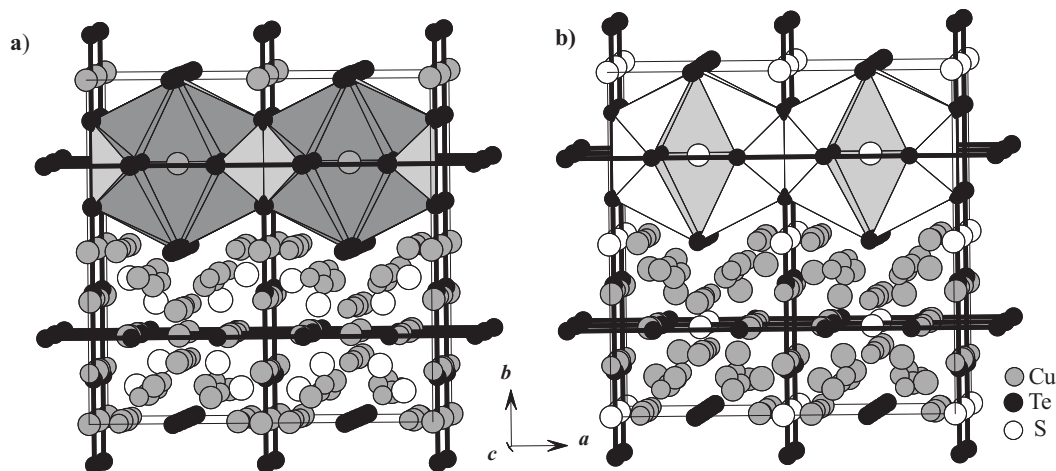
Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	$x$	$y$	$z$
Te1	1	48 <i>g</i>	0.2501(1)	0.0001(1)	3/8
Cu1	1	8 <i>a</i>	0	0	0
Cu2	1	8 <i>b</i>	1/2	0	0
Cu3	0.514(6)	96 <i>h</i>	-0.0016(5)	0.1458(2)	0.4248(2)
Cu4	0.473(6)	96 <i>h</i>	0.0018(5)	0.3543(2)	0.4219(2)
S1	0.47(2)	32 <i>e</i>	0.0890(6)	0.0890(6)	0.0890(6)

Eine Unterbesetzung der Schwefellagen ist ungewöhnlich. Für eine bessere Beschreibung der Struktur wurde ein Gedankenexperiment durchgeführt. Hierzu wurde Kupfer auf den vollbesetzten Wyckhoff-Positionen  $8a$  und  $8b$  mit Schwefel auf der Wyckhoff-Position  $32e$  ( $s.o.f. = 0.47(2)$ ) ausgetauscht. Somit lässt sich die Struktur in diesem Modell besser in den Kontext der Cu-gefüllten  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturen einordnen, da hier die Struktur motive durch Te und S erzeugt werden und Lücken in der Struktur durch teilbesetzte Cu-Lagen aufgefüllt werden. Wohingegen bei der Beschreibung von Makovicky Te und Cu das Grundgerüst bilden und Cu und S die Lücken füllen. Abstände für beide Modelle sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

**Tabelle 4.7.:** Ausgewählte Abstände für  $\text{Cu}_{6,9(1)}\text{Te}_3\text{S}$  nach dem Modell von Makovicky und dem von uns postulierten.

	Modell von Makovicky	vorgeschlagenes Modell
$s.o.f.(S)$	0.47(2)	1
$d(S-S)$	1.85 Å	-
$d(Cu-S)$	1.55 Å	2.29-2.45 Å
$d(Te-S)$	2.78 Å	-

Beide Strukturmodelle sind in Abbildung 4.12 nebeneinander dargestellt. Dabei ist das von Makovicky publizierte Modell links (a) und das modifizierte Modell im rechten Teil (b) abgebildet.



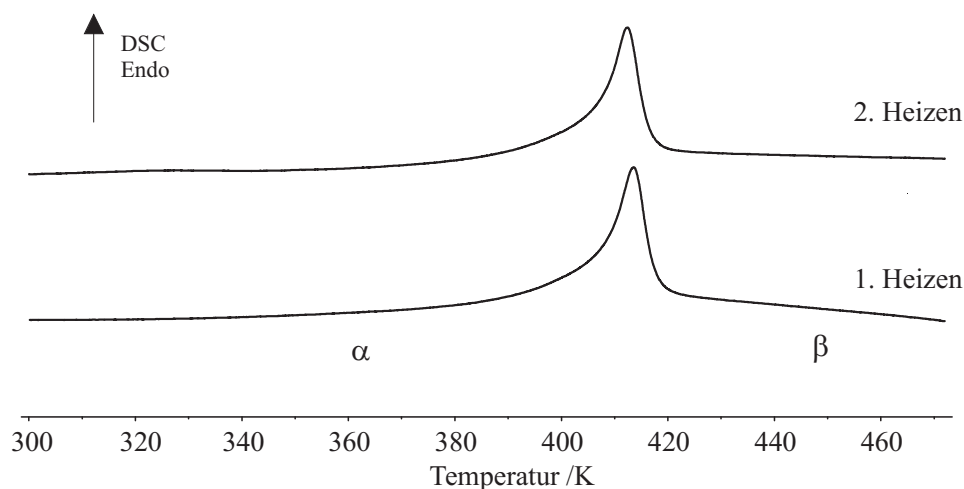
**Abbildung 4.12.:** Kristallstrukturausschnitt von  $\text{Cu}_{6,9(1)}\text{Te}_3\text{S}$ . Im linken Teil der Abbildung ist die Struktur wie sie von Makovicky *et al.* veröffentlicht wurde dargestellt. Hier formen Te und Cu die Struktur motive des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps. Im rechten Teil ist der gleiche Kristallstrukturausschnitt gezeigt. In einem Gedankenexperiment wurde Cu auf den vollbesetzten Wyckhoff-Positionen  $8a$  und  $8b$  mit S auf der Wyckhoff-Position  $32e$  ausgetauscht. In diesem Modell bilden formal die Anionen  $\text{Te}^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$  die  $\text{Cr}_3\text{Si}$  Teilstruktur. Die jeweils entstandenen von Cu bzw. S zentrierten, unabhängigen  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder sind im oberen Abschnitt von **a)** und **b)** dargestellt. Die S- und Cu-Verteilung in der Struktur ist jeweils im unteren Teil dargestellt. Die  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge sind durch schwarze Linien hervorgehoben.

### 4.2.2. Syntheseparameter und thermische Analyse

Um das neue Strukturmodell zu verifizieren, wurde die Verbindung, gemäß der Synthesvorschrift von Makovicky *et al.* synthetisiert. Der Cu-Gehalt wurde nach folgender Formel variiert:  $\text{Cu}_{7-x}\text{Te}_3\text{S}$  ( $x = 0-2$ ,  $\Delta x = 0.5$ ). Aus keinem der Ansätze konnte ein mit den publizierten Ergebnissen vergleichbares Pulverdiffraktogramm erzielt werden. Beispielhaft ist in Abbildung A.11 auf Seite XLI ein Pulverdiffraktogramm der nominellen Einwaage  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  im Vergleich zum publizierten theoretischen Diffraktogramm dargestellt. Aus diesem Ansatz wurde ein DSC-Thermogramm von 110 bis 470 K im Al-Tiegel aufgenommen. In Abbildung 4.13 auf der nächsten Seite ist das entsprechende DSC-Thermogramm im Temperaturbereich von 300 bis 470 K dargestellt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.8 dargestellt.

**Tabelle 4.8.:** Ergebnisse der thermischen Analyse von  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ . Die Temperaturen bezeichnen onset-Werte beim ersten Heizen. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Phasenumwandlung	$T / \text{K}$	$\Delta H / \text{Jg}^{-1}$
$\alpha\text{-}\beta$	404(1)	5.8(4)



**Abbildung 4.13.:** Erste und zweite Aufheizkurve der DSC-Messung von  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  im Aluminiumtiegel. Die Reversibilität des thermischen Effektes ist zu erkennen. Der Existenzbereich der beiden Phasen ist eingezeichnet.

Der reversible Phasenübergang befindet sich bei  $404(1)$  K. Die Enthalpie des Effektes beträgt  $5.8(4)$   $\text{Jg}^{-1}$ . Unterhalb von 300 K konnte bis 120 K kein weiterer Phasenübergang detektiert werden.

### 4.2.3. Röntgenbeugung am Einkristall

Es wurden mehrere Kristalle aus verschiedenen Ansätzen vermessen. In keinem konnte die von Makovicky publizierte flächenzentrierte Elementarzelle gefunden werden. Stattdessen zeigt jeder untersuchte Kristall eine  $P$ -Zentrierung. Aufgrund der Ergebnisse aus den thermoanalytischen Untersuchungen wurden Röntgenbeugungsexperimente an ausgewählten Einkristallen bei 298 und 473 K durchgeführt. Zur Überprüfung des Existenzbereiches der Hochtemperaturmodifikation bei höheren Temperaturen wurde eine weitere Messung bei 673 K getätigt. Insgesamt konnten zwei Polymorphe identifiziert und charakterisiert werden. Die werden mit den griechischen Buchstaben  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet (siehe Abbildung 4.13). Bereits bei 293 K zeigt die Verbindung eine hohe Kupferionenmobilität. Deshalb erfolgt die



Beschreibung der Kupferverteilung der beiden Polymorphe mittels nichtharmonischer Auslenkungsparameter. Der Cu-Gehalt konvergierte bei der freien Verfeinerung gegen einen Gehalt von 6 und wurde auf diesen Wert für die drei Messungen festgehalten. Die genauen Strukturbeschreibungen erfolgen in Kapitel 4.2.4 auf Seite 109.

Zur weiteren Verifizierung der Zusammensetzung wurden semiquantitative EDX- und CHNS-Analysen durchgeführt. Letzteres wurde für die Bestimmung des S-Gehalts verwendet. Aus den EDX-Messungen ergab sich ein Verhältnis von Cu:Te:S von 59(2):29(3):12(2) Atomprozent. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung entsprechen diese Werte somit der verfeinerten Zusammensetzung von 60:30:10. Aus der CHNS-Analyse ergibt sich ein Schwefelgehalt von 3.7(3) Massenprozent. Dieser entspricht, im Rahmen der Standardabweichung, dem erwarteten Gehalt von 4.0 Massenprozent.

#### 4.2.3.1. $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$

##### Messung bei 473 K

Die Indizierung der Messung bei 473 K ergab eine kubische Elementarzelle mit  $a = 7.3610(1) \text{ \AA}$  und  $V = 398.851(9) \text{ \AA}^3$ . Die Auswertung der systematischen Auslöschungsbedingungen führt zu zwei möglichen Raumgruppentypen  $P\bar{4}3n$  (Nr. 218) und  $P23$  (Nr. 195) mit jeweils 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Strukturverfeinerung liefert für beide Raumgruppen sehr gute Gütefaktoren. Aufgrund der nahezu identischen Strukturbeschreibung in  $P\bar{4}3n$  und deren Untergruppe  $P23$  (Nr. 195) wurde die höher symmetrische Raumgruppe zur Beschreibung der Hochtemperaturmodifikation gewählt.

Die Struktur besteht aus je einer Te- und S- sowie zwei Cu-Lagen. Eine Cu-Lage wurde anharmonisch mit Tensoren dritter Ordnung verfeinert, wobei einzelne Parameter, die gegen das  $3\sigma$ -Kriterium verstießen, gleich Null gesetzt wurden. Die restlichen drei Atomlagen wurden harmonisch verfeinert. Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten sind in Tabelle A.32 auf Seite XXXII

angegeben, Lageparameter, anisotrope Auslenkungsparameter und anharmonische Tensoren befinden sich in Tabelle A.33, A.34 auf Seite XXXIII und A.35 auf Seite XXXIII im Anhang.

#### **Messung bei 673 K**

Die Sammlung der Intensitätsdaten bei 673 K lieferte ebenfalls eine kubische Elementarzelle mit  $a = 7.4162(4)$  Å und  $V = 407.89(4)$  Å<sup>3</sup>. Außer der temperaturbedingten Verlängerung der Zellachsen ist im Vergleich zu der Struktur bei 473 K keine Veränderung festzustellen. Ausführliche Angaben zu den Messbedingungen und kristallographischen Daten sind in Tabelle A.36 auf Seite XXXIV zusammengefasst. Lageparameter sind in Tabelle A.37, anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle A.38 auf Seite XXXV und anharmonische Tensoren in Tabelle A.39 auf Seite XXXV im Anhang angegeben.

#### **4.2.3.2. $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S**

Die Bestimmung von  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 293 K erfolgte an einem anderen Einkristall, da sich der Kristall, an dem die Hochtemperaturmessungen durchgeführt wurden, nach der Messung bei 673 K zersetzt hat. Die Indizierung der gesammelten Intensitätsdaten führte zu einer kubischen Elementarzelle mit  $a = 14.6993(3)$  Å und  $V = 3176.1(1)$  Å<sup>3</sup>. Die Auswertung der systematischen Auslöschungsbedingungen führte zum Raumgruppentyp  $P2_13$  (Nr. 198) mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Te- und S-Lagen wurden harmonisch, diejenigen des Kupfers dagegen anharmonisch mit Tensoren dritter Ordnung verfeinert.

Beim Phasenübergang von  $\beta$ - nach  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S tritt eine systematische Verzwillingung auf. Das Verhältnis der beiden Individuen konnte mit 50:50 % bestimmt werden. Die dazugehörige Zwillingsmatrix lautet:

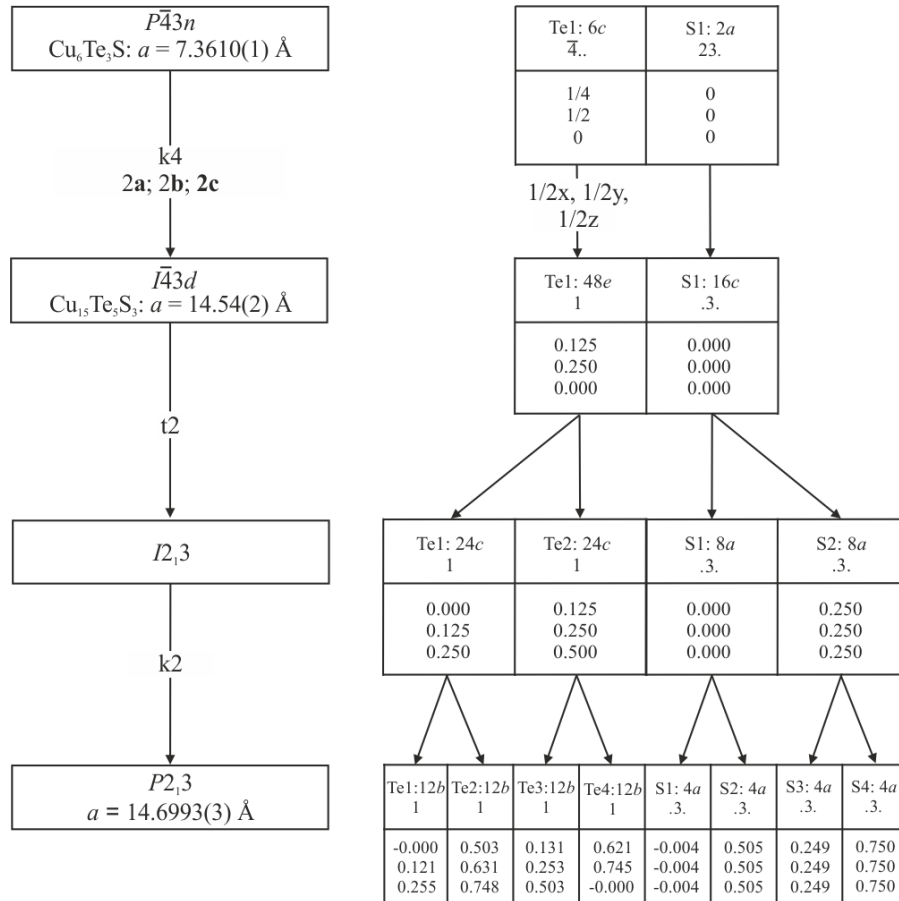
$$M_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Detaillierte Angaben zu den Messparametern und Verfeinerungsdaten sind in den Tabellen A.41 auf Seite XXXVI angegeben, Lageparameter, anisotrope Auslenkungsparameter und anharmonische Tensoren sind in Tabelle A.42, A.43 auf Seite XXXVIII und A.44 auf Seite XXXIX im Anhang angegeben.

#### 4.2.3.3. Symmetriebeziehung zwischen $\alpha$ - und $\beta$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$

Eine Betrachtung des Gruppe-Untergruppe-Schemas nach dem Bärninghausen-Formalismus ist eine gute Möglichkeit, um die Symmetriebeziehungen zwischen zwei Phasen zu verdeutlichen [126–128]. Für die Verbindung  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  existieren nach dem Bärninghausen-Formalismus zwei mögliche Pfade um vom Aristotyp  $P\bar{4}3n$  ( $\beta$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ ) zur Raumtemperaturmodifikation  $\alpha$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  zu gelangen. Der eine verläuft über die innenzentrierten Raumgruppentypen  $I\bar{4}3d$  und  $I2_13$ , der andere via  $P23$  und  $F23$ . Der entsprechende, nach [129] erstellte Gruppe-Untergruppe-Stammbaum ist in Abbildung A.10 auf Seite XXXI im Anhang dargestellt. Eine Verzwilligung kann beim translationengleichen t2-Übergang vom Aristotypen  $P\bar{4}3n$  zum Hettotypen  $P2_13$  auftreten. Aufgrund des postulierten Raumgruppentyps  $I\bar{4}3d$  der stöchiometrisch sehr ähnlichen Verbindung  $\text{Cu}_{12}\text{Te}_5\text{S}_3$  [130] wurde dieser Weg für den Bärninghausen-Stammbaum ausgewählt. Dieser ist in Abbildung 4.14 auf der nächsten Seite dargestellt.

In keinem Röntgenbeugungsexperimente konnten Anhaltspunkte für eine Innen- bzw. Flächenzentrierung gefunden werden.



**Abbildung 4.14.:** Gruppe-Untergruppe-Schema für  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  im Bärninghausen-Formalismus [126, 127].

#### 4.2.4. Strukturbeschreibung von $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$

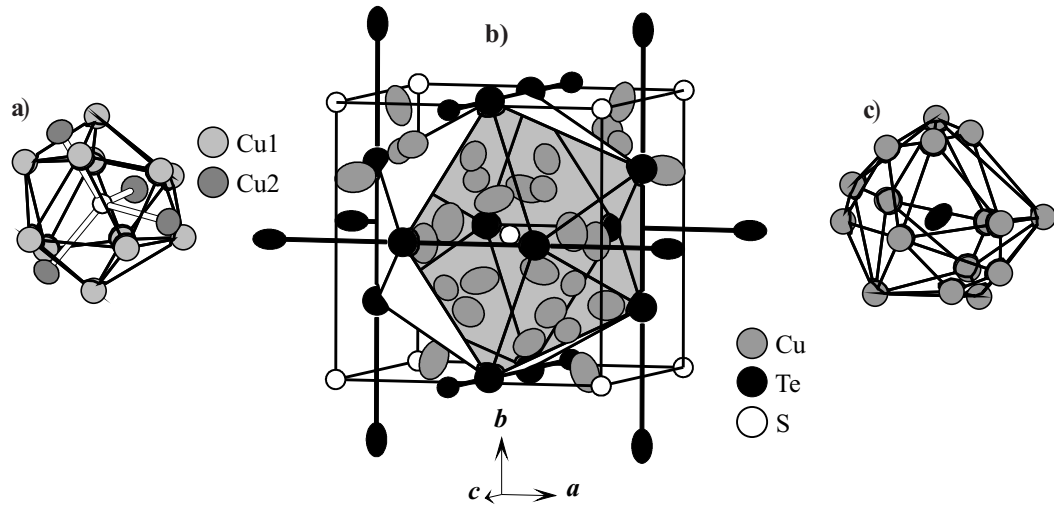
Die beiden Polymorphe kristallisieren wie die in Kapitel 4.1 beschriebenen Strukturen, als Cu-gefüllte Varianten des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps. Die Strukturmerkmale des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps werden hier durch Te und S erzeugt. Lücken in der Struktur werden durch teilbesetzte Cu-Lagen aufgefüllt. Zum besseren Verständnis der Symmetriebeziehung beginnt die Beschreibung der Strukturen mit der Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ .

##### 4.2.4.1. Strukturbeschreibung von $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$

Die Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  kristallisiert wie bereits erwähnt als gefüllte Variante des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps. In Abbildung b) 4.15 auf der nächsten Seite ist ein Kristallstrukturausschnitt von  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  dargestellt.

Te bildet Stränge parallel zu den kristallographischen Achsen aus. Der Abstand zwischen zwei Te-Atomen eines Strangs beträgt  $3.680(1)$  Å. Dieser liegt somit im gleichen Bereich wie die Te-Te-Abstände, welche für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  beobachtet werden und dort bei  $3.666(6)$  und  $3.693(6)$  Å liegen.

Diese Te-Stränge bilden  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder aus, in dessen Mitte ein S-Atom liegt (siehe Abbildung 4.15 b). Die S-Atome sind von insgesamt 16 Cu-Atomen umgeben (Abbildung 4.15 a). Diese sind auf zwei unterschiedlichen Arten um das zentrale S-Atom angeordnet. Zum einen befinden sich 12 Cu1 Atome verzerrt ikosaedrisch in einem Abstand von  $2.333(7)$  Å, zum anderen sind die anderen 4 Cu2-Atome verzerrt tetraedrisch in einem Abstand von  $2.339(4)$  Å um die S-Lage angeordnet. Die unterschiedliche Koordination durch Cu ist mittels hell- und dunkelgrauen Farben für Cu1 bzw. Cu2 in Abbildung 4.15 in Teil a) dargestellt. Die Abstände stimmen gut mit bereits bekannten Cu-S-Abständen wie bspw. in  $\text{CuS}$  ( $d(\text{Cu-S}) = 2.190\text{-}2.331$  Å) oder  $\text{CuFeS}_2$  ( $d(\text{Cu-S}) = 2.323$  Å) überein [131, 132]. Die Koordination der Te-Lage ist in Teil c) von Abbildung 4.15 auf der nächsten Seite gezeigt. Das Te-Atom ist



**Abbildung 4.15.:** Kristallstrukturausschnitt von  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  bei 473 K. Te and S bilden die  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Teilstruktur. Der von S zentrierte  $\text{Te}_{12}$ -Ikosaeder ist im mittleren Teil der Abbildung dargestellt (b). Im linken Bereich der Abbildung (a) ist die Umgebung von S (verzerrt ikosaedrische Koordination durch Cu1 und verzerrt tetraedische Koordination durch Cu2) und rechts (c) die von Te (verzerrt kuboktaedrische Koordination durch Cu) dargestellt. Die  $\frac{1}{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge sind durch schwarze Linien hervorgehoben. Die Ellipsoide sind im mittleren Teil der Abbildung aus Übersichtsgründen mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

von 16 Cu-Atomen umgeben. Die Abstände bewegen sich zwischen 2.55(2) und 2.737(4) Å. Ähnliche Abstände werden für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  mit 2.565(2) bis 2.623(2) Å beobachtet und lassen sich somit ebenfalls mit Abständen im Cu-Te-Cluster ( $d(\text{Cu})\text{-(Te)}$  2.574(2)-2.856(6) Å) und  $\text{Cu}_2\text{Te}$  vergleichen [95, 117].

Beide Cu-Lagen sind unterbesetzt und weisen sehr große anisotrope Auslenkungsparameter auf. Es ergibt sich ein sehr kurzer Cu-Cu-Abstand von 1.37(2) Å, der sich durch die Unterbesetzung der betreffenden Lagen erklären lässt. In Tabelle 4.9 sind die wichtigsten Abstände von  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  zusammengefasst.

**Tabelle 4.9.:** Ausgewählte Abstände für  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  aus Einkristalldaten bei 473 K bestimmt.

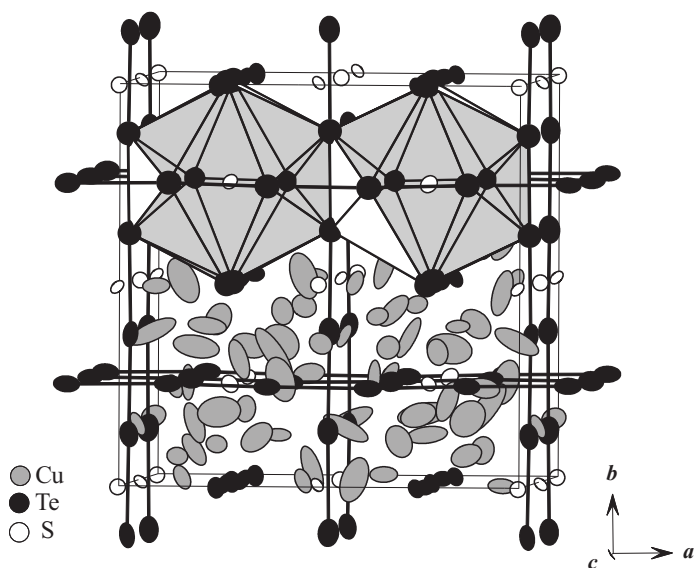
Atom1	Atom2	Abstand / Å
Te1	Cu1	2.55(2)
		2.612(7)
Te1	Cu2	2.737(4)
S1	Cu1	2.333(7)
S1	Cu2	2.339(4)
Cu1	Cu1	2.21(1)*
		2.27(2)*
Cu1	Cu2	1.37(7)*
Te1	Te1	3.680(0)

\* Lagen unterbesetzt

Die Abstände für die Messung bei 673 K sind temperaturbedingt leicht größer und in Tabelle A.40 auf Seite XXXV im Anhang zusammengefasst.

#### 4.2.4.2. Strukturbeschreibung von $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$

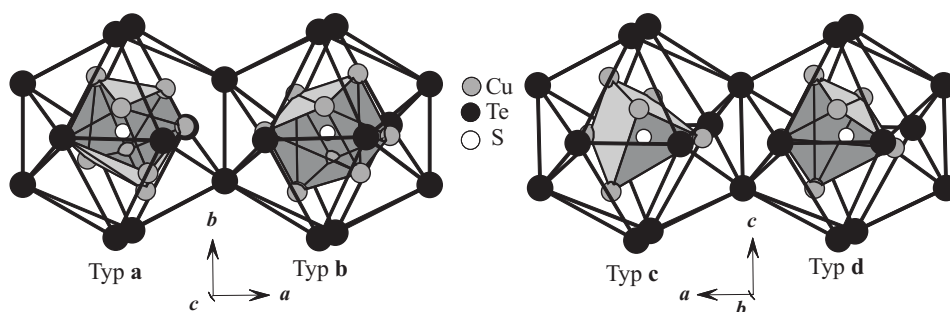
Beim Übergang in die Raumtemperaturmodifikation tritt eine Verdoppelung der Zellachsen auf. In dieser Modifikation sind pro Elementarzelle sowohl vier S- und Te-Lagen als auch 11 Cu-Lagen vertreten. In Abbildung 4.16 ist in Analogie zu den bislang beschriebenen, mit Cu gefüllten  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtypen ein Kristallstrukturausschnitt von  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  dargestellt. Im oberen Bereich sind die durch S zentrierten  $\text{Te}_{12}$ -Icosaeder abgebildet. Aus Übersichtsgründen ist die Kupferverteilung nur im unteren Teil der Abbildung gezeigt. Die  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge sind ebenfalls vorhanden und durch schwarze Linien hervorgehoben. Die Te-Te-Abstände variieren zwischen 3.645(1) und 3.707(1) Å. Generell befinden sich alle beobachteten Abstände im gleichen Bereich wie in  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ .



**Abbildung 4.16.:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  bei 293 K. Te und S bilden das Strukturmotiv des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typs. Zwei der vier unabhängigen Schwefelzentrierten  $\text{Te}_{12}$ -Icosaeder sind in der oberen Abbildung für  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  dargestellt. Die Kupferverteilung innerhalb des  $\text{Te}_3\text{S}$ -Gitters ist im unteren Teil gezeigt. Die  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Stränge sind durch schwarze Linien hervorgehoben. Die Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

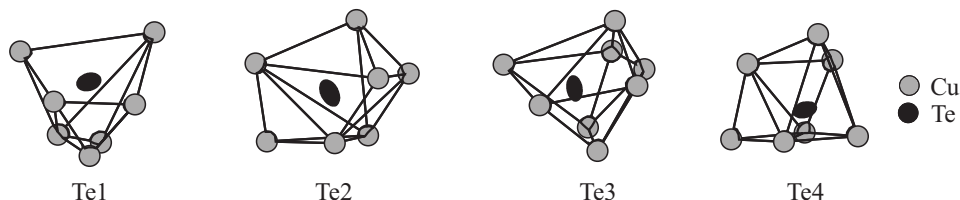


Wie bereits angesprochenen, existieren in  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  vier voneinander unabhängige S-zentrierte  $\text{Te}_{12}$ -Icosaeder. Diese sind in Abbildung 4.17 als Typ **a-d** gekennzeichnet. Die jeweiligen S-Atome werden in einem kurzen Abstand zwischen 2.215(9) und 2.479(7) Å von Cu innerhalb des jeweiligen  $\text{Te}_{12}$ -Icosaeders koordiniert. In Typ **a** wird S von 9 Cu-Atomen umgeben, für Typ **b** bilden 8 Cu-Atome einen Würfel um das Zentralatom. In den Icosaedern **c** und **d** umgeben jeweils 6 Cu-Atome das Zentralatom verzerrt trigonal-prismatisch. Die entsprechenden Koordinationspolyeder sind ebenfalls in Abbildung 4.17 dargestellt.



**Abbildung 4.17.:** Die vier Typen (**a** bis **d**) der durch S zentrierten  $\text{Te}_{12}$ -Icosaeder für  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  sind dargestellt. Jedes S-Atom ist innerhalb des Icosaeders von einer unterschiedlichen Anzahl von Cu-Positionen koordiniert. Der Abstand variiert dabei zwischen 2.560(5) und 2.968(5) Å. Für Typ **a** ist S von 9 Cu-Atomen, für Typ **b** kubisch von 8 und für Typ **c** und **d** ist S verzerrt trigonal prismatisch von 6 Cu-Atomen umgeben. Die Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Für Tellur ergeben sich ebenfalls vier unterschiedliche Koordinationspolyeder. Diese sind nach dem jeweiligen Te-Atom mit 1-4 durchnummeriert und in Abbildung 4.18 abgebildet.



**Abbildung 4.18.:** Die vier unterschiedlichen Koordinationspolyeder von Te durch Cu in  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  sind abgebildet. Te1, Te2 und Te4 sind jeweils von 7, Te3 von 8 Cu-Atomen in Abständen zwischen 2.486(9) und 2.927(6) Å umgeben. Die Ellipsoide für Te sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Bis auf Te3, welches von 8 Cu-Atomen umgeben ist, werden alle anderen Te-Lagen von jeweils 7 Cu-Atomen koordiniert. Der Cu-Te-Abstand beträgt zwischen 2.560(5) und 2.968(5) Å.

Beim Übergang zur  $\alpha$ -Phase kommt es zu einer teilweisen Ausordnung der Cu-Atome. Insgesamt sind 3 der 11 Cu-Lagen vollbesetzt. Eine Zusammenstellung ausgewählter Abstände ist in Tabelle 4.10 angegeben. Aus Übersichtsgründen ist jeweils nur der Abstandsbereich angegeben. Eine detailliertere Zusammenfassung der interatomaren Abstände ist in Tabelle A.45 auf Seite XL im Anhang zu finden.

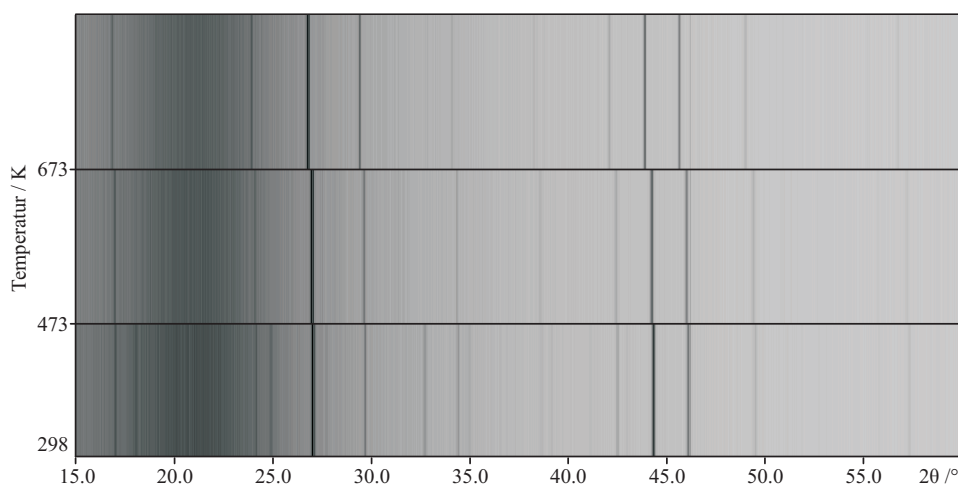
**Tabelle 4.10.:** Ausgewählte Abstände für  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ , aus Einkristalldaten bei 293 K bestimmt.

Atom1	Atom2	Abstand / Å
Cu	Cu	1.483(8)-2.90(1)*
S	Cu	2.215(9)-2.479(7)
Te	Cu	2.560(5)-2.968(4)
Te	Te	3.645(3)-3.707(3)

\* Beinhaltet unterbesetzte Lagen

#### 4.2.5. Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$

Um die Ergebnisse, welche aus den Einkristallstrukturverfeinerungen und der Thermoanalyse erhalten wurden, zu verifizieren, wurde die temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie herangezogen. Dabei wurden mit 298, 473 und 673 K die gleichen Temperaturen benutzt, welche auch für die Messungen am Einkristall verwendet wurden. Eine Darstellung der drei Einzelmessungen ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Beim Übergang von  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  nach  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  ist das Verschwinden einiger

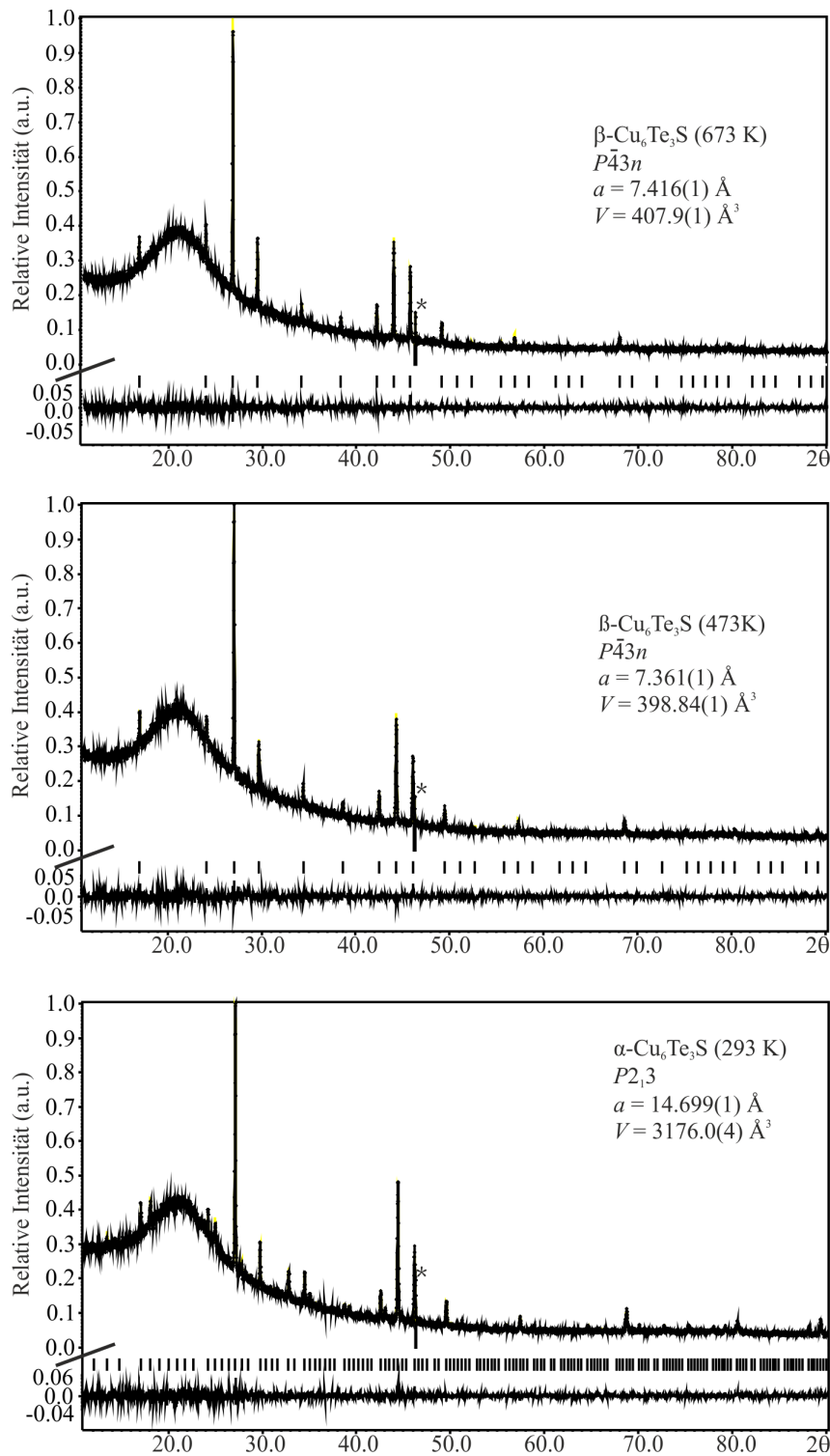


**Abbildung 4.19.:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  bei 298, 473 und 673 K, gemessen mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Der Reflex bei  $46.3^\circ$  wird durch den experimentellen Ofenaufbau verursacht.

Reflexe (beispielhaft seien hier die verhältnismäßig intensitätsstarken Reflexe bei  $18.1$ ,  $24.9$ ,  $32.8$  und  $35.0^\circ 2\theta$  genannt) zu erkennen. Dies stimmt mit der thermoanalytisch beobachteten Phasenumwandlung und der damit verbundenen Symmetrieänderung überein. Die Messung bei 673 K zeigt im Vergleich zur Messung bei 473 K keine zusätzlichen oder wegfallenden Reflexe. Lediglich die temperaturbedingte Vergrößerung der Zelle durch Verschiebung zu kleineren Winkeln ist zu beobachten.

#### 4.2.5.1. Rietveld-Analyse an Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S

Die erhaltenen Strukturmodelle wurden mittels Rietveld-Analyse an den erhaltenen Pulvern überprüft. Für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S sind die Pulverdiffraktogramme mit den Differenzdaten zur Profilanpassung in Abbildung 4.20 auf der nächsten Seite übereinander dargestellt. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten befindet sich in Tabelle A.46 auf Seite XLII im Anhang. Angaben zu den Messparametern und Gütefaktoren befinden sich in den Tabellen A.49 auf Seite XLV, A.48 auf Seite XLIV und A.47 auf Seite XLIII im Anhang.



**Abbildung 4.20.:** Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme und Resultate der Rietveld-Verfeinerungen bei 293, 473 und 673 K gemessen mit  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung. Es wurden die Strukturmodelle von  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  (293 K) und  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  (473 K) aus der Einkristallstrukturverfeinerung verwendet. Der Reflex bei  $46.2\text{-}46.4^\circ 2\theta$  (\*) resultiert aus dem experimentellen Ofenaufbau und wurde für die Verfeinerung nicht berücksichtigt.

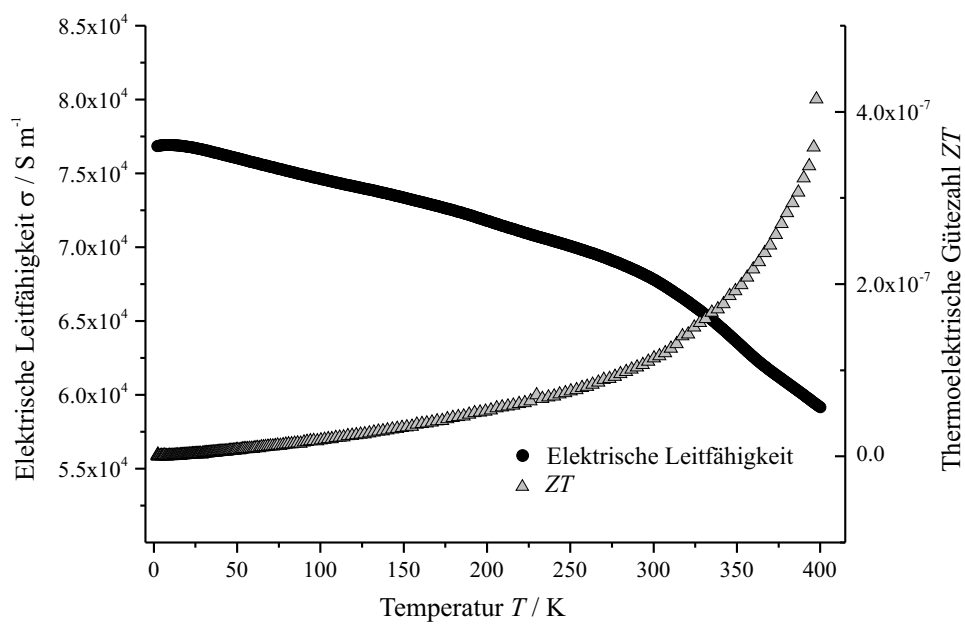
### 4.2.6. Physikalische Eigenschaften von Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S

An der Verbindung Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S wurde ebenfalls eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung im Temperaturbereich von 3 bis 400 K durchgeführt. Zusätzlich wurden die magnetischen Eigenschaften bestimmt.

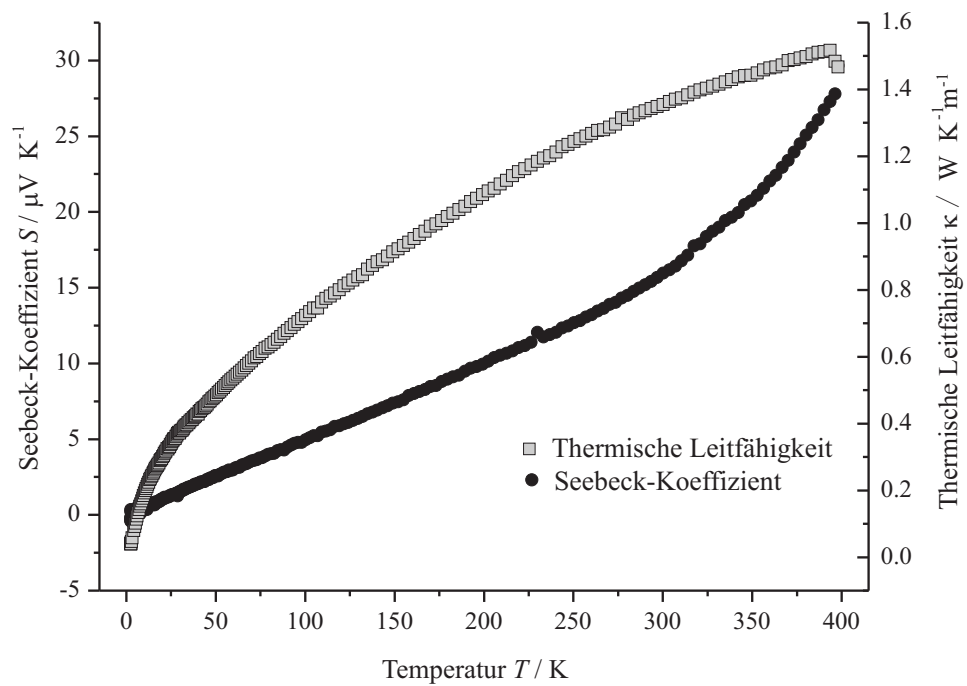
#### 4.2.6.1. Thermoelektrische Eigenschaften von Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S

Die erhaltenen Werte der thermoelektrischen Charakterisierung sind in der selben Größenordnung wie die für Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br erhaltene Werte (vgl. Kapitel 4.1.4 auf Seite 90). Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur linear ab und zeigt somit metallisches Verhalten. Es wird für 300 K eine Leitfähigkeit von  $6.78 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$  beobachtet, während Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br eine elektrische Leitfähigkeit von  $1.6 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$  bei dieser Temperatur aufweist. Die elektrische Leitfähigkeit ist zusammen mit der thermoelektrischen Gütezahl  $ZT$  in Abbildung 4.21 graphisch gegen die Temperatur aufgetragen.

Der Seebeck-Koeffizient beträgt  $16.3 \mu\text{VK}^{-1}$  bei 300 K und ist damit leicht höher als für Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br beobachtet ( $8.3 \mu\text{VK}^{-1}$  bei 300 K). Es handelt sich um einen für Metalle typischen Wert. Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit wird ein für ein Metall sehr niedriger Wert von  $1.35 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  bei 300 K gemessen. Dieser für Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S ermittelte Wert liegt, wie bei Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br, im Bereich von SiO<sub>2</sub> ( $1.35 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  bei 273 K) [120]. In Abbildung 4.22 sind der Seebeck-Koeffizient und die thermische Leitfähigkeit graphisch gegen die Temperatur dargestellt. Aus den ermittelten Werten resultiert ein niedriger  $ZT$ -Wert von  $1.14 \times 10^{-7}$  bei 300 K.

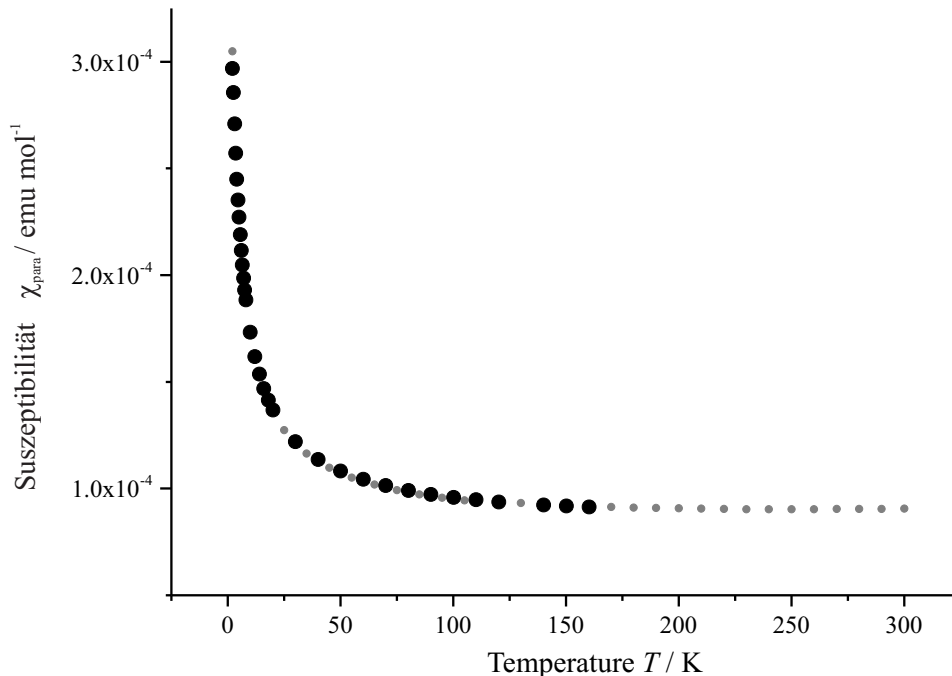


**Abbildung 4.21.:** Elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) und thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  für  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  im Temperaturbereich von 3 bis 400 K.



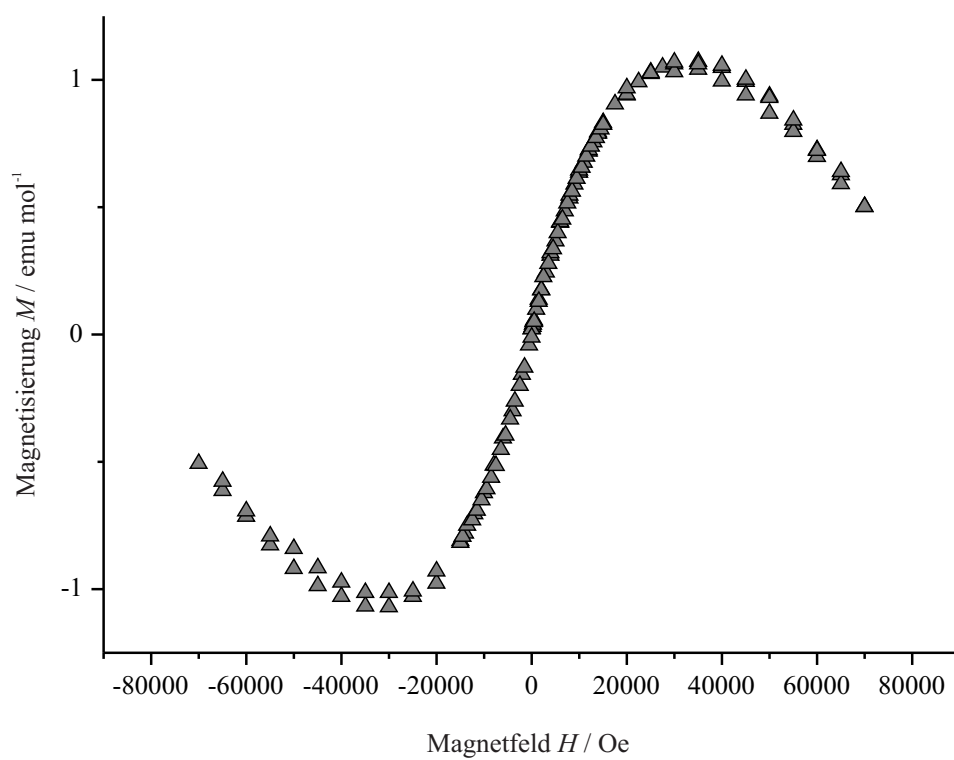
**Abbildung 4.22.:** Seebeck-Koeffizient ( $S$ ) und thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) für  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  im Temperaturbereich von 3 bis 400 K.



**4.2.6.2. Magnetische Eigenschaften von  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$** 

**Abbildung 4.23.:** Verlauf der Suszeptibilität  $\chi_{para}$  von  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10 kOe (schwarz: Aufheizkurve; grau: Abkühlkurve).

$\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  zeigt nach der diamagnetischen Korrektur ebenfalls paramagnetisches Verhalten (siehe Abbildung 4.23). Die Suszeptibilität ist über den gesamten Temperaturbereich positiv. Im Bereich von 25 bis 300 K ist die Suszeptibilität nahezu konstant. Unterhalb von 25 K ist ein exponentielles Ansteigen von  $\chi$  zu beobachten. Die Magnetisierungskurve (siehe Abbildung 4.24) zeigt eine sehr schwache Magnetisierung von  $\pm 1$  emu mol<sup>-1</sup> über den gesamten Bereich von -70 bis +70 kOe. Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um die Überlagerung von zwei Materialien, wovon eines diamagnetisch und das andere paramagnetisch ist. Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes sind weitere Messungen geplant.



**Abbildung 4.24.:** Verlauf der Magnetisierung von  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}_6\text{Te}_3\text{S}$  in Abhängigkeit vom magnetischem Feld bei 2 K.

### 4.2.7. Vergleich Cu-gefüllter $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Cu-gefüllten  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturen sind einander sehr ähnlich. Das Grundgerüst des Strukturtyps wird, je nach Verbindung von  $\text{Te}_3\text{Br/I}$ ,  $\text{Te}_3\text{S}$  und  $\text{Sb}_3\text{Te}$  aufgebaut. Eine übersichtliche Darstellung aller neu gefundenen und bereits literaturbekannter Vertreter gefüllter  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturen ist in Tabelle 4.11 zu finden.

**Tabelle 4.11.:** Übersicht der literaturbekannten kupfergefüllten Varianten des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps (unterer Teil) und im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen (oberer Bereich). Die Werte der einzelnen Zellparameter und Bindungsabstände wurden aus Einkristalldaten und der entsprechenden Literatur entnommen. Aus Übersichtsgründen ist jeweils nur der kürzeste beobachtete Abstand angegeben. Bis auf die Messungen für  $\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  (473 und 673 K), sind alle anderen Werte aus Messungen bei Raumtemperatur entnommen.

Verbindung	Raum- gruppe	$a$ / Å	$d(\text{Cu-M})^{\text{I}}$ / Å	$d(\text{Cu-X})^{\text{II}}$ / Å	$d(\text{M-M})^{\text{I}}$ / Å
$\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$	$F23$	14.7162(5)	2.565(2)	2.521(3)	3.666(6)
$\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$	$Pm\bar{3}n$	7.4834(1)	2.542(2)	2.546(6)	3.742
$\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$	$Pm\bar{3}n$	7.5185(6)	2.579(3)	2.545(3)	3.759
$\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$	$P2_13$	14.6993(3)	2.560(5)	2.215(9)	3.645(3)
$\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ (473 K)	$P\bar{4}3n$	7.3610(1)	2.55(2)	2.333(7)	3.680
$\beta\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$ (673 K)	$P\bar{4}3n$	7.4162(4)	2.555(7)	2.360(5)	3.708(2)
$\text{Cu}_{6.9(1)}\text{Te}_3\text{S}[111]$	$F4_132$	14.836(4)	2.567(7)	1.552(3)	3.709(1)
$\text{Cu}_{9.1(1)}\text{Sb}_3\text{Te}[110]$	$Pm\bar{3}n$	7.685(2)	2.603(2)	2.614(2)	3.843(1)

<sup>I</sup>M = Te, Sb

<sup>II</sup>X = Br, I, S, Te

Alle Verbindungen weisen eine kubische Metrik auf. In Abhängigkeit von den Atomen, welche das  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Teilgitter aufbauen, resultieren leicht unterschiedliche interatomare Abstände. Der kürzeste beobachtete Te-Te-Abstand wird mit 3.645 Å in  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  verwirklicht. Die jeweiligen Cu-X-Abstände (X = Br, I, S) variieren

zwischen 2.215(7)-2.546(6) Å. Der sehr kurze Cu-S-Abstand von 1.552(3) Å in Cu<sub>6.9(1)</sub>Te<sub>3</sub>S[111] muss als chemisch nicht sinnvoll erachtet werden. Die jeweiligen Cu-M-Abstände (M = Te, Sb) liegen zwischen 2.542(2)-2.603(2) Å. Hier ist die geringste Spanne zwischen den verschiedenen Phasen erkennbar.

#### 4.2.8. Zusammenfassung

Im Phasengebiet Cu-Te-S gelang die Synthese einer bislang unbekanntes Verbindung, die sowohl vom Aufbau der einzelnen Strukturmerkmale, als auch hinsichtlich der verfeinerten Zusammensetzung sehr ähnlich zu der von Makovicky *et al.* publizierten Verbindung Cu<sub>2.31(3)</sub>TeS<sub>0.32(2)</sub> ist [111]. Die verfeinerte Zusammensetzung beträgt Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S. Diese konnte mittels EDX- und CHNS-Analyse bestätigt werden. Es handelt sich um eine Cu-gefüllte Variante des Cr<sub>3</sub>Si-Strukturtyps. Mittels DSC-Messungen und temperaturabhängiger Einkristall- und Röntgenpulverdiffraktometrie konnte die Existenz zweier unterschiedlicher Polymorphe nachgewiesen und diese strukturell charakterisiert werden. Das erhaltene Strukturmodell aus der Einkristallstrukturverfeinerung konnte mittels Rietveld-Analysen an temperaturabhängigen Röntgenpulveraufnahmen verifiziert werden. Beim Phasenübergang von β- nach α-Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S (bei 404 K) tritt eine Verdoppelung des Zellparameters auf.

Das Resultat der Strukturverfeinerungen ist ein Modell, welches hinsichtlich der Hauptaspekte, zu dem in Kapitel 4.2.1 vorgestelltem Modell identisch ist. Es verfügt, wie von uns postuliert, über S-zentrierte Te<sub>12</sub>-Ikosaeder und unterbesetzte Cu-Lagen. Der strukturelle Zusammenhang zwischen β- und α-Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S kann durch ein Gruppe-Untergruppe-Schema nach dem Bärninghausen-Formalismus nachverfolgt werden.

Die von Makovicky *et al.* publizierten Verbindung zu synthetisieren gelang trotz starker Variation der Reaktionsparameter nicht. Es wurde eine Vielzahl von Einkristallen aus verschiedenen Ansätzen auf unterschiedlichen Einkristalldiffraktometern gemessen. Keiner der Kristalle zeigte die postulierte Flächenzentrierung. Stattdessen weisen alle gemessenen Kristalle eine primitive kubische Metrik auf. Es ist davon aus-

zugehen, dass die Makovicky'sche Verbindung mit der hier beschriebenen identisch ist.

Die Verbindung zeigt hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit metallisches Verhalten. Der  $ZT$ -Wert ist, in Übereinstimmung mit dem metallischem Charakter der Probe, mit  $1.14 \times 10^{-7}$  bei 300 K sehr niedrig. Supraleitende Eigenschaften konnten nicht festgestellt werden. Aus magnetischen Messungen kann aufgrund der Magnetisierungskurve auf eine Verunreinigung der Probe geschlossen werden. Eine erneute Bestimmung der magnetischen Eigenschaften sowie eine Verifizierung der Oxidationszahl des Kupfers mittels XPS in der Verbindung stehen noch aus.



# 5. Weitere durchgeführte Untersuchungen

## 5.1. Motivation

Batterien zur Speicherung elektrischer Energie wird aufgrund der Verknappung der fossilen Rohstoffe und der angestrebten Energiewende eine Schlüsselrolle zukommen [133]. Bislang werden in Lithium-Ionen Akkumulatoren vornehmlich organische Flüssigelektrolyte als Transportmedium eingesetzt. In den letzten Jahren wird der Fokus immer mehr auf Festkörperelektrolyte gelegt [134]. Die Vorteile von Festkörperelektrolyten sind, dass sie hohe Stabilitäten aufweisen und ungefährlich in Produktion und Handhabung sind [134].

Neben dem seit 1970 bekanntem  $\text{Li}_3\text{N}$  (Ionenleitfähigkeit von  $6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  bei 300 K) [135] werden in der Literatur sowohl kristalline Festkörperelektrolyte wie  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  [136] und  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  [137], als auch glaskeramisches  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  [138, 139] und glasartiges  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$  [140, 141] diskutiert. Bislang sind niedrige ionische Leitfähigkeiten und geringe elektrochemische Stabilitäten die Gründe, welche eine praktische Nutzung dieser Festkörperelektrolyten verhindern. In neuen Studien wurde eine Leitfähigkeit von  $12 \text{ mS cm}^{-1}$  für die Verbindung  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  postuliert [134]. Diese findet bereits seit 2012 in einem Batterieprototyp von Toyota Verwendung und erreicht im Vergleich zu klassischen Lithium-Ionen Batterien eine fünf mal höhere Leistungsdichte [142].

Die in den letzten Jahren in der Arbeitsgruppe Nilges entdeckten Münzmetall-(poly)chalkogenidhalogenide besitzen eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit. Ein Austausch des Münzmetalls durch Lithium oder Natrium bei weiterhin hoher ionischer Leitfähigkeit lässt ein hohes Potential für den Einsatz als Festkörperelektrolyten erwarten. Aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von Cu und Lithium ( $\text{Cu}^+ = 74 \text{ pm}$ ;  $\text{Li}^+ = 73 \text{ pm}$ ), der bereits geglückten partiellen Substitution von Cu in  $\text{Ag}_{10-x}\text{Cu}_x\text{Te}_4\text{Br}_3$  bis zu einem Substitutionsgrad von  $x = 6$  und der strukturell sehr engen Verwandtschaft von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  (siehe Kapitel 3.1 auf Seite 18) ist davon auszugehen, dass eine Substitution erfolgversprechend ist. Substitutionen von Silber durch Lithium sind von Professor Deiseroth bereits erfolgreich für das Mineral Agyrodit ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ) angewendet worden. Dabei wurde  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) als neues „Lithium-Agyrodit“ entdeckt und charakterisiert [143].

Im Rahmen der Dissertation wurde versucht Silber oder Kupfer sowohl partiell als auch vollständige durch Lithium oder Natrium zu substituieren. Dabei wurden zwei verschiedene Synthesestrategien angewendet, zum einen klassische Festkörperreaktionen und zum anderen Solvothermalsynthesen.

### 5.1.1. Festkörperreaktionen

Für die Festkörperreaktionen wurden sowohl Temperaturen, Ausgangssubstanzen, als auch das eingesetzte Ampullenmaterial variiert. Die bekannten Münzmetall-(poly)chalkogenidhalogenide  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$  sowie die in Kapitel 4.2 charakterisierten Verbindung  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  wurden jeweils als Ausgangsverbindung eingesetzt und darauf aufbauend die entsprechenden Substitutionen des Münzmetalls mit Lithium und Natrium durchgeführt. Bei allen Zusammensetzungen in Anführungszeichen handelt es sich um nominelle Einwaagen und nicht um Verbindungen. Aufgrund der Reaktivität der Alkalimetalle Lithium und Natrium gegenüber Kieselglas wurden die Reaktionen in graphitisierten Kieselglasampullen und Niobcontainern durchgeführt, welche wiederum in Kieselglasampullen unter Hochvakuum eingeschmolzen



wurden. Es wurden zwei unterschiedliche Synthesestrategien angewendet. Zum einen wurden die Reaktionen direkt aus den Elementen (Lithium, Natrium, Tellur und Schwefel) und dem entsprechendem Alkalimetall(I)halogenid durchgeführt. Zum anderen wurden die Reaktionen mit binären  $M_2Te$  ( $M = Li, Na$ ) und  $Li_2S$  Verbindungen als Prekusoren und dem entsprechenden Alkalimetall(I)halogenid durchgeführt. Bei Reaktionen ohne Prekusoren, wurde ein zweistufiges Temperaturprogramm gewählt, bei dem zuerst die Edukte bei 473 K für 24 h miteinander reagieren. Anschließend wird bei der entsprechenden Temperatur für 10 d getempert. Bei Ansätzen mit den oben genannten Prekusoren wird auf diesen Zwischenschritt verzichtet.

Die Tempertemperaturen und erhaltenen Phasen sind beispielhaft für „ $Li_5Te_2Cl$ “ in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Tabellen A.50, A.51, A.52, A.53, A.54 für die anderen Substitutionsversuche befinden sich im Anhang.

**Tabelle 5.1.:** Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „ $Li_5Te_3Cl$ “.

Edukte	Temperatur / K	erhaltene Phasen
Li, Te, LiCl	473	$Li_2Te, LiCl$
	653	$Li_2Te, LiTe_3, LiCl$
	693	$Li_2Te, LiTe_3, LiCl$
	723	$Li_2Te, LiTe_3, LiCl$
	873	$Li_2Te, LiTe_3, LiCl$
$Li_2Te, LiCl$	473	$Li_2Te, LiCl$
	693	$Li_2Te, LiTe_3, LiCl$

Mit den durchgeführten Variationen der Edukte und Temperaturen, konnten keine ternären Verbindung hergestellt werden. Es ist bei allen Syntheseversuchen ausschließlich die Bildung von  $Li_2Te_3$ ,  $Li_2Te$  und des entsprechenden Lithium(I)halogenids im Pulver festzustellen.

#### 5.1.1.1. Reaktionen in der Kugelmühle

Es wurden verschiedene Strategien angewendet, um einen möglichen Austausch des entsprechenden Münzmetalls mit Lithium zu erreichen. Um eine Homogenisierung der Edukte zu erreichen wurden „Li<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl“, „Li<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>“ in der Glovebox in einen Mahlbecher eingewogen und in der Kugelmühle vermahlen (vgl. Kapitel 2.1.2.2). Es entsteht ein homogenes schwarzes Pulver. In diesem sind ebenfalls nur binäre Lithiumtelluride und das jeweilige Lithium(I)halogenid zu erkennen. Ein Tempern bei 473 K führte nur zu einer Verringerung der Reflexbreite, jedoch nicht zur Ausbildung neuer Phasen.

#### 5.1.2. Solvothermalsynthesen

Es wurde versucht Li<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl bzw. Na<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl (als Substitutionsvarianten der literaturbekannten Verbindung Ag<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl) über Solvothermalsynthese herzustellen. Hierfür wurden verschiedene Edukte eingesetzt. Die Konzentration, das Volumen, die Reaktionsdauer sowie der pH-Wert wurden ebenfalls variiert. Insgesamt wurden 10 Ansätze mit nomineller Einwaage Li<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl und 12 Ansätze mit nomineller Einwaage Na<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>Cl synthetisiert (die Ansätze wurden zur besseren Übersicht durchnummeriert und sind in Tabellen A.55 auf Seite XLVIII im Anhang aufgelistet). Die Ansätze 18-23 wurden mit einem Reduktionsmittel umgesetzt mit dem Ziel Te(+IV) zu Te(-II) zu reduzieren.

Die Ergebnisse der durchgeführten Solvothermalansätze mit Haupt- und Nebenphase sind in Tabelle A.56 auf Seite XLIX im Anhang zusammengefasst.

#### 5.1.3. Zusammenfassung

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte kein erfolgreicher Austausch des Münzmetalls durch Lithium oder Natrium durchgeführt werden. Im Falle der Festkörperreaktionen wurden bei allen gewählten Reaktionsbedingungen ausschließlich

---

binäre Chalkogenide oder Halogenide des Alkalimetalls identifiziert. Diese binären Verbindungen sind offensichtlich thermodynamisch so stabil, dass keine bislang unbekannte ternäre Phase entsteht. Aus den Solvothermalansätze entstanden bei allen gewählten Reaktionsbedingungen entweder elementares Te in Nadelform oder  $\text{TeO}_2$  (siehe Tabelle A.56). Auch der Zusatz von Reduktionsmitteln führte zu keiner neuen Verbindung.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei Themengebiete unterteilen. Im ersten Abschnitt wurden ausgehend von den bekannten Münzmetall(poly)chalkogenidhalogeniden  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  verschiedene feste Lösungen hergestellt. Der zweite Abschnitt behandelt die Charakterisierung von Cu-gefüllten Vertretern des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps, die im Phasengebiet Cu-Te-Br und Cu-Te-S entdeckt bzw. neu charakterisiert wurden. Der dritte Abschnitt befasst sich mit Substitution des Münzmetalls bekannter Silber- und Kupfer(poly)chalkogenidhalogenide durch Lithium oder Natrium. Hier wurden trotz zahlreicher Variationen der Reaktionsparameter nur bekannte Verbindungen erhalten.

### 6.0.3.1. Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide

Ausgehend von den ternären Verbindungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  wurden die festen Lösungen  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0-1.0$ ),  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$  ( $p = 0-0.8$ ),  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$  ( $q = 0-0.4$ ),  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  ( $a = 0-3$ ) und  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  ( $b = 0-6$ ) hergestellt. Der Einbau in die Struktur wurde an allen Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse überprüft.

Anhand eines Einkristalls der Verbindung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  wurden die Strukturen dreier Polymorphe ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) aufgeklärt. Die generelle Phasenabfolge von Messel konnte bestätigt werden [4]. Im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung wird jedoch ein direkter Übergang von der hexagonalen  $\alpha$ - in die orthorhombische  $\beta$ -Modifikation beobachtet.

Zusätzlich gelang die Strukturaufklärung der bislang noch nicht vollständig gelösten  $\alpha$ -Modifikation. Generell ergaben sich für die festen Lösungen, in Abhängigkeit des jeweiligen Elements, unterschiedliche maximale Substitutionsgrade. Für alle Vertreter konnte ein vegardartiges Verhalten beobachtet werden.

Im Halogennetzwerk wurde die größte Flexibilität hinsichtlich des Einbaus beobachtet. Für  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  beträgt der maximale Substitutionsgrad  $x = 1.0$ . Die partielle Substitution durch die leichteren Homologe des Tellurs, Selen und Schwefel gelang bis zu einem Gehalt von  $p = 0.8$  und  $q = 0.4$ . Im Bereich der Substitutionen des Münzmetalls konnte für  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$   $a = 3$  als Substitutionsobergrenze ermittelt werden. Für  $\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$  beträgt dieser  $b = 6$  und bestätigt somit die Ergebnisse von Bawohl [104]. Zusätzlich tritt hier ab einem Substitutionsgrad  $b = 6$  eine Stabilisierung der  $\beta$ -Modifikation bei Raumtemperatur auf.

Für die festen Lösungen, welche auf  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  aufbauen, konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bei Raumtemperatur keine Stabilisierung eines anderen Polymorphs nachgewiesen werden. Aus den erhaltenen Daten ist eine Aussage dahingehend schwierig, da sich die Röntgenpulverdiffraktogramme der jeweiligen Modifikationen kaum unterscheiden. Hier sind temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall nötig, um exakte Rückschlüsse auf die jeweilige Kristallstruktur tätigen zu können.

Darüber hinaus wurde der Seebeck-Koeffizient an ausgewählten Vertretern der festen Lösung  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$  und  $\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$  bestimmt. Hierbei konnten die Ergebnisse der unsubstituierten Verbindung bestätigt werden [4]. Die Messwerte sind im selben Bereich wie für die unsubstituierte Verbindung. Der für  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  beobachtete Sprung des Seebeck-Koeffizienten, einhergehend mit einem Wechsel des Vorzeichens von einem  $p$ - zu einem  $n$ - zurück zu einem  $p$ -Halbleiter, wurde für die untersuchten Proben erwartungsgemäß nicht gefunden. Dies liegt an der Abwesenheit der Peierls-verzerrten Te-Stränge in den untersuchten Verbindungen.

Interessant sind hier die noch ausstehenden Messungen an den chalcogensubstitu-

ierten Phasen. Falls es durch Substitutionen gelingt, den Bindungsabstand in den  ${}^1_{\infty}[\text{Te}]$ -Strängen zu verändern, ist ein ähnliches thermoelektrisches Verhalten auch für diese Verbindungsklasse zu erwarten.

### 6.0.3.2. Cu-gefüllte Vertreter des $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps

Insgesamt konnten ausgehend von dem Strukturvorschlag „ $\text{Cu}_7\text{Te}_3\text{Br}$ “ [4] zwei neue Vertreter im Phasengebiet Cu-Te-Br identifiziert werden. Es handelt sich um die Verbindungen  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . Durch genaue Untersuchungen des Phasengebietes konnte der Existenzbereich beider Verbindungen bestimmt werden. Dabei wurde ein großer Einfluss des Cu-Gehaltes auf die Struktur nachgewiesen. Zusätzlich gelang die Synthese der Verbindung  $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$ , die isostrukturell zu  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  ist. Bei allen Verbindungen handelt es sich um Varianten des bekannten  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps. Die Verbindungen weichen somit strukturell vom klassischen Aufbau der restlichen Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide ab.

Viele Vertreter des  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyps verfügen über supraleitende Eigenschaften. Deshalb wurde eine vollständige magnetische Charakterisierung an  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  durchgeführt. Es wurde ein metallischer Charakter und bis 3 K paramagnetisches Verhalten festgestellt. Weder ein magnetischer Übergang noch supraleitende Effekte konnten nachgewiesen werden.

Äußerst interessant sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der Auswertung der magnetischen Eigenschaften. Sie legen die Existenz von einem Äquivalent  $\text{Cu}^+$  neben  $\text{Cu}^{2+}$  nah. Unterstützende XPS-Messungen unterstreichen dieses Ergebnis. Das Vorliegen von beiden Cu-Spezies wird in der Literatur für Vertreter der Terahedrite beschrieben, an denen ebenfalls XPS-Messungen durchgeführt wurden [122, 123]. Gemischtvalenz ist für Verbindungen mit metallischem Charakter sehr ungewöhnlich. Messungen der physikalischen Eigenschaften am Einkristall müssen noch durchgeführt werden, um diesen Sachverhalt vollständig aufzuklären.

Aufgrund der hohen Anzahl mobiler  $\text{Cu}^+$ -Ionen und den enthaltenen Schweratomen

wie Tellur wurde zusätzlich eine vollständige thermoelektrische Charakterisierung durchgeführt. Ein kleiner  $ZT$ -Wert von  $10^{-8}$  wurde beobachtet, welcher in guter Übereinstimmung mit dem metallischem Charakter der Probe steht.

Aufbauend von diesen Ergebnissen konnten im Phasengebiet Cu-Te-S eine zusätzliche Verbindung  $\text{Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  identifiziert und charakterisiert werden. Es handelt sich um eine dimorphe Phase, welche einen Phasenübergang bei 404 K zeigt. Sie ist strukturell sehr eng mit der von Makovicky beschriebenen Struktur von  $\text{Cu}_{2.31(3)}\text{TeS}_{0.32(2)}$  verwandt.



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Jansen; J. C. Schön, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3406.
- [2] M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746.
- [3] P. Pyykko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14734.
- [4] J. Messel, *Darstellung und Charakterisierung von münzmetallhaltigen (Poly)chalkogenidhalogeniden*, Dissertation, WWU - Münster, **2011**.
- [5] S. Lange; T. Nilges, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2538.
- [6] 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.
- [7] O. Osters; M. Bawohl; J.-L. Bobet; B. Chevalier; R. Decourt; T. Nilges, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 944 .
- [8] H. Müller; T. Schneider, *Cryogenics* **2008**, *48*, 323.
- [9] F. Schwaigerer; B. Sailer; J. Glaser; H.-J. Meyer, *Chem. unserer Zeit* **2002**, *36*, 108.
- [10] C. Grotz, *Synthese und Charakterisierung von Münzmetallchalkogenidhalogeniden*, Masterarbeit, TU München, **2012**.

- 
- [11] S. Nilges, *Untersuchungen zur Stabilisierung von neutralen Phosphorchalkogenid-Molekülen durch Kupfer(I)-halogenide*, Dissertation, Universität Regensburg, **2004**.
- [12] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, **1962**.
- [13] R. Pöttgen; T. Gulden; A. Simon, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1999**, 43, 136.
- [14] digestec TM Berghof Druckaufschlusssystem DAB-2 und DAB-3 Anwenderhandbuch V. 1.0, BERGHOF Products, Eningen, **2012**.
- [15] J. Ludwig, *Synthese und Charakterisierung von Phosphoolivinen*, Masterarbeit, **2012**.
- [16] Stoe & Cie GmbH, Darmstad, *WinX<sup>POW</sup> (Version 3.05)*, **2011**.
- [17] International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, **2003**.
- [18] P. Villars; K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (Version 1.0)*, ASM International, Material Park, USA, **2009**.
- [19] V. Petricek; M. Dusek; L. Palatinus, *Jana2006. Crystallographic computing system*, Institute of Physics, Prag, Tschechische Republik, **2013**.
- [20] Bruker AXS, *Apex2 (Version 2012.10-0)*, **2012**.
- [21] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-Area (Version 1.56)*, **2011**.
- [22] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-Red32 (Version 1.53)*, **2011**.
- [23] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-SHAPE (Version 2.12.2)*, **2011**.
- [24] Oxford Diffraction, *CrysAlis RED*, **2006**.

- 
- [25] K. Brandenburg, *Diamond3 (Version 7.5714)*, Bonn, **2005**.
- [26] B. T. M. Willis, *Acta Crystallogr. A* **1969**, *25*, 277.
- [27] U. H. Zucker; H. Schulz, *Acta Crystallogr. A* **1982**, *38*, 563.
- [28] U. H. Zucker; H. Schulz, *Acta Crystallogr. A* **1982**, *38*, 568.
- [29] R. Bachmann; H. Schulz, *Acta Crystallogr. A* **1982**, *40*, 668.
- [30] W. F. Kuhs, *Acta Crystallogr. A* **1992**, *48*, 80.
- [31] JEOL, *JED 2010, Version 3.8.0.14*, **2010**.
- [32] NETZSCH Proteus, *Proteus - Thermal Analysis -, Version 5.2.0*, **2010**.
- [33] O. Osters, *Untersuchungen zur Phasenbildung und der Eigenschaften von Gruppe XV. und XVI. Elementen und Verbindungen –Polyanionen und Netzwerke–*, Dissertation, TU München, **2012**.
- [34] G. A. Bain; J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [35] M. C. Biesinger; L. W. M. Lau; A. R. Gerson; R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887.
- [36] T. Nilges; M. Bawohl; O. Osters; S. Lange; J. Messel, *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1505.
- [37] W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 175.
- [38] M. Hirota; M. Arai; T. Sakuma; Y. Ishii, *Solid State Ionics* **2000**, *68*, 522.
- [39] R.B. Beeken; A.T. Haase; B.H. Hoerman; S.E. Sulzer, *Electrochemistry* **1996**, *86-88*, 83.
- [40] P.M. Carkner; H.M. Haendler, *J. Solid State Chem.* **1976**, *18*, 183.

- 
- [41] U. von Alpen; J. Fenner; B. Bredel; A. Rabenau; G. Schluckebier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 5.
- [42] R. Bachmann; K. D. Kreuer; A. Rabenau; H. Schulz, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1982**, *60*, 3188.
- [43] M. Arai; T. Sakuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**, *70*, 144.
- [44] T. Sakuma; T. Kaneko; H. Takahashi; K. Honma; R.B. Beeken, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**, *62*, 4659.
- [45] J. Fenner; A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 7.
- [46] J. Fenner; H. Schulz, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 307.
- [47] W. Milius; A. Rabenau, *Z. Naturforsch.* **1988**, *B43*, 243.
- [48] A. Pfitzner; T. Nilges; H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 201.
- [49] A. Pfitzner; S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 969.
- [50] J. Fenner, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 3084.
- [51] A. Pfitzner; S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 853.
- [52] W. Milius, *Z. Naturforsch.* **1989**, *B44*, 990.
- [53] J. Fenner; D. Mootz, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 367.
- [54] D. Mootz; A. Rabenau; H. Wunderlich; G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1973**, *6(4)*, 583.
- [55] H.M. Haendler; D. Mootz; A. Rabenau; G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1974**, *10(2)*, 175.
- [56] H.M. Haendler; P.M. Carkner, *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 35.

- [57] T. Sakuma; T. Kaneko; T. Kurita; H. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, *60*, 1608.
- [58] A. Pfitzner; S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 203.
- [59] W. Milius; A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1493.
- [60] M. Wagener; H.-J. Deiseroth; B. Engelen; C. Reiner; S.T. Kong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1765.
- [61] H.-J. Deiseroth; M. Wagener; E. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *24*, 4755.
- [62] R. Blachnik; H.A. Dreisbach, *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 115.
- [63] T. Doert; E. Rönsch; F. Schnieders; P. Böttcher; J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 89.
- [64] T. Nilges; S. Nilges; A. Pfitzner; T. Doert; P. Böttcher, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 806.
- [65] J. Messel; T. Nilges, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 1077.
- [66] T. Nilges; J. Messel; M. Bawohl; S. Lange, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4080.
- [67] T. Nilges; S. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 3002.
- [68] M. Bawohl; T. Nilges, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 1083.
- [69] T. Nilges; S. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1749.
- [70] T. Nilges; C. Dreher; A. Hezinger, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 79.
- [71] T. Nilges; S. Lange, *Z. Kristallogr.* **2005**, *22*, 173.
- [72] T. Nilges; J. Messel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2185.

- [73] S. Lange; M. Bawohl; T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2625.
- [74] O. Osters; T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 297.
- [75] T. Nilges; M. Bawohl; S. Lange; J. Messel; O. Osters, *J. Electron. Mater.* **2009**, *39*, 2096.
- [76] T. Nilges; M. Bawohl; S. Lange, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 955.
- [77] T. Nilges; M. Bawohl, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 629.
- [78] S. Lange; M. Bawohl; D. Wilmer; H.-W. Meyer; H.-D. Wiemhöfer; T. Nilges, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1401.
- [79] W. Hofmann; W. Jäniche, *Naturwissenschaften* **1935**, *23*, 851.
- [80] W. Bensch; P. Dürichen, *Acta Crystallogr. C* **1997**, *53*, 267.
- [81] A. Assound; S. Derakhshan; N. Soheilnia; H. Kleinke, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4193.
- [82] X. Chen; X. Huang; J. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1341.
- [83] S. D. Huang; C. P. Lai; C. L. Barnes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1854.
- [84] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, USA, **1945**.
- [85] T. J. Seebeck, *Abh. K. Preuss. Akad. Wiss. Berlin* **1823**, 265.
- [86] J. C. A Peltier, *Ann. Chim. Phys.* **1834**, 371.
- [87] J. Sommerlatte; K. Nielsch; H. Böttner, *Phys. J.* **2007**, *6*, 35.
- [88] <http://www.pressetext.com/news/20100428031>, abgerufen am: 25.05.2014.
- [89] J. Yang; F. Stabler, *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 1245.

- [90] J. Li; W Liu; L. Zhao; M. Zhou, *NPG Asia Materials* **2010**, *2*, 152.
- [91] P. Pichanusakorn; P. Bandaru, *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *67*, 19.
- [92] C. Xiao; X. Qin; J. Zhang; R. An; J. Xu; K. Li; B. Cao; J. Yang; B. Ye; Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18460.
- [93] M. Giller, *Phasenanalytische und thermoelektrische Untersuchungen an Silberchalkogenidhalogeniden*, Diplomarbeit, WWU - Münster, **2010**.
- [94] I. Patzak, *Z. Metallkd.* **1956**, *47*, 418.
- [95] H. Nowotny, *Z. Metallkd.* **1946**, *37*, 40.
- [96] B. Graneli; U. Dahlborg; P. Fischer, *Solid State Ionics* **1988**, *28*, 284.
- [97] M. Baumgartner, *Synthese und Charakterisierung der festen Lösung  $Cu_{10}Te_4Cl_{3-x}Br_x$* , Masterarbeit, TU München, **2012**.
- [98] A. Bradley, *J. Philos. Mag.* **1924**, *48*, 477.
- [99] E. Candell; S. Jobic; R. Brec; J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 59.
- [100] K. Stöwe; F. Wagner, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 160.
- [101] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [102] D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (Ed.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, USA, **1995**, Seite 446.
- [103] M. Fujikane; K. Kurosaki; H. Muta; S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **2005**, *387*, 297.
- [104] M. Bawohl, *Mineralisatorgesteuerte Synthese und Charakterisierung polyanionischer Verbindungen des Tellurs und des Phosphors - Thermoelektrika, Ionenleiter und Halbleiter -*, Dissertation, WWU - Münster, **2010**.

- [105] A. Rabenau; H. Rau; G. Rosenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *43*, 374.
- [106] R. Roberge, *J. Magn. Magn. Mater.* **1979**, *11*, 182.
- [107] L. R. Testardi, *Rev. Mod. Phys.* **1975**, *47*, 637.
- [108] G. F. Hardy; J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 1435.
- [109] B.T. Matthias; T. H. Geballe; S. Geller; E. Corenzwit, *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 1435.
- [110] I. Søtofte; E. Makovicky; S. Karup-Møller, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 382.
- [111] E. Makovicky; I. Søtofte; S. Karup-Møller, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 475.
- [112] A. Pfitzner; T. Bernert, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 20.
- [113] A. Pfitzner; M. Evain; V. Petricek, *Acta Crystallogr. B* **1997**, *53*, 337.
- [114] A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5164.
- [115] B. Cordero; V. Gomez; A. E. Platero-Prats; M. Reyes; J. Echeverria; E. Cremades; F. Barragan; S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [116] R. W. G. Wyckhoff; E. Posnjak, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 30.
- [117] D. Fenske; J.-C. Steck, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 238.
- [118] S. Lange; M. Bawohl; R. Weihrich; T. Nilges, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5654.
- [119] Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (Ed.: R. C. Weast), CRC Press, Cleveland, USA, **1974**.
- [120] A. Saguwara, *Physica* **1969**, *41*.
- [121] D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (Ed.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, USA, **1995**, Seite 701.



- [122] A. N. Buckley; W. M. Skinner; S. L. Harmer; A. Pring; R. N. Lamb; L. J. Fan; Y. W. Yang, *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 767.
- [123] R. A. D. Pattrick; G. Laan; D. J. Vaughan; C. M. B. Henderson, *Phys. Chem. Miner.* **1993**, *20*, 395.
- [124] J. van Embden; K. Latham; N. W. Duffy; Y. Tachibana, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11562.
- [125] W. J. Schutte; J. L. de Boer, *Acta Crystallogr. B* **1993**, *49*, 398.
- [126] H. Bärninghausen, *Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139.
- [127] H. Bärninghausen; U. Müller, *Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen als Hilfsmittel zur straffen Darstellung von Strukturzusammenhängen in der Kristallchemie*, Universität Karlsruhe und Universität/GH Kassel, **1996**.
- [128] R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*(5), 869.
- [129] S. Ivantchev; E. Kroumova; G. Madariaga; J. M. Pérez-Mato; M. I. Aroyo, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1190.
- [130] M. A. Götzinger, *Anzeiger der math.-naturw. Klasse d. Österreich. Akad. Wiss.* **1974**, 226.
- [131] H. T. Evans; J. A. Konnert, *Am. Mineral.* **1976**, *61*, 996.
- [132] S. R. Hall; J. M. Stewart, *Acta Crystallogr. B* **1973**, *29*(3), 579.
- [133] J.-M. Tarascon; M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359.
- [134] N. Kamaya; K. Homma; Y. Yamakawa; M. Hirayama; R. Kanno; M. Yonemura; T. Kamiyama; Y. Kato; S. Hama; K. Kawamoto; A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682.
- [135] U. von Alpen; A. Rabenau; G. H. Talat, *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *30*, 621.

- 
- [136] Y. Inaguma; C. Liqun; M. Itoh; T. Nakamura; T. Uchida; H. Ikuta; M. Wakihara, *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689.
- [137] R. Kanno; M. Maruyama, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, 742.
- [138] F. Mizuno; A. Hayashi; K. Tadanaga; M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918.
- [139] A. Hayashi; K. Minami; F. Mizuno; M. Tatsumisago, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1885.
- [140] S. Kondo; K. Takada; Y. Yamamura, *Solid State Ion.* **1992**, *53*, 1183.
- [141] K. Takada; N. Aotani; S. Kondo, *J. Power Sources* **1993**, *43*, 135.
- [142] N. Shimizu, *Toyota Prototypes All-solid-state Battery With 5x Higher Output Density*, abgerufen am (24.04.2014), URL [http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS\\_EN/20120926/241911/](http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20120926/241911/).
- [143] H.-J. Deiseroth; S.-T. Kong; H. Eckert; J. Vannahme; C. Reiner; T.; M. Schlosser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *120*, 767.

# A. Anhang

## A.1. Kupfer- und Silber(poly)chalkogenidhalogenide

**Tabelle A.1.:** Synthesebedingungen bei der Darstellung der Kupfer- und Silber(poly)chalkogenidhalogenide.

$\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{3-x}\text{Br}_x$			$\text{Cu}_{10-a}\text{Ag}_a\text{Te}_4\text{Cl}_3$		
$x$	Temperatur $T / \text{K}$	Dauer	$x$	Temperatur $T / \text{K}$	Dauer
0-5	633	7d	0-5	623	7d
5-7	623	7d	5-7	623	7d
8-10	613	7d	8-10	633	7d
$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-p}\text{Se}_p\text{Cl}_3$			$\text{Cu}_{10}\text{Te}_{4-q}\text{S}_q\text{Cl}_3$		
$x$	Temperatur $T / \text{K}$	Dauer	$x$	Temperatur $T / \text{K}$	Dauer
0-5	633	7d	0-5	633	7d
5-7	613	7d	5-7	623	7d
8-10	613	7d	8-10	623	7d
$\text{Ag}_{10-b}\text{Cu}_b\text{Te}_4\text{Br}_3$					
$x$	Temperatur $T / \text{K}$	Dauer			
0-5	613	7d			
5-7	603	7d			
8-10	603	7d			

**Tabelle A.2.:** Synthesebedingungen bei der Darstellung der Cu-gefüllten Cr<sub>3</sub>Si-Strukturen.

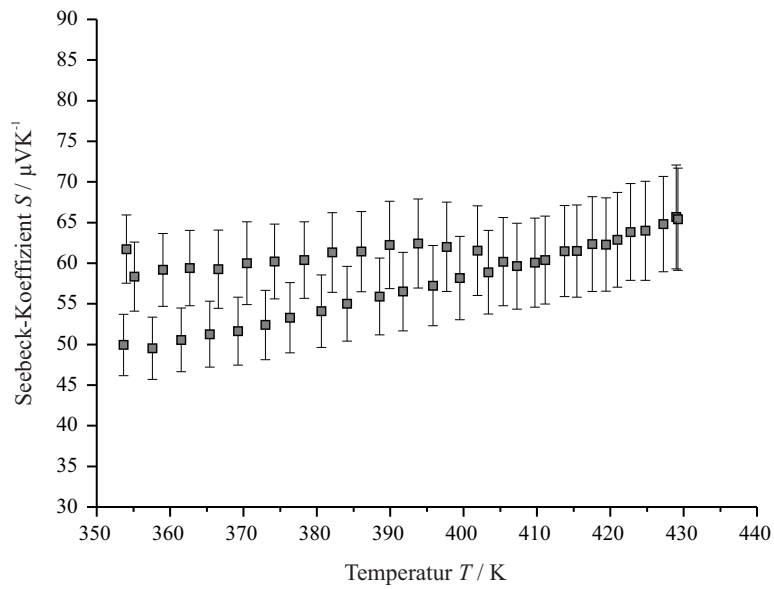
Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br		Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br	
Temperatur	Dauer	Temperatur	Dauer
$T / \text{K}$	$T / \text{K}$		
663	7d	663	7d
Cu <sub>5.7(1)</sub> Te <sub>3</sub> I		Cu <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> S	
Temperatur	Dauer	Temperatur	Dauer
$T / \text{K}$	$T / \text{K}$		
683	7d	773	7d

**Tabelle A.3.:** Parameter für die Messung des Seebeck-Koeffizienten.

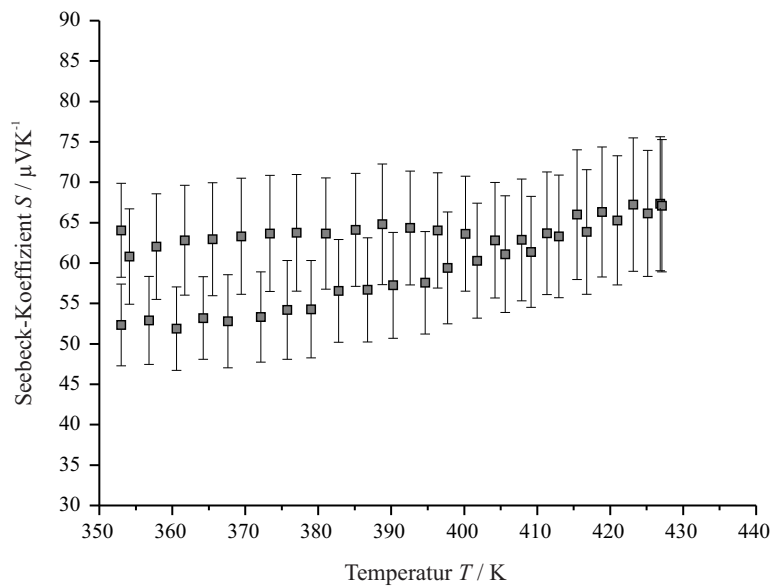
Messparameter	Wert
$T_{\text{Start}}$	350 K
$T_{\text{Ende}}$	440 K
Schrittweite	2 K
Stabilitätszeit	30 s
Stabilität	$\pm 0.2 \text{ K}$
$\Delta T_{\text{min}}$	1
Messpunktanzahl	20
Ventilzeit	30 s
Messverzögerung	29 s

### A.1.1. Messungen des Seebeck-Koeffizienten

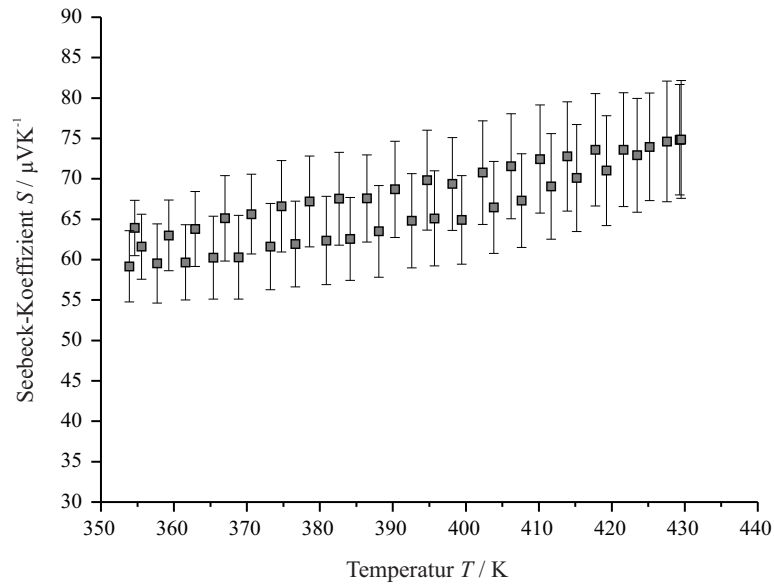
Dieser Abschnitt enthält die restlichen Messungen der Seebeck-Koeffizienten im Temperaturbereich von 350-450 K..



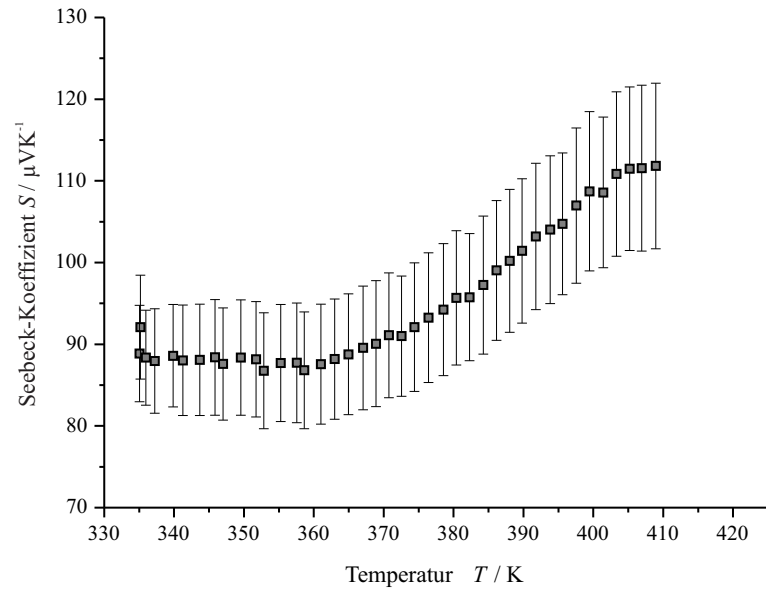
**Abbildung A.1.:** Messung des  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.95}\text{Br}_{0.05}$  Seebeck-Koeffizienten von im Temperaturbereich von 353-431 K.



**Abbildung A.2.:** Messung des  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.80}\text{Br}_{0.20}$  Seebeck-Koeffizienten von im Temperaturbereich von 353-431 K.



**Abbildung A.3.:** Messung des  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$  Seebeck-Koeffizienten von im Temperaturbereich von 353-431 K.



**Abbildung A.4.:** Messung des Seebeck-Koeffizienten von  $\text{Cu}_8\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{Cl}_3$  im Temperaturbereich von 335-410 K. Bei dieser Messung trat ein Defekt des Seebeck-Messstandes auf, weshalb nur die Werte bis 410 K verwendet wurden.

**A.1.2. Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>**

Der folgende Abschnitt enthält die kristallographischen Daten, Atomlagen, Besetzungsparameter für die Verbindung Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>.

**A.1.2.1.  $\alpha$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>**

**Tabelle A.4.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $\alpha$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>, gemessen bei 453 K.

	$\alpha$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub>
verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>8.7(2)</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.558</sub> Br <sub>0.442</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1186.3
Gitterparameter	
<i>a</i> / Å	7.3061(5)
<i>c</i> / Å	7.1097(7)
<i>V</i> <sub>EZ</sub> / Å <sup>3</sup>	328.66(5)
Kristallsystem, Raumgruppe, <i>Z</i>	hexagonal, <i>P6/mmm</i> (Nr. 191), 1
Temperatur / K	453(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	5.992
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.2·0.2·0.1
Diffraktometer	STOE <i>IPDS II</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskorrektur	numerisch, XRED32 [22] und XShape2 [23]
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	24.6
F(000)	518
$\theta$ -Bereich / °	2.88-29.23
<i>hkl</i> -Bereich	+19, -18; $\pm$ 20; +18, -17
Anzahl Reflexe	214
unabhängige Reflexe	212
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	123
Reflexe / Parameter	212/43
Goodness of Fit ( $F^2$ )	1.39
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	$R1 = 0.026$ $wR2 = 0.037$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.062$ $wR2 = 0.043$
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	1.23/-1.07

**Tabelle A.5.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) für  $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  bei 453 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Te1	1	$2c$	$2/3$	$1/3$	0	0.0345(6)
Te2	1	$2e$	0	0	0.2667(3)	0.0439(7)
Cl1	0.8526	$3g$	$1/2$	0	$1/2$	0.0376(15)
Br1	0.1473	$3g$	$1/2$	0	$1/2$	0.0376(15)
Cu1	0.38(1)	$6j$	0	0.265(3)	0	0.079(5)
Cu2	0.275(7)	$12o$	0.2249(8)	-0.2249(8)	0.704(2)	0.104(4)
Cu3	0.257(8)	$12n$	0	0.349(3)	-0.169(5)	0.115(9)

**Tabelle A.6.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  bei 453 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0298(6)	0.0298(6)	0.044(1)	0.0149(3)	0	0
Te2	0.0327(6)	0.0327(6)	0.066(2)	0.0163(3)	0	0
Cl1	0.040(2)	0.034(2)	0.037(2)	0.017(1)	0	0
Br1	0.040(2)	0.034(2)	0.037(2)	0.017(1)	0	0
Cu1	0.103(7)	0.070(6)	0.08(1)	0.052(3)	0	0
Cu2	0.111(5)	0.111(5)	0.050(4)	0.026(5)	-0.006(2)	0.006(2)
Cu3	0.103(8)	0.077(6)	0.17(2)	0.052(4)	0	-0.032(9)

**Tabelle A.7.:** Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für  $\alpha\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$  bei 453 K. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu1	0	-0.08(1)	0	-0.08(1)	0
Cu2	0.10(2)	-0.088(9)	-0.010(9)	0.088(9)	0.051(9)
Cu3	0	-0.01(1)	-0.06(2)	-0.01(1)	-0.03(1)
Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu1	0	-0.04(2)	0	-0.01(1)	0
Cu2	0.006(5)	-0.10(2)	-0.010(9)	-0.006(5)	-0.013(8)
Cu3	0	0.03(2)	-0.01(2)	-0.18(5)	0.4(1)



**Tabelle A.8.:** Ausgewählte Abstände für  $\alpha$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 453 K. Standardabweichungen sind in Klammer angegeben.

Atom1	Atom2	Abstand / Å
Te1	Cu1	2.72(1)
Te1	Cu2	2.51(1)
Te1	Cu3	2.67(2)
Te2	Cu1	2.71(1)
Te2	Cu3	2.64(2)
Cl1/Br1	Cu2	2.354(8)
Cl1/Br1	Cu3	2.60(3)

A.1.2.2.  $\beta$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>**Tabelle A.9.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $\beta$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>, gemessen bei 338 K.

$\beta$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub>	
verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>8.7(2)</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.558</sub> Br <sub>0.442</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1186.3
Gitterparameter	
<i>a</i> / Å	14.2712(9)
<i>b</i> / Å	14.5142(7)
<i>c</i> / Å	12.5760(6)
<i>V</i> <sub>EZ</sub> / Å <sup>3</sup>	2604.9(2)
Kristallsystem, Raumgruppe, <i>Z</i>	orthorhombisch, <i>Cmce</i> (Nr. 64), 8
Temperatur / K	338(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.048
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.2·0.2·0.1
Diffraktometer	STOE <i>IPDS II</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	24.5
F(000)	4143
$\theta$ -Bereich / °	2.57-29.35
<i>hkl</i> -Bereich	+19, -18; $\pm$ 20; +18, -17
Anzahl Reflexe	106264
unabhängige Reflexe	5203
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	2316
Reflexe / Parameter	5203/214
Zwillingsmatrix	1 0 0; 0 -0.5 0.75; 0 -1 -0.5 1 0 0; 0 -0.5 -0.75; 0 1 -0.5
Zwillingsverhältnis	0.33(1):0.33(1):0.33(1)
Goodness of Fit (F <sup>2</sup> )	4.10
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	<i>R</i> 1 = 0.052 <i>wR</i> 2 = 0.066
R-Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.108 <i>wR</i> 2 = 0.075
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	1.92/-2.32

**Tabelle A.10.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) für  $\beta$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 338 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Te1	1	16 <i>g</i>	0.13561(2)	0.12502(6)	0.24989(8)	0.02037(7)
Te2	1	8 <i>f</i>	0	-0.12517(9)	0.41692(8)	0.0222(3)
Te3	1	8 <i>f</i>	0	0.12498(9)	-0.08333(8)	0.0224(3)
Cl1	0.8526	8 <i>e</i>	1/4	0.3756(2)	1/4	0.0194(3)
Br1	0.1473	8 <i>e</i>	1/4	0.3756(2)	1/4	0.0194(3)
Cl2	0.8526	8 <i>c</i>	1/4	1/4	0	0.0184(6)
Br2	0.1473	8 <i>c</i>	1/4	1/4	0	0.0184(6)
Cl3	0.8526	8 <i>d</i>	0.2491(3)	0	0	0.0229(7)
Br3	0.1473	8 <i>d</i>	0.2491(3)	0	0	0.0229(7)
Cu1	0.5496	8 <i>f</i>	0	0.4258(6)	-0.1048(8)	0.119(4)
Cu2	0.7057	8 <i>f</i>	0	0.2520(5)	-0.2771(10)	0.206(4)
Cu3	0.4297	8 <i>f</i>	0	0.3009(5)	-0.1072(6)	0.049(2)
Cu4	0.6564	8 <i>f</i>	0	0.4168(7)	-0.3800(8)	0.209(4)
Cu5	0.4577	16 <i>g</i>	0.3476(5)	0.4827(5)	0.1399(6)	0.074(2)
Cu6	0.5204	16 <i>g</i>	0.1420(4)	0.2895(4)	0.1704(7)	0.132(3)
Cu7	0.4474	16 <i>g</i>	0.3629(3)	0.0168(4)	-0.1306(4)	0.096(2)
Cu8	0.4478	16 <i>g</i>	0.3332(3)	0.1265(5)	0.0216(5)	0.137(2)
Cu9	0.5883	16 <i>g</i>	0.3329(6)	0.2918(5)	0.1532(6)	0.161(3)
Cu10	0.4076	16 <i>g</i>	0.1532(4)	0.3570(4)	-0.4557(4)	0.101(2)
Cu11	0.5739	8 <i>f</i>	0	0.5147(5)	-0.2371(7)	0.081(2)

**Tabelle A.11.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\beta$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 338 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0279(1)	0.0164(1)	0.01686(12)	0.0006(4)	-0.0002(4)	0.0010(3)
Te2	0.0228(5)	0.0205(4)	0.0234(5)	0	0	0.0014(5)
Te3	0.0216(4)	0.0250(5)	0.0207(5)	0	0	-0.0033(5)
Cl1	0.0184(4)	0.0158(4)	0.0239(5)	0	0.001(1)	0
Br1	0.0184(4)	0.0158(4)	0.0239(5)	0	0.001(1)	0
Cl2	0.023(1)	0.012(1)	0.021(1)	-0.002	0.002(1)	0.0034(9)
Br2	0.023(1)	0.012(1)	0.021(1)	-0.002	0.002(1)	0.0034(9)
Cl3	0.016(1)	0.032(1)	0.021(1)	0	0	0.003(1)
Br3	0.016(1)	0.032(1)	0.021(1)	0	0	0.003(1)
Cu1	0.086(5)	0.185(7)	0.087(6)	0	0	-0.034(5)
Cu2	0.049(2)	0.159(5)	0.41(1)	0	0	-0.179(6)
Cu3	0.052(3)	0.025(2)	0.070(3)	0	0	-0.030(2)
Cu4	0.027(2)	0.51(1)	0.093(4)	0	0	0.037(6)
Cu5	0.037(2)	0.114(5)	0.072(3)	-0.024(3)	-0.001(2)	-0.016(3)
Cu6	0.075(2)	0.056(2)	0.265(8)	-0.064	-0.098(3)	0.067(3)
Cu7	0.057(2)	0.106(3)	0.125(3)	-0.045(2)	0.064(2)	-0.081(2)
Cu8	0.171(3)	0.064(3)	0.176(4)	-0.016(3)	0.136(3)	-0.022(4)
Cu9	0.232(7)	0.159(5)	0.093(3)	-0.111(5)	-0.091(4)	0.063(4)
Cu10	0.038(2)	0.234(5)	0.032(2)	-0.047(3)	0.016(1)	-0.053(3)
Cu11	0.056(3)	0.112(4)	0.074(4)	0	0	-0.041(3)

**Tabelle A.12.:** Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für  $\beta$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 338 K. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu1	0	-0.008(1)	0.010(1)	0	0
Cu2	0	-0.0041(6)	-0.006(1)	0	0
Cu3	0	-0.0046(4)	0.0108(8)	0	0
Cu4	0	0.0071(9)	0.0000(4)	0	0
Cu5	-0.0024(6)	0.0059(5)	-0.0039(5)	-0.004(1)	-0.0039(7)
Cu6	-0.0079(8)	0.0106(6)	0.029(2)	-0.0015(5)	-0.022(1)
Cu7	0.0129(8)	-0.0175(8)	0.025(1)	0.018(1)	-0.033(1)
Cu8	-0.115(3)	0.010(2)	-0.116(3)	0.0029(6)	0.013(2)
Cu9	-0.098(6)	0.035(3)	0.050(3)	-0.021(3)	-0.017(2)
Cu10	0.0039(5)	-0.0170(9)	0.0044(4)	0.048(2)	-0.0114(8)
Cu11	0	0.0055(5)	0.0005(6)	0	0
Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu1	0	-0.088(8)	0.025(3)	0.001(2)	0.016(3)
Cu2	0	0.036(3)	-0.115(7)	0.274(1)	-0.35(3)
Cu3	0	0.0005(4)	0.0047(6)	-0.0140(1)	0.011(2)
Cu4	0	-0.54(3)	-0.021(8)	0.039(3)	0.014(2)
Cu5	-0.0038(8)	0.020(2)	-0.009(2)	0.013(1)	-0.007(1)
Cu6	-0.074(4)	0.0003(5)	0.0078(9)	0.052(3)	0.20(1)
Cu7	0.045(2)	-0.025(2)	0.040(2)	-0.053(2)	0.055(3)
Cu8	-0.112(4)	0.003(1)	-0.0034(7)	0.015(2)	-0.101(5)
Cu9	-0.027(2)	0.032(3)	0.013(2)	0.012(1)	0.012(2)
Cu10	0.0039(4)	-0.128(6)	0.034(2)	-0.0044(9)	-0.0047(6)
Cu11	0	0.018(2)	0.013(1)	-0.020(2)	0.029(3)

**Tabelle A.13.:** Ausgewählte Abstände für  $\beta$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 338 K. Standardabweichungen sind in Klammer angegeben.

Atom1	Atom2	Abstand / Å	Atom1	Atom2	Abstand / Å		
Te1	Cu1	2.767(7)	Cl2/Br2	Cu6	2.701 (8)		
	Cu2	2.659(5)		Cu8	2.174 (6)		
	Cu4	2.606(7)		Cu9	2.342 (7)		
	Cu5	2.496(8)		Cu10	2.152 (6)		
	Cu6	2.586(6)	Cl3/Br3	Cu5	2.254(8)		
	Cu7	2.547(6)		Cu7	2.322(6)		
	Cu9	2.746(8)		Cu8	2.205(7)		
	Cu10	2.612(6)		Cu10	2.546(6)		
	Te2	Cu1		2.47(1)	Cu1	Cu3	1.82(1)
		Cu2		2.54(1)	Cu7	2.382(7)	
Cu3		2.623(7)	Cu11	2.12(1)			
Cu6		2.622(6)	Cu2	Cu3	2.25(2)		
Cu7		2.582(5)	Cu6	2.216(8)			
Cu8		2.717(4)	Cu4	Cu5	2.63(1)		
Cu11		2.517(9)	Cu10	2.538(7)			
Te3	Cu3	2.567(6)	Cu11	2.29(1)			
	Cu4	2.63(1)	Cu5	Cu10	2.62(1)		
	Cu5	2.769(7)	Cu11	2.660(9)			
	Cu10	2.725(5)	Cu6	Cu9	2.24(1)		
	Cu11	2.760(9)	Cu10	2.658(9)			
Cl1/Br1	Cu5	2.504(8)	Cu7	Cu8	2.519(9)		
	Cu6	2.222(7)	Cu11	2.377(7)			
	Cu9	2.088(8)	Cu8	Cu10	2.597(6)		
	Cu7	2.699(6)	Cu9	Cu10	2.666(9)		

**A.1.2.3.**  $\gamma$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>**Tabelle A.14.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $\gamma$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub>, gemessen bei 193 K.

	$\gamma$ -Cu <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.55</sub> Br <sub>0.45</sub>
verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>8.7(2)</sub> Te <sub>4</sub> Cl <sub>2.558</sub> Br <sub>0.442</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1186.3
Gitterparameter	
<i>a</i> / Å	14.2849(3)
<i>b</i> / Å	14.4445(3)
<i>c</i> / Å	12.5084(3)
<i>V</i> <sub>EZ</sub> / Å <sup>3</sup>	2581.0(1)
Kristallsystem, Raumgruppe, <i>Z</i>	orthorhombisch, <i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 36), 8
Temperatur / K	193(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.104
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.2·0.2·0.1
Diffraktometer	BRUKER <i>Apex2</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	24.7
F(000)	4143
$\theta$ -Bereich / °	2.01-36.4
<i>hkl</i> -Bereich	-20, +23; -24, 21; -15, +20
Anzahl Reflexe	26778
unabhängige Reflexe	3863
( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0323)	
Reflexe mit <i>I</i> > 3 $\sigma$ ( <i>I</i> ), ( <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub> = 0.0282)	1012
Reflexe / Parameter	3863/311
Zwillingsmatrix	-1 0 0; 0 -1 0; 0 0 -1
Zwillingsverhältnis	0.5(1)
Goodness of Fit (F <sup>2</sup> )	4.18
R-Werte ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	<i>R</i> 1 = 0.0477 <i>wR</i> 2 = 0.0833
R-Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.1325 <i>wR</i> 2 = 0.0981
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	2.85/-1.67
Flack-Parameter	0.5(1)

**Tabelle A.15.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) für  $\gamma$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 193 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Te1	1	8 <i>b</i>	0.13577(9)	0.6252(1)	0.2525(2)	0.0172(4)
Te2	1	8 <i>b</i>	-0.13591(9)	-0.12526(10)	-0.2475(2)	0.0172(4)
Te3	1	4 <i>a</i>	0	0.6249(2)	-0.0817(2)	0.0168(5)
Te4	1	4 <i>a</i>	0	-0.12487(18)	0.0846(2)	0.0268(7)
Te5	1	4 <i>a</i>	0	0.62497(18)	0.5844(2)	0.0267(7)
Te6	1	4 <i>a</i>	0	-0.1250(2)	-0.5818(2)	0.0164(5)
Cl1	0.8526	8 <i>b</i>	0.2500(3)	0.2492(2)	0.0038(2)	0.0176(7)
Br1	0.1473	8 <i>b</i>	0.2500(3)	0.2492(2)	0.0038(2)	0.0176(7)
Cl2	0.8526	8 <i>b</i>	0.2496(3)	0.3754(2)	0.2536(3)	0.0169(3)
Br2	0.1473	8 <i>b</i>	0.2496(3)	0.3754(2)	0.2536(3)	0.0169(3)
Cl3	0.8526	8 <i>b</i>	0.2499(3)	0.5001(2)	0.0037(2)	0.0163(6)
Br3	0.1473	8 <i>b</i>	0.2499(3)	0.5001(2)	0.0037(2)	0.0163(6)
Cu1	0.84(2)	4 <i>a</i>	0	-0.3085(4)	-0.6130(7)	0.035(2)
Cu2	0.82(2)	4 <i>a</i>	0	0.9435(5)	0.8874(7)	0.040(2)
Cu3	0.77(2)	4 <i>a</i>	0	0.7472(8)	0.7315(12)	0.068(4)
Cu4	0.76(2)	4 <i>a</i>	0	-0.240(1)	-0.765(1)	0.068(4)
Cu5	0.83(2)	4 <i>a</i>	0	0.8085(4)	0.8867(6)	0.036(2)
Cu6	0.79(2)	4 <i>a</i>	0	0.5079(8)	-0.2741(14)	0.097(6)
Cu7	0.77(2)	4 <i>a</i>	0	-0.0061(5)	0.2294(17)	0.084(6)
Cu8	0.84(2)	4 <i>a</i>	0	0.4428(5)	-0.1104(11)	0.043(3)
Cu9	0.46(2)	8 <i>b</i>	0.1477(8)	0.4697(6)	0.3501(9)	0.055(4)
Cu10	0.48(1)	8 <i>b</i>	-0.1470(4)	0.0308(4)	-0.3517(5)	0.020(2)
Cu11	0.39(1)	8 <i>b</i>	0.1482(5)	0.6253(5)	0.457(1)	0.028(3)
Cu12	0.46(1)	8 <i>b</i>	-0.1471(9)	-0.1236(8)	-0.443(1)	0.056(4)
Cu13	0.49(2)	8 <i>b</i>	0.157(1)	0.7745(7)	0.332(1)	0.129(6)
Cu14	0.46(1)	8 <i>b</i>	-0.1450(6)	-0.2813(4)	-0.3464(8)	0.024(2)
Cu15	0.45(1)	8 <i>b</i>	0.1521(9)	0.6256(7)	0.0518(7)	0.046(3)
Cu16	0.40(1)	8 <i>b</i>	-0.1461(6)	-0.1267(5)	-0.0399(8)	0.033(3)
Cu17	0.46(1)	8 <i>b</i>	0.1458(5)	0.7818(4)	0.1509(6)	0.025(2)
Cu18	0.46(2)	8 <i>b</i>	-0.1475(7)	-0.2797(6)	-0.143(1)	0.058(4)
Cu19	0.47(1)	8 <i>b</i>	0.1457(5)	0.4698(4)	0.1481(5)	0.020(2)
Cu20	0.48(5)	8 <i>b</i>	-0.154(1)	0.0273(8)	-0.14(2)	0.071(5)



**Tabelle A.16.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\gamma$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 193 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0234(7)	0.0147(5)	0.0135(7)	0.0004(6)	-0.0016(6)	-0.0009(6)
Te2	0.0237(7)	0.0151(5)	0.0126(7)	-0.0001(6)	0.0014(6)	0.0007(6)
Te3	0.017(1)	0.0166(8)	0.017(1)	0	0	-0.0012(9)
Te4	0.022(1)	0.032(1)	0.027(1)	0	0	-0.001(1)
Te5	0.022(1)	0.032(1)	0.026(1)	0	0	-0.001(1)
Te6	0.017(1)	0.0151(8)	0.017(1)	0	0	0.0008(9)
Cl1	0.019(1)	0.016(1)	0.018(1)	0.001(2)	0.001(2)	-0.0003(9)
Br1	0.019(1)	0.016(1)	0.018(1)	0.001(2)	0.001(2)	-0.0003(9)
Cl2	0.0151(4)	0.0175(5)	0.0181(6)	-0.001(2)	0.003(2)	-0.002(1)
Br2	0.0151(4)	0.0175(5)	0.0181(6)	-0.001(2)	0.003(2)	-0.002(1)
Cl3	0.017(1)	0.018(1)	0.014(1)	0.001(2)	0.001(2)	0.0027(9)
Br3	0.017(1)	0.018(1)	0.014(1)	0.001(2)	0.001(2)	0.0027(9)
Cu1	0.023(3)	0.049(4)	0.034(4)	0	0	-0.002(3)
Cu2	0.022(3)	0.051(4)	0.047(5)	0	0	0.004(3)
Cu3	0.039(5)	0.086(6)	0.079(7)	0	0	-0.037(5)
Cu4	0.042(5)	0.096(7)	0.065(7)	0	0	0.020(6)
Cu5	0.023(3)	0.052(4)	0.033(4)	0	0	-0.001(3)
Cu6	0.049(6)	0.086(7)	0.16(1)	0	0	-0.020(5)
Cu7	0.052(6)	0.076(7)	0.13(2)	0	0	0.009(5)
Cu8	0.023(3)	0.055(4)	0.052(6)	0	0	-0.003(3)
Cu9	0.052(6)	0.022(4)	0.090(9)	-0.008(4)	0.001(6)	0.000(4)
Cu10	0.018(3)	0.024(3)	0.018(4)	-0.004(3)	0.003(3)	0.010(3)
Cu11	0.015(4)	0.015(3)	0.053(6)	0.001(3)	-0.007(3)	-0.001(4)
Cu12	0.057(6)	0.068(6)	0.042(7)	-0.010(4)	0.006(4)	0.018(4)
Cu13	0.097(8)	0.046(5)	0.24(2)	-0.026(5)	-0.103(9)	0.041(6)
Cu14	0.021(4)	0.025(3)	0.026(5)	0.000(3)	0.009(3)	-0.010(3)
Cu15	0.052(6)	0.075(7)	0.010(4)	0.000(5)	0.012(3)	-0.007(3)
Cu16	0.022(5)	0.018(4)	0.058(7)	-0.005(4)	0.007(4)	0.004(4)
Cu17	0.023(4)	0.029(4)	0.023(4)	0.003(3)	-0.011(3)	0.014(3)
Cu18	0.044(6)	0.034(5)	0.01(1)	-0.001(4)	0.007(5)	0.015(4)
Cu19	0.014(3)	0.028(3)	0.019(4)	-0.005(3)	0.004(2)	-0.009(3)
Cu20	0.076(9)	0.025(4)	0.11(1)	0.005(4)	-0.011(7)	-0.026(5)

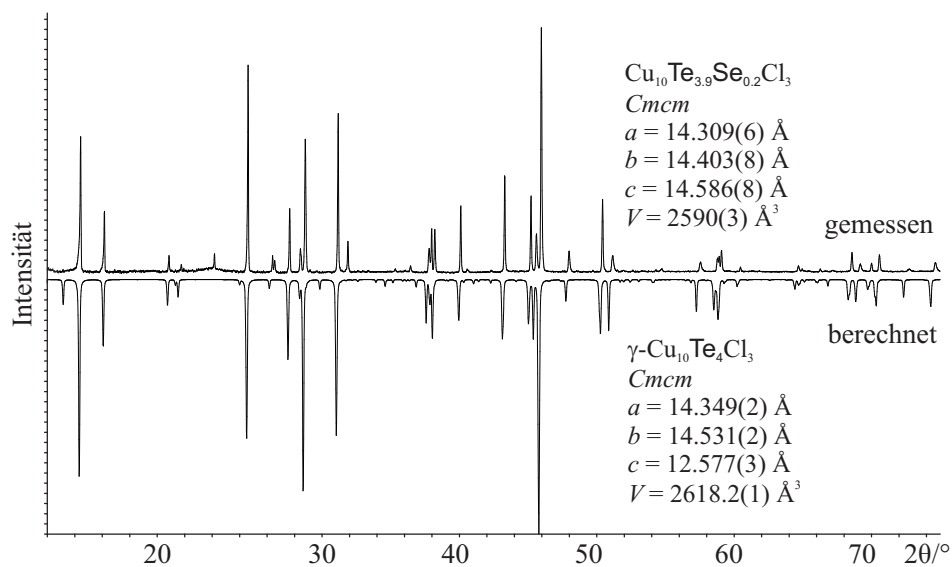
**Tabelle A.17.:** Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für  $\gamma$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 193 K. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu1	0	0	0.0022(6)	0	0
Cu2	0	0.0018(5)	0.0038(7)	0	0
Cu3	0	-0.0023(8)	0	0	0
Cu4	0	0.0067(10)	0	0	0
Cu5	0	0	0.0025(6)	0	0
Cu6	0	0	0	0	0
Cu7	0	0	0	0	0
Cu8	0	0.0019(5)	0.0036(8)	0	0
Cu9	0	0	0	0	0
Cu11	0	0	0.0032(5)	0.0026(4)	0
Cu12	-0.004(2)	0.003(1)	0.011(1)	0.004(1)	0
Cu13	0.024(4)	-0.01(2)	-0.040(6)	0.004(1)	0.020(3)
Cu14	0	0	0	0	0
Cu15	0.009(2)	0	0.009(1)	-0.003(1)	0
Cu18	0	0	0	0	0
Cu19	0	0	0	0	0
Cu20	-0.012(3)	-0.005(1)	0.003(2)	-0.0030(8)	0.003(1)
Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu1	0	0	0.0015(6)	0	0
Cu2	0	0	0	0	0
Cu3	0	0	-0.0122(16)	0.020(3)	-0.022(5)
Cu4	0	0.012(2)	0	-0.012(2)	-0.019(4)
Cu5	0	0	0	0	0
Cu6	0	0.011(2)	-0.014(3)	0	-0.07(1)
Cu7	0	0	-0.009(2)	0	-0.05(1)
Cu8	0	0	0.0002(8)	0	0.009(2)
Cu9	0.005(2)	0	0	0	0
Cu11	0	0	-0.0047(6)	0	-0.003(2)
Cu12	0.004(2)	0	0.004(1)	0.005(2)	0.015(4)
Cu13	0.08(1)	0	-0.014(2)	-0.056(7)	-0.17(2)
Cu14	0.0025(7)	0	0	0	0.008(2)
Cu15	0.0034(8)	0	0	0	0
Cu18	-0.007(2)	0	0.005(1)	0.006(2)	0
Cu19	-0.0032(6)	0	0	0	0
Cu20	-0.012(3)	-0.0027(9)	0.008(1)	-0.007(2)	0.005(5)

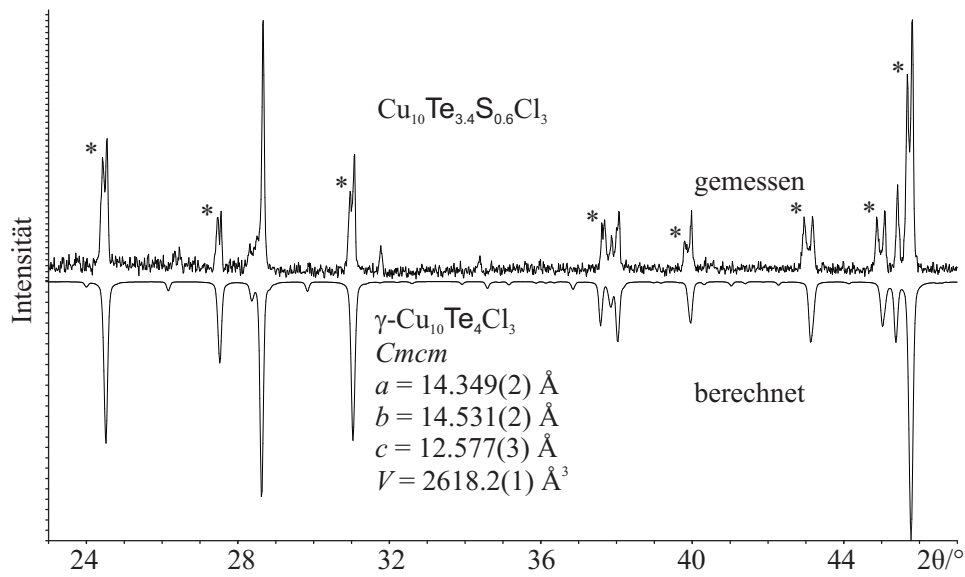
**Tabelle A.18.:** Ausgewählte Abstände für  $\gamma$ -Cu<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>2.55</sub>Br<sub>0.45</sub> bei 193 K. Standardabweichungen sind in Klammer angegeben.

Atom1	Atom2	Abstand / Å	Atom1	Atom2	Abstand / Å				
Te1	Cu1	2.740(6)	Cl1/Br1	Cu11	2.396(9)				
	Cu4	2.76(1)		Cu12	2.43(1)				
	Cu6	2.751(8)		Cu13	2.54(2)				
	Cu8	2.769(9)		Cu14	2.45(1)				
	Cu9	2.562(9)		Cu15	2.35(1)				
	Cu11	2.56(1)		Cu16	2.391(9)				
	Cu13	2.30(1)		Cu17	2.414(8)				
	Cu15	2.522(8)		Cu18	2.39(1)				
	Cu17	2.598(7)		Cl2/Br2	Cu9	2.33(1)			
Cu19	2.601(6)	Cu10	2.399(7)						
Te2	Cu2	2.757(6)	Cu13		2.21(1)				
	Cu3	2.689(8)	Cu14		2.376(9)				
	Cu5	2.738(5)	Cu17		2.390(8)				
	Cu7	2.730(6)	Cu18		2.39(1)				
	Cu10	2.609(6)	Cu19		2.410(7)				
	Cu12	2.45(1)	Cu20		2.35(2)				
	Cu14	2.575(7)	Cl3/Br3		Cu9	2.45(1)			
	Cu16	2.60(1)		Cu10	2.374(7)				
	Cu18	2.59(1)		Cu11	2.394(9)				
Cu20	2.57(1)	Cu12		2.408(1)					
Te3	Cu5	2.681(7)		Cu15	2.366(1)				
	Cu8	2.656(8)		Cu16	2.420(9)				
	Cu9	2.65(1)		Cu19	2.382(7)				
	Cu15	2.74(1)		Cu20	2.33(2)				
	Cu18	2.63(1)		Cu1	Cu4	2.15(2)			
Te4	Cu2	2.657(9)	Cu8		1.94(1)				
	Cu4	2.51(2)	Cu11		2.483(9)				
	Cu5	2.656(8)	Cu13		2.64(1)				
	Cu7	2.49(2)	Cu2		Cu5	1.95(1)			
	Cu10	2.625(6)			Cu7	2.17(2)			
	Cu16	2.604(9)			Cu16	2.49(1)			
	Cu17	2.616(7)			Cu20	2.542(2)			
	Te5	Cu1			2.650(9)	Cu3	Cu5	2.13(2)	
		Cu3		2.55(1)	Cu14		2.33(1)		
Cu6		2.45(2)		Cu18	2.66(2)				
Cu8		2.63(1)		Cu4	Cu13		2.56(2)		
Cu11		2.65(1)			Cu17		2.35(1)		
Cu14		2.621(8)	Cu5		Cu16		2.465(9)		
Cu19		2.615(7)			Cu18		2.49(1)		
Te6		Cu1			2.679(7)		Cu6	Cu8	2.25(2)
		Cu2			2.650(8)			Cu9	2.64(2)
	Cu12	2.73(1)			Cu19	2.32(1)			
	Cu20	2.73(2)			Cu7	Cu10		2.36(1)	
	Cu8	Cu9				2.51(1)		Cu12	Cu14
Cu11		2.48(1)		Cu13		Cu17		2.28(2)	
Cu9	Cu11	2.62(1)		Cu14		Cu18		2.55(2)	
	Cu19	2.53(1)	Cu15	Cu17		2.58(1)			
Cu10	Cu12	2.50(1)		Cu19		2.55(1)			
	Cu20	2.61(2)	Cu16	Cu18		2.56(2)			
Cu11	Cu13	2.66(2)		Cu20		2.58(2)			

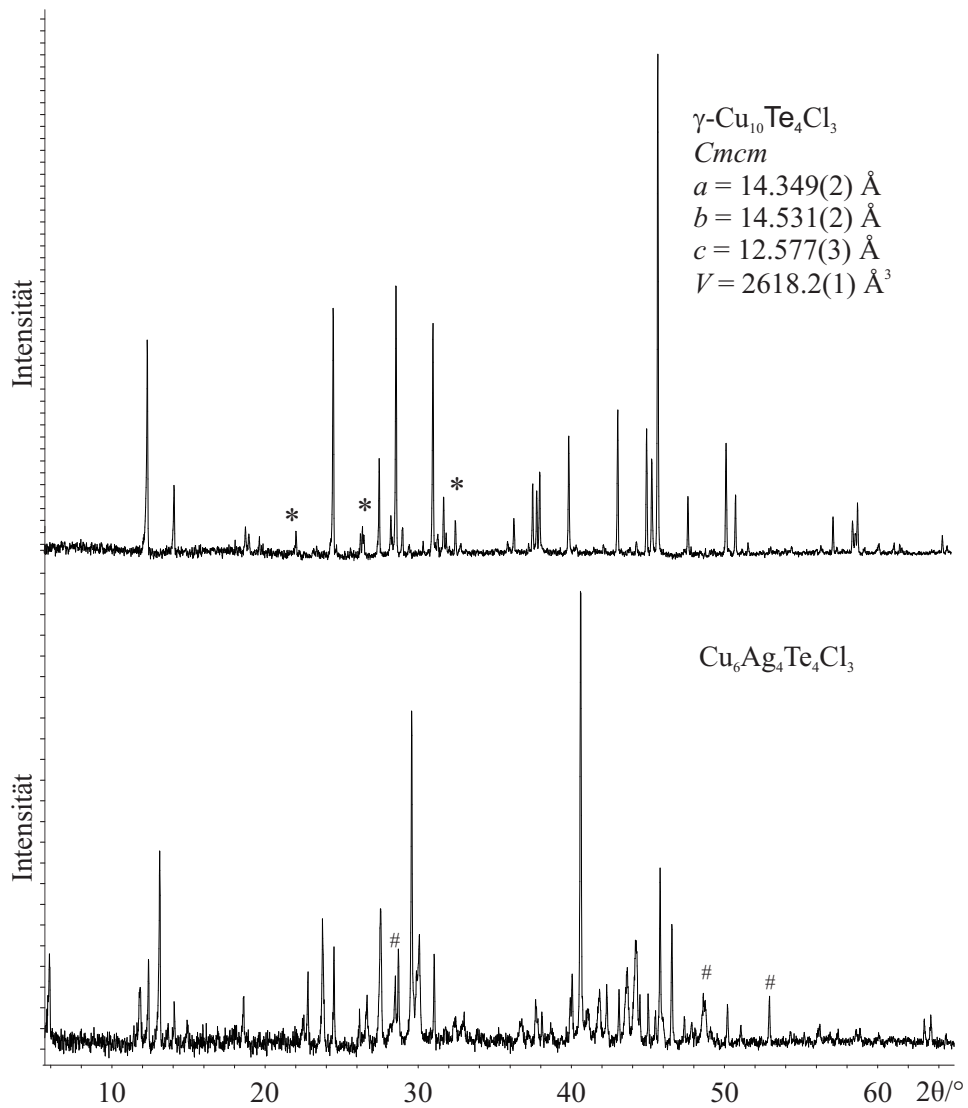
## A.1.3. Röntgenpulverdiffraktogramme



**Abbildung A.5.:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.8}\text{Se}_{0.2}\text{Cl}_3$  mit dem berechneten Diffraktogramm von  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  aufgenommen mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei 293 K.



**Abbildung A.6.:** Ausschnitt aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_{3.6}\text{S}_{0.4}\text{Cl}_3$  im Bereich von  $23\text{-}47^\circ 2\theta$  im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm von  $\gamma\text{-Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  aufgenommen mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei 293 K. Die Doppelreflexe sind mit einem \* markiert.



**Abbildung A.7.:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{Cl}_3$  mit dem von  $\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{Te}_4\text{Cl}_3$  aufgenommen mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei 293 K. Die mit # gekennzeichnete Reflexe stammen von  $\text{CuCl}$ .

## A.2. Cu-gefüllte Vertreter des Cr<sub>3</sub>Si-Strukturtyps

### A.2.1. Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br

**Tabelle A.19.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br bei 293 K.

	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	767.92
Gitterparameter	
$a$ / Å	14.7162(5)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	3187.0(5)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $F23$ (Nr. 196), 16
Temperatur / K	293(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.3991
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.16·0.12·0.1
Diffraktometer	STOE <i>IPDS II</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskorrektur	numerisch, XRED32 [22] und XShape2 [23]
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	28.292
F(000)	5284
$\theta$ -Bereich / °	3.92-31.75
$hkl$ -Bereich	±21; ±21; ±21
Anzahl Reflexe	31240
unabhängige Reflexe	719
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	652
Reflexe / Parameter	719/38
Zwillingsmatrix	-1 0 0; 0 -1 0; 0 0 -1
Zwillingsverhältnis	0.50(1)
Goodness of Fit ( $F^2$ )	3.74
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0496$ $wR2 = 0.0626$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0563$ $wR2 = 0.0640$
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	2.84/-2.97

**Tabelle A.20.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Te1	1	48 <i>h</i>	0.12545(3)	0.25153(4)	-0.00188(4)	0.0139(2)
Br1	1	4 <i>b</i>	1/2	0	0	0.0202(3)
Br2	1	4 <i>c</i>	1/4	1/4	1/4	0.0192(3)
Br3	1	4 <i>a</i>	0	0	0	0.0276(3)
Br4	1	4 <i>d</i>	1/4	1/4	-1/4	0.0181(3)
Cu1	0.93(2)	16 <i>e</i>	0.1449(2)	0.1449	0.1449	0.0430(8)
Cu2	0.863(7)	48 <i>h</i>	0.2504(1)	0.12617(8)	0.0025(1)	0.0175(3)
Cu3	0.70(2)	16 <i>e</i>	0.1505(1)	0.1505(1)	-0.1505(1)	0.0147(6)
Cu4	0.59(1)	16 <i>e</i>	0.0989(2)	0.0989	0.4011	0.0259(9)

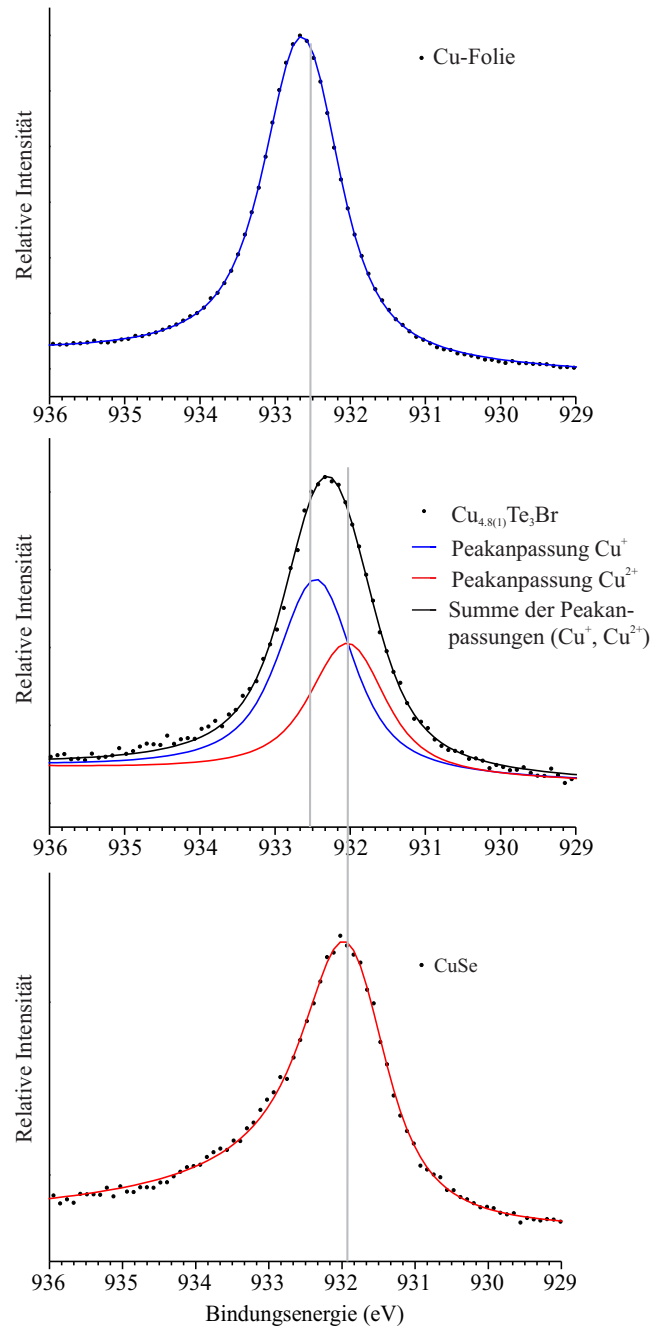
**Tabelle A.21.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0167(2)	0.0141(2)	0.0108(2)	0.0006(2)	0.0022(3)	0.0020(5)
Br1	0.0202(5)	0.0202(5)	0.0202(5)	0	0	0
Br2	0.0192(6)	0.0192(6)	0.0192(6)	0	0	0
Br3	0.0276(6)	0.0276(6)	0.0276(6)	0	0	0
Br4	0.0181(5)	0.0181(5)	0.0181(5)	0	0	0
Br2	0.0192(6)	0.0192(6)	0.0192(6)	0	0	0
Cu1	0.043(2)	0.043(2)	0.043(2)	0.028(1)	0.028(1)	0.028(1)
Cu2	0.0238(5)	0.0151(5)	0.0136(5)	0.0013(4)	0.003(1)	-0.0011(5)
Cu3	0.015(1)	0.0145(1)	0.015(1)	-0.0013(6)	0.0013(6)	0.0013(6)
Cu4	0.026(2)	0.026(2)	0.026(2)	0.012(1)	-0.012(1)	-0.012(1)

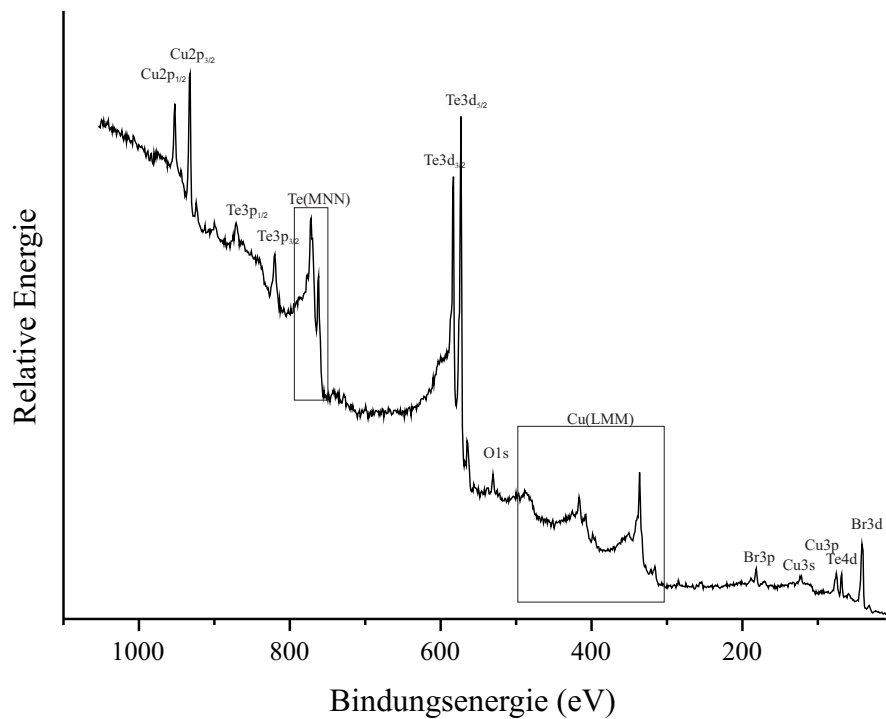


**A.2.1.1. XPS-Messdaten von Cu<sub>4,8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br**

In diesem Abschnitt sind die Referenzspektren der Kupferfolie und von CuSe angegeben, die für die Peakpassungen für Cu<sub>4,8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br verwendet wurden. Zusätzlich ist ein Übersichtsspektrum mit zugeordneten Bindungsenergien angegeben.



**Abbildung A.8.:** XPS-Spektren des  $\text{Cu}2p_{3/2}$  Peaks von Kupferfolie (oben),  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  (mitte) und  $\text{CuSe}$  (unten). Die Position und Breite des  $\text{Cu}2p_{3/2}$  Peaks der Kupferfolie wurde als Startwert für die Anpassung des Peaks für  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  verwendet. Das Peakmaximum für  $\text{Cu}^+$  wurde aus der Messung der Kupferfolie (923.6 eV) und für  $\text{Cu}^{2+}$  aus der von  $\text{CuSe}$  (922.0 eV) bestimmt. Anschließend wurden die Startparameter frei gegeneinander verfeinert. Dieses resultierte in die blaue ( $\text{Cu}^+$ ) und rote ( $\text{Cu}^{2+}$ ) Anpassungskurve. Die schwarze Kurve ist die Summe der beiden Anpassungskurven. Die grauen Linien verdeutlichen die Lagen der jeweiligen Peakmaxima.



**Abbildung A.9.:** XPS-Übersichtspektrum von einer gesäuberten (Ar gesputtert) Oberfläche von  $\text{Cu}_{4.8(1)}\text{Te}_3\text{Br}$ . Cu, Te und Br sind vorhanden und ihren jeweiligen charakteristischen Bindungsenergien zugeordnet. Es sind nur Spuren von Sauerstoff im Spektrum zu finden (531 eV). Die umrahmten Gebiete repräsentieren Regionen mit Auger Elektronen.

**A.2.2. Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br****Tabelle A.22.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br bei 293 K.

Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br	
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	806.9
Gitterparameter	
$a$ / Å	7.4834(1)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	419.08(1)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $Pm\bar{3}n$ (Nr. 223), 2
Temperatur / K	293(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.412
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.1·0.08·0.05
Diffraktometer	OXFORD <i>Xcalibur3</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskorrektur	Empirisch, Crysalis <i>RED</i> [24]
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	28.511
F(000)	698
$\theta$ -Bereich / °	9.47-41.54
$hkl$ -Bereich	$\pm 13$ ; -11, +13; $\pm 13$
Anzahl Reflexe	10359
unabhängige Reflexe	98 ( $R_{\text{int}} = 0.0605$ )
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	82
Reflexe / Parameter	98/16
Goodness of Fit ( $F^2$ )	2.87
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	
	$wR2 = 0.0322$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0381$
	$wR2 = 0.0336$
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	0.73/-1.28

**Tabelle A.23.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) für Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{Å}^2$
Te1	1	6c	1/4	0	1/2	0.0321(3)
Br1	1	21d	0	0	0	0.0410(3)
Cu1	0.455(6)	24k	0	0.1638(3)	0.2983(5)	0.0375(6)

**Tabelle A.24.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für Cu<sub>5.4(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0437(5)	0.0264(3)	0.0264(3)	0	0	0
Br1	0.0410(5)	0.0410(5)	0.0410(5)	0	0	0
Cu3	0.044(1)	0.0302(9)	0.038(1)	0	0	0.0007(6)

**A.2.2.1. Cu<sub>5.7(1)</sub>Te<sub>3</sub>I****Tabelle A.25.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für Cu<sub>5.7(1)</sub>Te<sub>3</sub>I bei 293 K.

Cu <sub>5.7(1)</sub> Te <sub>3</sub> I	
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	868.2
Gitterparameter	
<i>a</i> / Å	7.5185(6)
<i>V</i> <sub>EZ</sub> / Å <sup>3</sup>	425.00(6)
Kristallsystem, Raumgruppe, <i>Z</i>	kubisch, <i>Pm</i> $\bar{3}n$ (Nr. 223), 2
Temperatur / K	293(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.7823
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.1·0.13·0.08
Diffraktometer	OXFORD <i>Xcalibur3</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskorrektur	Empirisch, <i>Crysalis RED</i> [24]
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	27.499
F(000)	749
$\theta$ -Bereich / °	9.42-41.57
<i>hkl</i> -Bereich	-14, +13; $\pm$ 13; $\pm$ 13
Anzahl Reflexe	10469
unabhängige Reflexe	176
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	141
Reflexe / Parameter	176/18
Goodness of Fit ( $F^2$ )	2.19
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0250$ $wR2 = 0.0408$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0322$ $wR2 = 0.0412$
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	1.34/-2.85

**Tabelle A.26.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Te1	1	6 <i>c</i>	1/4	0	1/2	0.0250(2)
I1	1	21 <i>d</i>	0	0	0	0.0553(3)
Cu1	0.476(4)	24 <i>k</i>	0	0.1604(4)	0.2980(4)	0.0334(5)

**Tabelle A.27.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Cu}_{5.7(1)}\text{Te}_3\text{I}$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0302(4)	0.0224(2)	0.0224(2)	0	0	0
Br1	.0553(4)	0.0553(4)	0.0553(4)	0	0	0
Cu1	0.0375(8)	0.0284(7)	0.0343(8)	0	0	0.0028(5)

## A.2.3. Rietveld-Analysen

**Tabelle A.28.:** Rietveld-Analyse von Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br bei 293 K.

	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br
verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>4.9(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	772.5
Gitterparameter	
$a$ / Å	14.66894(9)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	3156.43(3)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $F23$ (Nr. 196), 16
Temperatur / K	293(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.500
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	107.393
F(000)	5391
$\theta$ -Bereich / °	6.000-121.005; Schrittweite: 0.02
Anzahl Messpunkte	7668
Profilanpassung	Pseudo-Voigt
Untergrund	25 Legendre-Polynome
$R_p$	0.019
$R_{wp}$	0.028
$R(\text{all})$	0.0646
$R_w(\text{all})$	0.0911
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	2.84/-2.12

**Tabelle A.29.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) für Cu<sub>4.8(1)</sub>Te<sub>3</sub>Br bei 293 K bestimmt nach der Rietveld-Methode. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{Å}^2$
Te1	1	48h	0.1289(4)	0.250(1)	-0.0008(8)	0.020(2)
Br1	1	4b	1/2	0	0	0.018(6)
Br2	1	4c	1/4	1/4	1/4	0.034(6)
Br3	1	4a	0	0	0	0.017(6)
Br4	1	4d	1/4	1/4	-1/4	0.020(5)
Cu1	0.91(1)	16e	0.1474(3)	0.1474(3)	0.1474(3)	0.033(4)
Cu2	0.862(2)	48h	0.2487(7)	0.1167(3)	-0.0005(8)	0.0228(5)
Cu3	0.610(9)	16e	0.1557(4)	0.1557(4)	-0.1557(4)	0.011(3)
Cu4	0.78(2)	16e	0.1025(3)	0.1025(3)	0.3975(3)	0.065(6)

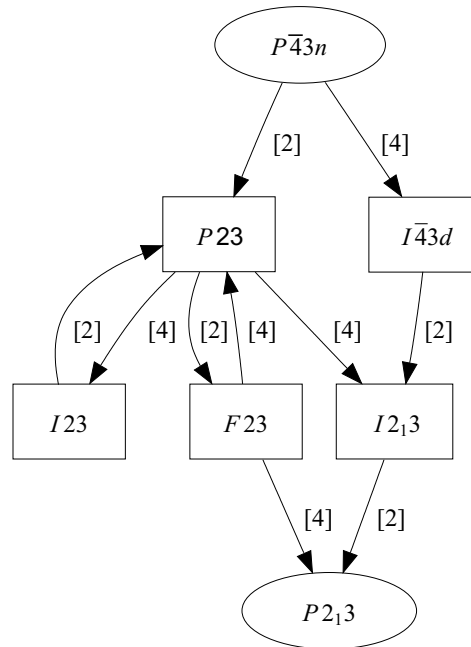
**Tabelle A.30.:** Rietveld-Analyse von  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  bei 293 K.

Cu <sub>5.4(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br	
verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>5.0(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	778.8
Gitterparameter	
<i>a</i> / Å	7.4733(7)
<i>V</i> <sub>EZ</sub> / Å <sup>3</sup>	417.39(6)
Kristallsystem, Raumgruppe, <i>Z</i>	kubisch, <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>n</i> (Nr. 223), 2
Temperatur / K	298(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.195
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	101.777
F(000)	256
$\theta$ -Bereich / °	15.01-119.54; Schrittweite: 0.02
Anzahl Messpunkte	7636
Profilanpassung	Pseudo-Voigt
Untergrund	28 Chebyshev-Polynome
<i>R</i> <sub><i>p</i></sub>	0.015
<i>R</i> <sub><i>w</i><i>p</i></sub>	0.022
<i>R</i> ( <i>all</i> )	0.0753
<i>R</i> <sub><i>w</i></sub> ( <i>all</i> )	0.0609
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	2.32/-1.49

**Tabelle A.31.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) für  $\text{Cu}_{5.4(1)}\text{Te}_3\text{Br}$  bei 293 K bestimmt nach der Rietveld-Methode. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{Å}^2$
Te1	1	6 <i>c</i>	1/4	0	1/2	0.071(2)
Br1	1	21 <i>d</i>	0	0	0	0.038(2)
Cu1	0.42(1)	24 <i>k</i>	0	0.145(3)	0.254(3)	0.153(9)



A.2.4. Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S

**Abbildung A.10.:** Gruppe-Untergruppe-Graph erhalten vom „Bilbao Crystallographic Server“ [129] um die Verwandtschaft zwischen  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S (Raumgruppentyp:  $P\bar{4}3n$ ) und  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S (Raumgruppentyp:  $P2_13$ ) zu beschreiben.

A.2.4.1.  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S

**Tabelle A.32.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 473 K.

$\beta$ -Cu <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> S	
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	796.1
Gitterparameter	
$a$ / Å	7.3610(1)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	398.851(9)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $P\bar{4}3n$ (Nr. 218), 2
Temperatur / K	473(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.627
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.1·0.08·0.1
Diffraktometer	STOE <i>IPDS II</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskorrektur	numerisch, XRED32 [22] und XShape2 [23]
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	27.07
F(000)	677
$\theta$ -Bereich / °	3.93-29.15
$hkl$ -Bereich	$\pm 10$ ; $+10$ ; $-9$ , $\pm 10$
Anzahl Reflexe	3385
unabhängige Reflexe	139
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	134
Reflexe / Parameter	139/23
Goodness of Fit ( $F^2$ )	2.78
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0323$ $wR2 = 0.0692$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0327$ $wR2 = 0.0693$
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	1.37/-0.76

**Tabelle A.33.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 473 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{Å}^2$
Te1	1	6c	1/4	1/2	0	0.0498(4)
S1	1	2a	0	0	0	0.0277(6)
Cu1	0.387(7)	24i	-0.147(1)	0.027(3)	-0.2793(9)	0.079(4)
Cu2	0.34(2)	8e	-0.1834(7)	0.1834(7)	-0.1834(7)	0.047(2)

**Tabelle A.34.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 473 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.087(1)	0.0310(4)	0.0310(4)	0	0	0
S1	0.0277(11)	0.0277(11)	0.0277(11)	0	0	0
Cu1	0.056(2)	0.12(1)	0.066(3)	-0.022(5)	-0.012(2)	0.006(5)
Cu2	0.047(3)	0.047(3)	0.047(3)	0.006(2)	-0.006(2)	0.006(2)

**Tabelle A.35.:** Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 473 K. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu1	0.020(4)	0	0	0	-0.025(7)
Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu1	-0.15(3)	0.12(3)	0.07(2)	0.040(9)	0

**Tabelle A.36.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 673 K.

$\beta$ -Cu <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> S	
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	796.1
Gitterparameter	
$a$ / Å	7.4162(4)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	407.89(4)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $P\bar{4}3n$ (Nr. 218), 2
Temperatur / K	673(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.480
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.1·0.08·0.1
Diffraktometer	STOE <i>IPDS II</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskorrektur	numerisch, XRED32 [22] und XShape2 [23]
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	26.47
F(000)	692
$\theta$ -Bereich / °	3.88-28.73
$hkl$ -Bereich	$\pm 10$ ; $+10$ ; $-9$ , $\pm 10$
Anzahl Reflexe	3386
unabhängige Reflexe	161
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	161
Reflexe / Parameter	161/23
Goodness of Fit ( $F^2$ )	3.04
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0379$ $wR2 = 0.0791$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0379$ $wR2 = 0.0791$
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	0.52/-0.44

**Tabelle A.37.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 673 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}/\text{Å}^2$
Te1	1	$6c$	1/4	1/2	0	0.0799(7)
S1	1	$2a$	0	0	0	0.0342(9)
Cu1	0.414(3)	$24i$	-0.1570(9)	-0.020(2)	-0.2760(6)	0.115(2)
Cu2	0.258(9)	$8e$	-0.1859(8)	0.1859(8)	-0.1859(8)	0.057(2)

**Tabelle A.38.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 673 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.100(1)	0.0425(4)	0.0425(4)	0	0	0
S1	0.039(1)	0.039(1)	0.039(1)	0	0	0
Cu1	0.071(2)	0.184(6)	0.091(3)	0.011(4)	-0.012(2)	-0.075(5)
Cu2	0.057(3)	0.057(3)	0.057(3)	-0.003(2)	0.003(2)	-0.003(2)

**Tabelle A.39.:** Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 673 K. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu1	0	0	0	-0.07(1)	0.033(7)
Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu1	-0.031(3)	-0.38(3)	0.18(1)	-0.062(6)	0

**Tabelle A.40.:** Ausgewählte Abstände für  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S aus Einkristalldaten bei 673 K bestimmt.

Atom1	Atom2	Abstand / Å
Te1	Cu1	2.555(7)
		2.65(1)
Te1	Cu2	2.748(6)
S1	Cu1	2.360(5)
S1	Cu2	2.388(6)
Cu1	Cu1	2.35(1)
		2.33(2)
Cu1	Cu2	1.68(2)
	Cu2	2.489(2)
Te1	Te1	3.708(2)

**A.2.4.2.  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S****Tabelle A.41.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 293 K.

	$\alpha$ -Cu <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> S
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	796.1
Gitterparameter	
$a$ / Å	14.6993(3)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	33176.1(1)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $P2_13$ (Nr. 198), 16
Temperatur / K	293(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.658
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.11·0.23·0.13
Diffraktometer	STOE <i>IPDS II</i> , Mo-K $\alpha$ -Strahlung
Absorptionskorrektur	numerisch, XRED32 [22] und XShape2 [23]
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	27.20
F(000)	5536
$\theta$ -Bereich / °	3.96-32.07
$hkl$ -Bereich	$\pm 21$ ; $\pm 21$ ; $\pm 21$
Anzahl Reflexe	112073
unabhängige Reflexe	2411
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ ,	2082
Reflexe / Parameter	2411/176
Zwillingsmatrix	-1 0 0; 0 0 1; 0 -1 0
Zwillingsverhältnis	0.50(1)
Goodness of Fit ( $F^2$ )	2.10
R-Werte ( $I > 3\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0408$ $wR2 = 0.0775$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0485$ $wR2 = 0.0805$
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	3.37/-1.61

**Tabelle A.42.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) für  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Te1	1	12b	-0.0006(1)	0.1212(2)	0.2546(1)	0.0203(5)
Te2	1	12b	0.5026(1)	0.6310(1)	0.7479(1)	0.0188(5)
Te3	1	12b	0.1306(1)	0.2526(1)	0.5030(1)	0.0174(5)
Te4	1	12b	0.6209(1)	0.7451(1)	-0.0003(1)	0.0169(5)
S1	1	4a	-0.0038(3)	-0.0038(3)	-0.0038(3)	0.0104(8)
S2	1	4a	0.5046(4)	0.5046(4)	0.5046(4)	0.0077(8)
S3	1	4a	0.2493(5)	0.2493(5)	0.2493(5)	0.0056(6)
S4	1	4a	0.7498(5)	0.7498(5)	0.7498(5)	0.0099(6)
Cu1	0.470(8)	12b	0.2422(4)	0.6868(7)	0.1067(6)	0.012(2)
Cu2	0.75(2)	12b	0.2439(3)	0.8265(5)	-0.1027(4)	0.024( )
Cu3	1	12b	-0.0054(2)	0.6427(2)	-0.0777(4)	0.0180(9)
Cu4	0.91(1)	12b	-0.0271(3)	0.8678(3)	0.0783(3)	0.058(1)
Cu5	0.89(2)	4a	0.1633(4)	0.6633(4)	-0.1633(4)	0.058(2)
Cu6	1	4a	0.3434(2)	0.8434(2)	-0.3434(2)	0.0306(7)
Cu7	1	12b	-0.0148(4)	0.3602(3)	-0.0757(3)	0.069(2)
Cu8	1	12b	0.0731(3)	0.9971(3)	0.1451(3)	0.023(1)
Cu9	0.79(1)	12b	0.2630(4)	0.8172(4)	0.3883(4)	0.053(2)
Cu10	0.92(2)	12b	0.3940(3)	0.7586(3)	-0.1789(4)	0.033(2)
Cu11	0.530	12b	0.1562(3)	0.6625(4)	0.1531(3)	0.018(1)

**Tabelle A.43.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0172(8)	0.035(1)	0.0089(8)	0.0014(7)	0.0000(6)	0.0020(6)
Te2	0.0127(7)	0.0300(9)	0.0137(8)	0.0003(7)	-0.0053(6)	0.0039(6)
Te3	0.0291(9)	0.0122(8)	0.0109(7)	0.0028(5)	-0.0018(6)	0.0008(6)
Te4	0.0267(8)	0.0101(8)	0.0140(8)	0.0033(6)	0.0028(7)	-0.0034(6)
S1	0.010(1)	0.010(1)	0.010(1)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
S2	0.008(1)	0.008(1)	0.008(1)	0.005(2)	0.005(2)	0.005(2)
S3	0.006(1)	0.006(1)	0.006(1)	0.0022(9)	0.0022(9)	0.0022(9)
S4	0.010(1)	0.010(1)	0.010(1)	0.003(1)	0.003(1)	0.003(1)
Cu1	0.007(2)	0.012(3)	0.016(3)	0.002(2)	0.001(2)	0.001(2)
Cu2	0.021(2)	0.029(3)	0.021(3)	-0.011(2)	0.005(2)	0.004(2)
Cu3	0.012(1)	0.018(2)	0.024(2)	0.005(1)	-0.006(1)	-0.003(1)
Cu4	0.104(3)	0.041(2)	0.028(2)	-0.046(2)	-0.020(2)	0.016(1)
Cu5	0.058(3)	0.058(3)	0.058(3)	-0.002(2)	0.002(2)	0.002(2)
Cu6	0.031(1)	0.031(1)	0.031(1)	-0.008(1)	0.008(1)	0.008(1)
Cu7	0.134(4)	0.033(2)	0.041(2)	-0.051(2)	0.052(2)	-0.017(2)
Cu8	0.022(2)	0.022(2)	0.026(2)	-0.013(1)	-0.006(1)	0.006(1)
Cu9	0.076(4)	0.044(3)	0.038(3)	0.002(3)	-0.032(3)	-0.016(2)
Cu10	0.023(2)	0.038(3)	0.039(3)	0.008(2)	-0.006(2)	0.001(2)
Cu11	0.022(2)	0.016(2)	0.015(2)	-0.004(1)	-0.007(1)	-0.007(1)

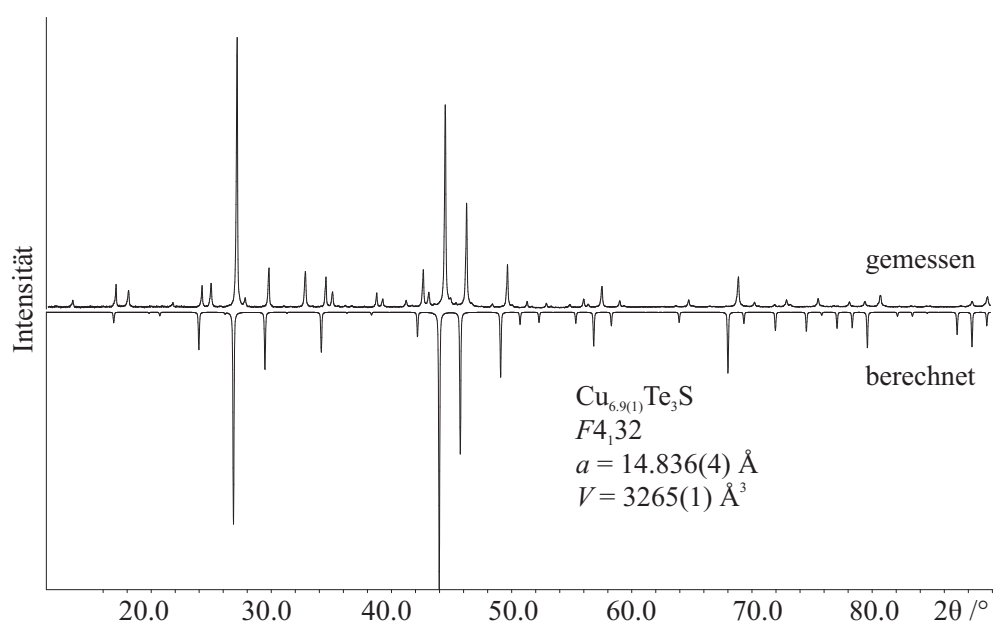


**Tabelle A.44.:** Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 293 K. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$
Cu1	0	0	0	0	0
Cu2	0	0	0	0	-0.0005(1)
Cu3	0	-0.0009(1)	-0.0004(2)	0	-0.0004(1)
Cu4	-0.035(2)	0.021(1)	0.0114(6)	-0.0108(7)	-0.0061(4)
Cu5	0.0094(9)	0.0041(5)	0	0	0
Cu8	-0.0027(4)	0.0015(2)	0.0009(1)	0	-0.0003(2)
Cu10	0	0	0.0014(2)	-0.0008(2)	0
Cu11	0	0	-0.0017(3)	-0.0008(3)	0
Atom	$C_{133}$	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu1	0	0.0029(6)	0	0.0019(3)	-0.0021(6)
Cu2	0	0.0036(6)	0.0007(2)	0	0
Cu3	-0.0014(2)	0	-0.0006(1)	0	-0.0023(4)
Cu4	-0.0018(3)	0.0035(5)	0.0038(3)	0.0008(2)	0
Cu5	0.0041(5)	0.0094(9)	-0.0041(5)	0	-0.0094(9)
Cu8	0	0	0	0	0.0017(3)
Cu10	0	0	0	0	-0.0049(6)
Cu11	0	0.0018(5)	0	0	0

**Tabelle A.45.:** Ausgewählte Abstände für  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S aus Einkristalldaten bei 293 K bestimmt.

Atom1	Atom2	Abstand / Å	Atom1	Atom2	Abstand / Å
Te1	Cu6	2.772(4)	S1	Cu4	2.264(7)
	Cu7	2.758(5)	S2	Cu5	2.215(9)
	Cu8	2.663(5)		Cu6	2.356(8)
		2.690(5)		Cu10	2.359(9)
	Cu9	2.583(6)	S3	Cu7	2.314(7)
	Cu10	2.560(5)	S4	Cu1	2.308(11)
Te2	Cu2	2.629(7)		Cu9	2.271(10)
	Cu4	2.592(4)		Cu11	2.365(9)
	Cu7	2.603(5)	Cu1	Cu3	2.632(9)
	Cu8	2.663(5)		Cu11	1.483(8)
	Cu9	2.687(6)	Cu2	Cu7	2.586(7)
Te3	Cu1	2.570(7)		Cu10	2.672(7)
	Cu3	2.688(4)	Cu3	Cu3	2.666(6)
	Cu4	2.573(5)			2.590(6)
		2.618(4)		Cu11	2.510(6)
	Cu10	2.701(6)	Cu4	Cu8	2.596(6)
	Cu11	2.755(6)		Cu10	2.639(7)
Te4	Cu1	2.573(7)	Cu6	Cu8	2.653(5)
	Cu2	2.578(6)	Cu8	Cu8	2.662(6)
	Cu3	2.624(6)		Cu9	2.646(7)
		2.737(4)			
	Cu11	2.679(5)			



**Abbildung A.11.:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\alpha\text{-Cu}_6\text{Te}_3\text{S}$  bei 298 K mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung im Vergleich mit dem aus den Einkristalldaten von Makovicky berechneten.

## A.2.4.3. Rietveld-Analysen

**Tabelle A.46.:** Atomlagen, Besetzungsfaktoren (*s.o.f.*) und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) für  $\alpha$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S (293 K) und  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S (473 und 673 K) bestimmt nach der Rietveld-Methode. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Isotrope Auslenkungsparameter ohne Standardabweichung wurden auf dem angegebenen Wert festgehalten und nicht weiter verfeinert.  $U_{eq}$  ist als Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

Atom	<i>s.o.f.</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
<b><math>\alpha</math>-Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S 293 K</b>						
Te1	1	12 <i>b</i>	0.003(4)	0.114(3)	0.254(4)	0.01(1)
Te2	1	12 <i>b</i>	0.003(3)	0.380(3)	0.249(3)	0.01(1)
Te3	1	12 <i>b</i>	0.124(3)	0.250(4)	0.499(4)	0.02(1)
Te4	1	12 <i>b</i>	0.249(5)	0.501(4)	0.386(3)	0.04(2)
S1	1	4 <i>a</i>	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01
S2	1	4 <i>a</i>	0.25(2)	0.25(2)	0.25(2)	0.01
S3	1	4 <i>a</i>	0.50(1)	0.50(1)	0.50(1)	0.01
S4	1	4 <i>a</i>	0.75(1)	0.75(1)	0.75(1)	0.01
Cu1	0.53(7)	12 <i>b</i>	0.25(1)	0.68(1)	0.10(1)	0.01
Cu2	0.57(5)	12 <i>b</i>	0.163(8)	0.793(6)	-0.066(7)	0.02
Cu3	1	12 <i>b</i>	-0.008(6)	0.640(7)	-0.074(7)	0.02
Cu4	1	12 <i>b</i>	-0.003(8)	0.856(8)	0.074(7)	0.06
Cu5	1	4 <i>a</i>	0.161(7)	0.661(7)	-0.161(7)	0.05
Cu6	1	4 <i>a</i>	0.336(7)	0.836(7)	-0.336(7)	0.03
Cu7	1	12 <i>b</i>	-0.027(6)	0.367(6)	-0.083(8)	0.07
Cu8	1	12 <i>b</i>	0.076(7)	0.991(7)	0.145(8)	0.02
Cu9	0.8(1)	12 <i>b</i>	0.244(9)	0.82(1)	0.398(9)	0.05
Cu10	0.9(1)	12 <i>b</i>	0.389(7)	0.742(6)	-0.182(7)	0.03
Cu11	0.47(7)	12 <i>b</i>	0.17(1)	0.645(9)	0.18(1)	0.02
<b><math>\beta</math>-Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S 473 K</b>						
Te1	1	6 <i>c</i>	0.25	0.5	0	0.068(2)
S1	1	2 <i>a</i>	0	0	0	0.03
Cu1	0.367(3)	24 <i>i</i>	-0.144(1)	-0.004(2)	-0.291(1)	0.078(4)
Cu2	0.398(10)	8 <i>e</i>	-0.178(1)	0.178(1)	-0.178(11)	0.04
<b><math>\beta</math>-Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S 673 K</b>						
Te1	1	6 <i>c</i>	0.25	0.5	0	0.096(3)
S1	1	2 <i>a</i>	0	0	0	0.08
Cu1	0.367(4)	24 <i>i</i>	-0.139(1)	0.020(2)	-0.295(1)	0.106(5)
Cu2	0.40(1)	8 <i>e</i>	-0.178(1)	0.178(1)	-0.178(1)	0.05

**Tabelle A.47.:** Rietveld-Analyse von  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 673 K.

	Cu <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> S
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	796.1
Gitterparameter	
$a$ / Å	7.4162(5)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	407.89(4)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $P\bar{4}3n$ (Nr. 218), 2
Temperatur / K	673(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.48
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	103.423
F(000)	692
$\theta$ -Bereich / °	11.005-90.085; Schrittweite: 0.015
Anzahl Messpunkte	5273
Profilanpassung	Pseudo-Voigt
Untergrund	25 Chebyshev-Polynome
$R_p$	0.0326
$R_{wp}$	0.0447
$R(all)$	0.1168
$R_w(all)$	0.0640
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	2.19/-0.77

**Tabelle A.48.:** Rietveld-Analyse von  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 473 K.

	Cu <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> S
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	796.1
Gitterparameter	
$a$ / Å	7.3609(1)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	398.83(4)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $P\bar{4}3n$ (Nr. 218), 2
Temperatur / K	473(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.627
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	105.771
F(000)	692
$\theta$ -Bereich / °	11.005-90.085; Schrittweite: 0.015
Anzahl Messpunkte	5273
Profilanpassung	Pseudo-Voigt
Untergrund	25 Chebyshev-Polynome
$R_p$	0.0322
$R_{wp}$	0.0468
$R(\text{all})$	0.0772
$R_w(\text{all})$	0.0493
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	1.28/-1.01

**Tabelle A.49.:** Rietveld-Analyse von  $\beta$ -Cu<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S bei 293 K.

	Cu <sub>4.8(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br
verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>4.9(1)</sub> Te <sub>3</sub> Br
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	796.1
Gitterparameter	
$a$ / Å	14.699(1)
$V_{EZ}$ / Å <sup>3</sup>	3176.0(1)
Kristallsystem, Raumgruppe, $Z$	kubisch, $P2_13$ (Nr. 198), 16
Temperatur / K	293(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm <sup>-3</sup>	6.578
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	106.26
F(000)	5536
$\theta$ -Bereich / °	11.005-90.085; Schrittweite: 0.015
Anzahl Messpunkte	5273
Profilanpassung	Pseudo-Voigt
Untergrund	25 Chebyshev-Polynome
$R_p$	0.0319
$R_{wp}$	0.0438
$R(\text{all})$	0.1237
$R_w(\text{all})$	0.0798
$\rho_{\text{max/min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	2.17/-1.70

### A.3. Weitere durchgeführte Untersuchungen

Der folgende Abschnitt enthält in tabellarischer Form Informationen zu den durchgeführten Substitutionsversuchen innerhalb der Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide mit Lithium und Natrium. Es sind jeweils die eingesetzten Edukte, Temperaturen und identifizierte Phasen angegeben.

**Tabelle A.50.:** Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „Na<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>Cl“.

Edukte	Temperatur / K	erhaltene Phasen
Na, Te, NaCl	623	Na <sub>2</sub> Te, NaCl
	993	Na <sub>2</sub> Te, NaTe <sub>3</sub> , NaCl
Na <sub>2</sub> Te, NaCl	873	Na <sub>2</sub> Te, NaTe <sub>3</sub> , NaCl

**Tabelle A.51.:** Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „Li<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S“.

Edukte	Temperatur / K	erhaltene Phasen
Li, Te, S	623	Li <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> Te, LiTe <sub>3</sub>
	723	Li <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> Te, LiTe <sub>3</sub>
	873	Li <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> Te, LiTe <sub>3</sub>
Li <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> Te, Te	973	Li <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> Te, LiTe <sub>3</sub>

**Tabelle A.52.:** Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „Na<sub>6</sub>Te<sub>3</sub>S“.

Edukte	Temperatur / K	erhaltene Phasen
Na, Te, S	623	Na <sub>2</sub> Te
	723	Na <sub>2</sub> Te



**Tabelle A.53.:** Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „Li<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>“.

Edukte	Temperatur / K	erhaltene Phasen
Li, Te, LiBr	623	Li <sub>2</sub> Te, LiBr
	753	Li <sub>2</sub> Te, LiTe <sub>3</sub> , LiBr
	423	Li <sub>2</sub> Te, LiTe <sub>3</sub> , LiCl

**Tabelle A.54.:** Edukte, eingesetzte Temperaturen und erhaltene Phasen bei der nominellen Einwaage „Na<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>“.

Edukte	Temperatur / K	erhaltene Phasen
Na, Te, NaCl	503	Na <sub>2</sub> Te, NaTe <sub>3</sub> , NaCl
	623	Na <sub>2</sub> Te, NaCl
	973	Na <sub>2</sub> Te, NaCl
Na <sub>2</sub> Te, Te, NaCl	873	Na <sub>2</sub> Te, NaCl

**Tabelle A.55.:** Reaktionsparameter der Solvothormalansätze.

nominelle Einwaage	Ansatz	V / mL	pH-Wert	Aufheizrampe /h	Reaktionsdauer / h
Li <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Cl	1	30	2	2	48
-	2	30	2.5-3	2	48
-	3	30	9	2	48
-	4	30	>9	2	48
-	5	30	>9	2	48
-	6	15	8.5	2	48
-	7	15	14	undef.	84
-	8	15	6	undef.	84
-	9	15	<1	undef.	84
-	10	15	<1	undef.	48
Na <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Cl	11	15	<1	undef.	48
-	12	15	6.5	undef.	48
-	13	15	>12	undef.	48
-	14	15	3.5	undef.	48
-	15	15	7.5	undef.	48
-	16	15	>9	undef.	48
-	17	15	3.5	4	20
-	18	15	3	4	20
-	19	15	3	4	20
-	20	15	3	4	20
-	21	15	3	4	20
-	22	15	3	4	20
-	23	15	3	4	20

**Tabelle A.56.:** Durchgeführte Solvothermalansätze und entstandene Produkte.

nominelle Einwaage	Ansatz	Hauptphase	Nebenphase
Li <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Cl	1	Te	TeO <sub>2</sub>
	2	TeO <sub>2</sub>	Te
	3	Te	-
	4	Te	-
	5	Te	-
	6	Te	TeO <sub>2</sub>
	7	Te	-
	8	Te	-
	9	Te	-
Na <sub>5</sub> Te <sub>2</sub> Cl	10	Te	-
	11	Te	-
	12	TeO <sub>2</sub>	-
	13	Te	-
	14	Te	-
	15	Te	-
	16	Te	-
	17	Te	-
	18	Te	-
	19	Te	-
	20	Te	-
	21	Te	-
	22	Te	-