



Technische Universität München

Fakultät für Chemie

Fachgebiet: Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

**Synthese, Struktur und Eigenschaften  
halbleitender  
Pniktide, Chalkogenide und inverser Clathrate**

**Franziska Baumer**

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: Prof. Dr. Klaus Köhler  
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Tom Nilges  
2. Prof. Dr. Thomas Brück

Die Dissertation wurde am 01.06.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und  
durch die Fakultät für Chemie am 27.07.2017 angenommen.



Darin besteht das Wesen der Wissenschaft.  
Zuerst denkt man etwas, das wahr sein könnte.  
Dann sieht man nach, ob es der Fall ist  
und im allgemeinen ist es nicht der Fall.

*B. Russell*

Manchmal aber ist es doch der Fall...

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von März 2014 bis Mai 2017 an der Technischen Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Tom Nilges in der Fachgruppe Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien durchgeführt.

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



Während meiner Promotion haben mich viele unterstützt und sind mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Dafür möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken, insbesondere bei:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Tom Nilges für die Themenstellung sowie die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen.

Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum (TU München) und Nitin Saxena für die Herstellung der anorganisch-organischen Dünnschichtfilme.

Prof. Dr. S. Martin Brandt (TU München) und Anton Greppmair für die Herstellung der anorganischen Dünnschichtfilme, die Nachbehandlung mittels Lasersintern sowie der SEM-Charakterisierung.

Prof. Dr. Chongwu Zhou (University of Southern California) und Yuqiang Ma für die Hilfe bei der Exfoliation sowie dem Bau der Feldeffektransistoren von Antimon substituierten violetterem Phosphor.

Prof. Dr. Brent C. Melot (University of Southern California) und Abbey Neer für die Hilfe bei den PPMS-Messungen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit am Einkristall.

Dr. André Lindemann (Firma NETZSCH) für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen.

Dr. Wilhelm Klein für die zügige Durchführung der Hochtemperatureinkristallmessungen.

Dr. Alex Pöthig für das bereitwillige zur Verfügung Stellen seines gesamten Einkristalldiffraktometerfuhrparks.

Dr. Konrad Schäfer - unserem ehemaligen Postdoc, für die vielen Anregungen zu neuen Synthesen bzw. Synthesemethoden, für die Weitergabe seines SEM- und EDX-Wissens sowie die geduldige Einarbeitung und ausdauernde Hilfe bei der Einkristallstrukturverfeinerung.

Thomas Hurnaus für den unkomplizierten kleinen Dienstweg und das Mixen der Proben.

Lucia Weissenborn, ohne die ich im Bürokratiewahnsinn versunken wäre.

Lavinia Scherf und Tassilo Restle für die Hochtemperatur-DSC-Messungen sowie Carolin Grotz und Maximilian Baumgartner für die Tieftemperatur-DSC-Messungen.

Katharina Freitag für die Impedanzspektroskopiemessungen.

Daniela Pfister für die Ramanspektroskopiemessungen.

Meinen Forschungspraktikanten Hülya Avci, Julia Kröger, Thomas Wylezich, Felix Reiter, Sebastian Kernbichl und Leon Schuchmann sowie meinen beiden Masteranden Hülya Avci und Felix Reiter für ihre Arbeit mit der sie zu den vorgestellten Ergebnissen beigetragen haben.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Nilges und des AK Fässler für die gute Zusammenarbeit und die gemeinsamen Feierabende.

Maxi für die angenehme Zeit im Schreibraum und für seine ausgeglichene Art in Phasen, in denen viel geschimpft wurde.

Andrea und Konrad für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Freunden zu Hause und in München, meinen Nichten und Neffen sowie meinen Geschwistern für die stetige Rückführung in den normalen außeruniversitären Alltag.

Meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben, sei es finanziell oder moralisch. Das Wissen jemanden hinter sich stehen zu haben, macht vieles einfacher bzw. möglich.

Konrad für die unermüdliche Unterstützung in den letzten Monaten und für die wunderschöne Zeit, die wir bisher miteinander verbringen durften.



## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der thermoelektrischen Charakterisierung sowohl neu synthetisierter als auch in der Literatur bekannter Verbindungen. Methoden zur Optimierung ihrer thermoelektrischen Eigenschaften werden diskutiert. Die Untersuchungen beinhalten Pniktide, Chalkogenide sowie inverse Clathrate des Typ I.

Anhand eines Einkristalls und einer polykristallinen Probe von schwarzem Phosphor wurde die zur thermoelektrischen Charakterisierung verwendete Messapparatur validiert. Struktur-Eigenenschaftsbeziehungen konnten anhand thermoelektrischer Messungen am *p*-Halbleiter  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  gezeigt werden.

Im System Ag-Te gelang es Stützit ( $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ ) strukturell und thermoelektrisch temperaturabhängig zu charakterisieren. Die Anionenteilstruktur beinhaltet bei Raumtemperatur mit  $6^3$  Netzwerken, Kagomé Netzen und  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten typische Motive von Münzmetall(poly)chalkogenid-halogeniden. Hervorgerufen durch eine langsame Zersetzung wird bei erhöhten Temperaturen  $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$  erhalten.  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  besitzt *p*-Halbleitereigenschaften. Die Kombination aus einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, einem großen Seebeckkoeffizienten gepaart mit einer Wärmeleitfähigkeit im Bereich von klassischen Isolatoren ergab einen *ZT*-Wert von 0,57 bei 680 K.

Die bekannten Thermoelektrika  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  sowie  $\text{AgBiSe}_2$  wurden nanostrukturiert und zur Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien verwendet. Die dafür benötigten Nanopartikel konnten mittels Top-Down Verfahren erhalten werden. Durch eine spezielle Laser-Sinterbehandlung gelang es eine mesoporöse Struktur mit einer vielschichtigen Fehlordnung zu generieren. Organisch-anorganische Dünnschichtfilme konnten aus einer Mischung von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  Nanopartikeln und dem Polymergemisch PEDOT:PSS erzeugt werden.

Im System Ge-*Pn*-*X* (*Pn* = P, As, Sb; *X* = Br, I) gelang es, inverse Clathrate des Typ I strukturell aufzuklären und ihre thermoelektrischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Unterbesetzung der Gastpositionen konnte mittels Einkristallstrukturverfeinerung und Rietveldanalyse nachgewiesen werden.  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  und  $\text{Ge}_{39,3}\text{P}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  zeigen *n*-Halbleitereigenschaften. Die Wärmeleitfähigkeit ist infolge der sehr guten Beweglichkeit der Gastatome äußerst gering. Begründet durch eine niedrige elektrische Leitfähigkeit weisen die dargestellten Clathratverbindungen sehr geringe *ZT*-Werte auf.

$\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  wird als neues 2D Material mit seinen optoelektronischen Eigenschaften vorgestellt. Es ist isostrukturell zu violetterm Phosphor und zeigt Halbleitereigenschaften. Die Verbindung konnte bis auf wenige Monolagen exfoliert und daraus Feldeffekttransistoren hergestellt werden. Messungen ergaben Photoaktivität im sichtbaren Licht, sodass ein Einsatz von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  als Photodetektor denkbar ist.



## Abstract

The present thesis deals with the thermoelectric characterization of known and newly synthesized compounds. Methods for the optimization of their thermoelectric properties are discussed. The investigations include pnictides, chalcogenides as well as inverse clathrates of type I.

The measuring device for the determination of thermoelectric properties was validated on the basis of a polycrystalline sample and a single crystal of black phosphorus. Thermoelectric studies on the *p*-type semiconductor  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  revealed the relations between its structure and physical properties.

Stützite ( $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ ) of the Ag-Te system, was structurally and thermoelectrically characterized. The anionic substructure of the room temperature phase forms  $\text{Te}_2^{2-}$  units as well as honeycomb  $6^3$  and Kagomé-like  $3.6.3.6$  nets, which are typical units in coinage-metal (poly)chalcogenide halides. Due to a slow decomposition at higher temperatures  $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$  is obtained.  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  is a *p*-type semiconductor with a high electrical conductivity and a large Seebeck coefficient. Together with a low thermal conductivity in the range of classic isolators,  $ZT$ -values of 0,57 at 680 K could be achieved.

Nanostructuring of the literature known thermoelectric materials  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  and  $\text{AgBiSe}_2$  as well as the fabrication of organic-inorganic hybrid materials could be realized. The required nanoparticles were obtained by using Top-down methods. Thin films with a mesoporous, multiscale disordered network were generated by applying pulsed laser annealing. Combining  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  with the polymer blend PEDOT:PSS led to organic-inorganic thin films.

Inverse clathrates of type I in the system Ge-*Pn*-*X* (*Pn* = P, As, Sb; *X* = Br, I) could be structurally characterized and their thermoelectric properties investigated. Single crystal structure refinement and Rietveldanalysis showed partial occupance of the guest position.  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  and  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  are *n*-type semiconductors. The high mobility of the guest atoms within the framework structure leads to a very low thermal conductivity. Due to low electrical conductivity these compounds could reach only small  $ZT$ -values.

$\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  is reported as a new 2D material with its optoelectronic properties. It is isostructural to violet phosphorus and reveals semiconductor behaviour. The exfoliation down to only a few monolayers and the fabrication of field effect transistors could be realised.  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  demonstrates a photoresponse in the wavelength range of visible light and is therefore a candidate as a two-dimensional material for applications in visible light detectors.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Bedeutung thermoelektrischer Materialien . . . . .	1
1.2. Anwendungspotential von Phosphor und seinen Verbindungen mit schwereren Homologen . . . . .	2
1.3. Motivation und Zielsetzung . . . . .	2
1.4. Strategien zur Maximierung des Gütefaktors . . . . .	3
1.5. Thermoelektrisch interessante Materialklassen . . . . .	5
<b>2. Experimenteller Teil</b>	<b>7</b>
2.1. Synthese der Verbindungen . . . . .	7
2.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	7
2.1.2. Verwendete Chemikalien . . . . .	7
2.2. Röntgenographische Methoden . . . . .	8
2.2.1. Pulverdiffraktometrie . . . . .	8
2.2.2. Einkristallstrukturanalyse . . . . .	9
2.3. Elementaranalyse . . . . .	9
2.4. Mikroskopie . . . . .	10
2.4.1. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	10
2.4.2. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	10
2.5. Thermische Analyse . . . . .	10
2.6. Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	10
2.6.1. Ramanspektroskopie . . . . .	10
2.6.2. Photolumineszenzspektroskopie . . . . .	10
2.7. Bestimmung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit von polykristallinen Proben . . . . .	11
2.8. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Einkristallen . . . . .	11
2.9. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	12
2.10. Herstellung von Nanopartikeln . . . . .	12
2.10.1. AgBiSe <sub>2</sub> – Kugelmühle . . . . .	12
2.10.2. Ag <sub>10</sub> Te <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> – Standmixer . . . . .	12
2.11. Herstellung und Messungen an Feldeffekttransistoren von P <sub>20,56</sub> Sb <sub>0,44</sub> . . . . .	12
<b>3. Seebeckmesstand</b>	<b>15</b>
3.1. Geräteaufbau der <i>SBA 458</i> . . . . .	15

3.2.	Messprinzip der <i>SBA 458</i> . . . . .	15
3.2.1.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	17
3.2.2.	Messung des Seebeckkoeffizienten . . . . .	18
3.3.	Versuchssoftware der <i>SBA 458</i> . . . . .	18
3.4.	Probenvorbereitung . . . . .	19
3.5.	Messbeispiele . . . . .	20
3.5.1.	$\text{Cu}_7\text{PSe}_6$ . . . . .	21
3.5.2.	Schwarzer Phosphor . . . . .	23
3.6.	Zusammenfassung . . . . .	25
<b>4.</b>	<b>Untersuchungen im System Ag-Te</b> . . . . .	<b>27</b>
4.1.	Einleitung . . . . .	27
4.2.	Syntheseparameter für $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	28
4.3.	Zusammensetzung und Kristallwachstum von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	30
4.4.	Thermische Analyse von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	30
4.5.	Temperaturabhängige Röntgenbeugung an einem $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ Einkristall . . . . .	32
4.5.1.	Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur . . . . .	32
4.5.2.	Strukturbeschreibung von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	32
4.5.3.	Vergleich der Struktur von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ mit Literaturangaben . . . . .	36
4.5.4.	Einkristallstrukturanalyse bei 660 K . . . . .	39
4.5.5.	Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	39
4.5.6.	Vergleich des Strukturmodells 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ mit Literaturangaben . . . . .	40
4.5.7.	Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	43
4.5.8.	Vergleich der beiden Strukturmodelle . . . . .	44
4.5.9.	Reversibilität der Phasenübergänge . . . . .	46
4.6.	Pulverdiffraktometrie von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	47
4.7.	Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ Phasen . . . . .	48
4.8.	Zusammenfassung . . . . .	52
<b>5.</b>	<b>Nanostrukturierte thermoelektrische Hybridmaterialien</b> . . . . .	<b>53</b>
5.1.	Verwendete Komponenten . . . . .	54
5.2.	Herstellung der Nanopartikel . . . . .	54
5.2.1.	Kugelmühle . . . . .	55
5.2.2.	Standmixer . . . . .	56
5.3.	Laser-gesinterte Dünnschichtfilme . . . . .	57
5.4.	Organisch-anorganische Dünnschichtfilme . . . . .	58
5.5.	Zusammenfassung . . . . .	58
<b>6.</b>	<b>Inverse Clathrate im System Ge-<i>Pn</i>-<i>X</i> (<i>Pn</i> = P, As, Sb; <i>X</i> = Br, I)</b> . . . . .	<b>61</b>
6.1.	Einleitung . . . . .	61
6.1.1.	Historie der Clathrate . . . . .	61
6.1.2.	Strukturtypen inverser Clathrate . . . . .	62

6.1.3. Motivation . . . . .	63
6.2. Einfluss der Syntheseparameter . . . . .	63
6.2.1. Edukte . . . . .	64
6.2.2. Partialdruck und Diffusionsstrecke . . . . .	65
6.2.3. Synthesetemperatur und Abkühlrate . . . . .	66
6.2.4. Optimierte Synthese . . . . .	66
6.3. SEM-Bilder und Untersuchungen zur Elementzusammensetzung von Einkristallen inverser Clathrate des Typ I . . . . .	67
6.4. Kristallchemie inverser Clathrate des Typ I . . . . .	68
6.4.1. Strukturchemie der Clathrate des Typ I . . . . .	68
6.4.2. Strukturverfeinerung . . . . .	69
6.5. Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung . . . . .	76
6.6. Ramanspektroskopie . . . . .	80
6.7. Thermische Analyse . . . . .	82
6.7.1. Thermisches Verhalten von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . . . . .	83
6.7.2. Thermisches Verhalten von $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	86
6.7.3. Weiterführende Untersuchungen . . . . .	88
6.8. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ und $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	90
6.8.1. Messung der elektrischen Leitfähigkeit am Einkristall . . . . .	90
6.8.2. Thermoelektrische Charakterisierung polykristalliner Proben . . . . .	94
6.9. Zusammenfassung . . . . .	98
<b>7. Antimon substituierter violetter Phosphor</b> . . . . .	<b>101</b>
7.1. Einleitung . . . . .	101
7.2. Syntheseparameter . . . . .	102
7.3. Kristallwachstum und Elementzusammensetzung . . . . .	103
7.4. Kristallchemie . . . . .	105
7.4.1. Struktur von violetter Phosphor . . . . .	105
7.4.2. Strukturverfeinerung von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	106
7.4.3. Vergleich der Kristallstruktur von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ mit violetter Phosphor . . . . .	108
7.4.4. Auswertung des reziproken Raums . . . . .	110
7.5. Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	112
7.6. Thermische Analyse . . . . .	113
7.7. Transmissionselektronenmikroskopie an $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	113
7.8. Ramanspektroskopie . . . . .	113
7.9. Photolumineszenzspektroskopie . . . . .	116
7.10. Herstellung von Feldeffekttransistoren . . . . .	117
7.11. Untersuchung der Ladungsträgereigenschaften . . . . .	120
7.12. Zusammenfassung . . . . .	122
<b>8. Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>123</b>

<b>A. Anhang</b>	<b>139</b>
A.1. Nachtrag zu Kapitel 4 . . . . .	139
A.2. Nachtrag zu Kapitel 6 . . . . .	141
A.3. Verfeinerungs- und kristallographische Daten . . . . .	144
<b>B. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>167</b>
<b>C. Genehmigter Nachdruck einer Veröffentlichung</b>	<b>169</b>



# Abbildungsverzeichnis

3.1.	Aufbau des Messkopfes des Messstandes <i>SBA 458</i> . . . . .	16
3.2.	Messprinzip der elektrischen Leitfähigkeit des Messstandes <i>SBA 458</i> . . . . .	17
3.3.	Messprinzip des Seebeckkoeffizienten des Messstandes <i>SBA 458</i> . . . . .	18
3.4.	Messfenster der Software <i>SBA 458</i> . . . . .	19
3.5.	Einstellungen der Software <i>SBA 458</i> . . . . .	20
3.6.	DSC-Signal, Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit von $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$ . . . . .	22
3.7.	Kristallstruktur und Aufnahme eines Einkristalls von schwarzem Phosphor. . . . .	23
3.8.	Elektrische Leitfähigkeit von einer polykristallinen Probe von schwarzem Phosphor. . . . .	24
3.9.	Seebeckkoeffizient einer polykristallinen Probe und eines Einkristalls von schwarzem Phosphor. . . . .	25
4.1.	In der Literatur angegebenes Phasendiagramm des Systems Ag-Te. . . . .	28
4.2.	Lichtmikroskopische Aufnahme einer getemperten Probe von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	30
4.3.	DSC-Messung von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	31
4.4.	Kristallstruktur von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	35
4.5.	Vergleich der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ nach <i>Krebs</i> mit der vorgestellten Strukturverfeinerung. . . . .	37
4.6.	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Ag}_2\text{Te}$ und $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	38
4.7.	Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	41
4.8.	Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	45
4.9.	Glaskapillare mit $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ Einkristall nach einer Einkristallmessung bei 660 K. . . . .	46
4.10.	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	47
4.11.	DSC-Signal, Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	49
4.12.	Seebeckkoeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit und berechneter <i>ZT</i> -Wert von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	51
5.1.	Top-down Verfahren zur Herstellung der suspendierten Nanopartikel. . . . .	55
5.2.	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{AgBiSe}_2$ Nanopartikeln. . . . .	56
5.3.	SEM-Bilder von $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ Bodensatzpartikeln nach Behandlung im Standmixer. . . . .	57
5.4.	SEM-Bild von Laser-gesinterten Dünnschichtfilmen aus $\text{AgBiSe}_2$ . . . . .	57
6.1.	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ampullen mit $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . . . . .	64
6.2.	Farbige Nebenphasen im System Ge-P-I. . . . .	65
6.3.	SEM-Aufnahme eines $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ Einkristalls. . . . .	67
6.4.	Kristallstruktur anorganischer Clathrate des Typ I. . . . .	69

6.5.	Ladungssituation innerhalb des Clathratgerüsts. . . . .	73
6.6.	Rietveldanalyse von $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	78
6.7.	Ramanspektren der inversen Clathrate im System Ge- <i>Pn</i> -I ( <i>Pn</i> = P, As, Sb). . . . .	81
6.8.	Ramanspektren der inversen Clathrate im System Ge-Sb- <i>X</i> ( <i>X</i> = Br, I). . . . .	82
6.9.	DSC-Messung von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . . . . .	85
6.10.	DSC-Messung von $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	87
6.11.	Zellparameter abgeschreckter Proben von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ und $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	89
6.12.	Kontaktierter $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ Einkristall zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit. . . . .	91
6.13.	Gemessene U-I-Kurve eines $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ Einkristalls. . . . .	91
6.14.	Bode-Plot eines $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ Einkristalls bei 298 K. . . . .	92
6.15.	Elektrische Leitfähigkeitsmessung eines $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ Einkristalls. . . . .	93
6.16.	Messung des Seebeckkoeffizient, der elektrische Leitfähigkeit sowie der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . . . . .	95
6.17.	Messung des Seebeckkoeffizient, der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	97
7.1.	Aufnahme von Ampullen mit $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	102
7.2.	SEM-Aufnahmen verschiedener $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ Kristalle. . . . .	104
7.3.	Kristallstruktur von violetterm Phosphor. . . . .	105
7.4.	Tubulare Baueinheiten mit Bindungsabständen von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ und violetterm Phosphor. . . . .	108
7.5.	Schichtaufnahmen des reziproken Raums von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	111
7.6.	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	112
7.7.	TEM-Messungen an $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ Einkristallen. . . . .	114
7.8.	Ramanspektrum von violetterm Phosphor und von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	115
7.9.	Photolumineszenzspektrum von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	116
7.10.	Schematische Darstellung der Schichtstruktur von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	117
7.11.	Herstellung eines Feldeffekttransistors. . . . .	118
7.12.	Schematischer Aufbau eines Feldeffekttransistors. . . . .	119
7.13.	Übertragungskennlinie eines FETs von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	120
7.14.	$I_{ds}$ -Werte eines FETs von $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ aufgetragen gegen die Zeit. . . . .	121
A1.	Gemessene Temperaturleitfähigkeit $a$ von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	139
A2.	Gemessene spezifische Wärmekapazität $C_p$ von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	140
A3.	Aufnahme von abgeschreckten Ampullen mit $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ und $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	141
A4.	Gemessene Temperaturleitfähigkeit $a$ von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . . . . .	143
A5.	Gemessene Temperaturleitfähigkeit $a$ von $\text{Ge}_{39,4}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . . . . .	143
A6.	Rietveldanalyse von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . . . . .	154
A7.	Rietveldanalyse von $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$ . . . . .	159
A8.	Rietveldanalyse von $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$ . . . . .	162

# Tabellenverzeichnis

2.1.	Zur Synthese verwendete Chemikalien. . . . .	8
4.1.	Übersicht über die in der Literatur angegebenen Stöchiometrien und Raumgruppen für $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	29
4.2.	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	33
4.3.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	34
4.4.	Interatomare Abstände innerhalb des Anionenteilgitters für $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . . . . .	36
4.5.	Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für das Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	42
4.6.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für das Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	42
4.7.	Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für das Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	43
4.8.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für das Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . . . . .	44
6.1.	Vergleich der Wyckoffpositionen und Besetzungsfaktoren der inversen Clathrate des Typ I im System Ge-P-I in $Pm\bar{3}n$ und $P4\bar{3}n$ . . . . .	71
6.2.	Gütefaktoren und Restelektronendichten für die Strukturlösung der inversen Clathrate des Typ I im System Ge-P-I in $Pm\bar{3}n$ und $P4\bar{3}n$ . . . . .	71
6.3.	Gütefaktoren und Restelektronendichten für die Strukturlösung der inversen Clathrate des Typ I im System Ge-As-I in $Pm\bar{3}n$ und $P4\bar{3}n$ . . . . .	72
6.4.	Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für inverse Clathrate des Typ I im System Ge- $Pn$ - $X$ ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ; $X = \text{Br, I}$ ). . . . .	75
6.5.	Zusammensetzung und Zellparameter aus Rietveldanalyse und Einkristalldaten für inverse Clathrate im System Ge- $Pn$ - $X$ ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ; $X = \text{Br, I}$ ). . . . .	76
6.6.	Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ und $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ mit Literaturwerten. . . . .	98
7.1.	Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ aus Einkristalldaten. . . . .	107
7.2.	Vergleich der Gitterparameter von violetter Phosphor mit $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	109
A1.	EDS-Ergebnisse für inverse Clathrate im System Ge- $Pn$ - $X$ ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ; $X = \text{Br, I}$ ). . . . .	141
A2.	Theoretische spezifische Wärmekapazitäten der Elemente im System Ge- $Pn$ -I ( $Pn = \text{P, As}$ ). . . . .	142

A3.	Berechnete spezifische Wärmekapazitäten aus den Elementen für $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ und $\text{Ge}_{39,4}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ .	142
A4.	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ .	144
A5.	Anharmonische Beiträge dritter Ordnung der Silberatome in $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ .	145
A6.	Anisotrope Auslenkungsparameter für das Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ .	146
A7.	Anharmonische Beiträge dritter Ordnung der Silberatome für das Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ .	147
A8.	Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre für das Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ .	148
A9.	Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{Å}^2$ für das Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ bei 660 K aus Einkristalldaten.	149
A10.	Anharmonische Beiträge dritter Ordnung der Silberatome für das Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ .	150
A11.	Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre für das Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ bei 660 K aus Einkristalldaten.	151
A12.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ aus Einkristalldaten.	152
A13.	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ aus Einkristalldaten.	152
A14.	Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ aus Einkristalldaten.	152
A15.	Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ aus einer Rietveldverfeinerung.	153
A16.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ aus einer Rietveldverfeinerung.	153
A17.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ aus Einkristalldaten.	155
A18.	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ aus Einkristalldaten.	155
A19.	Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ aus Einkristalldaten.	156
A20.	Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ aus einer Rietveldverfeinerung.	156
A21.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ aus einer Rietveldverfeinerung.	156
A22.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$ aus Einkristalldaten.	157
A23.	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$ aus Einkristalldaten.	157
A24.	Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$ aus Einkristalldaten.	158
A25.	Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$ aus einer Rietveldverfeinerung.	158
A26.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$ aus einer Rietveldverfeinerung.	158
A27.	Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$ aus Einkristalldaten.	160
A28.	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$ aus Einkristalldaten.	160

---

A29. Interatomare Abstände für $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$ aus Einkristalldaten. . . . .	161
A30. Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$ aus einer Rietveldverfeinerung. . . . .	161
A31. Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$ aus einer Rietveldverfeinerung. . . . .	161
A32. Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren für $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	163
A33. Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ aus Einkristalldaten. . . . .	164
A34. Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre für $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . . . . .	165



# 1. Einleitung

## 1.1. Bedeutung thermoelektrischer Materialien

Mit der steigenden Bedeutung sauberer und effizienter Energieerzeugung in Hinblick auf den Klimawandel und die Verknappung fossiler Energieträger, rücken erneuerbare Energiequellen zur Energiegewinnung immer mehr in den Fokus der Wissenschaft. Neben der Entwicklung neuer Energiekonzepte, der Verbesserung bestehender alternativer Methoden zur Energiegewinnung (Wind- und Solarkraft, Biomasse etc.) und -speicherung besteht zudem die Notwendigkeit, bereits vorhandene Energiequellen effizienter zu nutzen. Dabei spielen v.a. thermoelektrische (TE) Materialien eine zentrale Rolle. Sie können thermische Energie verschiedener Quellen (u.a. Abwärme aus Verbrennungsprozessen und radioaktivem Zerfall, geothermale und solare Wärme) in elektrische Energie umwandeln. Die Grundlage hierfür bildet der sog. Seebeckeffekt, d.h. die Entstehung einer elektrischen Spannung innerhalb eines Materials infolge eines Temperaturgradienten. Der Wirkungsgrad  $\eta$  eines TE-Bauelementes ist dabei von einer materialspezifischen Konstante, der thermoelektrischen dimensionslosen Gütezahl  $ZT$ , in Kombination mit dem *Carnot*-Wirkungsgrad ( $\Delta T/T_{warm}$ ) nach Gleichung 1.1 definiert ( $T_{mittel} = (T_{kalt} + T_{warm})/2$ ).

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{warm}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_{mittel}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{mittel}} + \frac{T_{kalt}}{T_{warm}}} \quad (1.1)$$

Für einen guten Wirkungsgrad sind somit eine hoher  $ZT$ -Wert wie auch ein großer Temperaturgradient innerhalb des TE-Materials nötig. Mit dem aktuellen Stand der Technik sind momentan Wirkungsgrade von etwa 7% zu erreichen [1]. Für einen rentablen Einsatz in der Industrie müssten diese geringen Wirkungsgrade um das zwei- bis dreifach erhöht werden. Prognosen, wonach Wirkungsgrade von ca. 30% erreichbar sind, setzen die Steigerung des  $ZT$ -Wertes um den Faktor 4 voraus [2]. In die Berechnung des  $ZT$ -Wertes nach Gleichung 1.2 fließt sowohl der Seebeckkoeffizient  $S$ , die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  mit ein.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \cdot T \quad (1.2)$$

Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich additiv aus dem Beitrag der Leitungselektronen  $\kappa_e$  und dem der Gitterschwingungen (Phononen)  $\kappa_{ph}$  zusammen. Somit sind alle Parameter zur Berechnung des  $ZT$ -Wertes über die elektronische Struktur miteinander verknüpft. Die Erhöhung des  $ZT$ -Wertes führt deshalb zu komplexen Fragestellungen. Generell bieten sich Halbleiter als TE-Materialien an. Sie weisen im Vergleich zu Isolatoren und Metallen noch einen relativ hohen Seebeckkoeffizient bei einer geringen Wärmeleitfähigkeit und mäßiger elektrischer Leitfähigkeit auf.

## 1.2. Anwendungspotential von Phosphor und seinen Verbindungen mit schwereren Homologen

Halbleiter stellen nicht nur potentielle Kandidaten für thermoelektrische Bauelemente dar, sie finden auch Anwendung in der Halbleiterelektronik, Photovoltaik sowie in der Optik bzw. Optoelektronik (z.B. in Photodetektoren und Leuchtdioden). Auf der Suche nach neuartigen Materialien mit immer besseren Eigenschaften wurde mit der Entdeckung von Graphen im Jahr 2004 ein völlig neuer Weg beschritten [3–5]. Neben seinen teils herausragenden Eigenschaften ist Graphen aufgrund der fehlenden Bandlücke jedoch nur bedingt für den Einsatz in der Optoelektronik geeignet. Im Laufe der folgenden Jahre konnten von einer Fülle an bereits bekannten Verbindungen weitere Monolagen erhalten und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Als ein Beispiel sei an dieser Stelle nur auf die Klasse der Übergangsmetaldichalkogenide  $MX_2$  (TMDC, transition metal dichalcogenide) verwiesen [6–10]. TMDC decken einen Bandlückenbereich von 1,0 – 1,9 eV ab.

2014 konnte schließlich Phosphoren, eine Monolage von schwarzem Phosphor, von mehreren Forschergruppen erhalten werden [11–13]. Dieses ist aufgrund seiner Bandlücke von 2,2 eV [14], im Gegensatz zu Graphen auch für einen Einsatz in der Optoelektronik geeignet [15–18]. In exfolierten Proben von  $As_{0,83}P_{0,17}$  konnte diese Bandlücke durch Substitution mit dem elektronenreicheren Arsen auf 0,15 eV verkleinert werden, sodass diese Verbindung für Anwendungen im langwelligem Infrarotbereich einsetzbar ist [19]. Ziel aktueller Forschung ist es nun weitere Materialien für den Einsatz in der Optoelektronik auszumachen. Unter diesem Gesichtspunkt werden auch bereits bekannte Elementmodifikationen und Verbindungen neu beleuchtet. Als Beispiel sei hier Hittorfen genannt, welches bei quantenchemischen Berechnungen eine Bandlücke von 2,5 eV zeigte und somit für die Detektion im sichtbaren Licht geeignet wäre [20, 21].

## 1.3. Motivation und Zielsetzung

TE-Materialien wie auch Pniktide zeigen interessante Eigenschaften, welche neben der grundlagenorientierten Forschung durchaus Potential für spätere industrielle Anwendungen mit sich bringen. Neben der Synthese neuer Verbindungen ist es dabei essentiell, Struktur-Eigenschaftsbeziehungen herzustellen. Nur so können Zusammenhänge verstanden und materialabhängige Eigenschaften verbessert werden.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Halbleiter und TE-Materialien, deren strukturelle Charakterisierung sowie die Bestimmung ihrer physikalischen Eigenschaften. Zudem sollten die thermoelektrischen Eigenschaften bereits bekannter Thermoelektrika durch geeignete Strategien verbessert werden. Innerhalb der Pniktide sollten neue Verbindungen synthetisiert, strukturell untersucht und auf mögliche Anwendungen im Bereich der Halbleitertechnologie und Optoelektronik untersucht werden.



Die vorliegende Arbeit ist in zwei Themenkomplexe gegliedert. Der erste Teil beschäftigt sich mit Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von TE-Materialien. In der Literatur bekannte Verbindungen werden thermoelektrisch charakterisiert (Kapitel 3 und 4) und Gütefaktoren mit geeigneten Strategien optimiert (Kapitel 5). Der Themenkomplex wird durch Ergebnisse neuer inverser Clathrate des Typ I im System Ge- $Pn$ - $X$  ( $Pn = P, As, Sb$ ;  $X = Br, I$ ) abgerundet (Kapitel 6).

Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 7) werden die Synthese und Strukturbeschreibung einer Phosphor-Antimon Verbindung vorgestellt. Nanoschichten dieses neuartigen Materials konnten über Exfolierung erhalten, in Feldeffekttransistoren verbaut und auf seine physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

## 1.4. Strategien zur Maximierung des Gütefaktors

Prinzipiell sind zwei Ansatzpunkte zur Erhöhung des  $ZT$ -Wertes möglich: Die Maximierung des Leistungsfaktors ( $S^2\sigma$ ) bzw. die Minimierung der Wärmeleitfähigkeit.

In den meisten TE-Materialien führt eine Erhöhung des Seebeckkoeffizienten zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Ausnahmen sind zwar zum Beispiel mit dotiertem  $Ca_3Co_2O_6$  [22],  $ErAs/InGaAs$  [23, 24] oder in festen Lösungen aus  $In_2O_3$  und  $SnO_2$  [25] in der Literatur bekannt, jedoch sind diese Effekte noch nicht ausreichend verstanden, um gezielte Vorhersagen für neue Thermoelektrika zu treffen. Deshalb liegt momentan u.a. der wissenschaftliche Fokus auf der Erhöhung des Seebeckkoeffizienten bei möglichst geringer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Transporttheorie nach *Boltzmann* stellt einen Zusammenhang zwischen Ladungs- und Energietransport her. Darauf aufbauend kann über die *Mott*-Gleichung (Gl. 1.3) eine Aussage über die Abhängigkeit des Seebeckkoeffizienten von der Zustandsdichte am Fermi-niveau  $E_F$  getroffen werden [26].

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (1.3)$$

Somit ist der Seebeckkoeffizient ein Maß für die Asymmetrie der elektronischen Struktur und drastische Veränderungen der Zustandsdichte nahe des Fermi-niveaus führen demnach zu einem hohen Koeffizienten.

*Mott* stellte zudem in seinen Arbeiten Zusammenhänge zwischen  $Z$  und der Komplexität der Bandstruktur sowie den effektiven Massen und dem Ladungsträgerfluss her (Gl. 1.4) [27].

$$Z \propto \gamma \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}} \tau_z \sqrt{\frac{m_x m_y}{m_z}}}{\kappa_{ph}} \cdot e^{r+1/2} \quad (1.4)$$

Dabei stellt  $\gamma$  die Entartung der Extrema der Bänder dar,  $\tau_z$  die Relaxationszeit der in Transportrichtung  $z$  bewegenden Ladungsträger,  $m_i$  die effektive Masse der Ladungsträger in der  $i$ -ten Richtung und  $r$  einem Beugungsparameter. Viele Minima im Leitungsband ( $n$ -Halbleiter) bzw. viele Maxima im Valenzband ( $p$ -Halbleiter) tragen somit zu einem hohen Seebeckkoeffizienten

bei. Hohe Symmetrien wie kubisch, tetragonal oder hexagonal bilden die Grundlage für eine starke Entartung. Nachdem sich der Gesamtleistungsfaktor durch Summierung der Beiträge aller Extremwerte ergibt, sollte im System nur ein einziger Ladungsträgertyp vorhanden sein [28, 29]. Zudem beinhaltet Gleichung 1.4 das Verhältnis zwischen dem Ladungsfluss und den effektiven Massen. Erfolgt der Trägerfluss in  $z$ -Richtung sollte eine kleine effektive Masse  $m_z$  kombiniert mit sehr großen Massen in  $x$ - und  $y$ -Richtung zu einem hohen  $ZT$ -Wert führen. Diese Voraussetzungen sind hauptsächlich in anisotropen Kristallstrukturen gegeben. Diese Schlussfolgerung steht im Widerspruch zur zuvor geforderten hohen Symmetrie (starke Entartung) und zeigt damit beispielhaft die Vielschichtigkeit der teils konträren Verbesserungs- und Lösungsansätze bei der Entwicklung von TE-Materialien.

Eine hohe elektrische Leitfähigkeit steigert zwar ebenso den Leistungsfaktor führt jedoch auch dazu, dass der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit steigt. Dieses Verhalten wird durch das *Wiedemann-Franz-Gesetz*  $\kappa_e = L\sigma T$  ausgedrückt, wobei die *Lorenz-Zahl*  $L$  eine materialabhängige Konstante darstellt [30]. Die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit ist somit nur über den Beitrag der Gitterschwingungen  $\kappa_{ph}$  möglich. Die restlichen Variablen zur Berechnung des  $ZT$ -Wertes sind über die elektronische Struktur des Materials miteinander verknüpft. Somit ist eine hohe Phononenstreuung nötig, wofür *Keyes* die in Gleichung 1.5 gezeigte Beziehung aufstellte.

$$\kappa_{ph} \cdot T = \frac{R^{3/2}}{3\gamma^2\epsilon^3 N_0^{1/3}} \cdot \frac{T_m^{3/2} \rho^{2/3}}{A^{7/6}} \quad (1.5)$$

$R$  steht dabei für die allgemeine Gaskonstante,  $\gamma$  für die *Grüneisen*-Konstante,  $\epsilon$  für die Teilamplitude der thermischen Schwingung der Atome,  $N_0$  für die *Avogadro*-Konstante,  $T_m$  für den Schmelzpunkt,  $\rho$  für die Dichte und  $A$  für das mittlere Atomgewicht. Somit folgt  $\kappa_{ph}$  einem  $1/T$ -Gesetz. Nach Gleichung 1.5 können für eine Synthesepaltung oder die Auswahl eines vielversprechenden Thermoelektrikums ein niedriger Schmelzpunkt, eine geringe Dichte bzw. eine hohe mittlere Atommasse Indiz für eine verminderte Wärmeleitfähigkeit sein.

Mittlerweile ist auch das PGEC-Konzept (engl. Phonon Glass Electron Crystal) von *Slack* allgemein anerkannt [31]. PGEC-Materialien zeichnen sich durch Käfige oder Tunnel in der Kristallstruktur aus, in deren Kavitäten sich schwere Atome befinden. Durch ihre mögliche freie Bewegung, sog. „Klappern“, erhöhen sie erheblich die Phononenstreuung. Neben der drastischen Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bleibt, analog zu Gläsern, die Beweglichkeit der Ladungsträger erhalten.

In neuerer Zeit rücken immer mehr niederdimensionale Systeme bzw. die Nanostrukturierung bereits bekannter TE-Materialien in den Fokus der Forschung. Ein Vorreiter war dabei *Hicks*, der durch quantenchemische Berechnungen zeigte, dass in ein- und zweidimensionalen Strukturen der Seebeckkoeffizient erheblich größer ist als in dreidimensionalen [28]. In Dünnschicht-Übergittern mit sog. Minibändern, Quantenpunkten (engl. Quantum Dot) oder Nanodrähten, kann die elektronische Struktur wie die Bandlücke oder DOS (engl. Density of State) gezielt eingestellt und die

Phononenstreuung aufgrund der hohen Dichte an Grenzflächen drastisch erhöht werden [32–34]. Zudem konnten durch verschiedene Methoden der Nanostrukturierung die  $ZT$ -Werte bekannter TE-Materialien deutlich verbessert werden. An dieser Stellen seien hier nur die inhomogene Nanostrukturierung von Materialien (PbTe: spinodale Entmischung mit Matrixeinschlüssen [35], LAST- $m$  ( $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ) [36], SALT- $m$  ( $\text{NaPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ) [37] und die Herstellung polykristalliner Nanokomposite (via Druck- oder Funkenplasmasintern feiner Pulver bei  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  [38] und  $p\text{-BiSbTe}$  [39]) als zwei Beispiele unter vielen genannt.

Neben der Entwicklung völlig neuer TE-Materialien unter Berücksichtigung der oben genannten theoretischen Betrachtungen sowie der Verbesserung bereits bekannter Verbindungen mittels Dotierung bzw. Nanostrukturierung werden in jüngster Zeit auch Hybridmaterialien für mögliche TE-Materialien diskutiert und untersucht. Im Falle anorganisch-organischer Hybridmaterialien werden dabei der hohe Seebeckkoeffizient einer anorganischen Komponente mit der sehr guten elektrischen Leitfähigkeit eines Polymers bei gleichbleibend schlechter Wärmeleitfähigkeit vereint (s. Kapitel 5).

## 1.5. Thermoelektrisch interessante Materialklassen

Einige Materialklassen zeigten während der Untersuchungen zu TE-Materialien überdurchschnittlich hohe  $ZT$ -Werte und wurden als vielversprechende Kandidaten intensiv erforscht. An dieser Stelle soll nur eine kleine Auswahl an thermoelektrisch interessanten Materialklassen vorgestellt werden.

Clathrate sind Einschlussverbindungen, die ein Wirtsgitter aus verschiedenen Polyedern bilden, in deren Kavitäten Gastatome eingelagert sind (für eine detaillierte Beschreibung der Kristallstruktur des Clathrattyp I s. Kapitel 6.4.1). Abhängig von den auftretenden Polyedern werden die anorganischen Clathrate in verschiedene Typen eingeteilt. Die Gastatome können sich innerhalb der Käfige in allen Clathrattypen noch relativ gut frei bewegen und sorgen durch ihr sog. „klappern“ für eine sehr gute Phononenstreuung und damit verbunden, zu einer geringen Wärmeleitfähigkeit [40]. Die elektrische Leitfähigkeit kann davon unabhängig über das Gerüst eingestellt werden, sodass einige Clathrate dem PGEC-Konzept folgen [41]. Mittels Dichtefunktionalrechnungen wurden abhängig vom Clathrattyp  $ZT$ -Werte zwischen 0,5 (298 K) und 1,7 (800 K) unter optimalen Bedingungen vorhergesagt [42–44]. Sehr hohe  $ZT$ -Werte konnten bereits für  $\text{Ba}_{24}\text{Ga}_x\text{Ge}_{100-x}$  mit 1,25 bei 943 K erreicht werden [45].

Chalkogenide sind v.a. für TE-Anwendungen in niedrigen und mittleren Temperaturbereichen interessant und spielten von Beginn der Thermoelektrizität an eine zentrale Rolle. Prinzipiell können sie in anisotrope und isotrope Materialien unterteilt werden. Als Beispiel seien hier nur die bekanntesten Vertreter erwähnt. Bereits 1960 kam auf PbTe basiertes Material in Radioisotopengeneratoren bei mehreren Raumfahrtmissionen erfolgreich zum Einsatz und wird auch in Mars-Rovern heutzutage weiterhin verwendet [46]. Modifiziertes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hat sich für thermoelek-

trische Kühlung durchgesetzt [47]. Bei beiden Verbindungen konnten durch Dotierung, festen Lösungen und Nanostrukturierung  $ZT$ -Werte von 1,4 bei 673 K für PbTe [48] und von 1,4 bei 373 K für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [39] erreicht werden. Der aktuelle Rekord mit einem  $ZT$ -Wert von 2,6 bei 923 K konnte 2014 durch die Gruppe um *Kanatzidis* in SnSe Einkristallen nachgewiesen werden [49], eine bereits seit langem bekannte Verbindung.

Ag<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>, AgBiSe<sub>2</sub> und AgCuS zeigen einen temperaturabhängigen  $p$ - $n$ - $p$  Leitungsübergang, welcher bei weiteren Verbindungen noch nicht beobachtet wurde [50–52]. Für eine ausführliche Erläuterung dieses Phänomens wird auf Kapitel 4 und 5 verwiesen.

Intermetallische Halb-Heusler(HH)-Verbindungen der Formel  $MNiSn$  ( $M = \text{Ti, Hf, Zr}$ ) bieten das Potential für TE-Materialien im Hochtemperaturbereich. Sie kristallisieren im MgAgAs-Strukturtyp mit einem leeren und drei gefüllten, sich durchdringenden fcc-Untergittern [53]. Die leeren Plätze innerhalb der Struktur führen zu schmalen Bändern und zusammen mit der großen effektiven Masse zu einem hohen Seebeckkoeffizienten [54]. Die besetzten Untergitter können unabhängig voneinander dotiert und somit Ladungsträger bzw. weitere Fehlstellen eingebaut werden. Ein großes Problem stellt bei den HH-Verbindungen jedoch weiterhin die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit dar. Ein  $ZT$ -Wert von 1,4 bei 700 K in  $(\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$  [55] wird zwar kontrovers diskutiert, zeigt dennoch das hohe Potential, welches HH-Verbindungen mit sich bringen.

Die Skutterudite kristallisieren im CoAs<sub>3</sub>-Strukturtyp (Raumgruppe  $Im\bar{3}$ ) und bestehen aus acht eckenverknüpften  $XY_6$  Oktaedern ( $X = \text{Co, Rh, Ir}$ ;  $Y = \text{P, As, Sb}$ ). Durch die Eckenverknüpfung der Oktaeder entstehen Hohlräume, in denen bei gefüllten Skutteruditen große Metallatome sitzen. Diese Metallatome bewirken, wie schon bei den Clathraten, durch ihr „klappern“ eine starke Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit. Als Beispiel für ein gutes TE-Material sei hier Yb<sub>0,19</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> mit einem  $ZT$ -Wert von 1 bei 600 K erwähnt [56].

## 2. Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel werden die Synthese- und Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die im Laufe dieser Arbeit zum Einsatz kamen.

### 2.1. Synthese der Verbindungen

#### 2.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Die Edukte wurden auf einer Analysenwaage (KERN, *Modell 770*, Fehler 0,1 mg) in ausgeheizte Kieselglasampullen ( $d_{\text{Wand}} = 1 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{innen}} = 0,8 \text{ cm}$ ) stöchiometrisch eingewogen. Die Ansatzgrößen lagen dabei im Bereich von 0,2–1 g. Nach mehrfachem Evakuieren und Spülen mit Argon wurden die Ampullen unter Vakuum (Restdruck  $< 10^{-2} \text{ bar}$ ) mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Glühbehandlung der Proben erfolgte in Muffel- und Röhrenöfen. Die Muffelöfen der Firma NABERTHERM können über einen *P320*-Regler bis zu 32 Temperatursegmente ansteuern. Die Eigenbau-Widerstand-Röhrenöfen sind mit NiCr/Ni-Thermoelementen ausgestattet, welche über Temperaturregler (*9500P*) der Firma CAL CONTROLS LTD. rechnergestützt mittels der Software CAL GRAFIX programmiert wurden. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde ein Teil der Proben nach deren Glühbehandlung im Achatmörser fein verrieben, erneut in Kieselglasampullen eingeschweißt und bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes getempert.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Edukte wie Arsen,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$  wurden in einer Glovebox gelagert und unter Argonatmosphäre eingewogen.

#### 2.1.2. Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit synthetisiert und charakterisierten Verbindungen wurden aus den Elementen bzw. deren Halogeniden dargestellt. Die verwendeten Edukte sind in Tabelle 2.1 bezüglich ihrer Hersteller, Lieferform und des Reinheitsgrades (Herstellerangabe) aufgeführt.  $\text{GeI}_4$  wurde aus den Elementen bei 760 K in 10 h synthetisiert.

Zur Aufreinigung und Trocknung wurde das verwendete Argon über Molekularsieb und Kieselgel geleitet und über einem Titanschwamm bei 1048 K getrocknet.

Zur Entfernung von Oxidverunreinigungen an der Oberfläche wurde vor der Verwendung Arsen im Drei-Zonen-Ofen zweifach bei 573 K und 873 K resublimiert und Blei bei 773 K geseigert.

Zur Synthese der Nanopartikel wurde Reinstwasser verwendet. Dafür wurde destilliertes Wasser in einem Wasseraufbereitungssystem *Direct-Q<sup>TM</sup> 3* mit integrierter UV-Lampe der Firma MERCK weiter aufgereinigt (18,2 M $\Omega$  bei 298 K).

**Tabelle 2.1.:** Zur Synthese verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Lieferform	Reinheit / %
Antimon	CHEMPUR	Granalien	99,9999
Antimon(III)-chlorid	ALFA AESAR	Stücke	99
Antimon(III)-bromid	ALFA AESAR	Stücke	99,999
Arsen	CHEMPUR	Stücke	99,9999
Bismut	FLUKA	Granalien	$\geq 99,99$
Blei	FLUKA	Stangen	$> 99,999$
Germanium	CHEMPUR	Stücke	99,9
Germanium(IV)-iodid	eigene Synthese	Pulver	-
Iod	CHEMPUR	Stücke	99,8
Kupfer	CHEMPUR	Granalien	99,995+
Natriumcholat	ALFA AESAR	Pulver	99
Phosphor	CHEMPUR	Stücke	99,999+
Silber	HAEREUS	Stücke	99,99
Silber(I)-iodid	CHEMPUR	Pulver	99,9
Selen	CHEMPUR	Stücke	99,99
Tellur	CHEMPUR	Stücke	99,999

## 2.2. Röntgenographische Methoden

Alle dargestellten Proben wurden röntgenographisch mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Aus den erhaltenen Diffraktogrammen konnten Rückschlüsse auf die Reinheit der Proben und eventuell entstandene Nebenphasen gezogen sowie die Gitterparameter indiziert und verfeinert werden. Zur genaueren strukturellen Untersuchung wurden Einkristalle aus den Reaktionsprodukten isoliert und auf einem Einkristalldiffraktometer gemessen.

### 2.2.1. Pulverdiffraktometrie

Die Phasenanalyse erfolgte mittels eines STOE *Stadi P* Diffraktometers welches mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54057 \text{ \AA}$ , Ge(111)-Monochromator) und einem *Mythen 1K* Detektor (Firma DECTRIS) in Transmissionsgeometrie ausgestattet ist. Die Proben wurden im Achatmörser fein verrieben und zwischen zwei Klebestreifen (SCOTCH® *Magic Tape*<sup>TM</sup> 810, 3M) in einem Flachbettpräparateträger fixiert. Für ein besseres Signal-zu-Untergrund-Verhältnis wurden Langzeitmessungen durchgeführt. Hierfür wurde Acetatfolie (Firma STOE) verwendet, welche mit einem Polymerkleber auf Wasserbasis verklebt wurde. Typische Messzeiten lagen im Bereich von 24 – 48 h, bei einem  $2\theta$ -Bereich von 2 – 120°. Als externer Standard diente  $\alpha$ -Silicium oder  $\alpha$ -Quarz.

Die Datensammlung und Auswertung erfolgte mit dem Programmpaket *WinXPOW* [57]. Eine Phasenanalyse wurde mit den in *WinXPOW* implementierten PDS (Powder Data Files) Daten der ICDD (International Center for Diffraction Data) Datenbank, der ICSD (Inorganic Crystal

Structure Database) [58] und der *Pearson* Datenbank [59] durchgeführt.

Die Korrektur der Pulverdaten erfolgte anhand des Quarzstandards mit dem Programm *korPOW* [60]. Dieses erstellt aus den Abweichungen der gemessenen  $\alpha$ -Quarz Reflexe zu den Literaturwerten Korrekturfunktionen erster, zweiter und dritter Ordnung. Die gemessenen Reflexe wurden mittels der am besten passenden Korrekturfunktion korrigiert. In die erzeugte Datei erfolgte anschließend die Eingabe der Parameter bezüglich des Kristallsystems, der Auslöschungsbedingungen und des Bravais-Gitters. Den Reflexen wurden die entsprechenden *hkl*-Indizes zugeordnet. Das Programm *ASIN* [61] berechnet aus den Angaben und den indizierten Reflexen die Zellparameter, inklusive Standardabweichung.

### 2.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Für eine genauere Kristallstrukturanalyse wurden unter einem Stereomikroskop (NIKON, *SMZ645*) Einkristalle isoliert. Diese wurden mit Paraffin sowie Aceton gewaschen und mit Bienenwachs auf Kieselglasfäden in Messingzylinder fixiert.

Für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten stand ein Einkristalldiffraktometer der Firma STOE zur Verfügung. Das *IPDS II* ist mit einem Flächenzähler ( $d = 340$  mm) sowie Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator) ausgestattet.

Für die temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimente kam das Vierkreisdiffraktometer *STADIVARI* der Firma STOE zum Einsatz. Dieses ist mit einer Microfocusröntgenquelle *Genix 3D<sup>X</sup>* (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) der Firma XENOCs und einem sensitiven Pixel-detektor *Pilatus3R 110K* der Firma DECTRIS ausgestattet. Die Einkristalle wurden mittels des Systems *Heatstream* der Firma STOE auf die gewünschte Temperatur geheizt.

Die Zellbestimmung und Datenreduktion erfolgte mit dem Programmpaket *X-Area* [62]. Basierend auf symmetrieäquivalenten Reflexen, wurde durch numerische Optimierung der Kristallflächen mit *XRed* [63] und *XShape* [64] eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturlösung (*Superflip*) und Verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket *Jana2006* [65].

Die Messbedingungen, Parameter der Absorptionskorrektur sowie Einzelheiten zur Strukturverfeinerung sind in den jeweiligen Kristalltabellen zu finden.  $U_{\text{eq}}$  ist dabei als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

## 2.3. Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elementzusammensetzung wurde vom *Mikroanalytischen Labor* der Technischen Universität München durchgeführt.

Für den Nachweis von Blei, Antimon und Phosphor wurde die Probe sauer aufgeschlossen. Der Gehalt von Blei und Antimon konnte anschließend mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt werden. Phosphor wurde photometrisch als Phosphorvanadat nachgewiesen. Der Iodgehalt wurde nach einem alkalischen Aufschluss potentiometrisch bestimmt.

## 2.4. Mikroskopie

### 2.4.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben wurden in Bezug auf ihre Morphologie, Zusammensetzung sowie zur Phasenanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL (*JCM-6000 NeoScop<sup>TM</sup>*) verwendet. Mithilfe der integrierten EDS-Einheit (energie-dispersive Röntgenspektroskopie) (JEOL, *JED-2200*) konnten Elemente mit einer Ordnungszahl größer vier anhand ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung nebeneinander aufgelöst und semiquantitativ bestimmt werden. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 15 kV. Der angegebene Fehler errechnet sich aus der Standardabweichung von mindestens drei unabhängigen Messwerten an verschiedenen Stellen eines Kristalls bzw. einer Probe.

### 2.4.2. Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM, engl. Atomic Force Microscope) *DI 3100* der Firma DIGITAL INSTRUMENTS wurde die Dicke von exfolierten Proben bestimmt. Die Auflösung lag bei 512\*512 Bildpunkten. Die Messung wurde unter Umgebungsbedingungen gemessen.

## 2.5. Thermische Analyse

Einige Proben wurden mittels DSC-Messungen (engl. Differential Scanning Calorimetry) auf mögliche Phasenumwandlungen bzw. Schmelz- und Zersetzungspunkte hin untersucht. Hierfür wurde im Bereich von 77–673 K eine *DSC 200 F3 Maia* (NETZSCH) und für Temperaturbereiche von 273–1273 K eine *DSC 404 Pegasus* (NETZSCH) verwendet. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug 10 K min<sup>-1</sup>. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre in Aluminiumtiegel (Tieftemperaturbereich) bzw. in Niobampullen (Hochtemperaturbereich) eingewogen und verschlossen.

## 2.6. Spektroskopische Untersuchungen

### 2.6.1. Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopische Untersuchungen an Einkristallen wurden mittels eines *Senterra* Spektrometers der Firma BRUKER OPTICS GMBH durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einem Laser der Wellenlänge  $\lambda = 785$  nm und einer Leistung von 10 mW ausgestattet. Die Messdauer betrug 20 s, wobei fünf Koadditionen durchgeführt wurden. Der Messbereich lag zwischen 60 und 1520 cm.

### 2.6.2. Photolumineszenzspektroskopie

Die Bandlücke von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  wurde an Einkristallen mittels Photolumineszenzspektroskopie bestimmt. Dafür kam ein Spektrometer der Firma RENISHAW zum Einsatz. Die Messung erfolgte mit einem Laser der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm bei 1% der Laserleistung (15 mW).



## 2.7. Bestimmung des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit von polykristallinen Proben

Der Seebeckkoeffizient röntgenographisch phasenreiner Proben wurde mit einem NETZSCH *SBA 458 Nemesis* (Thermoelemente *Typ K*) bestimmt. Zu Beginn der Messung wurde zunächst die Messzelle dreimal evakuiert und mit Argon gespült, um eine mögliche Oxidation der Probe bei höheren Temperaturen zu verhindern. Die Messung wurde anschließend bei einem kontinuierlichen Argonstrom von  $60 \text{ ml min}^{-1}$  durchgeführt. Die Bestimmung des Seebeckkoeffizienten erfolgte bei einem Temperaturgradienten von mindestens 3 K innerhalb der Probe ( $d_{\text{Tablette}} = 13$  oder 15 mm).

Simultan zur Messung des Seebeckkoeffizienten konnte durch den Messaufbau auch die elektrische Leitfähigkeit gemessen werden. Hierfür wurde über Rhodium-Stromkontakte, abhängig von der Probe, ein definierter Strom ( $I = 10 - 100 \text{ mA}$ ) eingepreßt und die abfallende Spannung über die Thermoelemente gemessen. Eine detaillierte Beschreibung des Messstandes, der Probenpräparation sowie der Messdurchführung befindet sich in Kapitel 3.

## 2.8. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Einkristallen

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an  $\text{Ge}_{19}\text{P}_4\text{I}_4$  und  $\text{Ge}_{19}\text{As}_4\text{I}_4$  Einkristallen wurden geeignete kubische Einkristalle mit möglichst glatten, parallel angeordneten Seitenflächen isoliert.

Ein  $\text{Ge}_{19}\text{P}_4\text{I}_4$  Einkristall wurde mit einem Gallium-Indium Eutektikum (SIGMA-ALDRICH; Ga/In 75,5/24,5) kontaktiert und über Kupferdrähte mit den entsprechenden Kontakten auf einem *DC Resistivity/ETO Sample Puck (P120)* verbunden. Die Messung der resultierenden Stromstärke erfolgte mit einem *Ppms Dynacool* der Firma QUANTUM DESIGN bei 300 K und einer angelegten Spannung im Bereich von  $\pm 1 \text{ V}$  (0,05 Intervallen).

Die elektrische Leitfähigkeit eines  $\text{Ge}_{19}\text{As}_4\text{I}_4$  Einkristalls wurde mit einem METRHOM *PGSTAT204* Potentiostaten mit *FRA32* Einheit temperaturabhängig im Bereich von 293 – 363 K bestimmt. Für die Messung wurde ein Einkristall zwischen zwei Stahlelektroden in einer *TSC battery standard cell* der Firma RHD INSTRUMENTS platziert. Gemessen wurde im Bereich von 100 MHz bis 10 mHz, mit einer Amplitude von 20 mV und Temperaturschritten von 5 K. Die Aktivierungsenergie nach *Arrhenius* ergab sich aus der Steigung der logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit ( $\ln \sigma$ ) gegen die reziproke Temperatur ( $1/T$ ) multipliziert mit der universellen Gaskonstante  $R$  von  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

## 2.9. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit  $a$  und die spezifische Wärmekapazität  $C_p$  wurden temperaturabhängig im Bereich von 300 – 700 K mit einer *LFA 467 Hyper Flash*® der Firma NETZSCH bestimmt. Unter Verwendung von Gleichung 2.1 konnte aus diesen beiden ermittelten Werten die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Die Dichte  $\rho(T)$  wurde dabei als temperaturunabhängig angenommen.

$$\kappa(T) = \rho(T) \cdot C_p(T) \cdot a(T) \quad (2.1)$$

## 2.10. Herstellung von Nanopartikeln

### 2.10.1. AgBiSe<sub>2</sub> – Kugelmühle

Für die Synthese von polykristallinem AgBiSe<sub>2</sub> (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) wurden die Elemente im stöchiometrischen Verhältnis in einer Quarzglasampulle eingewogen, bei 1273 K für 2 h aufgeschmolzen und anschließend im Eiswasserbad abgeschreckt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde der Schmelzregulus im Achatmörser homogenisiert, bei 623 K getempert und im Eiswasserbad abgeschreckt. Das Vermahlen der Probe erfolgte in einer Planeten-Kugelmühle der Firma FRITSCH (*Pulverisette 6 classic line*). Zunächst wurde ein 12 ml WC-Becher mit den entsprechenden Kugeln ( $d_{Kugel} = 1,6$  mm,  $m = 50$  g,  $m_{Probe} = 1$  g, 5 ml H<sub>2</sub>O), bei 400 Umdrehungen min<sup>-1</sup> mit 3 min Mahlen, 20 min Pause und 30 Wiederholungen, verwendet. Sowohl EDS-Messungen als auch röntgenographische Untersuchungen zeigten im Anschluss eine starke Verunreinigung der Probe mit Wolfram und Kupfer sowie die Bildung einer Nebenphase, sodass der Mahlprozess mit einer weiteren Probe wiederholt wurde. Diesmal kam ein 12 ml ZrO<sub>2</sub>-Becher mit ca. 11 g AgBiSe<sub>2</sub> bei gleichen Mahlparametern zum Einsatz ( $d_{Kugel} = 1,0$  mm,  $m = 70$  g, 7 ml H<sub>2</sub>O). Die Stabilisierung der Nanopartikel in der erhaltenen Suspension erfolgte mit Natriumcholat (NaC) als Tensid bei einer Konzentration von 5 mg ml<sup>-1</sup>.

### 2.10.2. Ag<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub> – Standmixer

Die Synthese von polykristallinem Ag<sub>10</sub>Te<sub>4</sub>Br<sub>3</sub> (Raumgruppe  $Cmcm$ ) gelang nach Literaturangaben [50]. 1 g der Probe wurde im Achatmörser fein verrieben und mit 70 ml H<sub>2</sub>O und NaC ( $c = 5$  mg ml<sup>-1</sup>) in einen 100 ml Becher eines Standmixers der Firma WARING gegeben. Nach ca. 20 Mixvorgängen je 1,5 min bei 1200 Umdrehungen min<sup>-1</sup> wurde oberhalb des Bodensatzes eine getrübe Suspension erhalten. Selbst nach mehreren Zentrifugationsschritten blieb die abdekandierete Suspension über Monate getrübt und bildete keinen Bodensatz.

## 2.11. Herstellung und Messungen an Feldeffekttransistoren von P<sub>20,56</sub>Sb<sub>0,44</sub>

Nadeln von P<sub>20,56</sub>Sb<sub>0,44</sub> wurden mechanisch mit einem *Kapton*®-Tape exfoliert und auf Siliziumsubstrate übertragen. Diese sind mit SiO<sub>2</sub> beschichtet (Dicke SiO<sub>2</sub> = 300 nm). Auf das Substrat

---

mit der exfolierten Probe wurden anschließend zwei Schichten von Polymethylmethacrylat mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Über Elektronenstrahlolithographie gelang es den Verlauf der Elektroden vorzugeben und darauffolgend die Ti/Au Elektroden (3/30 nm) bei  $9 \cdot 10^{-10}$  bar mit einem Elektronenstrahlverdampfer aufzubringen.

Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Feldeffekttransistoren erfolgte mit einem Halbleiter-Parameter-Analysator *4156B* der Firma AGILENT. Die Ladungsträgermobilität wurde nach Gleichung 2.2 berechnet.

$$\mu = \frac{L}{W} \frac{1}{C_{ox} V_{ds}} \frac{dI_{ds}}{dV_g} \quad (2.2)$$

$L$  und  $W$  entsprechen dabei der Länge und Weite des gemessenen Feldeffekttransistors,  $V_{ds}$  der angelegten Spannung zwischen *Drain* und *Source*,  $I_{ds}$  der gemessenen Stromstärke zwischen *Drain* und *Source*,  $V_g$  der angelegten Steuerspannung sowie  $C_{ox}$  der Isolatorkapazität.

Für die Untersuchung des Photostroms kam eine Kaltlichtquelle *HL150-AY* der Firma AMSCOPE zum Einsatz. Das erzeugte Spektrum entspricht einer Farbtemperatur von 3200 K.



## 3. Seebeckmessstand

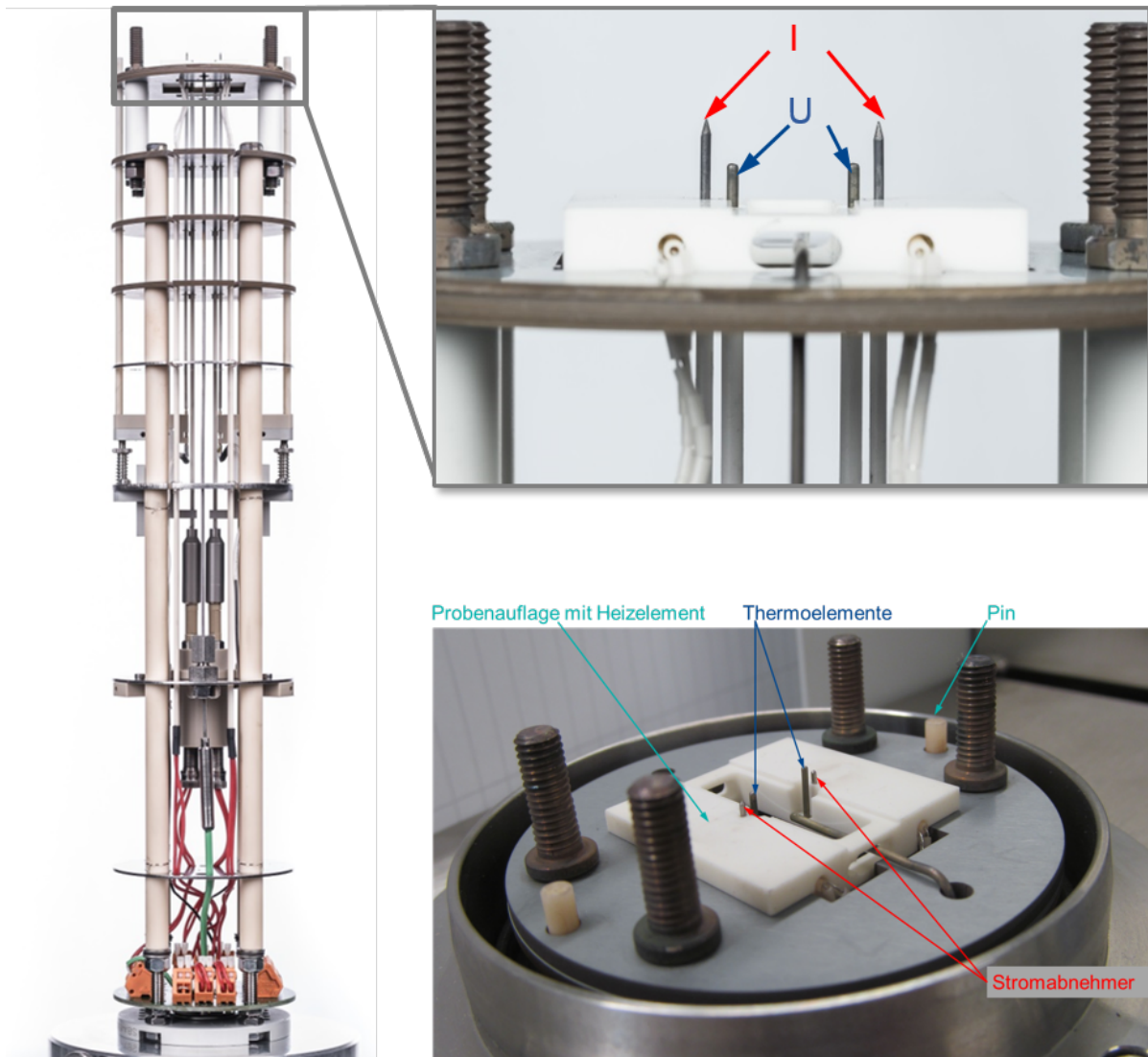
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messstand *SBA 458 Nemesis*® der Firma NETZSCH zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten sowie der elektrischen Leitfähigkeit in Betrieb genommen. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über den Geräteaufbau, das Messprinzip und die Versuchssoftware gegeben werden sowie Probleme anhand zweier Messbeispiele erläutert werden. Dies soll als Anleitung für künftige Mitarbeiter dienen. Teile sind dem Skript *Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten an Metallen und Halbleitern* des Praktikums für *Angewandte Elektrochemie* entnommen [66].

### 3.1. Geräteaufbau der *SBA 458*

Der Messstand der Firma NETZSCH besteht aus der Messeinheit *SBA 458*, einem Elektronikschrank mit einem KEITHLEY 27XX Nanovoltmeter und einem TA-Controller *TASC 414/4*, einem Umwälzthermostat, sowie einem Messrechner. Der Aufbau des Messkopfes ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Probe liegt mit beiden Enden auf einer Probenaufgabe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In dieser Probenaufgabe befinden sich zwei Mikroheizer, die einen Temperaturgradienten in beide Richtungen erzeugen können. Durch Bohrungen in der Probenaufgabe wird die Probe jeweils mit zwei Thermoelementen (*Typ K*) sowie zwei Stromkontakten aus Rhodium kontaktiert. Dieser Messkopf befindet sich in einem Ofen, welcher evakuiert oder mit Inertgas befüllt bzw. gespült werden kann. Das Gerät kann Seebeckkoeffizienten im Bereich von  $10 - 2000 \mu\text{V K}^{-1}$  und elektrische Leitfähigkeiten von  $5 - 1,5 \cdot 10^5 \text{ S cm}^{-1}$  messen.

### 3.2. Messprinzip der *SBA 458*

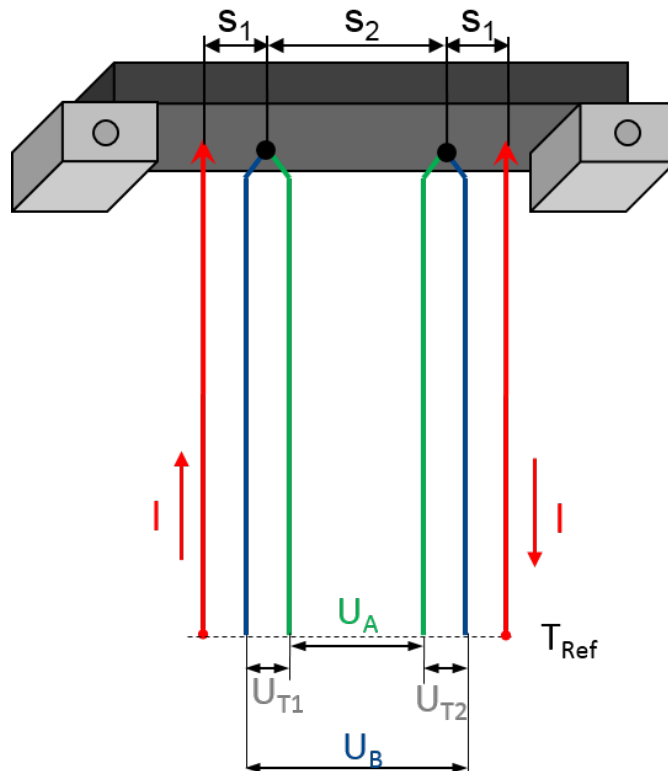
Während einer Messung heizt der Ofen auf definierte Temperaturmesspunkte. Sobald diese erreicht sind, erfolgt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Anschließend generieren die beiden Mikroheizer einen Temperaturgradienten innerhalb der Probe und es erfolgt die Messung des Seebeckkoeffizienten.



**Abbildung 3.1.:** Aufbau des Probenträgersystems. Der Probenkopf ist rechts vergrößert dargestellt. Die wichtigsten Bauteile sind beschriftet. Die Abbildung wurde nach [67] modifiziert.

### 3.2.1. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Der Flächenwiderstand der Probe wird mittels einer linearen Vierpunktanordnung bestimmt. Dabei wird zunächst, unter der Annahme einer unendlichen Probengeometrie, über die Rhodium-Kontakte Strom  $I$  in die Probe geprägt und die daraus resultierende Potentialdifferenz  $\Delta U$  an den beiden Thermoelementen gemessen (s. Abb. 3.2).



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung des Messprinzips für die elektrische Leitfähigkeit. Die Abbildung wurde nach [67] modifiziert.

Nachdem es sich nicht um unendlich große Proben handelt und das Potentialfeld an den Kanten gestört wird, müssen die erhaltenen Ergebnisse korrigiert werden (s. Gl. 3.1). Dabei kommen, abhängig von der Probengeometrie, Korrekturfaktoren ( $F_1$ ,  $F_2$ ) nach den erweiterten Arbeiten von *Smits* [68] und *Valdes* [69] zum Einsatz.

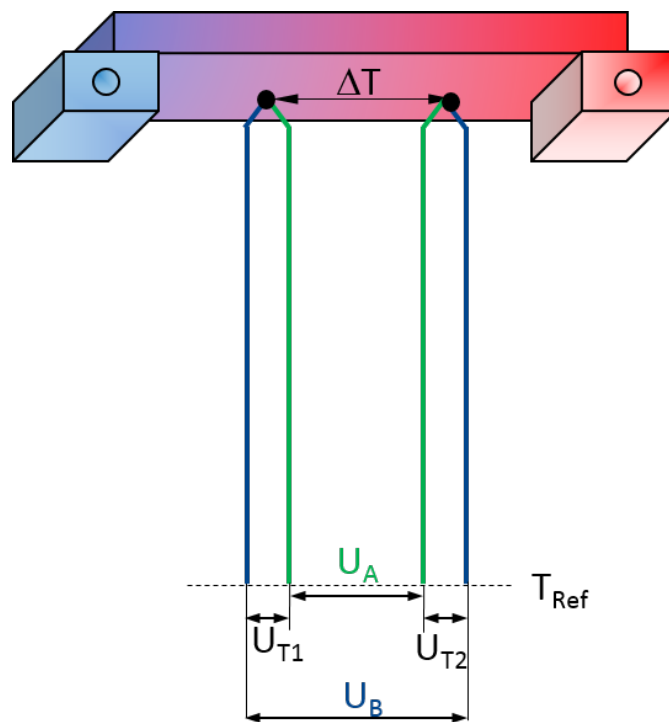
$$\sigma = \frac{\Delta I}{\Delta U} \cdot \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \cdot \pi \cdot F_1 \cdot F_2 \quad (3.1)$$

Im hier verwendeten Probenträgersystem betragen die Abstände  $s_1 = 1,625$  mm sowie  $s_2 = 8,25$  mm. Die verwendete Messmethode gilt nur für ohmschen Transport, welcher bei Probendicken von  $1 \mu\text{m}$  bis  $2$  mm auftritt. Bei kleineren Probendicken findet ballistischer Transport statt, sodass die elektrische Leitfähigkeit nicht mit diesem Messaufbau, sondern nach der Methode von *van der Pauw* gemessen werden sollte.

### 3.2.2. Messung des Seebeckkoeffizienten

Die beiden Mikroheizer in der Probenaufgabe erzeugen einen Temperaturgradienten innerhalb der Probe. Während dieses zyklischen Heizprozesses werden die gemessenen Seebeckspannungen  $U_A$  und  $U_B$  gegen die entsprechenden Temperaturdifferenzen über die integrierte Software aufgetragen (s. Abb. 3.3). Nach linearer Regression über die erhaltenen Messpunkte kann aus den Steigungen  $a_A$  und  $a_B$  der Geraden sowie den bekannten Seebeckkoeffizienten  $S_A$  und  $S_B$  der verwendeten Thermodrähte der Seebeckkoeffizient  $S$  der Probe nach Gleichung 3.2 berechnet werden.

$$S = \frac{1}{2} \left( \frac{a_A + a_B}{a_B - a_A} \cdot S_{AB} + S_A + S_B \right) \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.3.:** Schematische Darstellung des Messprinzips für den Seebeckkoeffizienten. Die Abbildung wurde nach [67] modifiziert.

### 3.3. Versuchssoftware der SBA 458

Die Messeinheit wird über die Software *SBA 458* [70] angesteuert. Nach dem Starten der Software erscheint das Hauptfenster (s. Abb. 3.4).

Durch Drücken der Adjustment-Taste (Zahnrad) erscheint ein neues Fenster (s. Abb. 3.5), in das die von der Probe abhängigen Einstellungen eingegeben werden. Neben der ID, dem Bedienernamen, der Probennummer und Kommentaren ist es dabei wichtig, die Probengeometrie (quadratisch, rechteckig, rund) und die Probenmaße (Dicke, Breite, Durchmesser) korrekt anzugeben.



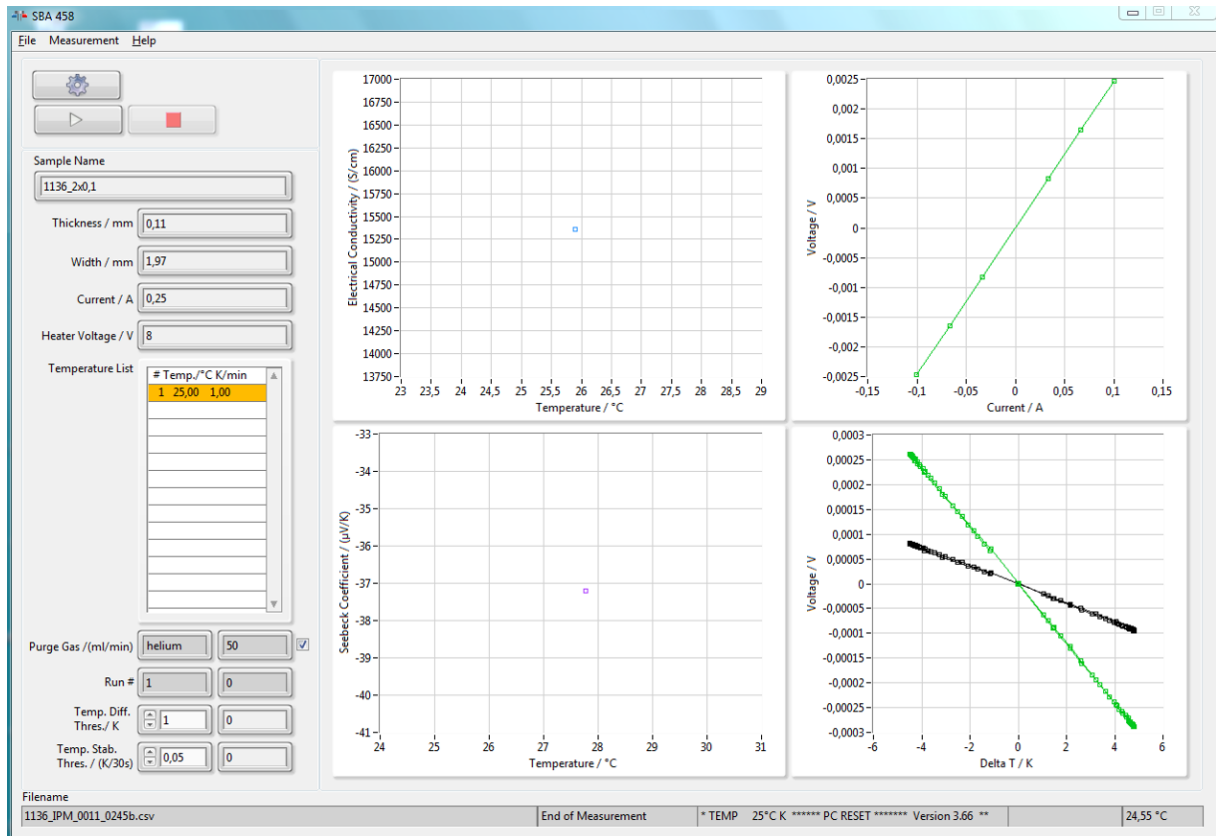


Abbildung 3.4.: Hauptfenster der Messsoftware *SBA 458* [70].

geben. Andernfalls werden keine korrekten Werte für die elektrische Leitfähigkeit ausgegeben. Die Messung findet unter Argonatmosphäre bei einer Durchflussrate von  $60 \text{ ml min}^{-1}$  statt. Die Werte für die maximale Stromeinprägung sowie der angelegten Spannung zur Erzeugung eines Temperaturgradienten sind stark von der einzelnen Probe abhängig und liegen in der Regel zwischen  $I = 50 - 100 \text{ mA}$  und  $U = 5 - 10 \text{ V}$ . Es ist darauf zu achten, dass sich die Probe durch den eingepprägten Strom nicht erhitzt oder zersetzt, wie es bei  $\text{La}_2\text{NiSb}$ ,  $\text{La}_2\text{NiBi}$  und  $\text{NaCd}_4\text{P}_3$  [71] der Fall ist. Tritt dies ein, muss die Stromstärke auf den kleinsten Wert von  $0,1 \text{ mA}$  gesetzt werden. Eine unabhängige Messung des Seebeckkoeffizienten von der elektrischen Leitfähigkeit ist zum jetzigen Zeitpunkt mit der zur Verfügung gestellten Software noch nicht möglich. Neben diesen Grundeinstellungen muss schließlich noch das gewünschte Temperaturprogramm mit beliebig vielen Temperaturschritten und variablen Heizraten (HR) eingegeben werden. Vor dem Start der Messung kann über die Registerkarte „Messung“ noch eine getrennte Testmessung der elektrischen Leitfähigkeit sowie des Seebeckkoeffizienten durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass die Probe richtig kontaktiert wurde.

### 3.4. Probenvorbereitung

Vor einer Messung sollte die Probe zunächst röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit überprüft und mittels DSC-Messungen auf ihr thermisches Verhalten bzw. hinsichtlich ihrer thermischen

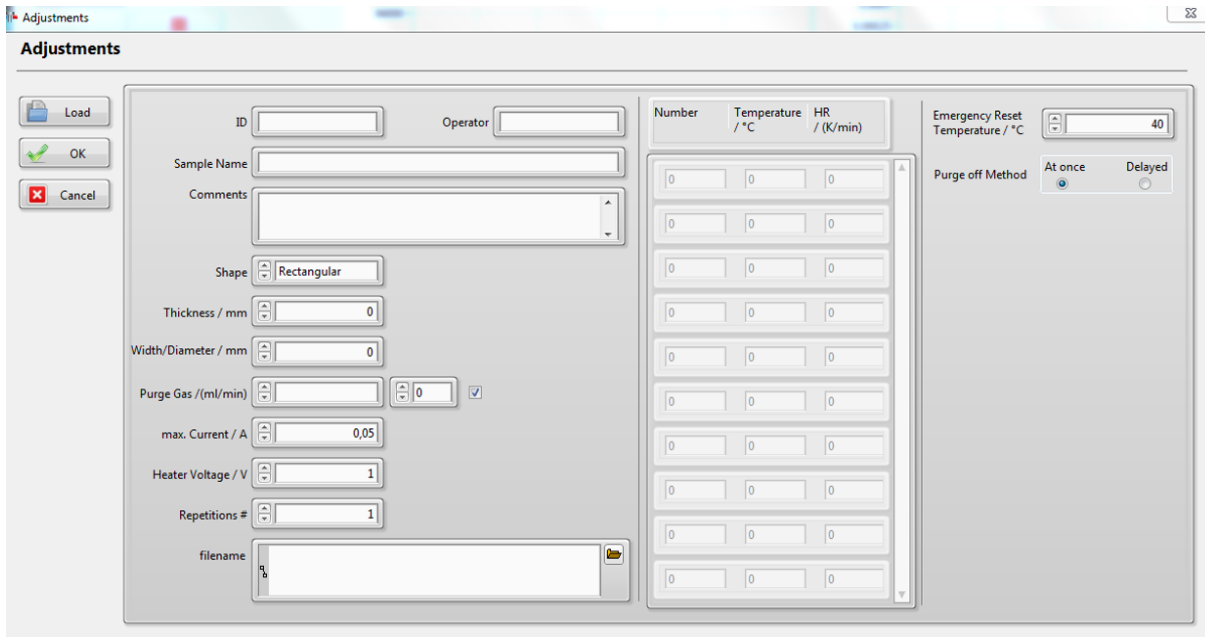


Abbildung 3.5.: Einstellungen der Messsoftware *SBA 458* [70].

Stabilität untersucht werden. Anhand dieser Ergebnisse ist ein passendes Temperaturprogramm für die Messung zu erstellen. Aufgrund der integrierten Korrekturfaktoren für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit können nur rechteckige, quadratische oder runde Proben vermessen werden. Der spezielle Aufbau des Probenkopfes lässt zudem nur eine Probengeometrie mit einer Seitenlänge bzw. eines Durchmessers von mindestens 13 mm zu. Abhängig von der Probendichte sind somit ca. 700 mg Probe für eine Messung nötig. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten ist bei der Probenvorbereitung darauf zu achten, dass eine möglichst hohe Dichte erreicht wird, mindestens jedoch 90% der theoretischen Dichte. Sollte diese unter normalen Bedingungen nicht erreicht werden, kann die Probe unter Anlegen von Vakuum während des Pressvorganges oder auch mit einem speziellen Presswerkzeug der Firma P/O/WEBER bei Temperaturen von bis zu 573 K gepresst werden. Bei der Herstellung von Probenpresslingen ist darauf zu achten, dass Proben teilweise nicht druck- und temperaturstabil sind (s. Kapitel 6.8.2). Eine wiederholte röntgenographische Untersuchung ist im Anschluss an die Messung unerlässlich.

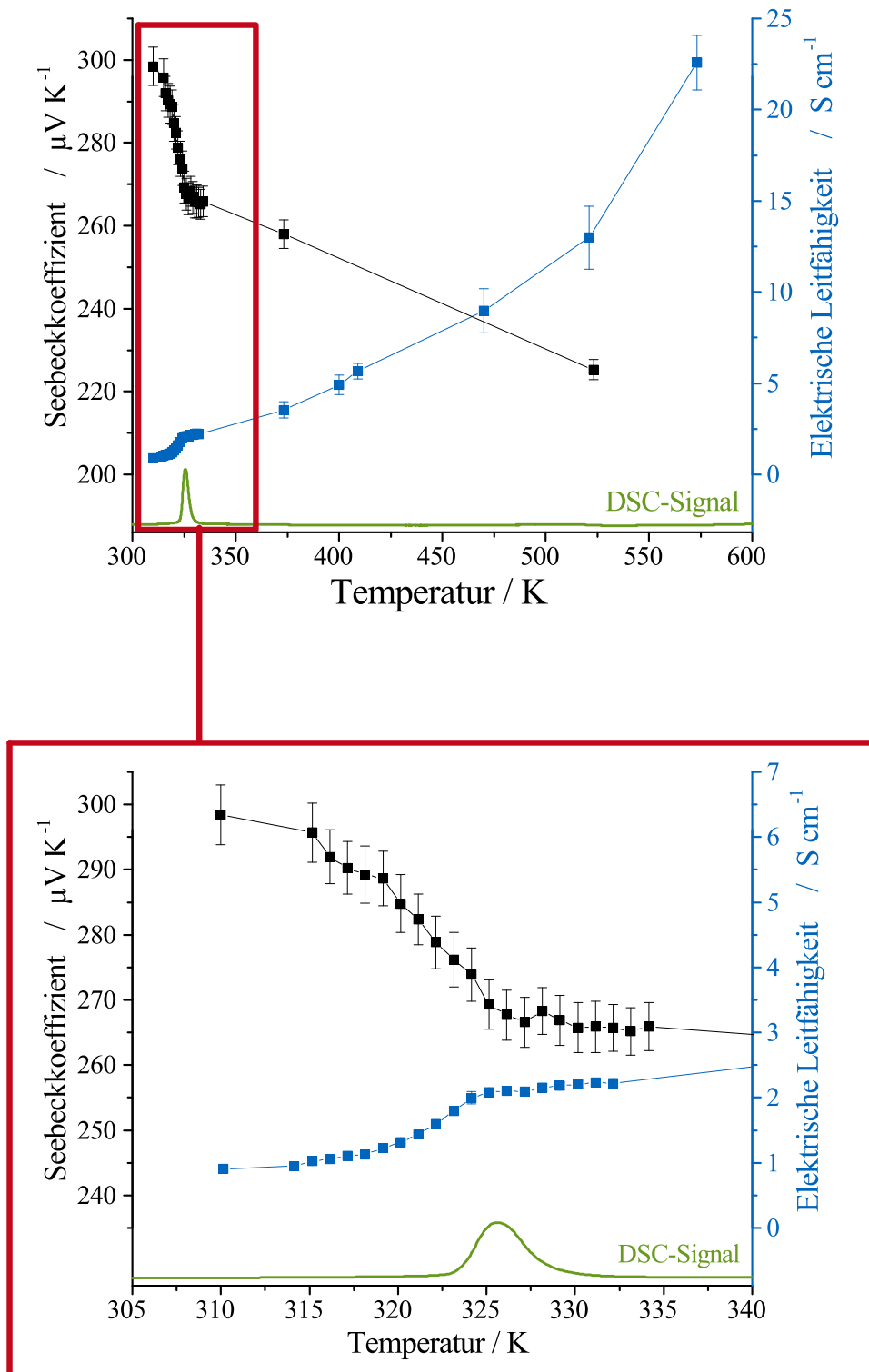
### 3.5. Messbeispiele

Im Folgenden werden mittels der Verbindung  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  temperaturabhängige Struktur-Eigenchaftsbeziehungen veranschaulicht. Anhand von schwarzem Phosphor wird die Möglichkeit zur Messung von dünnen Proben bzw. Einkristallen aufgezeigt und mit den Ergebnissen von polykristallinen Proben verglichen. Die Proben wurden vor der thermoelektrischen Charakterisierung auf ihre Phasenreinheit röntgenographisch untersucht und ihr thermisches Verhalten mittels DSC-Messungen bestimmt. Der Seebeckkoeffizient sowie die elektrische Leitfähigkeit wurden temperaturabhängig im Bereich von 298 – 575 K gemessen.

### 3.5.1. $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$

Polykristallines  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  (Raumgruppe  $P2_13$ ) wurde in ausreichender Menge (ca. 1 g) nach Literaturangaben aus den Elementen synthetisiert [72]. Drei Polymorphe sind für diese Verbindung bekannt [72, 73]. Bei Raumtemperatur kristallisiert  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  in der Raumgruppe  $P2_13$ , oberhalb von 320 K liegt die Verbindung in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  vor und unterhalb von 247 K in der Raumgruppe  $Pna2_1$ . Beide reversiblen Phasenübergänge 2. Ordnung konnten in DSC-Messungen deutlich bei den publizierten Temperaturwerten beobachtet werden. Das zur Verfügung stehende Gerät zur thermoelektrischen Charakterisierung besitzt einen Messbereich von 298 – 1073 K, sodass keine Messungen im Bereich der ersten Phasenumwandlung durchgeführt werden konnten.

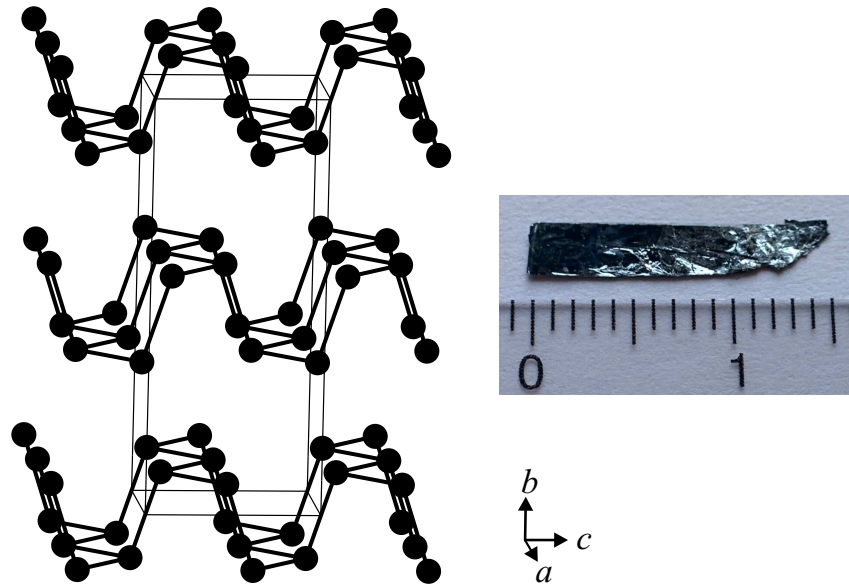
In Abbildung 3.6 sind DSC-Signal, Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  im Temperaturbereich von 290 – 575 K gezeigt. Der Bereich der Phasenumwandlung (rote Umrandung) ist vergrößert dargestellt. Die gezeigten Messfehler ergeben sich aus Standardabweichungen mehrerer gemittelter Messzyklen derselben Probe. Die Fehler der elektrischen Leitfähigkeit liegen bis 350 K im Bereich von  $0,06 \text{ S cm}^{-1}$  und sind deshalb nicht zu erkennen. Bei 310 K ergibt sich eine elektrische Leitfähigkeit von  $0,91 \pm 0,01 \text{ S cm}^{-1}$  sowie ein Seebeckkoeffizient von  $298 \pm 5 \mu\text{V K}^{-1}$ . In der Literatur sind für die elektrische Leitfähigkeit Werte von  $0,4 \text{ S cm}^{-1}$  bei 300 K angegeben [74]. Literaturwerte für Seebeckkoeffizienten konnten nicht gefunden werden, ebenso wenig temperaturabhängige Messungen. Ein positiver Seebeckkoeffizient und eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei zunehmender Temperatur ordnen  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  als *p*-Halbleiter ein. Interessanterweise beeinflusst die Phasenumwandlung bei 323 K sowohl den Seebeckkoeffizienten als auch die elektrische Leitfähigkeit, sodass auch in deren Messverlauf die Phasenumwandlung zu beobachten ist. Zwar ist die Änderung von ca.  $30 \mu\text{V K}^{-1}$  bzw.  $10 \text{ S cm}^{-1}$  im Vergleich zu anderen Systemen (s. Kapitel 4 und 5) relativ gering, trotzdem ist sie deutlich zu erkennen.



**Abbildung 3.6.:** DSC-Signal mit exothermen Effekt, Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  im Temperaturbereich von 290 – 575 K. Unten ist der Temperaturbereich von 290 – 340 K vergrößert dargestellt.

### 3.5.2. Schwarzer Phosphor

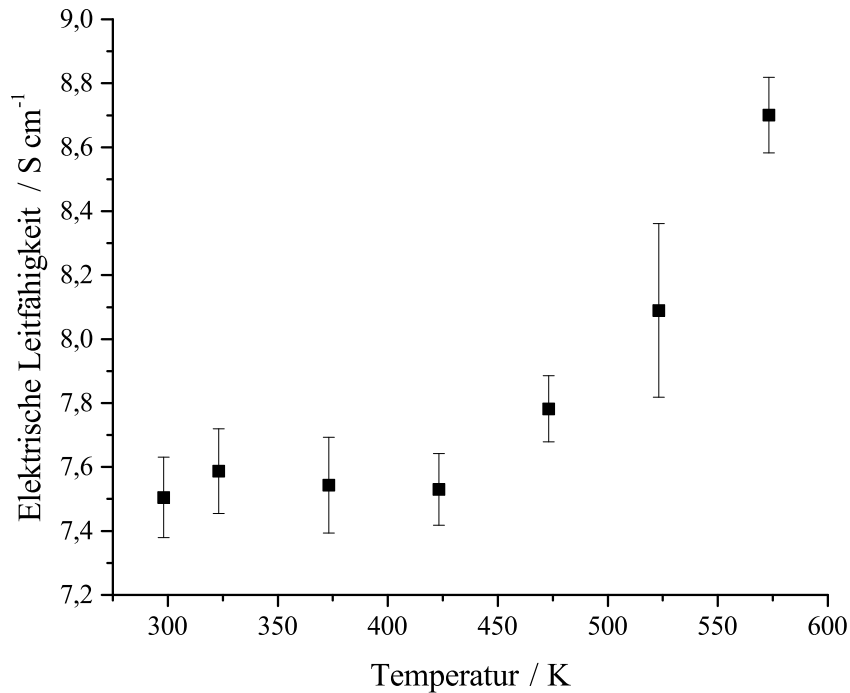
Schwarzer Phosphor (Raumgruppe  $Cmce$ , Kristallstruktur s. Abb. 3.7) wurde nach Literaturangaben über eine Transportreaktion hergestellt [75]. Eine ausreichende Menge an nadelförmigen Einkristallen wurde zu einer Tablette gepresst und vermessen. Zudem konnte ein geeigneter Einkristall mit einer Länge von ca. 1,4 cm isoliert und ebenfalls vermessen werden (s. Abb. 3.7). Die Proben wurden von Claudia Ott zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 3.7.:** Schwarzer Phosphor. Links: Kristallstruktur in der Raumgruppe  $Cmce$ . Rechts: Aufnahme eines Einkristalls von schwarzem Phosphor mit einer Länge von ca. 1,4 cm.

Im Folgenden werden kurz die erhaltenen Messergebnisse mit Werten aus der Literatur verglichen und Unterschiede zwischen der Messung des Seebeckkoeffizienten an der polykristallinen Proben im Vergleich zur Messung am Einkristall diskutiert. Ein Vergleich der Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit kann nicht gezeigt werden, da die genaue Probengeometrie des Einkristalls nicht zu bestimmen war (s. Abb. 3.7).

In Abbildung 3.8 sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung der elektrischen Leitfähigkeit der polykristallinen Probe gezeigt. Die Fehler ergeben sich aus den Standardabweichungen mehrerer Messzyklen derselben Probe. Es zeigt sich die für Halbleiter typische Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. In der Literatur sind bei Raumtemperatur Werte von  $0,4 - 2,5 \text{ S cm}^{-1}$ , für Proben erhalten aus Schmelzblöcken, angegeben [76, 77]. Lee führte an Nanoschichten richtungsabhängige Messungen durch und beobachtete anisotropes Verhalten. Bei Raumtemperatur ergaben sich Werte von 6 (entlang der  $c$ -Achse) bzw.  $13 \text{ S cm}^{-1}$  (entlang der Sesselschichten). Die hier an einer polykristallinen Probe gemessene elektrische Leitfähigkeit von  $7,5 \pm 0,1 \text{ S cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur ist demnach deutlich höher als die Messungen an Schmelzblöcken, liegt aber gut im Bereich der richtungsabhängigen Messungen.



**Abbildung 3.8.:** Elektrische Leitfähigkeit einer polykristallinen Probe von schwarzem Phosphor im Temperaturbereich von 290 – 575 K.

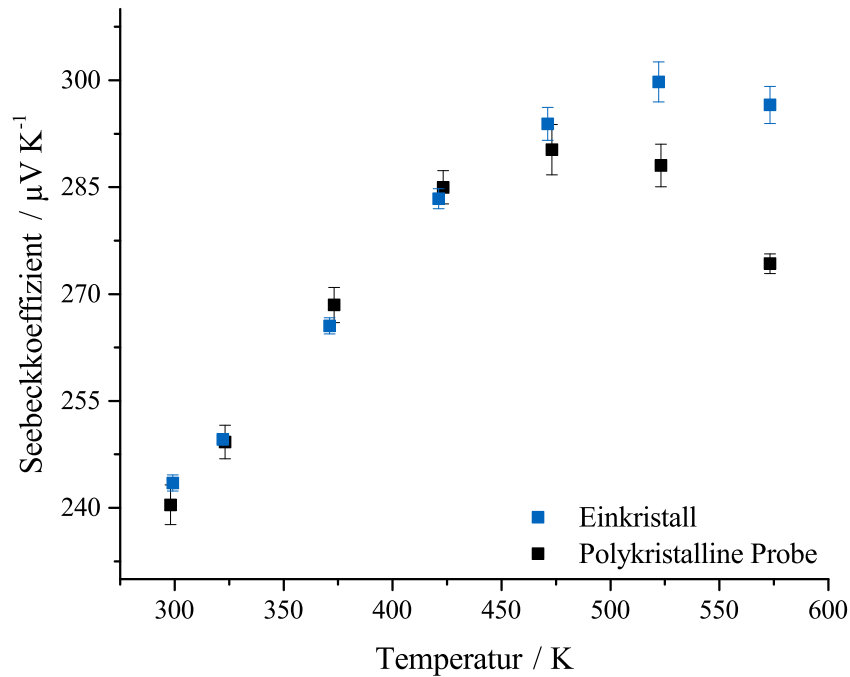
Die Messung des Seebeckkoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Einkristall sowie einer polykristallinen Probe sind in Abbildung 3.9 gezeigt. Die Messergebnisse unterscheiden sich dabei innerhalb der Fehlergrenzen bis 475 K nicht. Lediglich bei höheren Temperaturen zeigt sich, dass bei einem Einkristall die fehlenden Korngrenzeneffekte zu einem um  $10 \mu\text{V K}^{-1}$  höheren Seebeckkoeffizienten führen.

Mithilfe der Goldsmid-Sharp Beziehung (Gl. 3.3) [78] konnte die Bandlücke für die polykristalline Probe auf  $0,28 \text{ eV}$  ( $S_{max} = 290 \mu\text{V K}^{-1}$ ;  $T_{max} = 473 \text{ K}$ ) und für den gemessenen Einkristall auf  $0,31 \text{ eV}$  ( $S_{max} = 300 \mu\text{V K}^{-1}$ ;  $T_{max} = 522 \text{ K}$ ) abgeschätzt werden und entspricht damit den Werten von ca.  $0,3 \text{ eV}$  aus der Literatur [76, 77, 79].

$$E_g = 2e \cdot |S_{max}| \cdot T_{max} \quad (3.3)$$

Die etwas kleinere Bandlücke bei der polykristallinen Probe ist ebenfalls durch Korngrenzeneffekte zu erklären.

Mit diesen Ergebnissen zeigt sich das Potential der verwendeten Messapparatur. Neben polykristallinen Proben können auch dünne Schichten und große Einkristalle untersucht werden. Dabei unterscheiden sich die Messergebnisse nur durch Einflüsse wie z.B. Korngrenzeneffekte, welche durch die Probenpräparation und der Probenart vorgegeben sind.



**Abbildung 3.9.:** Messung des Seebeckkoeffizient von schwarzen Phosphor an einer Tablette aus polykristallinem Material und an einem Einkristall im Temperaturbereich von 290 – 575 K.

### 3.6. Zusammenfassung

Von zwei in der Literatur bekannten Verbindungen,  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  und schwarzer Phosphor, konnte die elektrische Leitfähigkeit sowie der Seebeckkoeffizient temperaturabhängig im Bereich von 290 – 575 K bestimmt werden.

$\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  zeigte in DSC-Messungen bei 247 und 323 K zwei in der Literatur bekannte reversible Phasenübergänge. Bei Raumtemperatur konnte die elektrische Leitfähigkeit auf  $0,91 \pm 0,01 \text{ S cm}^{-1}$  und der Seebeckkoeffizient auf  $298 \pm 5 \mu\text{V K}^{-1}$  bestimmt werden. Der positive Seebeckkoeffizient sowie die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit auf bis zu  $22 \pm 3 \text{ S cm}^{-1}$  ordnen  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  als *p*-Halbleiter ein. Die Phasenumwandlung bei 323 K führt zu einer rapiden Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ( $\Delta\sigma = 10 \text{ S cm}^{-1}$ ) sowie des Seebeckkoeffizienten ( $\Delta S = 30 \mu\text{V K}^{-1}$ ) innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls.  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  verdeutlicht somit eindrücklich die Beziehung zwischen der Struktur und den Eigenschaften einer Verbindung.

Von schwarzem Phosphor konnte sowohl eine polykristalline Probe als auch ein Einkristall untersucht werden. Die elektrische Leitfähigkeit konnte aufgrund der nicht idealen Geometrie des Einkristalls nur an der polykristallinen Probe bestimmt werden. Bei Raumtemperatur ergab sich ein Wert von  $7,5 \pm 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ , welcher im Bereich der Literaturwerte von Schmelzblöcken und richtungsabhängigen Messungen liegt. Die Messung des Seebeckkoeffizienten an einer polykristallinen Probe sowie am Einkristall unterscheiden sich nur geringfügig. Die Bandlücke konnte mit Hilfe der *Goldsmid-Sharp* Beziehung auf 0,3 eV abgeschätzt werden und liegt im Bereich von

Literaturwerten. Am Beispiel der durchgeführten Messungen an schwarzem Phosphor zeigt sich das Potential der verwendeten Messapparatur. Neben polykristallinen Proben können auch dünne Schichten bzw. große Einkristalle untersucht werden und die Ergebnisse unterscheiden sich nur durch Proben bedingte Einflüsse wie z.B. Korngrenzeneffekte.



## 4. Untersuchungen im System Ag-Te

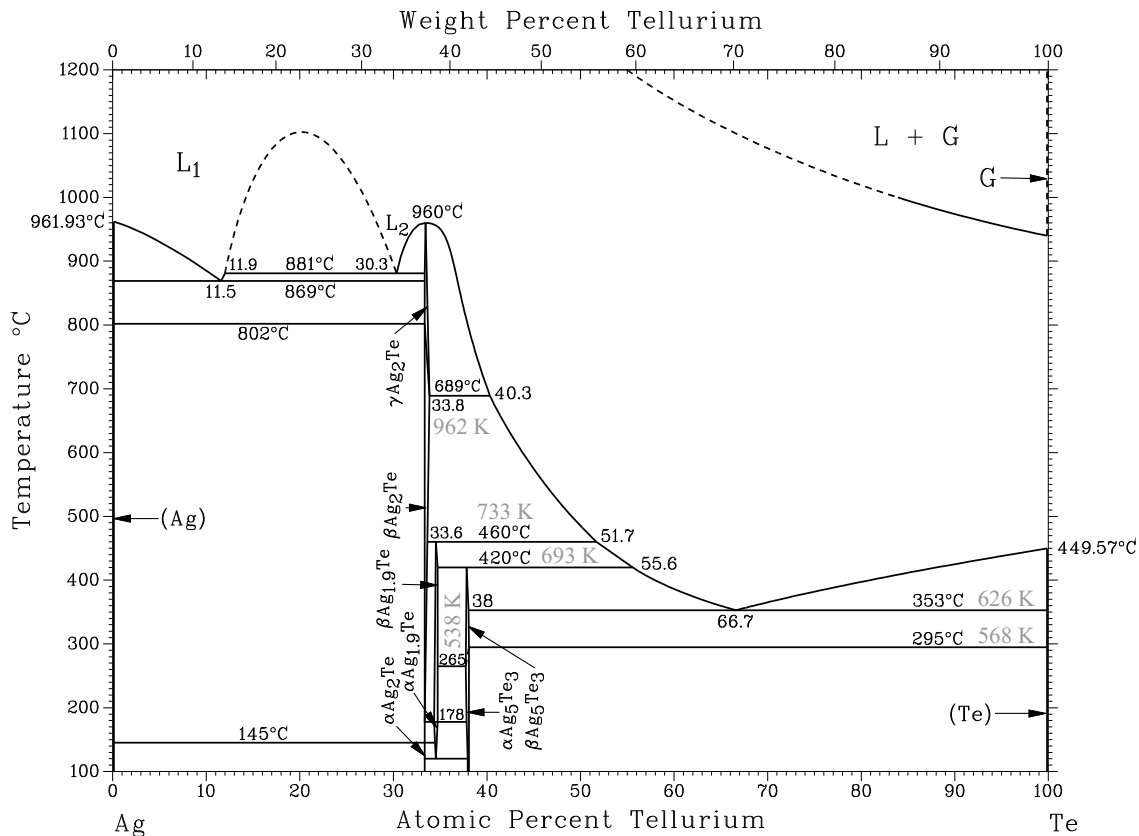
### 4.1. Einleitung

Silberchalkogenide sind bekannt für ihre gute Ionenleitfähigkeit gepaart mit Halbleitereigenschaften. Anwendung finden sie z.B. in der Optoelektronik sowie in der Mikroelektronik bei wiederbeschreibbaren Speichermedien. Für das Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften ist eine Aufklärung der Kristallstruktur unerlässlich.

Das System Silber-Tellur ist dabei immer noch nicht vollständig aufgeklärt. Die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse wurden mehrfach korrigiert bzw. völlig widerlegt oder werden bis heute teilweise sehr kontrovers diskutiert. In der Literatur gilt die Existenz der Verbindungen  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  mittlerweile als gesichert [80–82]. In der Natur sind diese beiden Verbindungen in den Mineralien Hessit ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) und Stützit ( $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ ) anzutreffen. Ein Phasendiagramm des Systems Ag-Te [82] ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

$\text{Ag}_2\text{Te}$  tritt in drei Modifikationen auf [83, 84]. Das monokline  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$  ist bis zu Temperaturen von 420 K stabil [85]. Anschließend liegt kubisch flächenzentriertes  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$  vor [86], welches sich bei Temperaturen oberhalb von 1075 K in kubisch innenzentriertes  $\gamma$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$  [87] umwandelt. Bei den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Umwandlungstemperatur ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) je nachdem ob ein Silber- oder Tellurüberschuss vorhanden ist, mit 1075 bzw. 960 K merklich voneinander unterscheidet. Aufgrund dessen wurde diese Phase als nicht-stöchiometrische Verbindung mit einer Phasenbreite postuliert [80]. In einen Temperaturbereich von 390 – 730 K konnte zudem die Verbindung  $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$  mit einer Phasenbreite sowie einer Phasenumwandlung bei ca. 450 K beobachtet werden [82, 88–90]. Diese Angaben stützen sich jedoch nur auf Messungen an elektrochemischen Zellen, sodass bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Strukturdaten bekannt sind und die Existenz der Verbindung  $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$  strittig ist [91].

$\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  wurde zunächst kontrovers in verschiedenen Raumgruppen beschrieben. Eine Übersicht ist in Tabelle 4.1 gegeben. Durch Untersuchungen zum Homogenitätsbereich gelang es zumindest die Vielzahl an Zusammensetzungen schließlich zu klären. Für natürlich auftretenden Stützit wurde dabei ein Homogenitätsbereich von  $0 < x < 0,5$  in der Literatur angegeben [92]. Für synthetischen Stützit wurde dieser Bereich später auf  $-0,01 < x < 0,236$  eingeschränkt [93]. Mittlerweile hat sich die allgemeine Schreibweise  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  etabliert. Zwei Modifikationen wurden für  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  postuliert. Die Umwandlungstemperatur der  $\alpha$ -Modifikation zu  $\beta$ - $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  wird bei einem Tellurüberschuss mit 570 K [94] und bei einem Silberüberschuss mit 540 K [80] angegeben.



**Abbildung 4.1.:** In der Literatur angegebenes Phasendiagramm des Systems Ag-Te [82]. Temperaturangaben in Kelvin wurden nachträglich hinzugefügt.

Die Kristallstruktur von  $\beta$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> wurde bisher noch nicht publiziert. Oberhalb von 690 K zersetzt sich Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> laut Phasendiagramm peritektisch zu Ag<sub>1,9</sub>Te bzw. Ag<sub>2</sub>Te und Te.

Neben Ag<sub>2</sub>Te und Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> unter Normalbedingungen sind zudem AgTe<sub>3</sub> [104, 105] sowie zwei Modifikationen von Ag<sub>2</sub>Te unter Hochdruckbedingungen bekannt [106, 107].

Das natürlich vorkommende Mineral Empressit konnte als AgTe bestimmt werden [94, 101, 108]. Eine synthetische Herstellung von AgTe aus den Elementen gelang bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht.

Im folgenden Kapitel wurde versucht Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> temperaturabhängig strukturell wie auch thermoelektrisch zu charakterisieren.

## 4.2. Syntheseparameter für Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub>

Für die Synthese von Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> wurden die Elementen im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und bei verschiedenen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Es wurde der Einfluss der

**Tabelle 4.1.:** Übersicht über die in der Literatur angegebenen Stöchiometrien und Raumgruppen für  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ .

Publizierte Zusammens.	Vereinheitlichte Zusammensetzung		Gitterparameter		Raumgruppe	Jahr, Lit.
			$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$		
$\text{Ag}_{32}\text{Te}_{27}$	$\text{Ag}_{3,56}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,19}\text{Te}$	13,4	8,4	$P6/mmm$	1989, [95]
$\text{Ag}_{4,53}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{4,53}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,51}\text{Te}$	13,38	8,49	-	1961, [96]
$\text{Ag}_{4,53}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{4,53}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,51}\text{Te}$	13,456(9)	16,917(6)	$P\bar{6}2m$	1996, [97]
$\text{Ag}_{4,53}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{4,53}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,51}\text{Te}$	13,46	16,9	$P\bar{6}2m$	1996, [98]
$\text{Ag}_{5,4(2)}\text{Te}_{3,5(1)}$	$\text{Ag}_{4,63}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,54}\text{Te}$	13,4680(5)	8,4701(2)	$P\bar{6}2m$	d. Arbeit
$\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,67-x}\text{Te}$	13,49	8,48	$P6/mmm$	1962, [99]
$\text{Ag}_5\text{Te}_3$	$\text{Ag}_5\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,67}\text{Te}$	13,49	8,48	„ $C6/mmm$ “	1951, [100]
$\text{Ag}_5\text{Te}_3$	$\text{Ag}_5\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,67}\text{Te}$	13,46	8,47	-	1956, [101]
$\text{Ag}_5\text{Te}_3$	$\text{Ag}_5\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,67}\text{Te}$	13,38	8,45	„ $C6/mmm$ “	1964, [94]
$\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$	$\text{Ag}_{5,14}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,71}\text{Te}$	13,43	8,45	„ $C6/mmm$ “	1939, [102]
$\text{Ag}_7\text{Te}_4$	$\text{Ag}_{5,25}\text{Te}_3$	$\text{Ag}_{1,75}\text{Te}$	13,48(5)	8,49(5)	$P6/mmm$	1966, [103]

Stöchiometrie, der Reaktionstemperatur sowie der Abkühlrate auf die Bildung von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  untersucht.

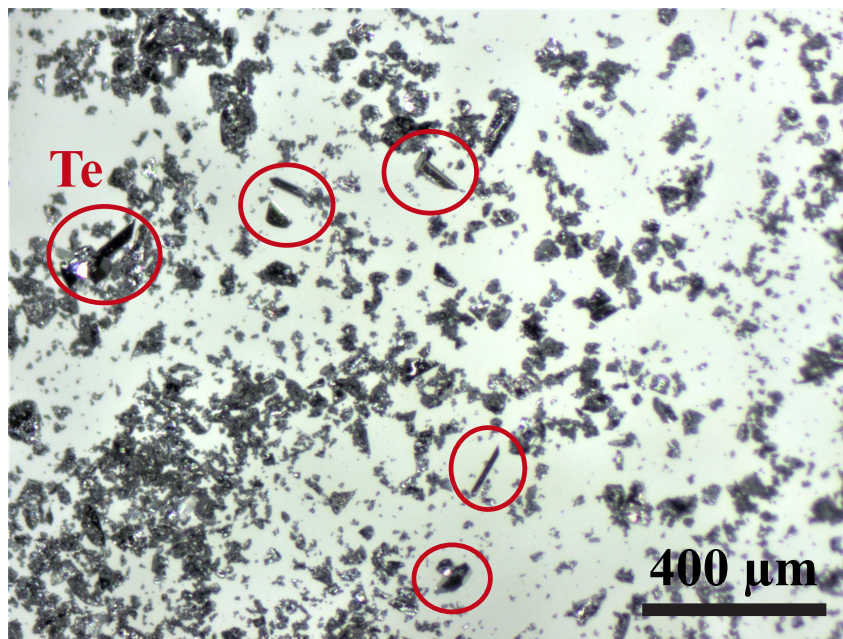
Als Einwaagen wurde ein stöchiometrisches Verhältnis von Ag : Te mit 4,53 : 3 sowie 4,71 : 3 gewählt.  $\text{Ag}_{4,53}\text{Te}_3$  entspricht dabei der publizierten Zusammensetzung von *Krebs* [97]. Bei dieser Einwaage zeigte sich jedoch stets Tellur als Nebenphase im Röntgenpulverdiffraktogramm, weshalb schließlich die Zusammensetzung von Ag : Te zu 4,71 : 3 gewählt wurde. Dies korrespondiert zur unteren bestimmten Homogenitätsgrenze von synthetischem  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  [93]. In diesem Fall konnte keine Tellurverunreinigung im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet werden.

Es wurden Umsetzungen bei Reaktionstemperaturen von 1170–1220 K für 24–48 h durchgeführt.  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  konnte sowohl bei einer Abkühlrate von 5–10  $\text{K h}^{-1}$  als auch nach dem Abschrecken der 1220 K heißen Ampulle im Eiswasserbad erhalten werden. Für eine bessere Kristallinität wurden die Proben anschließend gemörsert und bei 523 bzw. 623 K getempert. Ebenso führte die Reaktion bei 673 K für 17 Tage und einer Abkühlrate von 4  $\text{K h}^{-1}$  zu  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . Bei allen Temperaturprogrammen konnten geringe Mengen an Tellurabscheidungen an kälteren Stellen der Ampulle nicht verhindert werden, auch wenn zuvor Tellur nicht im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet wurde. Versuche, die Proben bei 773 K für 4 bzw. 15 Tage zu tempern und mit einer Rate von 10  $\text{K h}^{-1}$  abzukühlen hatten die Zersetzung in  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und Tellur zur Folge. Gründe, weshalb Synthesen mit selber Abkühlrate bei 1170 K in  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  münden, das Tempern bei 773 K jedoch in einer Zersetzung resultiert, könnten unterschiedlichen Diffusionseigenschaften darstellen. Bei einem Tempervorgang limitieren lange Diffusionsstrecken und niedrige Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Kristalliten die Reaktion, wohingegen Diffusionseigenschaften in einer Schmelze nicht von vorrangiger Bedeutung sind.

Um eine möglichst hohe Kristallinität für die Untersuchungen am Einkristall zu gewährleisten wurden die Proben bei 473 K für zwei Monate getempert und anschließend mit einer Rate von 0,5  $\text{K h}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.3. Zusammensetzung und Kristallwachstum von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$

Die erhaltenen polykristallinen Proben wurden lichtmikroskopisch untersucht. Bei allen Proben zeigten sich am kälteren Ampullenende Tellurkristalle, welche mechanisch von der Probe abgetrennt werden konnten. Die Betrachtung der Proben zeigte jedoch, dass sich auch innerhalb der Proben vereinzelt gut ausgebildete Tellurkristalle befanden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.2 gegeben. Die roten Umrandungen heben Tellurkristalle hervor. Diese Tellurausscheidungen konnten durch Variation des Temperaturprogrammes nicht verhindert werden.



**Abbildung 4.2.:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer getemperten Probe von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . Rote Umrandungen kennzeichnen Kristalle von ausgeschiedenem Tellur.

Semiquantitative EDS-Analysen von polykristallinen Proben und Einkristallen ergaben eine Ag : Te Zusammensetzung von 61(1) : 39(1), welche im in der Literatur angegebenen Homogenitätsbereich von 61 : 39 bis 62,5 : 37,5 liegt.

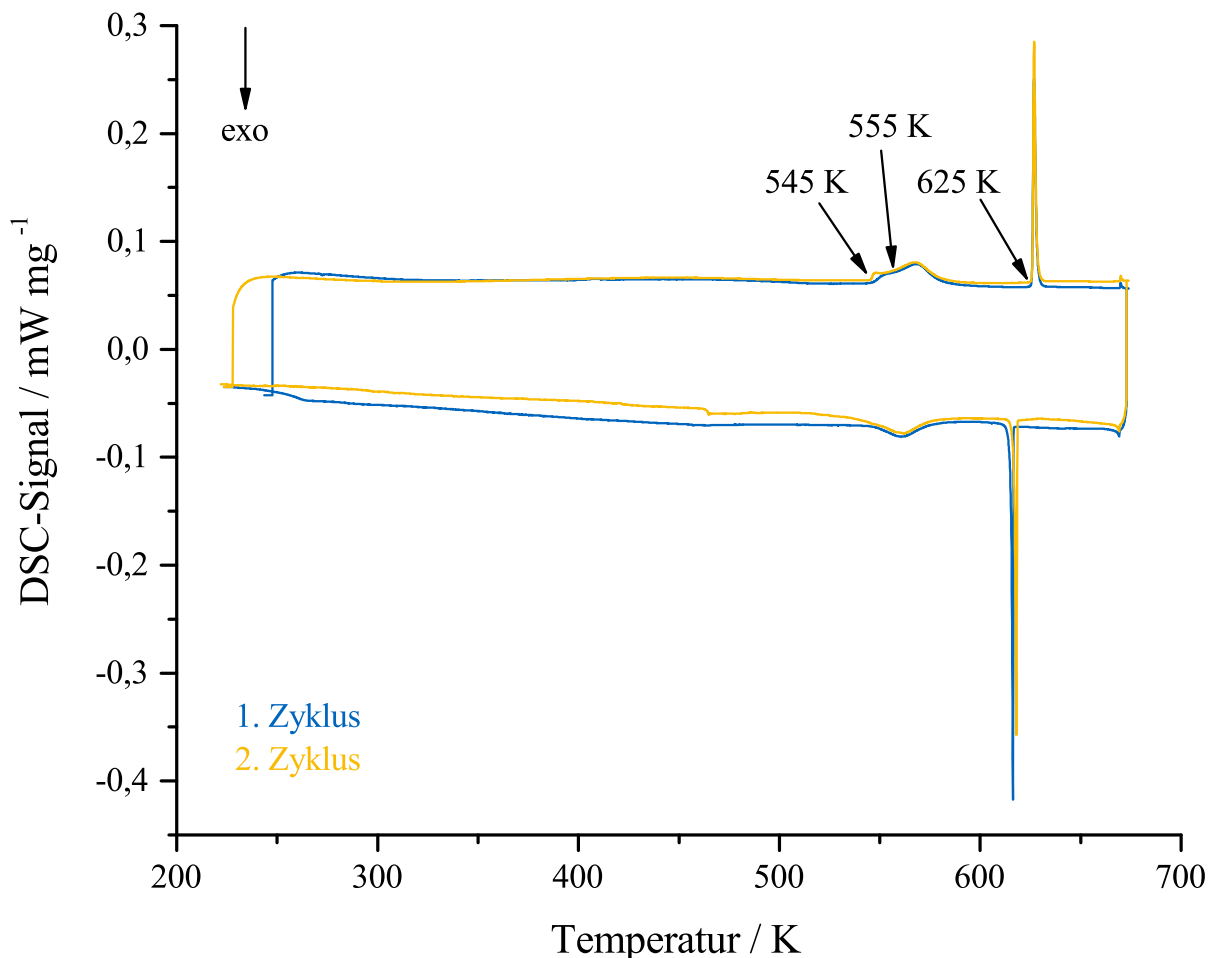
### 4.4. Thermische Analyse von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$

Die thermische Analyse einer röntgenographisch phasenreinen Probe von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Es wurden zwei Zyklen im Bereich von 213 – 675 K gemessen. Im Zuge dessen konnten zwei reversible Phasenübergänge bei 545 bzw. 625 K beobachtet werden. Eventuell tritt bei 555 K ein weiterer Effekt auf. Begründet durch die geringe Intensität sowie einer Überlagerung mit dem vorangegangenen Phasenübergang ist eine konkrete Aussage nicht möglich. Der erste Phasenübergang bei 545 K zeigt eine geringe Signalthöhe, erstreckt sich jedoch über einen relativ großen Temperaturbereich von 40 K. Der Phasenübergang bei 625 K ist durch ein scharfes, relativ hohes Signal gekennzeichnet, welches sich über 6 K erstreckt. Die Probe lag nach der Messung weiterhin als polykristallines Pulver vor und die Untersuchung mittels Röntgenpulver-

diffraktometrie zeigte keine Änderung im Diffraktogramm. Die Umwandelungsenthalpien konnten auf  $2,6 \text{ J g}^{-1}$  (545 – 585 K) bzw. auf  $1,9 \text{ J g}^{-1}$  (625 – 631 K) bestimmt werden. Es ergaben sich keine Änderungen der Umwandelungsenthalpien für den 2. Zyklus der Messung.

Als Umwandlungstemperatur der  $\alpha$ -Modifikation zu  $\beta\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  wurde in der Literatur 570 K (Tellurüberschuss) bzw. 540 K (Silberüberschuss) angegeben (s. Kapitel 4.1) [80, 94]. Mit einem Signal bei 545 K kann der gemessenen Probe ein Silberüberschuss zugeordnet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den beobachteten Tellurausscheidungen bei den vorangegangenen Temperversuchen überein (s. Kapitel 4.2).

Ein Phasenübergang bei 625 K wurde für  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  in der Literatur noch nicht beschrieben. Das Phasendiagramm (s. Abb. 4.1) zeigt lediglich einen peritektischen Effekt bei 626 K, welcher ausschließlich bei einem Tellurüberschuss von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  auftreten sollte. Dies steht im Widerspruch zum bestimmten Silberüberschuss aus der Umwandlungstemperatur von 545 K und den beobachteten Tellurausscheidungen der Temperversuche. Für nähere Erklärungen hierzu siehe Kapitel 4.5.9.



**Abbildung 4.3.:** DSC-Messung von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  im Bereich von 213 – 675 K. Gemessen wurden zwei aufeinander folgende Zyklen.

## 4.5. Temperaturabhängige Röntgenbeugung an einem $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ Einkristall

Ausgehend von der thermischen Analyse wurden Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall bei Raumtemperatur, 600 und 660 K durchgeführt. Zur Vermeidung von Oxidationsprozessen bei erhöhten Temperaturen wurden die isolierten Einkristalle in eine Glaskapillare gegeben und anschließend mit einer weiteren kleineren Glaskapillare darin befestigt. Nach mehrmaligen Spülen mit Argon wurden die Glaskapillaren unter Vakuum verschlossen. Ein derart präparierter Einkristall ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall bei 600 K ergaben zwar scharfe Reflexe, welche jedoch nicht indiziert werden konnten. Somit war eine Bestimmung der Struktur von  $\beta\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  nicht möglich.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur und bei 660 K erläutert und diskutiert.

### 4.5.1. Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur

Die Indizierung der erhaltenen Intensitätsdaten für das Raumtemperaturpolymorph  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  ergab eine hexagonale Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = b = 13,4680(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,4701(2) \text{ \AA}$  und  $V = 1330,53(7) \text{ \AA}^3$ . Die Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen führte zur Raumgruppe  $P\bar{6}2m$  mit 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Daten wurden mit dem Programm *LANA* [109] skaliert und eine numerische Absorptionskorrektur mittels *X-Area* [62] in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$  durchgeführt. Mit Ausnahme von Te6 und Te7 sind alle Tellurpositionen sowie Ag4 im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt. Es ergab sich eine verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{5,4(2)}\text{Te}_{3,5(1)}$ . Tabelle 4.2 enthält die Messparameter, kristallographischen Daten und Verfeinerungsparameter. Die erhaltenen Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Auslenkungsparameter wurden mittels *Jana2006* anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert und sind in Tabelle A4 gegeben. Aufgrund von sehr großen anisotropen Auslenkungsparametern der Silberlagen wurden diese anharmonisch mit einem Tensor dritter Ordnung nach dem *Gram-Charlier* Verfahren verfeinert [110–112]. Die anharmonischen Koeffizienten dritter Ordnung sind in Tabelle A5 aufgeführt.

### 4.5.2. Strukturbeschreibung von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$

*Krebs* beschrieb den synthetischen Stützit  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  als eine Verbindung mit beweglichen Silberkationen, welche in einem Tellurgerüst von Frank-Kasper Polyedern verteilt sind [97]. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Struktur des Stützit mittels des von *Nilges* entwickelten topologischen Konzeptes für Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide [113, 114] neu beschrieben werden. Als Beispiele hierfür seien  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  [50] sowie die strukturell eng verwandten Verbindungen  $\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) [115] und  $\text{Ag}_{23}\text{Te}_{12}\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [116, 117] genannt.

**Tabelle 4.2.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $\alpha$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> bei Raumtemperatur.

Verfeinerte Zusammensetzung	Ag <sub>5,4(2)</sub> Te <sub>3,5(1)</sub>
Diffraktometer	<i>STADIVARI</i> (STOE, Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung)
Temperatur / K	293
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{6}2m$
Pearson Symbol	hP155
$a$ / Å	13,4680(5)
$c$ / Å	8,4701(2)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1330,53(7)
$Z$	6
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1022,3
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,05 x 0,04 x 0,35
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	7,66
Detektorabstand / mm	100
Belichtungszeit / s	12
$\omega$ -Bereich; Inkrement / °	0 – 180; 0,5
$\theta$ -Bereich / °	1,8 – 42,2
$hkl$ -Bereich	-22 – 25; -21 – 25; $\pm 15$
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsverhältnis (min / max)	0,2698 / 0,4990
F(000)	2597
Anzahl Reflexe	30650
Unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}}$	1434; 0,149
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1144
Daten / Parameter	1434 / 144
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,85
$R1$ / $wR2$ ( $I > 3\sigma(I)$ )	0,0401; 0,0857
$R1$ / $wR2$ (alle Reflexe)	0,0522; 0,0884
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1,96; -1,86

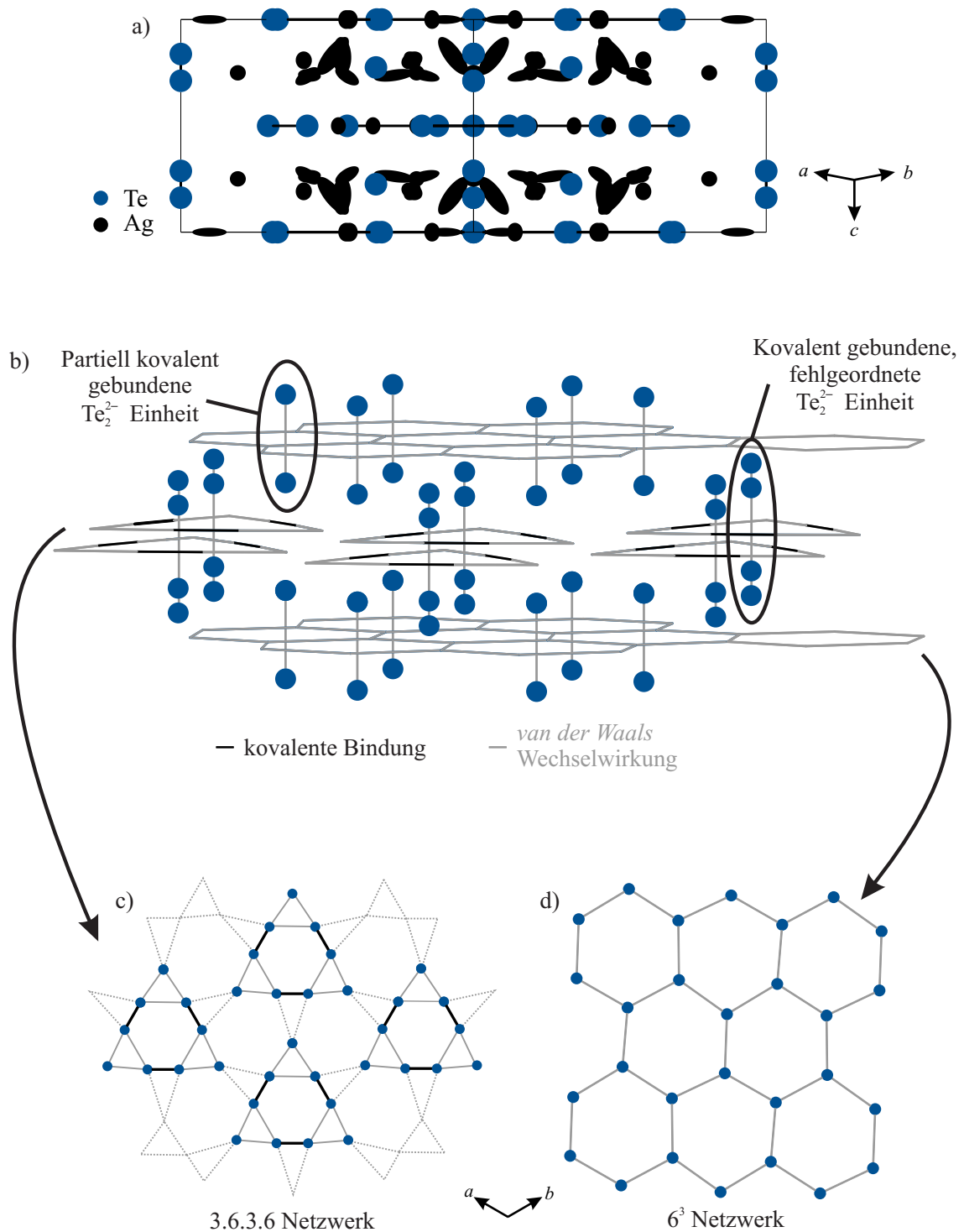
**Tabelle 4.3.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  für  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  bei 293 K aus Einkristalldaten.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te1	1	6 <i>k</i>	0,12196(11)	0,29848(11)	1/2	0,0235(5)
Te2	1	4 <i>h</i>	1/3	2/3	0,2254(2)	0,0322(4)
Te3	1	3 <i>g</i>	0,56822(14)	0	1/2	0,0341(7)
Te4	1	3 <i>f</i>	0,31367(17)	0	0	0,0352(8)
Te5	1	3 <i>f</i>	0,66922(16)	0	0	0,0278(7)
Te6	0,92(1)	2 <i>e</i>	0	0	0,1623(3)	0,0238(7)
Te7	0,04(1)	2 <i>e</i>	0	0	0,288(4)	0,014(13)
Ag1	0,17(2)	12 <i>l</i>	0,070(5)	0,520(5)	0,171(4)	0,16(3)
Ag2	0,69(2)	12 <i>l</i>	0,2105(9)	0,4201(5)	0,1919(15)	0,054(2)
Ag3	0,19(2)	12 <i>l</i>	0,2709(18)	0,4394(14)	0,2624(13)	0,125(9)
Ag4	1	6 <i>k</i>	0,19497(18)	0,53833(17)	1/2	0,0408(8)
Ag5	0,62(2)	6 <i>j</i>	0,1415(9)	0,5650(10)	0	0,0478(19)
Ag6	0,65(4)	6 <i>i</i>	0,432(2)	0	0,267(3)	0,076(4)
Ag7	0,94(1)	6 <i>i</i>	0,8052(3)	0	0,2507(5)	0,0476(11)
Ag8	0,06(2)	3 <i>f</i>	0,098(4)	0	0	0,13(3)

Das topologische Konzept vereinfacht die Strukturbeschreibung und trägt zum Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bei. Zu diesem Zweck wird für die Strukturbeschreibung zunächst nur die Anionenteilstruktur betrachtet. Die Silberionen sind meist auf eine Vielzahl teilbesetzter Lagen verteilt und der Übersichtlichkeit nicht zuträglich. Die Anionenteilstruktur kann hingegen auf ein- und zweidimensionale Baueinheiten reduziert werden. In allen Verbindungen konnten dabei wiederholt 3.6.3.6 Kagomé Netze,  $6^3$  Netzwerke sowie  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten als Baueinheiten beobachtet werden. Zur Beschreibung werden nicht nur kovalente Bindungen, sondern auch Abstände im Bereich der Summe der *van der Waals* Radien herangezogen.

In Abbildung 4.4 ist die Kristallstruktur von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  gezeigt. Kovalente Bindungen sind durch schwarze Striche markiert. Abstände im Bereich der Summe der *van der Waals* Radien und darüber hinaus sind durch graue Striche gekennzeichnet. In Tabelle 4.4 sind die für die Zeichnung verwendeten Abstände gezeigt. Der *van der Waals* Radius von Tellur beträgt 2,20 Å [118]. Abbildung 4.4a) zeigt die Elementarzelle von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . Von den Silberlagen sind die isotropen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gezeigt. Die Tellurlagen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne Berücksichtigung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Die Anionenteilstruktur von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  ist in Abbildung 4.4b) gezeigt. Sie besteht aus alternierenden  $6^3$  Netzwerken und verzerrten 3.6.3.6 Kagomé Netzen entlang der *c*-Achse. Durch die Mitte eines jeden Sechsrings des  $6^3$  Netzwerkes verlaufen partiell kovalent gebundene  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten. Das Kagomé Netz wird über kovalent gebundene, fehlgeordnete  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten mittig durchdrungen. Die Te-Te Abstände innerhalb des Kagomé Netzes betragen 2,85 Å (kovalente Bindung) und 3,63 Å. Dieser Abstand stellt zwar keine kovalente Bindung mehr dar, liegt aber deutlich unterhalb der Summe der *van der Waals* Radien mit 4,40 Å.





**Abbildung 4.4.:** Kristallstruktur von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . a) Elementarzelle von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . Von den Silberlagen sind die isotropen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% gezeigt. b) Anionenteilstruktur.  $6^3$  Netzwerke sowie verzerrte 3.6.3.6 Kagomé Netze sind alternierend entlang der  $c$ -Achse angeordnet. Durch die Mitte eines jeden Sechsrings des  $6^3$  Netzwerkes verlaufen  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten. Das Kagomé Netz wird über kovalent gebundene, fehlgeordnete  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten zentriert. Schwarze Striche repräsentieren kovalente Te-Te Bindungen. Graue Striche stellen Abstände im Bereich der Summe der *van der Waals* Radien dar und dienen nur zur Orientierung. c) 3.6.3.6 Kagomé Netz. d)  $6^3$  Netzwerk.

Im Gegensatz dazu ist das  $6^3$  Netzwerk nur durch Te-Te Abstände mit 4,34 und 4,79 Å aufgebaut und weist dadurch weniger starke Wechselwirkungen innerhalb des Netzwerkes im Vergleich zum Kagomé Netz auf. Die geordnete  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheit ist mit einem Abstand von 3,82 Å nur partiell kovalent gebunden. Innerhalb der kovalent gebundenen, fehlgeordneten  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheit treten Te-Te Abstände von 1,07 und 2,75 Å auf. Der zu geringe Abstand von 1,07 Å ist durch die Unterbesetzung der beiden betroffenen Tellurlagen zu erklären.

Silber ist über eine Vielzahl an teilbesetzten Lagen verteilt. Zwischen den beiden beschriebenen Tellurnetzwerken weist es teilweise stark erhöhte Auslenkungsparameter auf, wie in Abbildung 4.4 a) gezeigt. Dies lässt eine hohe Silberionenmobilität vermuten.

Die Strukturbeschreibung von Stützit zeigt, dass das topologische Konzept zur Beschreibung von Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide auch auf diese Verbindung angewendet werden kann. Die bekannten Baueinheiten des Anionenteilgitters wie das  $6^3$  Netzwerk, das 3.6.3.6 Kagomé Netz sowie die  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten konnten auch bei  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  beobachtet werden. Ebenso zeigen die Silberatome zwischen den Netzwerken hohe Auslenkungsparameter.

**Tabelle 4.4.:** Interatomare Abstände innerhalb des Anionenteilgitters zur Beschreibung der ein- und zweidimensionalen Baueinheiten in  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  bei 293 K aus Einkristalldaten. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom 1	Atom 2	Abstand / Å
Te1	Te1	2,845(2)
		4,118(2)
Te1	Te3	3,625(2)
Te2	Te2	3,819(2)
		4,652(2)
Te4	Te5	4,344(1)
		4,789(3)
Te6	Te7	1,065(9)
Te7	Te7	3,592(9)

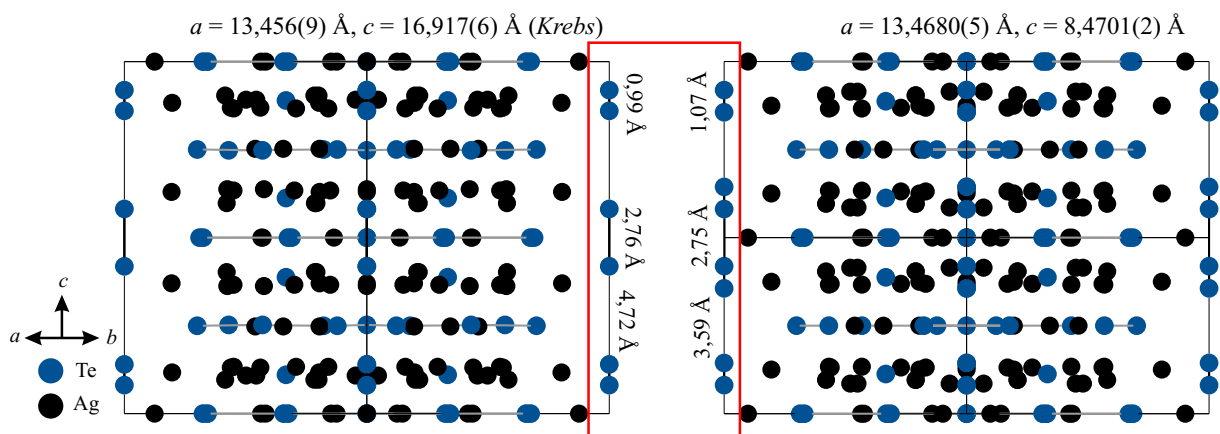
#### 4.5.3. Vergleich der Struktur von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ mit Literaturangaben

In der Literatur wurde in den vergangenen 80 Jahren eine Vielzahl an möglichen Zusammensetzungen, Raumgruppen und Zellparameter für den Stützit vorgeschlagen und publiziert (s. Tab. 4.1). Die Untersuchungen stützen sich dabei sowohl auf das Mineral als auch auf synthetischen Stützit.

Die hier erhaltene verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{5,4(2)}\text{Te}_{3,5(1)}$  entspricht formal  $\text{Ag}_{4,63}\text{Te}_3$  und liegt damit im in der Literatur bekannten Homogenitätsbereich von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  mit  $0 < x < 0,5$  [92]. Zwar schränkten spätere Untersuchungen an synthetischem Stützit diesen Bereich auf  $-0,01 < x < 0,236$  ein [93], jedoch stimmt die hier verfeinerte Zusammensetzung mit späteren Strukturbeschreibungen überein [96–98].

In vorangegangenen Publikationen wurde zunächst für Stützite die Raumgruppe  $P6/mmm$  vorgeschlagen. Mit den hier gesammelten Intensitätsdaten führte dies jedoch zu einer Vielzahl an Positionen mit Abstände um  $1 \text{ \AA}$ , welche durch die hohe Symmetrie erzeugt wurden. Zudem zeigten sich Überbesetzungen einiger Silberpositionen, sodass eine Änderung der Elementzuordnung im Vergleich zur Literatur zwingend erforderlich war. Nach veränderter Elementzuordnung zeigten sich schließlich oben genannte ein- und zweidimensionale Baueinheiten. Mittels eines translationsgleichen Übergangs vom Index 2 ( $t_2$ ) ist ein Übergang von der Raumgruppe  $P6/mmm$  zur hier gewählten Raumgruppe  $P\bar{6}2m$  möglich. Durch den erzeugten Symmetrieabbau ergeben sich außer für Te6-Te7 keine symmetriebedingten zu kurzen Abstände mehr.

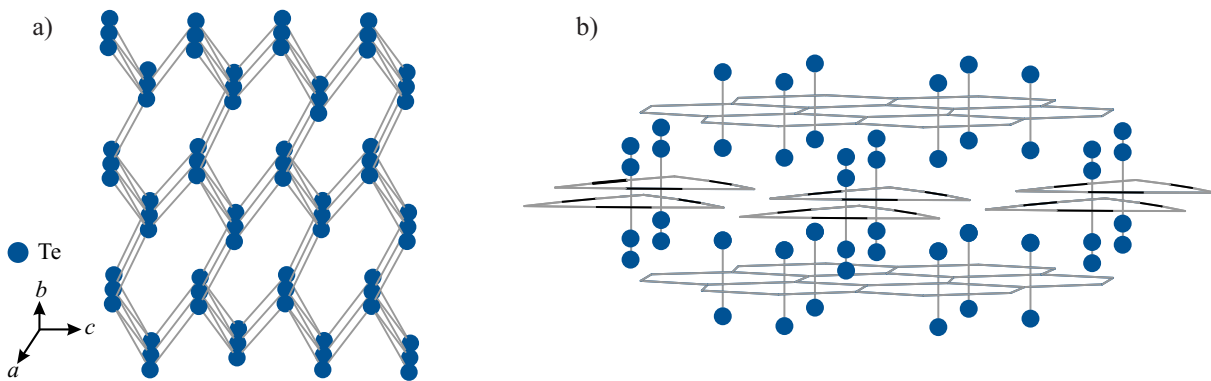
*Krebs* und *Kälin* publizierten 1996 eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$ , jedoch mit einer verdoppelten  $c$ -Achse. Bei der Indizierung der hier gesammelten Intensitätsdaten zeigten sich keine Indizien diesbezüglich. Auch die Schichtaufnahmen des reziproken Raums zeigten keine zusätzlichen Reflexe halbzahliger Indizes. Beim Vergleich der beiden Strukturen fällt auf, dass sich beide nur in der Anordnung der kovalent gebundenen, fehlgeordneten  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten unterscheiden. *Krebs* merkte in seiner Publikation an, dass das Anionenteilgerüst von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  durch „zwei Subzellen mit nur geringer Variation der Lageparameter beschrieben werden kann“. Charakteristisch dabei ist die Fehlordnung der Tellurpositionen entlang der  $c$ -Achse der Elementarzelle, die als statistische Verteilung von  $\text{Te}_2^{2-}$  Hanteln und zwei isolierten  $\text{Te}^{2-}$  Ionen gedeutet wird und als solche in der zweiten Subzelle nicht beobachtet wurde [97]. Somit führte einzig und allein die nicht ausgeordnete  $\text{Te}_4$  Einheiten zur Verdoppelung der Elementarzelle in Richtung  $c$ . In Abbildung 4.5 sind die Elementarzellen der Strukturlösung nach *Krebs* (links) und der hier vorgestellten Strukturlösung (rechts) gegenübergestellt. Für eine bessere Vergleich-



**Abbildung 4.5.:** Vergleich der Kristallstruktur von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$  nach *Krebs* (links) mit der hier vorgestellten Strukturverfeinerung (rechts). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die  $c$ -Achse für die kleinere Zelle (rechts) verdoppelt.

barkeit wurde die  $c$ -Achse der kleineren Zelle verdoppelt. Mit dem Hintergrund, dass in Verbindungen der Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide *Peierls*-verzerrte Tellurketten auftreten, kann die Ähnlichkeit dieser Strukturlösungen verstanden werden. Es ist davon auszugehen, dass die Unterschiede zwischen den Strukturverfeinerungen nicht durch kristallographische Probleme hervorgerufen werden. Vielmehr muss angenommen werden, dass es sich um zwei verschiedene Zustände einer *Peierls*-Verzerrung handelt, welche durch nicht geklärte Umstände isoliert werden konnten. Eine Verdoppelung der  $c$ -Achse ist in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$  durch einen isomorphen Übergang des Index 2 möglich.

In Abbildung 4.6 ist die Anionenteilstruktur von  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te ( $a = 8,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,46 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,97 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $P2/c$ ) [85] und  $\alpha$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> gegenübergestellt. In  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te bildet Tellur gewellte 6<sup>3</sup> Netze aus, welche über einen Te-Te Abstand von  $4,35 \text{ \AA}$  miteinander verknüpft sind. Dabei treten keine kovalenten Te-Te Bindungen auf, sondern es treten nur Abstände auf, welche im Bereich der Summe der *van der Waals* Radien von Tellur liegen. Beide Verbindungen weisen somit keine Ähnlichkeiten in ihren Strukturmotiven auf und sind deutlich voneinander zu unterscheiden.



**Abbildung 4.6.:** Vergleich der Anionenteilstruktur von Ag<sub>2</sub>Te und  $\alpha$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub>. a) Ag<sub>2</sub>Te. Die Abstände liegen mit  $4,29 - 4,35 \text{ \AA}$  im Bereich der Summe der *van der Waals* Radien von Tellur. b)  $\alpha$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub>.

#### 4.5.4. Einkristallstrukturanalyse bei 660 K

Die Indizierung der Intensitätsdaten bei 660 K ergab eine hexagonale Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = b = 4,693(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,486(7) \text{ \AA}$  und  $V = 219,1(2) \text{ \AA}^3$ . Die Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen ergaben die Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  mit 1 Formeleinheit pro Elementarzelle. Während der Messung zersetzte sich der Kristall (s. Kapitel 4.5.9). Infolge dessen konnten keine Hochwinkeldaten aufgenommen werden und die Belichtungszeit musste zu Gunsten einer kürzeren Gesamtmessdauer deutlich verringert werden. Die Datenskalierung mittels *LANA* konnte aufgrund der geringen Intensität der Signale nicht durchgeführt werden. Eine Absorptionskorrektur konnte wegen der geringen Anzahl an Daten nicht durchgeführt werden. Die Auslenkungsparameter wurden mittels *Jana2006* anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Aufgrund von sehr großen anisotropen Auslenkungsparameter der Silberlagen wurden diese anharmonisch mit einem Tensor dritter Ordnung nach dem *Gram-Charlier* Verfahren verfeinert [110–112].

Aufgrund des geringen Elektronenunterschiedes von Silber (47 Elektronen) und Tellur (52 Elektronen) gepaart mit teilweise unterbesetzten Positionen ist eine eindeutige Elementuzuordnung einiger Atomlagen nicht trivial. Deshalb werden im folgenden zwei mögliche Strukturmodelle vorgestellt und diskutiert.

Nachdem der Einkristall während der Messung Tellur ausscheidet, wird die Verbindung im folgenden als  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bezeichnet.

#### 4.5.5. Strukturmodell 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$

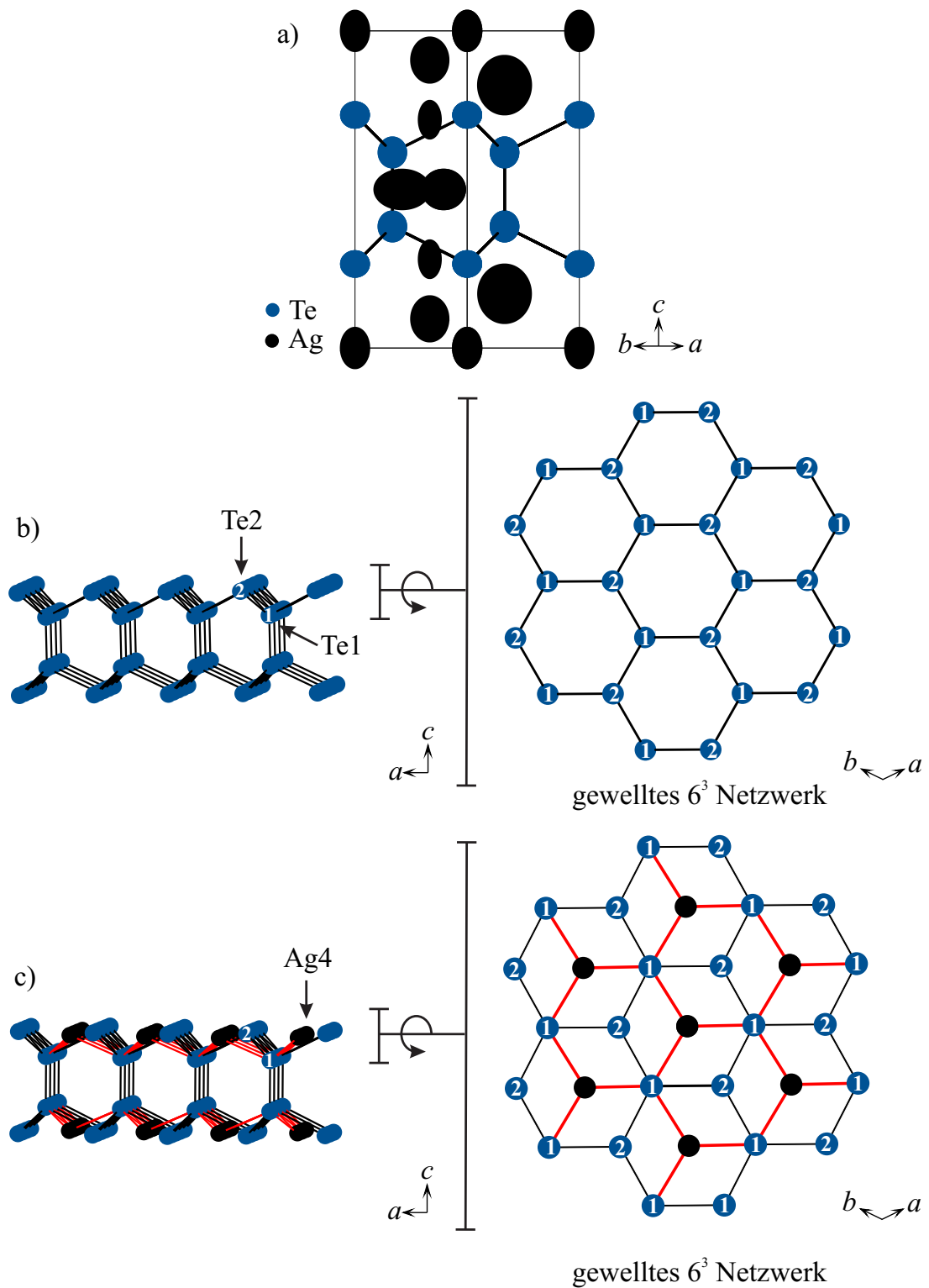
Im Strukturmodell 1 sind Te1 und Ag5 im Rahmen der zweifachen Standardabweichung voll besetzt. Die Te2 Lage ist nur zu 58% besetzt. Ebenso handelt es sich bei Ag1–Ag4 um unterbesetzte Lagen. Der geringe Ag1–Ag1 Abstand von  $1,7 \text{ \AA}$  ist durch die Besetzung von nur 26% zu erklären. Es ergab sich eine verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{5,0(5)}\text{Te}_{3,2(1)}$  ( $\text{Ag}_{1,6}\text{Te}$ ). Tabelle 4.5 listet die Messparameter, kristallographischen Daten und Verfeinerungsparameter auf. Die erhaltenen Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 4.6 angegeben. Die Auslenkungsparameter sowie die anharmonischen Beiträge dritter Ordnung sind in Tabelle A6 und A7 aufgeführt.

In Abbildung 4.7 ist das Strukturmodell 1 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  gezeigt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 4.7a) dargestellt. Von allen Atomlagen sind die isotropen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Alle Silberpositionen weisen hohe Auslenkungsparameter auf. Diese sind im Vergleich zu den Auslenkungsparameter bei  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  stark vergrößert. Der Grund hierfür liegt in der Messtemperatur von 660 K und der damit verbundenen höheren thermischen Auslenkung. Abbildung 4.7b) zeigt die Tellurteilstruktur. Sie besteht aus einem gewellten  $6^3$  Netzwerk welches über eine Te1-Te1 Bindung mit einem weiteren  $6^3$  Netzwerk verbunden ist. Die entstandenen Doppelnetzwerke sind entlang der  $c$ -Achse mit einem Abstand von  $6,09 \text{ \AA}$  gestapelt. Die gewellten  $6^3$  Netzwerke werden über leicht vergrößerte Te1-Te2 Bindungen mit  $3,03 \text{ \AA}$  (kovalente Te-Te Bindung  $2,86 \text{ \AA}$ ) aufgebaut. Dabei ist die Te2 Position allerdings nur zu 58% besetzt. Bezieht man jedoch die ebenfalls unterbesetzte Ag4 Lage in diese Betrachtung mit ein, ist wie in Abbildung 4.7c) gezeigt, zu erkennen, dass ebenfalls ein gewelltes  $6^3$  Netzwerk ausgebildet werden kann. Aufgrund der Unterbesetzung der Ag4 als auch der Te2 Lage und einem Unterschied von nur fünf Elektronen zwischen Tellur und Silber ist eine eindeutige Elementzuordnung beider Lagen nicht möglich. Denkbar wäre auch eine gemischte Besetzung beider Lagen.

#### 4.5.6. Vergleich des Strukturmodells 1 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ mit Literaturangaben

Die im Strukturmodell 1 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  beobachtete Tellurteilstruktur ist in der Literatur bei binären Kupfertelluriden  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  ( $0 < x < 0,26$ ) als Teil der Tellurstruktur bekannt. Das System Cu-Te ist bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vollständig verstanden und ist fortlaufend Gegenstand weiterer Untersuchungen [119, 120]. Als sicher gilt jedoch das Auftreten mindestens einer hexagonalen Phase im Bereich von ca. 520 – 630 K, abhängig von der Zusammensetzung. Bei den publizierten Gitterparametern für diese hexagonale Phase von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  handelt es sich in etwa um die Verdoppelung der  $a$ - und  $b$ -Achse bzw. der  $c$ -Achse der hier vorgestellten Gitterparameter von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  [119–125]. Als Raumgruppen wurden sowohl  $P3m1$  als auch  $P\bar{6}m2$  veröffentlicht. Nachdem die Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  über einen translationsgleichen Übergang des Index 2 ( $t2$ ) in die Raumgruppe  $P3m1$  überführt werden kann, ist nicht auszuschließen, dass es sich bei den verschiedenen publizierten hexagonalen Phasen von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  um die selbe Verbindung handelt. Die Strukturbestimmung erfolgte in allen Fällen aus Pulverdaten.

Mit dem Hintergrund der hexagonalen  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  Strukturen wurden die hier gesammelten Intensitätsdaten nochmals näher untersucht. Bei der Indizierung der Gitterparameter konnten keine Indizien zur Verdoppelung der Gitterparameter festgestellt werden. Eine Strukturverfeinerung in der Raumgruppe  $P3m1$  führte zu einem deutlich besseren  $R_{int}$  von 0,35 ( $R_{int} = 0,54$  für die Raumgruppe  $P\bar{6}m2$ ). Jedoch konnten nicht alle Silberlagen lokalisiert und unabhängig voneinander frei verfeinert werden. Anhand der Auslöschungsbedingungen können beide Raumgruppen nicht voneinander unterschieden werden. Die wesentlich schlechteren Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe  $P3m1$  deuten zumindest für die hier gesammelten Intensitätsdaten auf die Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  hin.



**Abbildung 4.7.:** Strukturmodell 1 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . a) Elementarzelle von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . Von allen Atomlagen sind die isotropen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. b) Tellurteilstruktur. Gewelltes  $6^3$  Netzwerk, welches paarweise über eine Te1-Te1 Bindung miteinander verknüpft und entlang der  $c$ -Achse gestapelt sind. c) Aufgrund der Unterbesetzung von Te1 und Ag4 ist eine eindeutige Zuordnung der Elemente nicht möglich bzw. eine Mischbesetzung denkbar. Das resultierende  $6^3$  Netzwerk unterscheidet sich nur geringfügig.

**Tabelle 4.5.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für das Strukturmodell 1 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bei 660 K.

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ag}_{5,0(5)}\text{Te}_{3,2(1)}$
Diffraktometer	<i>STADIVARI</i> (STOE, Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung)
Temperatur / K	660
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{6}m2$
Pearson Symbol	hP18
$a$ / Å	4,693(3)
$c$ / Å	11,486(7)
$V$ / Å <sup>3</sup>	219,1(2)
$Z$	1
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	943,3
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,05 x 0,04 x 0,35
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	7,15
Detektorabstand / mm	100
Belichtungszeit / s	5
$\omega$ -Bereich; Inkrement / °	0 – 180; 1
$\theta$ -Bereich / °	1,8 – 29,3
$hkl$ -Bereich	$\pm 6; \pm 6; \pm 15$
F(000)	400
Anzahl Reflexe	5603
Unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}}$	278; 0,542
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1144
Daten / Parameter	278 / 40
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,10
$R1$ / $wR2$ ( $I > 3\sigma(I)$ )	0,0396; 0,0824
$R1$ / $wR2$ (alle Reflexe)	0,0994; 0,2545
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1,00; -1,44

**Tabelle 4.6.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  / Å<sup>2</sup> für das Strukturmodell 1 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bei 660 K aus Einkristalldaten.

Atom	<i>sof</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Te1	1	$2i$	$2/3$	$1/3$	0,3833(12)	0,128(5)
Te2	0,58(5)	$2g$	0	0	0,265(2)	0,117(12)
Ag1	0,26(4)	$3k$	0,21(3)	0,79(3)	$1/2$	0,31(6)
Ag2	0,42(5)	$2i$	$2/3$	$1/3$	0,171(3)	0,45(3)
Ag3	0,67(7)	$2h$	$1/3$	$2/3$	0,092(5)	0,25(2)
Ag4	0,52(8)	$2h$	$1/3$	$2/3$	0,280(11)	0,13(3)
Ag5	1	$1a$	0	0	0	0,169(13)



#### 4.5.7. Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$

Für das Strukturmodell 2 wurde im Vergleich zu Modell 1 prinzipiell nur die Elementbesetzung von zwei Lagen vertauscht ( $\text{Te}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_5$ ). Die Verfeinerung ergab für beide Tellur Lagen eine volle Besetzung. Die Silberlagen sind hingegen alle unterbesetzt. Es ergab sich eine verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{5,7(3)}\text{Te}_3$  ( $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$ ). Tabelle 4.7 zeigt die Messparameter, kristallographischen Daten und Verfeinerungsparameter. Die erhaltenen Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 4.8 aufgelistet. Die Auslenkungsparameter sowie die anharmonischen Beiträge dritter Ordnung sind in Tabelle A9 und A10 aufgeführt. Die Abstände der ersten Koordinatensphäre sind in Tabelle A11 gegeben.

**Tabelle 4.7.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für das Strukturmodell 2 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bei 660 K.

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ag}_{5,7(3)}\text{Te}_3$
Diffraktometer	<i>STADIVARI</i> (STOE, Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung)
Temperatur / K	660
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{6}m2$
Pearson Symbol	hP18
$a$ / Å	4,693(3)
$c$ / Å	11,486(7)
$V$ / Å <sup>3</sup>	219,1(2)
$Z$	1
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	999,8
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0,05 x 0,04 x 0,35
Berechnete Dichte / $\text{g cm}^{-3}$	7,58
Detektorabstand / mm	100
Belichtungszeit / s	5
$\omega$ -Bereich; Inkrement / °	0 – 180; 1
$\theta$ -Bereich / °	1,8 – 29,3
$hkl$ -Bereich	$\pm 6; \pm 6; \pm 15$
F(000)	426
Anzahl Reflexe	5603
Unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}}$	278; 0,542
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	54
Daten / Parameter	278 / 38
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,04
$R1$ / $wR2$ ( $I > 3\sigma(I)$ )	0,0357; 0,0707
$R1$ / $wR2$ (alle Reflexe)	0,0947; 0,2628
Restelektronendichte / $\text{e Å}^{-3}$	0,77; -0,89

**Tabelle 4.8.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  für das Strukturmodell 2 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bei 660 K aus Einkristalldaten.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te1	1	<i>2i</i>	2/3	1/3	0,3813(10)	0,127(4)
Te2	1	<i>1a</i>	0	0	0	0,177(9)
Ag1	0,16(2)	<i>6m</i>	0,278(16)	0,767299	1/2	0,45(3)
Ag2	0,53(3)	<i>2i</i>	2/3	1/3	0,1638(18)	0,41(2)
Ag3	0,50(2)	<i>2h</i>	1/3	2/3	0,050(2)	0,123(9)
Ag4	0,57(3)	<i>2h</i>	1/3	2/3	0,2967(15)	0,149(9)
Ag5	0,77(2)	<i>2g</i>	0	0	0,2396(17)	0,151(8)

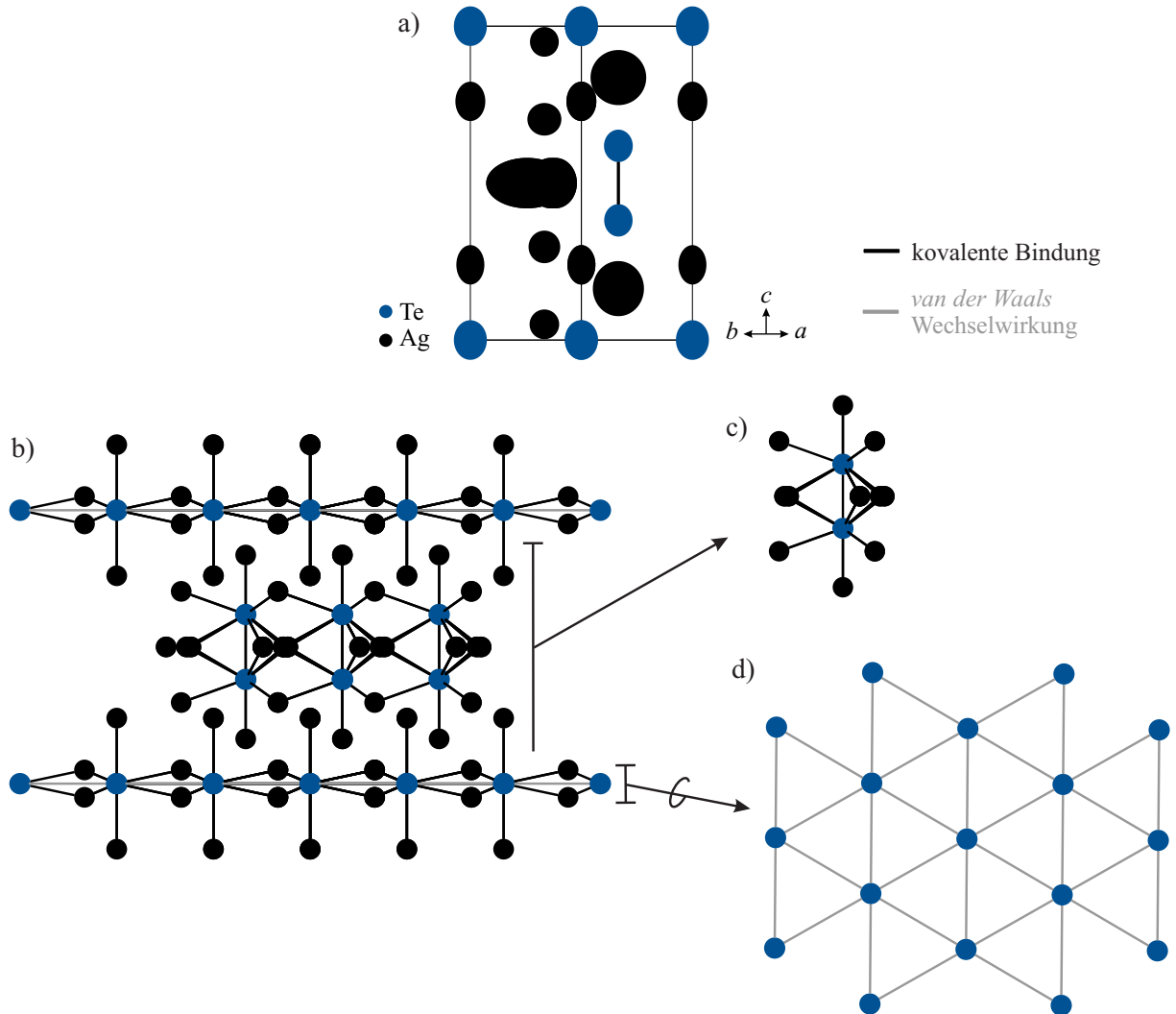
In Abbildung 4.8 ist das Strukturmodell 2 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  veranschaulicht. Abbildung 4.8a) zeigt dabei die Elementarzelle, wobei von allen Atomlagen die isotropen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet sind. Das Strukturmodell 2 enthält zwei Tellurbaeinheiten. Die kovalent gebundene  $\text{Te}_2^{2-}$  Hantel (Te1-Te1 2,73 Å) ist komplett von Silberatomen von der Umgebung abgeschirmt, siehe Abbildung 4.8c). Die gezeigten Ag-Te Abstände liegen mit 2,49 – 2,89 Å im Bereich kovalenter Bindungen. Die zweite Tellurbaeinheit besteht, wie in Abbildung 4.8d) gezeigt, aus einem  $3^6$  Netzwerk. Die Telluratome sind jedoch nur über einen Abstand im Bereich der Summe der *van der Waals* Radien (4,69 Å) miteinander verbunden. Die Koordination der beiden beschriebenen Tellurbaeinheiten ist in Abbildung 4.8b) dargestellt. Beide Einheiten sind durch Silberlagen deutlich voneinander getrennt.

#### 4.5.8. Vergleich der beiden Strukturmodelle

Zunächst spricht für das Strukturmodell 1 die Tellurteilstruktur, welche als Strukturmotiv in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  bereits in der Literatur bekannt ist. Bei näherer Betrachtung treten jedoch aus chemischer Sicht zwei Unstimmigkeiten auf. Zum einen ist der Te1-Te1 Abstand mit 2,68 Å bei voller Besetzung der Lage zu gering. Zum anderen ergibt sich ein drei- bzw. vierfach kovalent gebundenes Tellur, was mehr als fragwürdig erscheint.

Im Strukturmodell 2 treten diese Unstimmigkeiten nicht auf. Die Bindung der  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheit ist auf 2,73 Å etwas aufgeweitet und die auftretenden Te-Hanteln ergeben aus chemischer Sicht Sinn. Grundsätzlich können in beiden Strukturmodellen zu kurze Ag-Ag Abstände durch eine Unterbesetzung der Lagen erklärt werden.

Unter diesen Gesichtspunkten ist das Strukturmodell 2 zu bevorzugen. Die verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ag}_{5,7(3)}\text{Te}_3$  ( $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$ ) spricht dafür, dass es sich hier um die bisher strukturell nicht aufgeklärte Verbindung  $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$  handelt.

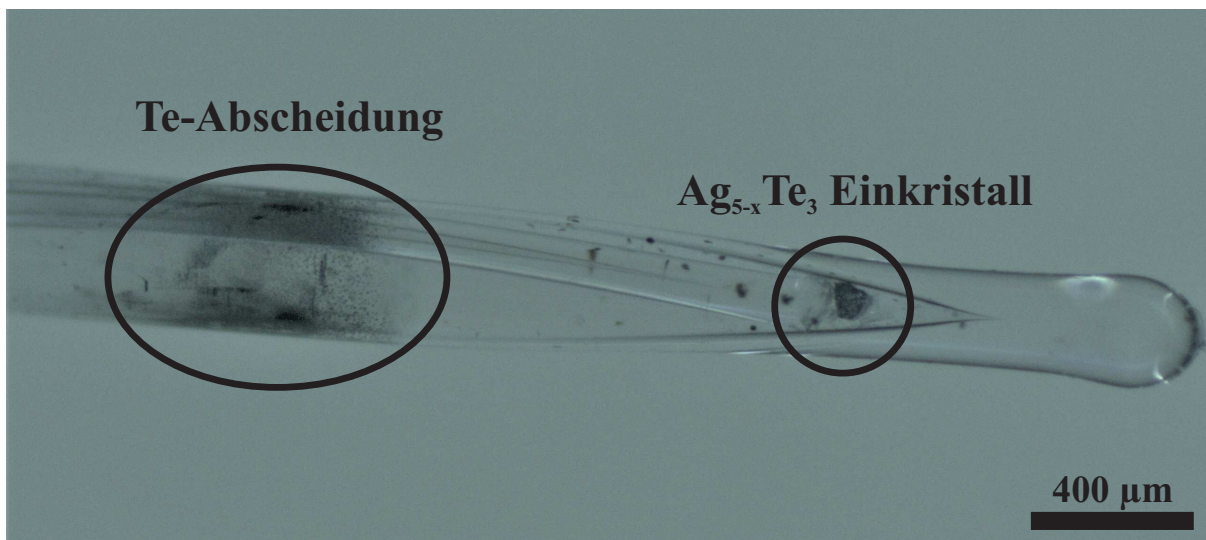


**Abbildung 4.8.:** Strukturmodell 2 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ . a) Elementarzelle. Von allen Atomlagen sind die isotropen Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. b) Koordination der beiden Tellurbau-einheiten. Die gezeigten Ag-Te Abstände liegen zwischen 2,49 und 2,89 Å. c) Kovalent gebundene  $\text{Te}_2^{2-}$  Hantel umgeben von Silber. d)  $3^6$  Tellurnetzwerk. Der Abstand beträgt 4,69 Å und liegt damit im Bereich der Summe der *van der Waals* Radien.

#### 4.5.9. Reversibilität der Phasenübergänge

Nach Beendigung der Röntgenbeugung am Einkristall bei 660 K wurde der Kristall auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut röntgenographisch untersucht. Dabei konnten zwar weiterhin scharfe Reflexe beobachtet werden, eine Indizierung war jedoch nicht möglich. Lichtmikroskopische Aufnahmen des präparierten Einkristalls in der Glaskapillare zeigten deutlich eine metallische Abscheidung am kälteren Teil der Glaskapillare (s. Abb. 4.9). Aus EDS-Messungen konnten diese Abscheidungen als Tellur identifiziert werden. Infolgedessen muss davon ausgegangen werden, dass sich der Einkristall während des Heiz- und Abkühlprozesses zersetzt hat. Die irreversible Ausscheidung von Tellur aus dem System steht damit im Widerspruch zu den zwei beobachteten reversiblen Phasenübergängen bei 545 und 625 K aus den DSC-Messungen. Diese Diskrepanz kann jedoch über die unterschiedliche Messdauer erklärt werden. Bei DSC-Messungen beträgt die Heizrate  $10 \text{ K min}^{-1}$ , sodass die erhöhten Temperaturen nur kurz vorherrschen, wohingegen sich die Einkristallmessung bei 660 K über mehrere Stunden erstreckte. Die Zersetzung von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  in  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  und  $\text{Te}$  ist somit ein langsam verlaufender Prozess, der während der DSC-Messungen nur unvollständig verlief.

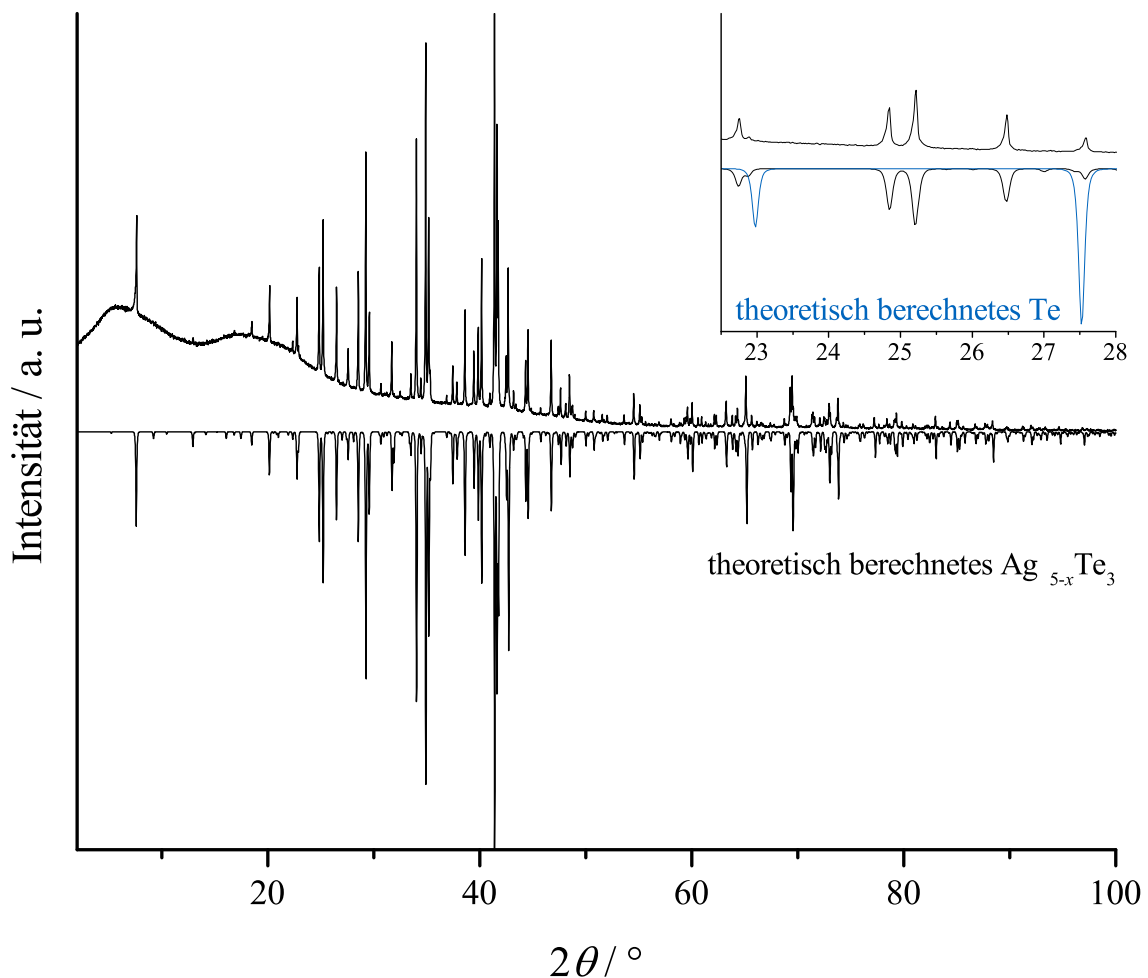
Die Verringerung des Tellurgehalts ist nicht nur optisch sichtbar, sondern spiegelt sich auch in den verfeinerten Zusammensetzungen wider. Nach einer Vereinheitlichung der Zusammensetzungen ergibt sich  $\text{Ag}_{4,63}\text{Te}_3$  ( $\text{Ag}_{1,54}\text{Te}$ ) bei Raumtemperatur sowie für das Strukturmodell 2  $\text{Ag}_{5,70}\text{Te}_3$  ( $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$ ) bei 660 K, d.h. es wurden ca. 21 at% Tellur ausgeschieden.



**Abbildung 4.9.:**  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  Einkristall in einer Glaskapillare nach einer Einkristallmessung bei 660 K. Deutlich zu erkennen ist die Tellur-Abscheidung am kälteren Ende der Glaskapillare.

#### 4.6. Pulverdiffraktometrie von $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$

Anhand der Intensitätsdaten aus Röntgenpulverdiffraktogrammen konnten die Zellparameter zu  $a = 13,458(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,933(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  und  $V = 2655,81(3) \text{ \AA}^3$  indiziert werden. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus Einkristalldaten erhaltenen Zellparametern. Abbildung 4.10 zeigt ein aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . Bei der Bestimmung der Phasenreinheit ist darauf zu achten, dass sich der Hauptreflex von Tellur bei  $27,5^\circ$  mit einem Reflex von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  überlagert und eine Tellurverunreinigung nicht über diesen, sondern über den Reflex bei  $22,9^\circ$  zu ermitteln ist (s. vergrößerter Bereich in Abbildung 4.10). Die hier gezeigte Probe ist demnach röntgenographisch phasenrein.



**Abbildung 4.10.:** Aufgenommenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm (unten) von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  bei Raumtemperatur. Ein vergrößerter Ausschnitt im Bereich von  $22 - 28^\circ$  ist gezeigt. Dabei ist das theoretisch berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm von Tellur in blau eingezeichnet. Der Hauptreflex von Tellur bei  $27,5^\circ$  überlagert dabei mit einem Reflex von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ .

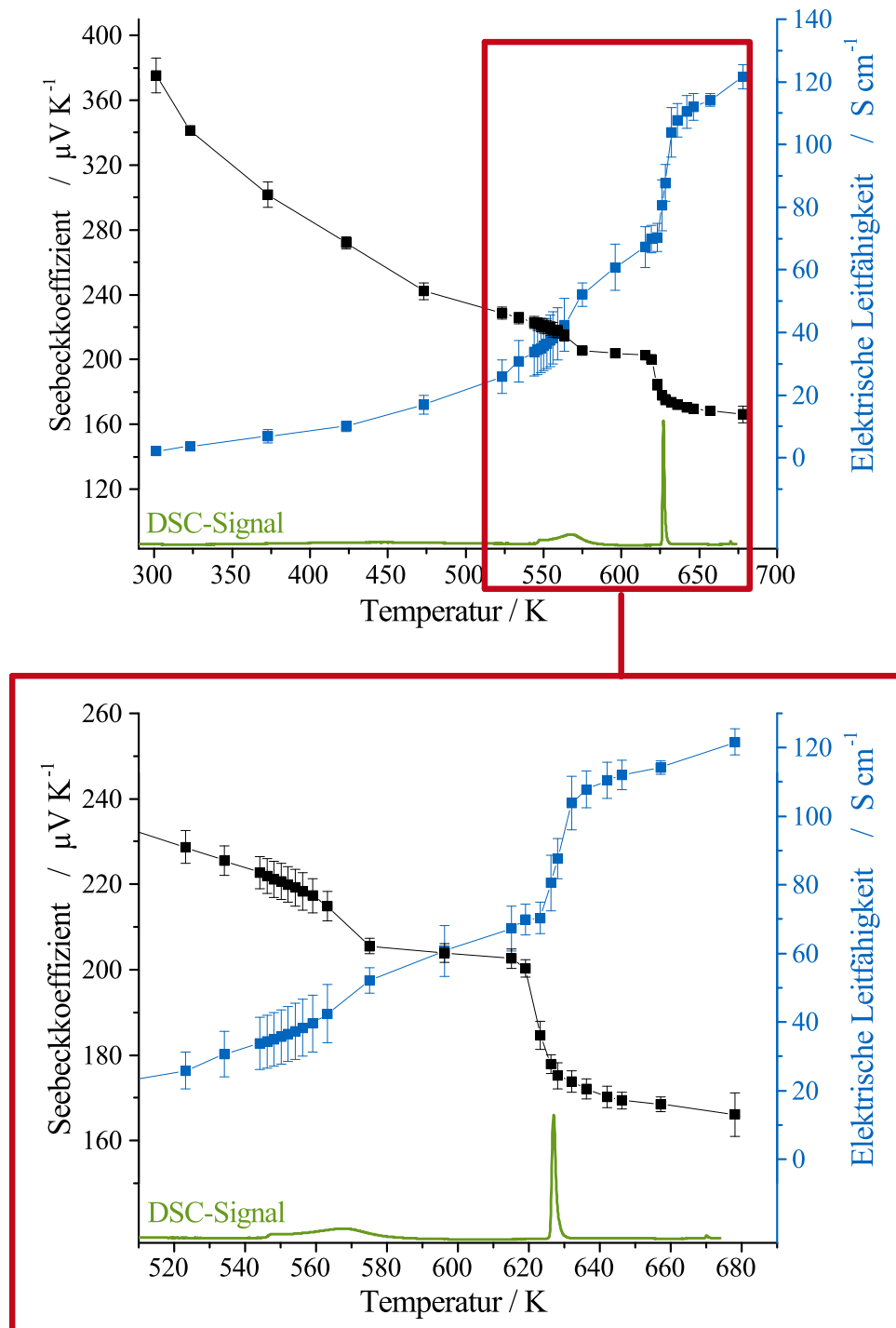
## 4.7. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ Phasen

Polykristallines, röntgenographisch phasenreines  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  konnte in ausreichender Menge synthetisiert und thermoelektrisch charakterisiert werden. In einem Temperaturbereich von 300–680 K gelang es die elektrische Leitfähigkeit, den Seebeckkoeffizienten sowie die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen und daraus den  $ZT$ -Wert zu berechnen. Der Einfluss der beiden gemessenen Phasenübergänge auf die thermoelektrischen Eigenschaften wurde darüber hinaus untersucht.

In Abbildung 4.11 ist das DSC-Signal, der Seebeckkoeffizient und die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  im Temperaturbereich von 300 – 680 K dargestellt. Der Temperaturbereich (510 – 680 K) innerhalb dessen die beiden Phasenumwandlungen stattfinden, ist vergrößert gezeigt. Die Messergebnisse sind gut reproduzierbar. Die abgebildeten Messfehler ergeben sich aus Standardabweichungen mehrerer gemittelter Messzyklen zweier unterschiedlicher Proben. Neben einer leicht deformierten Tablette konnten nach den Messungen jedoch an verschiedenen Stellen des Messgerätes geringe Mengen an Tellurabscheidungen beobachtet werden.

Aufgrund des positiven Seebeckkoeffizienten und der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigenden Temperaturen ist  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  ein  $p$ -Halbleiter. Bei Raumtemperatur konnte der Seebeckkoeffizient auf  $375 \pm 10 \mu\text{V K}^{-1}$  und die elektrische Leitfähigkeit auf  $2 \pm 0,5 \text{ S cm}^{-1}$  bestimmt werden. Im Rahmen von Untersuchungen zu den Halbleitereigenschaften von  $\text{Ag}_2\text{Te}$  wurden diese beiden Kenngrößen auch für Zusammensetzungen im Homogenitätsbereich von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  für Silber-Tellur-Legierungen bestimmt. Dabei ist zu betonen, dass keine strukturelle Charakterisierung vor den thermoelektrischen Messungen erfolgte. Die Autoren nahmen an, dass das eingewogene Elementverhältnis auch der Probenzusammensetzung entspricht. Innerhalb eines Anteils von 40 – 45 wt% Tellur („ $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ “ entspricht 38 wt% Tellur) betrug der Seebeckkoeffizient zwischen 290 und  $360 \mu\text{V K}^{-1}$  und die elektrische Leitfähigkeit zwischen 2 und  $20 \text{ S cm}^{-1}$  [126]. Die gemessenen Werte liegen dementsprechend in etwa im Rahmen dieser Angaben.

Im gemessenen Temperaturbereich von 300 – 680 K zeigte sich eine Abnahme des Seebeckkoeffizienten von 375 auf  $166 \mu\text{V K}^{-1}$  bzw. eine deutliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von 2 auf  $122 \text{ S cm}^{-1}$ . Im Bereich der Phasenübergänge wurde in kleineren Temperaturintervallen gemessen, um eine bessere Aussage über mögliche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen treffen zu können. Im Zuge dessen zeigte der erste Phasenübergang bei 545 K mit einem sehr schwachen DSC-Signal innerhalb eines relativ weiten Temperaturbereichs bereits einen Einfluss auf den Seebeckkoeffizienten sowie der elektrischen Leitfähigkeit. Die Änderung des Kurvenverlaufs ist zwar relativ gering aber dennoch deutlich erkennbar. Ausgeprägter zeigt sich der Einfluss des zweiten Phasenübergangs bei 625 K auf die thermoelektrischen Eigenschaften. Dieser führt zu einer abrupten Abnahme des Seebeckkoeffizientens von ca.  $35 \mu\text{V K}^{-1}$  bzw. einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von ca.  $30 \text{ S cm}^{-1}$  innerhalb eines Intervalls von 15 K. Somit spiegelt sich sowohl der Übergang von  $\alpha$ - zu  $\beta$ - $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  als auch die Bildung von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  in den physikalischen Eigenschaften wider. Für  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  ergibt sich demnach ein Seebeckkoeffizient von  $178 - 166 \mu\text{V K}^{-1}$  bzw. eine elektrische Leitfähigkeit von  $80 - 122 \text{ S cm}^{-1}$  zwischen 625 und 680 K.

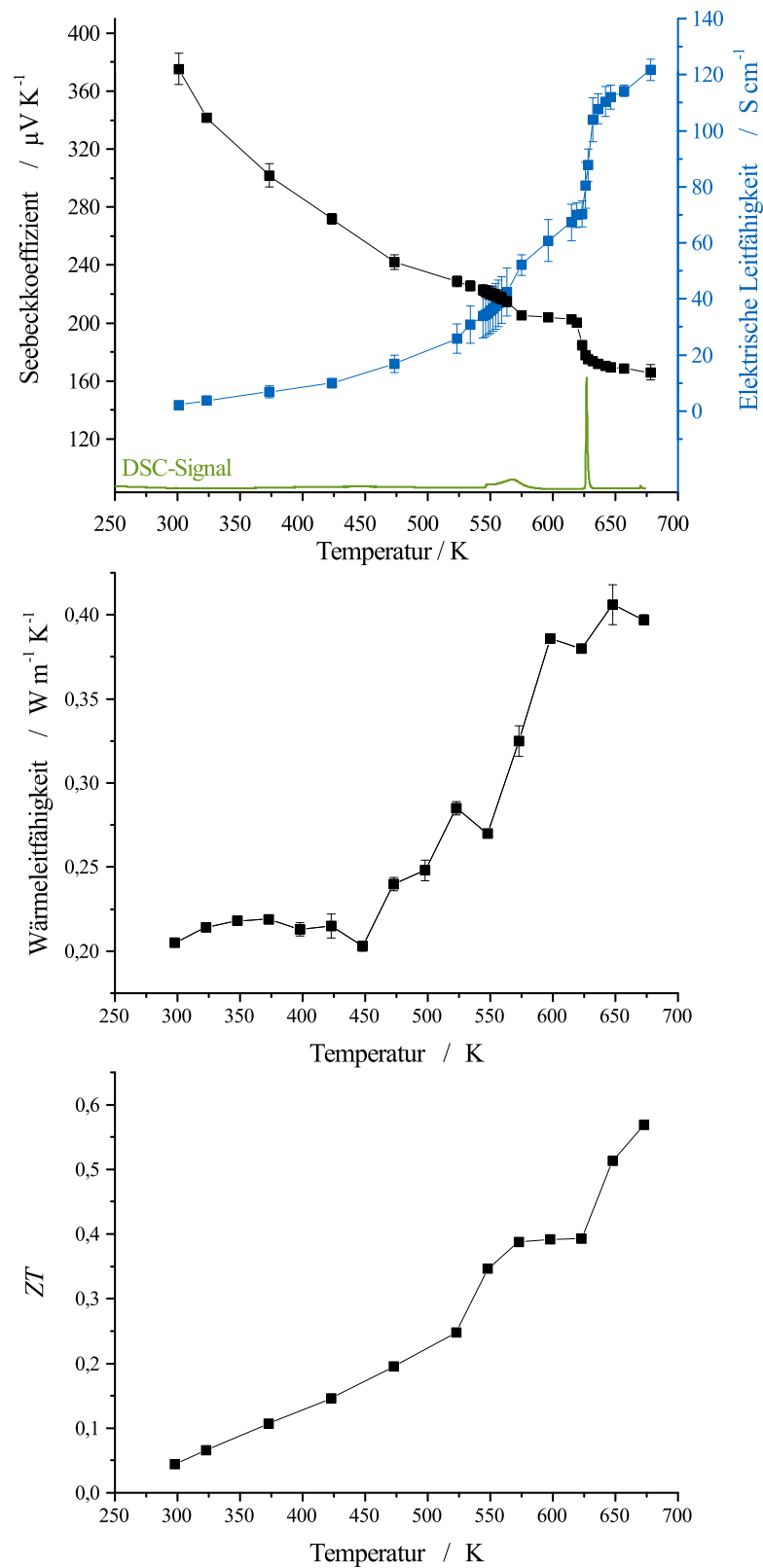


**Abbildung 4.11.:** DSC-Signal mit exothermen Effekten, Seebeckkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ . Oben: Temperaturbereich von 300 – 680 K. Unten: Vergrößerung des Temperaturbereichs von 510 – 680 K.

Die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  im Bereich von 300 – 680 K ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Die zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit benötigte gemessene Temperaturleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität ist in Abbildung A1 und A2 dargestellt. Bei Raumtemperatur ergab sich eine Wärmeleitfähigkeit von  $0,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Temperaturleitfähigkeit  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), welche im Verlauf auf bis zu  $0,40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Temperaturleitfähigkeit  $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) bei 680 K anstieg. Vergleichswerte für  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  sind in der Literatur nicht beschrieben. Für polykristallines  $\text{Ag}_2\text{Te}$  ist in der Literatur eine Wärmeleitfähigkeit von  $0,93 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei Raumtemperatur angegeben [127] und ist somit im Vergleich zu  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  um das bis zu vierfache erhöht. Die hier gemessene Temperaturleitfähigkeit liegt vielmehr im Bereich der Silberchalcogenidhalogenide wie z.B.  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  mit  $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [50] oder auch  $\text{Ag}_{20}\text{Te}_{10}\text{BrI}$  mit  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [115]. Diese Werte sind vergleichbar mit klassischen Isolatoren wie Polyvinylchlorid mit  $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [128] oder Polyethylen mit  $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [129].

Aus dem gemessenen Seebeckkoeffizienten sowie der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit konnte der  $ZT$ -Wert für  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  im Bereich von 300 – 680 K berechnet werden (s. Abb. 4.12). Es ergibt sich ein  $ZT$ -Wert von 0,04 bei Raumtemperatur welcher auf bis zu 0,57 bei 680 K ( $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ ) ansteigt. Vergleichbar ist dieser Wert bei 680 K mit polykristallinem  $\text{PbTe}$  [2], verschiedenen Skutteruditen wie z.B.  $\text{Ba}_{0,30}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$  [130] oder dem Clathrat  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  [131]. In der Literatur ist bekannt, dass  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  höhere  $ZT$ -Werte erreicht als  $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ . Für polykristallines  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$  konnte ein maximaler  $ZT$ -Wert von 0,27 bei 370 K bestimmt werden [127], welcher durch unterschiedliche Nanostrukturierungen in Nanodrähten auf bis zu 0,55 bei 400 K gesteigert werden konnte [132]. Begründet durch den Umstand, dass  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  bereits bei leicht erhöhten Temperaturen Tellur ausscheidet und sich oberhalb von 625 K in  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  zersetzt, ist es für den Einsatz als thermoelektrisches Material eher ungeeignet.





**Abbildung 4.12.:** Seebeckkoeffizient, DSC-Signal mit exothermen Effekten, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und berechneter  $ZT$ -Wert einer polykristallinen Probe von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  im Temperaturbereich von 300 – 680 K.

## 4.8. Zusammenfassung

Das System Ag-Te konnte im Bereich von 34 – 40 at% Tellur innerhalb von 298 – 660 K strukturell charakterisiert und auf seine elektrischen sowie thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Synthese von Stützit ( $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ ) gelang aus den Elementen und resultierte in einer röntgenographisch phasenreinen Probe. Thermische Untersuchungen zeigten zwei Phasenübergänge bei 545 und 625 K. Aufbauend auf diese Ergebnisse wurden temperaturabhängige Messungen am Einkristall durchgeführt. Bei Raumtemperatur ergab sich für  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  eine hexagonale Zelle mit den Zellparametern  $a = b = 13,4680(5) \text{ \AA}$  und  $c = 8,4701(2) \text{ \AA}$ . Die Strukturverfeinerung gelang in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$ . Die Anionenteilstruktur von  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  zeigt mit  $6^3$  Netzwerken, Kagomé Netzen sowie geordneten als auch fehlgeordneten  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten Bauelemente, welche für Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide bekannt sind. Messungen am Einkristall oberhalb des zweiten Phasenüberganges bei 660 K führten ebenfalls zu einer hexagonalen Zelle mit den Zellparametern  $a = b = 4,693(3) \text{ \AA}$  sowie  $c = 11,486(7) \text{ \AA}$ . Tellur Ausscheidungen zeigen eine Zersetzung von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  zu  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  an. Es werden zwei mögliche Strukturmodelle in der Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  vorgestellt. Die verfeinerte Zusammensetzung lässt darauf schließen, dass es sich bei  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  um die in der Literatur noch nicht strukturell charakterisierte Verbindung  $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$  handelt.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen sowie die Bestimmung des Seebeckkoeffizienten an einer polykristallinen Probe von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  zeigten  $p$ -Halbleitereigenschaften. Bei Raumtemperatur ergab sich eine elektrische Leitfähigkeit von  $2 \text{ S cm}^{-1}$  welche auf bis zu  $122 \text{ S cm}^{-1}$  bei 680 K anstieg. Der Seebeckkoeffizient lag im Bereich von  $375 - 166 \mu\text{V K}^{-1}$  innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs von 300 – 680 K. Die beiden beobachteten Phasenumwandlungen beeinflussen die elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften und führen zu einem sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bzw. einem Abfall des Seebeckkoeffizientens.

Die Wärmeleitfähigkeit liegt im Bereich von 300 – 680 K bei  $0,21 - 0,40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und ist vergleichbar mit klassischen Isolatoren wie Polyvinylchlorid. Bei der Berechnung des  $ZT$ -Wertes ergaben sich Werten von bis zu 0,57 bei 680 K. Aufgrund der langsamen Zersetzung von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  ist die Verbindung als thermoelektrisches Material eher ungeeignet.

## 5. Nanostrukturierte thermoelektrische Hybridmaterialien

Thermoelektrische Materialien können thermische in elektrische Energie umwandeln. Bei den bis heute bekannten Verbindungen ist der Wirkungsgrad jedoch immer noch zu gering, um eine breite Anwendung rentabel zu gestalten. Einen Überblick über thermoelektrisch bedeutende Materialklassen und Strategien zur Verbesserung des  $ZT$ -Wertes sind Kapitel 1.4 zu entnehmen.

Die bis jetzt erreichten  $ZT$ -Werte herkömmlicher Materialien lassen jedoch erahnen, dass die geforderten Gütefaktoren mit herkömmlichen Verbindungen nicht zu realisieren sind. Aufgrund dessen sind in neuerer Zeit verstärkt Hybridmaterialien in den Fokus der Forschung gerückt. Grundidee dabei ist, die Vorteile einzelner Materialien zu kombinieren, Nachteile auszugleichen und somit Materialeigenschaften zu realisieren, die mit den einzelnen Komponenten nicht erreichbar wären. Im Falle anorganisch-organischer Hybridmaterialien, werden die sehr gute elektrische Leitfähigkeit eines Polymers und der hohe Seebeckkoeffizient einer anorganischen Komponente, bei gleichbleibend schlechter Wärmeleitfähigkeit des Polymeres, vereint.

Nanostrukturierungen innerhalb dieser Hybridmaterialien bringen weitere synergetische Effekte mit sich, sodass die thermoelektrischen Eigenschaften weiter wirksam verbessert werden können. Als Beispiel dafür sei der hier verwendete Laser-Sinterprozess erwähnt. Dabei werden bei anorganischen Dünnschichtfilmen durch Laserbestrahlung ein durchgängiges mesoporöses Netzwerk erzeugt. Diese vielschichtige Fehlordnung in Form von Poren, Korngrenzen und Einschlüssen führt zu einer drastischen Verringerung der thermischen Leitfähigkeit, hauptsächlich verursacht durch die Reduzierung der mittleren freien Weglänge der Phononen [133–136].

In Kooperation mit dem Walter Schottky Institut (München) und dem Lehrstuhl für funktionelle Materialien (TUM) sollten im Rahmen dieser Arbeit neue nanostrukturierte Hybridmaterialien entwickelt und auf ihre verbesserten thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht werden. Dabei wurden zwei Konzepte verfolgt. Zum einen erfolgte die Herstellung Laser-gesinterter anorganischer Dünnschichtfilme, um diese in einer Schichtstapelung mit Polymerfilmen als thermoelektrische Bauelemente zu verbauen. Zum anderen wurden anorganische Nanopartikel direkt mit einer Polymerlösung vermischt und daraus Dünnschichtfilme angefertigt.

## 5.1. Verwendete Komponenten

Als organische Komponente wurde das leicht handhabbare Polymergemisch Poly-3,4-ethylen-dioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) verwendet. Durch Dotierung oder Beimischung weiterer organischer Verbindungen konnte die elektrische Leitfähigkeit dieses Gemisches mittlerweile auf bis zu  $100 \text{ S cm}^{-1}$  erhöht werden [137].

Für die Untersuchungen wurden als anorganische Bestandteile  $\text{AgBiSe}_2$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  [50] verwendet. Zusammen mit  $\text{AgCuS}$  [52, 138] zeigen diese drei Verbindungen zwei temperaturabhängige Phasenübergänge. Diese sind mit einem *p-n-p* Leitungsübergang verbunden, welcher sich in einer Änderung des Vorzeichens des Seebeckkoeffizienten äußert. Bei  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\text{AgCuS}$  konnte dieses Verhalten bei polykristallinen Proben nachgewiesen werden. Für  $\text{AgBiSe}_2$  wird dies in der Literatur kontrovers diskutiert, da dieser Effekt bis jetzt nur bei heiß gepressten Nanokristalliten beobachtet wurde [51]. Andere Gruppen konnten diesen Übergang weder an polykristallinen Proben noch an Nanoschichten bestätigen [139–141].

Vier Modifikationen sind für  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  in der Literatur bekannt. Neuartige Änderungen der thermoelektrischen Eigenschaften treten beim Phasenübergang im Bereich von 355 – 410 K auf ( $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergang). Diese wird durch eine *Peierls*-Verzerrung in der partiell kovalent gebundenen eindimensionalen Polytelluridteilstruktur verursacht. Gepaart mit einer hohen Ionenmobilität sorgen die Änderungen der Wechselwirkungen zu einem reversiblen Wechsel der elektronischen Eigenschaften in einem relativ kleinen Temperaturintervall. Dabei sind Sprünge des Seebeckkoeffizienten von bis zu  $\Delta S \approx 1500 \mu\text{V K}^{-1}$  möglich.

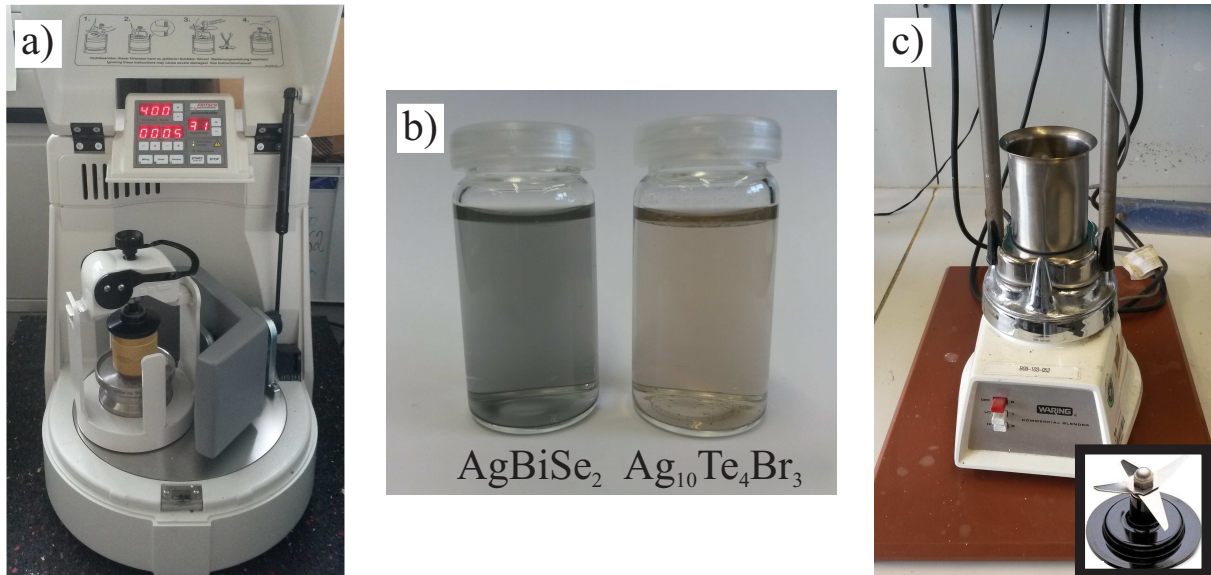
Für  $\text{AgBiSe}_2$  sind drei Modifikationen bekannt [142]. Bei polykristallinen Proben wurde *n*-Halbleitung beobachtet, deren *ZT*-Werte durch Niob bzw. Halogen-Dotierung von 0,5 auf bis zu 1 gesteigert werden konnten [140, 141]. *Xiao* beobachtete 2012 bei Nanokristalliten, welche aus Lösung hergestellt wurden, ebenfalls einen reversiblen *p-n-p* Leitungsübergang. Die Autoren führen diesen Effekt auf eine Neuordnung der Ag-Bi-Se Ketten während der Phasenumwandlung von der hexagonalen über die rhomboedrische zur kubischen Hochtemperaturmodifikation zurück. Bei Temperaturen oberhalb von 723 K führen die neu geordneten Ag/Bi-Se Ketten zu einem quasi-metallischen Zustand und damit zu einer drastischen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

## 5.2. Herstellung der Nanopartikel

Zur Herstellung der Nanopartikel wurden das sog. Top-Down Verfahren verwendet. Dabei wird polykristallines Material synthetisiert und im Anschluss daran eine Nanostrukturierung vorgenommen.  $\text{AgBiSe}_2$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  wurde aus den Elementen nach Literaturangaben im Grammmaßstab synthetisiert [50, 143] und auf ihre Phasenreinheit kristallographisch untersucht. Die Nanostrukturierung der polykristallinen Proben erfolgte sowohl in der Kugelmühle, wie auch im

Standmixer (s. Kapitel 2.10.1). Die Stabilisierung der Nanopartikel in wässriger Lösung wurde durch die Zugabe von Natriumcholat (NaC), einem gängigen Tensid, gewährleistet.

In Abbildung 5.1 sind die beiden verwendeten Top-Down Verfahren und die daraus erhaltenen Suspensionen dargestellt.



**Abbildung 5.1.:** Top-down Verfahren zur Herstellung der Nanopartikel. a) Kugelmühle. b) Suspension von  $\text{AgBiSe}_2$  und  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und NaC. c) Standmixer mit verwendetem Messerstern.

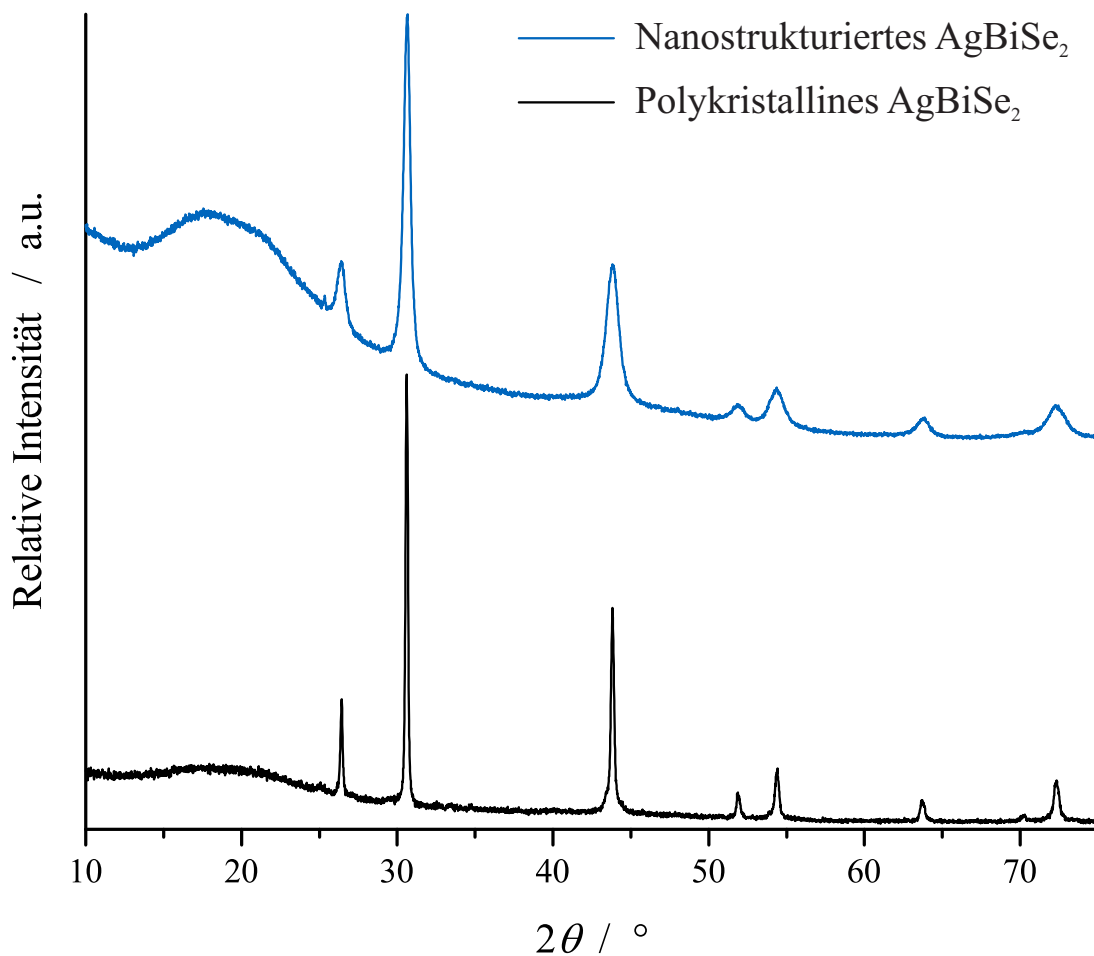
### 5.2.1. Kugelmühle

Die homogenisierten polykristallinen Proben wurden in der Kugelmühle nass vermahlen (Mahlparameter s. Kapitel 2.10.1). Die anschließend röntgenographische Untersuchung zeigte, dass sich  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  aufgrund des hohen Energieeintrages zu  $\text{AgBr}$  und einer amorphen Phase zersetzt hatte. Dieser Ansatz wurde deshalb verworfen und die Nanostrukturierung im Standmixer vorgenommen.

Das Pulverdiffraktogramm für  $\text{AgBiSe}_2$  zeigte hingegen weiterhin die Reflexe der kubischen Phase mit der erwarteten Linienverbreiterung (s. Abb. 5.2). Mithilfe der *Scherrer*-Gleichung (Gl. 5.1) konnte die Kristallitgröße  $d$  anhand der Reflexverbreiterung abgeschätzt werden [144].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

Dabei stehen  $K$  für den *Scherrer*-Formfaktor,  $\lambda$  für die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung,  $B$  für die Halbwertsbreite und  $\theta$  für den Braggwinkel. Es ergab sich in grober Näherung eine Kristallitgröße von 25 nm ( $K = 0,87$  für 111 Reflex bei  $2\theta = 26,68^\circ$  [145]).

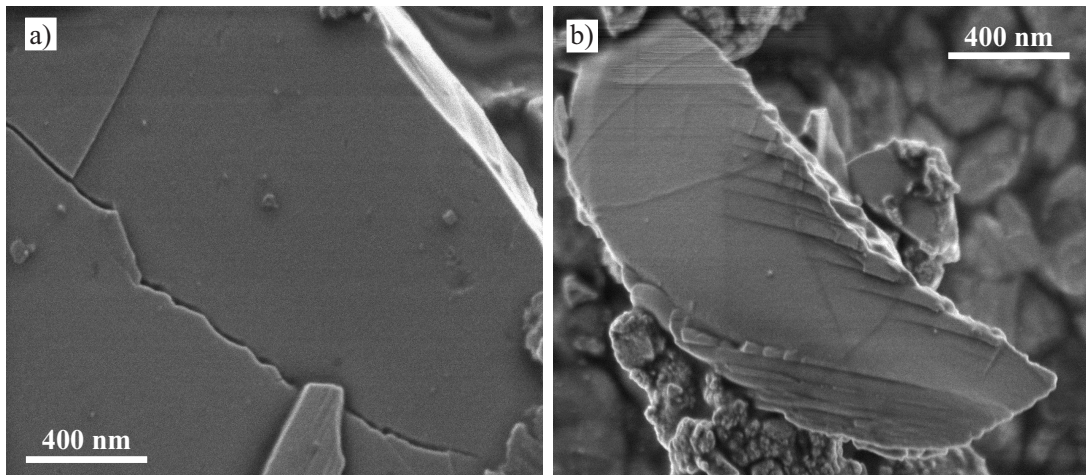


**Abbildung 5.2.:** Röntgenpulverdiffraktogramm von polykristallinem und nanostrukturiertem  $\text{AgBiSe}_2$  nach Behandlung in der Kugelmühle.

### 5.2.2. Standmixer

Nachdem sich  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  während des Mahlprozesses in der Kugelmühle hauptsächlich zu  $\text{AgBr}$  zersetzte, wurde versucht die Nanostrukturierung im Standmixer durchzuführen. Die Exfoliation von Schichtstrukturen unter Ausnutzung von Scherkräften ist mittlerweile ein gängiges Verfahren und konnte bei zahlreichen Verbindungen (z. B. Graphen,  $\text{MoS}_2$ , BN) erfolgreich angewendet werden [146–149]. Zwar handelt es sich bei  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  nicht um eine Schichtstruktur jedoch selbst die Scherkräfte eines handelsüblichen Pürierstabes reichten aus, um erste leicht getriebte Suspensionen zu erhalten. Die Parameter für die Behandlung im Standmixer ist Kapitel 2.10.2 zu entnehmen.

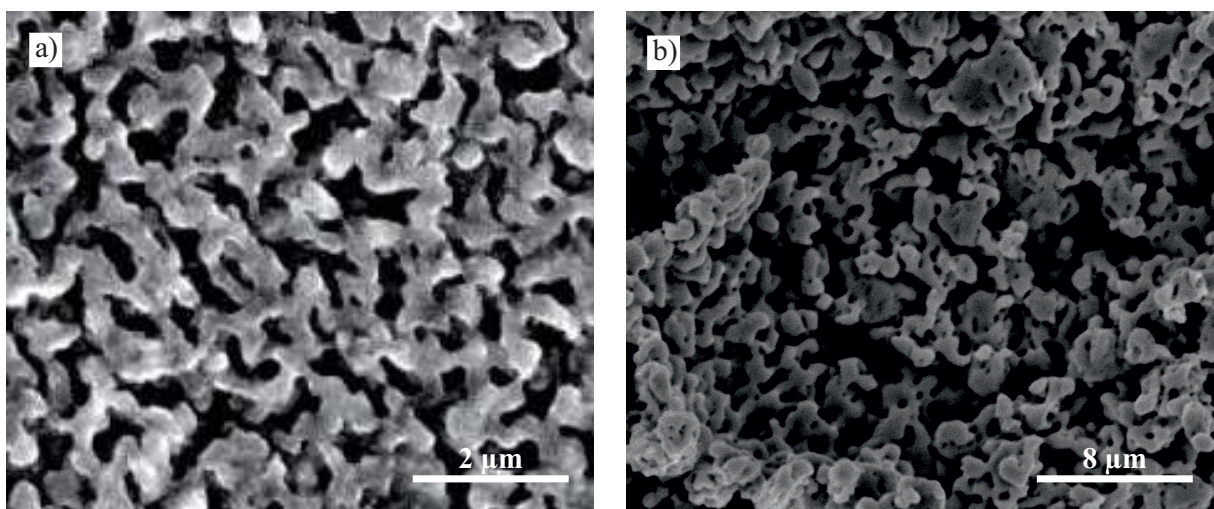
Die Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung an  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  Suspensionen ergab eine nicht homogene Größenverteilung im Bereich von 20–380 nm mit einem Maximum bei 120 nm. SEM-Bilder von Bodensatzpartikeln nach der Behandlung im Standmixer zeigen deutliche Bruchkanten als Folge der wirkenden Scherkräfte (s. Abb. 5.3).



**Abbildung 5.3.:** SEM-Bilder von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  Bodensatzpartikeln nach der Behandlung im Standmixer. Die Auswirkungen der Scherkräfte sind anhand der Bruchkanten deutlich erkennbar.

### 5.3. Laser-gesinterte Dünnschichtfilme

Laser-gesinterte Dünnschichtfilme wurden aus  $\text{AgBiSe}_2$  Nanopartikeln hergestellt. Dafür wurden die erhaltenen Suspensionen eingedampft und die zurückbleibenden Nanopartikel in Ethanol erneut suspendiert. Kleine Mengen wurden mittels Rotationsbeschichtung auf Polyimidfolie (*Kapton HN125*) aufgebracht und Ethanol auf einer Heizplatte verdampft. Zurück blieb ein dünner geschlossener Film aus  $\text{AgBiSe}_2$  Nanopartikeln. In einer speziell entwickelten Hochvakuumkammer wurde der präparierte Film mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) einem Sinterprozess unterworfen [134]. SEM-Untersuchungen zeigten, dass sich wie bei vorangegangenen Versuchen zu Si/Ge Dünnschichtfilmen, dieselbe mesoporöse Struktur mit einer vielschichtigen Fehlordnung gebildet hat (s. Abb. 5.4).



**Abbildung 5.4.:** SEM-Bilder von Laser-gesinterten Dünnschichtfilmen. a) Si-Ge 91:09 [134]. b) Laser-gesinterte Dünnschicht von  $\text{AgBiSe}_2$  mit derselben mesoporösen Struktur wie in a) gezeigt.

Während des Laser-Sinterprozesses platzten Teile des Dünnschichtfilmes ab, sodass kein durchgängiger Film hergestellt werden konnte. Dies könnte an der breiten Verteilung der Partikelgröße liegen, die während des kurzzeitigen Sinterprozesses zu unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen und Spannungen führt. Die Gründe konnten jedoch nicht abschließend geklärt werden. Erste Messungen der elektrischen Leitfähigkeit konnten aufgrund von Messproblemen nicht durchgeführt werden. Diese traten auch bei polykristallinen Proben auf, sodass die Ursache nicht bei den hergestellten Dünnschichtfilmen lag.

## 5.4. Organisch-anorganische Dünnschichtfilme

Erste Versuche organisch-anorganische Dünnschichtfilme herzustellen wurden mit Suspensionen von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}$  Nanopartikeln und PEDOT:PSS durchgeführt. Die Herstellung der Dünnschichtfilme erfolgte über Rotationsbeschichtung (engl. Spin Coating) nach Literaturangaben [150].

Zunächst wurde der Einfluss des zugesetzten Tensids NaC auf den Seebeckkoeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit bei Zusatz zum reinen PEDOT:PSS Gemisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass bereits die Beimischung von  $10 \text{ mg ml}^{-1}$  NaC eine Erhöhung des Seebeckkoeffizienten von 30 auf  $44 \mu\text{V K}^{-1}$  im Vergleich zu reinen PEDOT:PSS Schichten zur Folge hat.

Anschließend wurde die Suspension anorganischer Nanopartikel mit PEDOT:PSS gemischt und Dünnschichtfilme hergestellt. Die Messung des Seebeckkoeffizienten sowie der elektrischen Leitfähigkeit bis 423 K zeigte ebenfalls eine Erhöhung der Werte, jedoch nicht in dem zu erwartenden Maße. Grund hierfür ist die zu geringe Konzentration an Nanopartikeln innerhalb der Schichten. Dadurch können nur lokale Wechselwirkungen zwischen vereinzelt Nanopartikeln auftreten, eine Fernordnung ist jedoch nicht möglich.

## 5.5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang zum ersten Mal die Herstellung von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und  $\text{AgBiSe}_2$  Nanopartikeln durch Ausnutzung der Scherkräfte im Standmixer oder über Mahlprozesse in der Kugelmühle. Die erhaltenen Nanopartikel konnten durch die Zugabe eines Tensids vor Agglomeration geschützt werden. Die erhaltenen Suspensionen waren über Monate stabil und es konnte keine Bildung eines Bodensatzes beobachtet werden. Die Partikelgrößen wurden für  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  mittels dynamischer Lichtstreuung auf 20-380 nm bestimmt und für  $\text{AgBiSe}_2$  über die *Scherrer*-Gleichung auf 25 nm abgeschätzt.

Durchgängige Dünnschichtfilme aus  $\text{AgBiSe}_2$  Nanopartikeln konnten über Rotationsbeschichtung auf einer Polyimidfolie hergestellt werden. Durch eine spezielle Laser-Sinterbehandlung konnte, wie bei bereits publizierten Si/Ge Dünnschichtfilmen, eine mesoporöse Struktur mit einer vielschichtigen Fehlordnung erhalten werden.

Organisch-anorganische Dünnschichtfilme aus  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  und PEDOT:PSS konnten ebenfalls erfolgreich hergestellt werden. Erste Messungen des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit zeigen eine Erhöhung im Vergleich zu reinen PEDOT:PSS Dünnschichtfilmen.



Für die weitere Herstellung und Charakterisierung organisch-anorganischer Dünnschichtfilme ist die Verwendung von Suspensionen mit höherer Nanopartikelkonzentration und einer gleichmäßigeren Partikelgrößenverteilung essentiell. Nur so können unterschiedliche thermische Ausdehnungen während des Laser-Sinterprozesses vermieden werden. Zudem kann nur durch eine hohe Nanopartikelkonzentration eine Fernordnung in organisch-anorganischen Dünnschichtfilmen und somit eine Erhöhung des Seebeckkoeffizienten gewährleistet werden. Dafür müssen die Parameter für den Mahlprozess in der Kugelmühle (Verhältnis Probe/Kugeln/Wasser/NaC, Mahldauer, Umdrehungen) sowie für die Zerkleinerung im Standmixer (Verhältnis Probe/Wasser/NaC, Dauer, Umdrehungszahl, Art des Messersters) optimiert werden.



## 6. Inverse Clathrate im System Ge- $Pn$ - $X$ ( $Pn = P, As, Sb$ ; $X = Br, I$ )

### 6.1. Einleitung

#### 6.1.1. Historie der Clathrate

„Sie (die Clathrate) bieten keinerlei praktisches Interesse, abgesehen davon, dass sie in Amerika gelegentlich bei kaltem Wetter die Erdgasleitungen verstopfen“ [151]. Damit spielte *von Stackelberg* 1949 auf die Probleme der Öl- und Gasindustrie Anfang des 20. Jahrhunderts an und stellte die Bedeutung seiner eigenen Clathratforschung kritisch in Frage. Mittlerweile konnte das Problem der verstopften Leitungen durch Zusätze im Erdgas behoben werden. Dass sich in den nächsten 70 Jahren aus einer Vielzahl an weiteren neuen Clathraten eine eigenständige Materialklasse mit faszinierenden kristallographischen wie auch physikalischen Eigenschaften entwickeln sollte, konnte zu diesem Zeitpunkt wahrlich noch keiner der Wissenschaftler prophezeien.

Als Clathrate, abgeleitet aus dem Lateinischen *clatratus* (vergittert), werden laut IUPAC Einschlussverbindungen bezeichnet, bei denen Wirtsmoleküle Käfige oder Gitter aufbauen und Gastmoleküle in diese eingelagert werden [152]. In der Natur treten Clathratverbindungen überwiegend als Clathrathydrate auf, d.h. Wassermoleküle bilden Käfigstrukturen aus, in denen Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle eingelagert sind. Gashydrate treten dabei am häufigsten auf. Als Beispiel hierfür sei das Methanhydrat genannt, welches sich in enormen Mengen in Permafrostgebieten oder in großen Tiefen unter dem Meeresgrund befindet [153].

Experimentell berichtete *Davy* 1811 erstmals von einem Chlorhydrat [154]. Er leitete in gekühltes Wasser (ca. 278 K) Chlorgas ein und beobachtete die Bildung gelbgrüner Kristalle ähnlich zu Eis. Das Verhältnis von Chlor zu Wasser wurde in den darauffolgenden Jahren mit den damals zur Verfügung stehenden analytischen Methoden und deren Genauigkeit u.a. von *Faraday* ( $Cl_2 \cdot 10 H_2O$ ) [155], *Roozeboom* ( $Cl_2 \cdot 8 H_2O$ ) [156, 157] und *Allen* ( $Cl_2 \cdot 7,27 H_2O$ ) [158] versucht zu ermitteln. Die Kristallstruktur und damit die exakte Zusammensetzung konnte jedoch erst im Rahmen der ersten Röntgenbeugungsexperimente an Gashydrat-Einkristallen durch *von Stackelberg* 1949 geklärt werden [151, 159–163]. In den folgenden Jahren zeigte sich, dass Clathrathydrate abhängig von ihren Polyedern in sieben Klassen (Typ I–VII) eingeteilt werden können [38] und dass das beobachtete Chlorhydrat von *Davy*, wie die Hauptzahl der Gashydrate, dem Typ I zugeordnet werden kann (zur Kristallstruktur s. Kapitel 6.4.1).

Bei der thermischen Zersetzung von NaSi beobachtete *Cros* 1965 zunächst unwissend die ersten beiden anorganischen Clathrate [164]. Die Autoren konnten die Zusammensetzung und Struktur der entstanden Phasen nicht deuten. Erst *Kasper* ordnete wenige Monate später die Zersetzungsprodukte als  $Na_8Si_{46}$  (Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$ , Typ I) und  $Na_xSi_{136}$  ( $3 \leq x \leq 11$ ) (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , Typ II) in die Reihe der Clathrate ein [165].

1972 publizierten *von Schnering* und *Menke* mit  $Ge_{38}P_8I_8$  und  $Ge_{38}As_8I_8$  die ersten inversen Clathrate [166]. Mit ausführlichen Untersuchungen am System  $Ge_{38}Pn_8X_8$  ( $Pn = P, As, Sb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) kamen im darauffolgenden Jahr zu diesen beiden inversen Clathraten weitere Verbindungen hinzu [167]. Bei den inversen Clathraten, auch kationische Clathrate genannt, ist im Vergleich zu den normalen Clathraten, die Wirts-Gast Polarität umgekehrt, d.h. das Wirtsgitter ist positiv geladen und durch die negative Ladung des Gastes kompensiert. Um die Jahrtausendwende wurde die Klasse der inversen Clathrate um Zinn und Silizium basierte Clathrate erweitert [168, 169] und Tellur konnte erfolgreich neben den Halogenen als Gast eingebaut werden [170]. Mittlerweile sind mehr als 40 verschiedene Verbindungen unter den inversen Clathraten bekannt [171]. Herausragend ist unter den anorganischen Clathraten in neuerer Zeit das gastfreie  $\square_{24}Ge_{136}$  Clathrat, welches als ein weiteres Elementallotrop des Germaniums zu bezeichnen ist [172].

Lange Zeit waren insbesondere die anorganischen Clathrate nur als eine Materialklasse mit interessanten Kristallstrukturen angesehen, bis um die Jahrtausendwende Supraleitfähigkeit [173–175] beobachtet wurde. Hinzu kam, dass einige Clathrate dem PGEC-Konzept (phonon glass electron crystal) von *Slack* folgen [31] (s. Kapitel 1.4) und somit für thermoelektrische Materialien interessant erscheinen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Zeitschrift *Angewandte Chemie* 2017 ein Highlightartikel zur Koordination anorganischer Clathrate veröffentlicht [176]. Der genehmigte Nachdruck ist Anhang C zu entnehmen.

### 6.1.2. Strukturtypen inverser Clathrate

Die Mehrzahl der inversen Clathrate kristallisiert im bereits erwähnten Typ I (s. Kapitel 6.4.1). In den letzten Jahren wurden jedoch immer öfter Verbindungen publiziert, die nicht in der Typ I Struktur kristallisieren. Die Ausordnung von Fehlstellen oder gemischt besetzter Positionen verschieden großer Wirtsatome können zur Bildung von Überstrukturen führen. Dabei ist für die Wahl der Zelle sowohl ein vergrößertes kubisches ( $2a \times 2a \times 2a$ ) [177] als auch ein tetragonales ( $\sqrt{5}a \times \sqrt{5}a \times a$ ) [178] Kristallsystem beobachtet worden. In Zinn basierten Clathraten wurde zudem häufig die Aufspaltung der  $24k$  Lage in drei nahe beieinander liegende Positionen beobachtet [168, 177, 179–184].

Im System Ge-P- $Q$  ( $Q = Se, Te$ ) konnte die Bildung von Semiclathraten beobachtet werden. Dabei bleibt die typische Struktur des Typ I erhalten, mit der Besonderheit, dass eine Hantel bestehend aus zwei Atom des Wirtsgitters rotiert und eine Bindung mit dem Gast eingeht [185, 186].

Die weitaus selteneren auftretenden Strukturtypen bei inversen Clathraten wie der Typ II [187] und Typ III [188, 189] seien an dieser Stelle nur erwähnt. Eine Strukturbeschreibung ist in [190] gegeben. Der Strukturtyp X ist bis jetzt nur bei anorganischen inversen Clathraten für eine Verbindung bekannt [191]. Die Verbindung  $\text{Si}_{20-x}\text{Te}_{7+x}$  ist keinem Strukturtypen zugeordnet, kann jedoch ebenfalls aufgrund seines Gerüstaufbaus den inversen Clathraten zugeordnet werden [192].

### 6.1.3. Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die inversen Clathrate des Typ I im System  $\text{Ge-}Pn\text{-}X$  ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ;  $X = \text{Br, I}$ ) systematisch untersucht. Die Strukturen wurden mittels Einkristallstrukturverfeinerung und Rietveldanalyse gelöst. Mittels EDS-Messungen konnte die Zusammensetzung bestimmt werden. Ramanspektroskopie an Einkristallen gab Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse. Durch die Optimierung der Syntheseparameter sollten röntgenographisch phasenreine Proben hergestellt werden, um diese anschließend auf ihr thermisches Verhalten und ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin zu untersuchen.

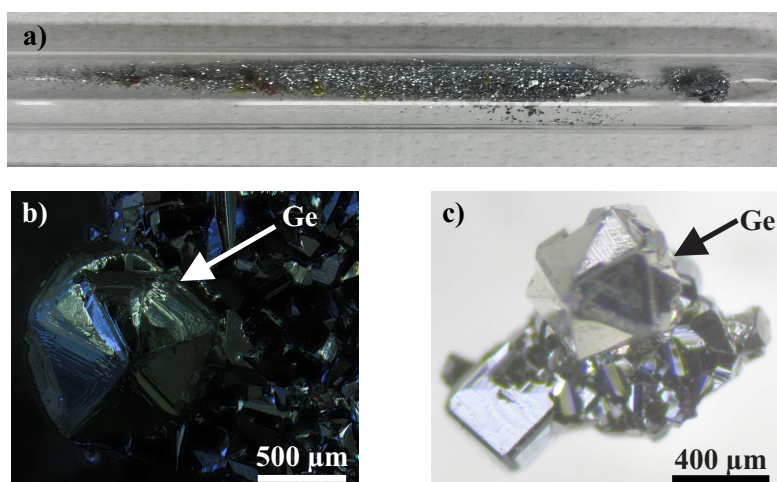
Teile der Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Rahmen der Masterarbeit von *Felix Reiter* erhalten.

## 6.2. Einfluss der Syntheseparameter

Für die physikalische Charakterisierung polykristalliner Proben der Clathratverbindungen stellte eine phasenreine Synthese in vorangegangenen Veröffentlichungen immer ein Problem dar. Eine unvollständige Umsetzung der Edukte sowie Nebenreaktionen zu binären Germaniumpniktiden und den entsprechenden Halogenverbindungen konnte bisher nicht verhindert werden (z. B. bei  $\text{Ge}_{38}\text{Sb}_8\text{I}_8$  [193]). Aufgrund dessen wurde systematisch der Einfluss der Syntheseparameter (Edukte, Stöchiometrie, Ioddruck, Synthesetemperatur und Abkühlrate) auf die Bildung der inversen Clathrate des Typ I im System  $\text{Ge-}Pn\text{-}X$  ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ;  $X = \text{Br, I}$ ) untersucht und anschließend versucht, Bedingungen für eine phasenreine Synthese zu ermitteln.

In allen Versuchen konnten die gewünschten Clathratverbindungen als metallisch glänzende, kubische Einkristalle oder als großflächige Einkristallverwachsungen entlang der Ampullenwand erhalten werden (s. Abb. 6.1). Die Clathrate sind inert gegen Sauerstoff, Wasser, verdünnte Laugen und verdünnte Säuren und bleiben über Monate an Luft metallisch glänzend.

Eine Besonderheit konnte im System  $\text{Ge-P-I}$  bei Synthesetemperaturen oberhalb von 1073 K beobachtet werden. Wie in Abbildung 6.2 gezeigt, waren die Clathrate oberflächlich mit einer mehrfarbigen Schicht bedeckt. Diese war über Monate an Luft stabil, konnte jedoch mit verdünnter Salpetersäure leicht entfernt werden. Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten aufgrund der geringen Menge des farbigen Überzuges keine Unterschiede zu Diffraktogrammen rein metallisch glänzender Proben. EDX-Untersuchungen lieferten infolge der Instabilität der mehrfarbigen Substanz gegenüber des Elektronenstrahls keine Ergebnisse. *Menke* beschrieb bereits 1973 dieses Phänomen, konnte es jedoch nicht erklären: „Bei den Verbindungen mit Phosphor fanden



**Abbildung 6.1.:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . a) Ampulle eines Ansatzes mit der Einwaage  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$ . b) und c) Vergrößerung der Einkristallverwachsungen von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  entlang der Ampullenwand mit aufgewachsenen Germaniumkristallen.

wir jedoch in einigen Fällen Proben, (...) bei denen Kristalle mit gelben, roten, grünen und blauen Anlaufarben entstanden waren.“ [167]. Ein farbiger Überzug konnte bei jeder Synthese unabhängig von den hier beschriebenen Parametern beobachtet werden. Der in Abbildung 6.2 abgebildete Farbverlauf zeigte sich jedoch am Besten bei möglichst langen Diffusionsstrecken (s. Kapitel 6.2.2). Eine abschließende Aufklärung dieser farbigen Substanz steht aus.

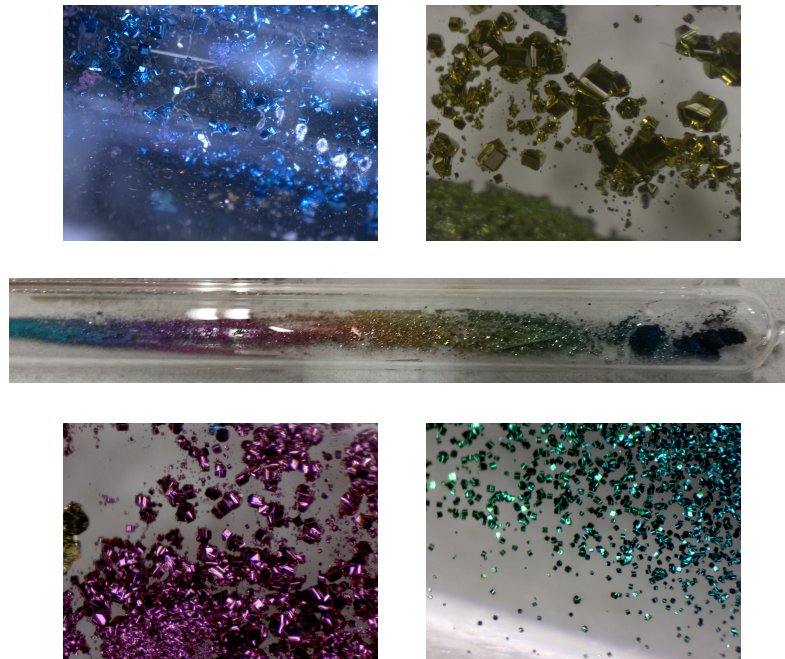
### 6.2.1. Edukte

Als Halogenquellen standen für die Versuche  $\text{I}_2$ ,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{GeI}_4$  und  $\text{SbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) zur Verfügung. Wie sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte, dienten diese nicht nur als Reagenz sondern auch als Transportmittel (s. Kapitel 6.2.2). Somit stellte auch der hohe Schmelzpunkt von Germanium ( $T = 1211 \text{ K}$  [118]) kein Problem dar und es konnte auf den Einsatz binärer  $Pn$ - $Tt$  Präkursoren verzichtet werden.

In den Systemen Ge-P-I und Ge-As-I wurden Versuche mit  $\text{I}_2$ ,  $\text{GeI}_2$  und  $\text{GeI}_4$  als Edukte bei unterschiedlicher Stöchiometrie und verschiedenen Temperaturprogrammen durchgeführt. Es konnte kein Einfluss auf die Bildung der Clathrate, der unvollständigen Umsetzung von Germanium sowie die Bildung der Nebenprodukte GeAs und den beiden Germaniumiodiden festgestellt werden.

Der Versuch Reaktionen mit  $\text{SbCl}_3$  im System Ge-Sb-Cl durchzuführen, führte wie bereits von *Menke* beschrieben, unter den hier aufgeführten Synthesebedingungen zu keinem inversen Clathrat [167].

Im System Ge-Sb-I traten bei der Verwendung von elementarem Iod,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{GeI}_4$  oder  $\text{SbI}_3$  als Edukt keine Unterschiede in der Produktbildung auf und es wurden immer Ge,  $\text{GeI}_4$  bzw.  $\text{SbI}_3$  als Nebenphasen beobachtet.



**Abbildung 6.2.:** Mehrfarbige Schicht auf Clathratkristallen im System Ge-P-I.

Nachdem die Wahl des Edukts keinen Einfluss auf die Bildung der Clathratverbindungen hatte, wurden die weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Syntheseparameter auf die Produktbildung mit elementarem Iod durchgeführt. Für die Synthese des inversen Clathrates des Typ I im System Ge-Sb-Br wurde aus Gründen der leichteren Handhabung nur  $\text{SbBr}_3$  und nicht elementares Brom verwendet.

### 6.2.2. Partialdruck und Diffusionsstrecke

Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass die Produkte immer an einem anderen Ort in der Ampulle abgeschieden wurden, als sich die Edukte zu Beginn der Reaktion befanden. Somit handelt es sich bei den hier vorgestellten Synthesen um chemische Transportreaktionen (engl. Chemical Vapor Transport CVT) [194–196]. Bereits *Menke* erwähnte, dass ein Temperaturgefälle von 50 – 100 K die Clathratbildung im kälteren Teil der Ampulle fördert und „ein kleiner Halogenüberschuß“ die Transportrate in allen Fällen begünstigt [167]. In den hier vorgestellten Synthesen wurde der Temperaturgradient innerhalb des Ofens ausgenutzt (Heizelement → Ofenmitte ca. 45 K). Dafür wurde die Ampulle horizontal mit den Edukten zum Heizelement im Ofen platziert. Das Produkt befand sich nach der Reaktion im unteren Drittel der Ampulle, welches sich jedoch, wie zunächst zu vermuten wäre, nicht im kältesten Teil des Ofens befand. Definitionsgemäß handelt es sich somit um eine endotherme Transportreaktion mit nicht stationärem Transport. Die Frage war, ob eine Auftrennung von Haupt- und Nebenphasen mittels optimierten Partialdruck bzw. Diffusionsstrecke möglich ist. Für die Versuche wurden deshalb sowohl die Einwaage ( $\text{Ge}_{38\pm x}\text{Pn}_{8\pm y}\text{I}_8$ ;  $x = 2 - 18$ ;  $y = 4 - 20$ ;  $\text{Pn} = \text{P, As}$ ) als auch die Ampullenlänge (4 – 15 cm) geändert. Bei der Variation der Einwaage zeigte sich, dass, wie bereits beschrieben, ein leichter

Iodüberschuss die Synthese begünstigt, wohingegen ein Iodunterschuss zur vermehrten Bildung von Nebenphasen oder nur transportierten Elementen führte. Bei Variation der Ampullenlänge zeigte sich, dass sich unabhängig von der möglichen Diffusionsstrecke die Clathratkristalle bzw. Einkristallverwachsungen immer im unteren Drittel der Ampulle abschieden. Bei längeren Ampullen waren die Einkristallverwachsungen jedoch zum einen über einen längeren Teil der Ampulle zu beobachten und zum anderen wuchsen auf den Rändern der Verwachsungen wohl geformte Germaniumkristalle, die optisch gut zu erkennen sind (s. Abb. 6.1). Beobachtungen während der Synthese zeigten, dass zunächst das elementare Iod in die Gasphase übergeht, sich jedoch sehr bald eine gelb bis orange Gasphase ausbildet, ohne einen Rückstand der Edukte zu hinterlassen. Beim Abkühlen muss sich somit zunächst das Clathrat aus der Gasphase bilden, auf das sich anschließend Germanium abscheidet.

### 6.2.3. Synthesetemperatur und Abkühlrate

Für die Systeme Ge-P-I, Ge-As-I und Ge-Sb-Br wurde der Einfluss der Synthesetemperatur (973, 1073 und 1173 K) bei Variation der Abkühlzeiten (50, 75 und 100 h) für verschiedene stöchiometrische Einwaagen auf die Bildung von Nebenphasen untersucht.

Bei Synthesetemperaturen von 1173 K wurde das Quarzglas angegriffen, sodass Versuche bei dieser Temperatur nicht weiter verfolgt wurden. Für 973 und 1073 K konnten im System Ge-P-I und Ge-Sb-Br keine Änderung in der Bildung von Nebenphasen beobachtet werden. Eine Ausnahme bildete das System Ge-As-I, in dem bei 973 K eine vermehrte Bildung von  $\text{GeAs}_2$  im Vergleich mit 1073 K zu beobachten war.

Synthesen mit einer Abkühlzeit von 50 h zeigten eine Verteilung über kürzere Strecken als bei Versuchen mit längeren Abkühlzeiten. Zwischen 75 und 100 h war optisch kein Unterschied zu erkennen.

Im System Ge-Sb-I wurden Synthesetemperaturen von 873 und 1073 K bei einer Abkühlzeit von 75 h getestet. Dabei zeigte sich, dass bei 1073 K die Ampullen stark angegriffen wurden, sich jedoch bei 873 K sehr gut ausgeprägte Kristalle gebildet hatten.

Die Indizierung der Pulverdiffraktogramme abhängig von der Synthesetemperatur und der Abkühlrate ergab keine signifikanten Unterschiede innerhalb der Zellparameter.

### 6.2.4. Optimierte Synthese

Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass die Variation der Syntheseparameter die Bildung von Nebenphasen nicht unterbinden konnte. Die geschickte Wahl der Bedingungen ermöglicht jedoch eine Nachbehandlung, sodass dennoch röntgenographisch phasenreine Proben erhalten wurden. Dabei machte man sich zu Nutze, dass Germanium in relativ großen, silbernen, leicht goldglänzenden Kristallen auf den Einkristallverwachsungen (s. Abb. 6.1) kristallisiert und somit optisch sehr gut von den Clathratverbindungen unterschieden und mechanisch abgetrennt werden kann.  $\text{GeAs}_2$  kristallisiert nadelförmig, meist in Form von Büscheln, und kann ebenfalls



mechanisch separiert werden.  $\text{GeI}_2$  bzw.  $\text{GeI}_4$  und  $\text{SbI}_3$  wurden aufgrund ihrer guten Löslichkeit mit Ethanol entfernt. Rotes  $\text{AsI}_3$  sowie die in der Literatur bekannten Phosphoriodide konnten nicht beobachtet werden.

Für die folgenden Ergebnisse wurden, falls nicht anders angegeben, Ansätze in 15 cm langen Ampullen mit einer stöchiometrischen Einwaage von Ge : Pn : I mit 38 : 8 : 8 bzw. Ge : Sb :  $\text{SbBr}_3$  mit 57 : 8 : 4 (entspricht dem idealen Verhältnis von  $\text{Ge}_{38}\text{Sb}_8\text{Br}_8$ ) verwendet. Die Einwaagen wurden innerhalb von 10 h auf die Synthesetemperatur geheizt, für 120 h gehalten und kühlten in 75 h auf Raumtemperatur. Aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen wurden für die Systeme Ge-P-I und Ge-Sb-Br eine Synthesetemperatur von 973 K, für Ge-As-I 1073 K und für Ge-Sb-I 873 K gewählt.

Durch die optimierten Synthesebedingungen konnten im System Ge-P-I und Ge-As-I eine ausreichende röntgenographisch phasenreine Menge an inversen Clathrat für die thermoelektrische Charakterisierung erhalten werden. Im System Ge-Sb-I konnten nur geringe Mengen an phasenreiner Probe isoliert werden und im System Ge-Sb-Br konnte eine Verunreinigung der polykristallinen Proben durch elementares Germanium weiterhin nicht verhindert werden. Die Tatsache, dass bei einer stöchiometrischen Einwaage keine phasenreinen Proben erzielt wurden, deutet auf eine stark abweichende Zielzusammensetzung der Verbindungen hin.

### 6.3. SEM-Bilder und Untersuchungen zur Elementzusammensetzung von Einkristallen inverser Clathrate des Typ I

In Abbildung 6.3 ist die SEM-Aufnahme eines  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  Einkristalls gezeigt. Die stark ausgeprägte kubische Form ist deutlich zu erkennen.

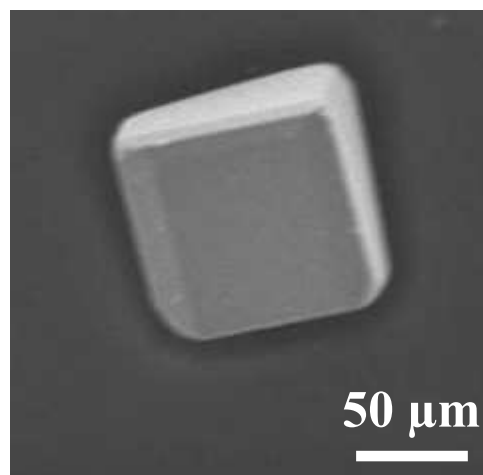


Abbildung 6.3.: SEM-Aufnahme eines  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  Einkristalls.

Mittels semiquantitativer EDS-Analyse wurde an isolierten Kristallen und den röntgenographisch gemessenen Einkristallen die Zusammensetzung der Clathratverbindungen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Messergebnisse bei diesen verhältnismäßig großen Kristallen stark von der Lage der Kristallflächen zum Detektor abhängen. Die Bestimmung des Ge/As-Verhältnisses ist zudem schwierig, insofern die beiden stärksten, von der Software zur Bestimmung genutzten Signale bezüglich ihrer Energie sehr nah beieinander liegen ( $E_{Ge} = 1,188 \text{ keV}$ ,  $E_{As} = 1,282 \text{ keV}$ ). Außerdem besteht das Problem, dass, die in Kapitel 6.4.2 diskutierten Zusammensetzungen aus den Einkristallverfeinerungen, in ihrer Genauigkeit mit der Art des zur Verfügung stehenden Gerätes nicht messbar sind. Dies bedeutet, dass mittels der aus EDS-Analysen bestimmten Elementzusammensetzung die Unterbesetzung der Iodposition bzw. das genaue Ge/*Pn*-Verhältnis weder bestätigt noch widerlegt werden können. Die in Tabelle A1 angegebenen Werte können deshalb nur als Richtwert angesehen werden, unterstützen jedoch die verfeinerte Zusammensetzung aus der Einkristallstrukturanalyse.

Die beiden röntgenographisch phasenreinen Proben von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  und  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  wurden elementanalytisch auf ihre Zusammensetzung hin untersucht.

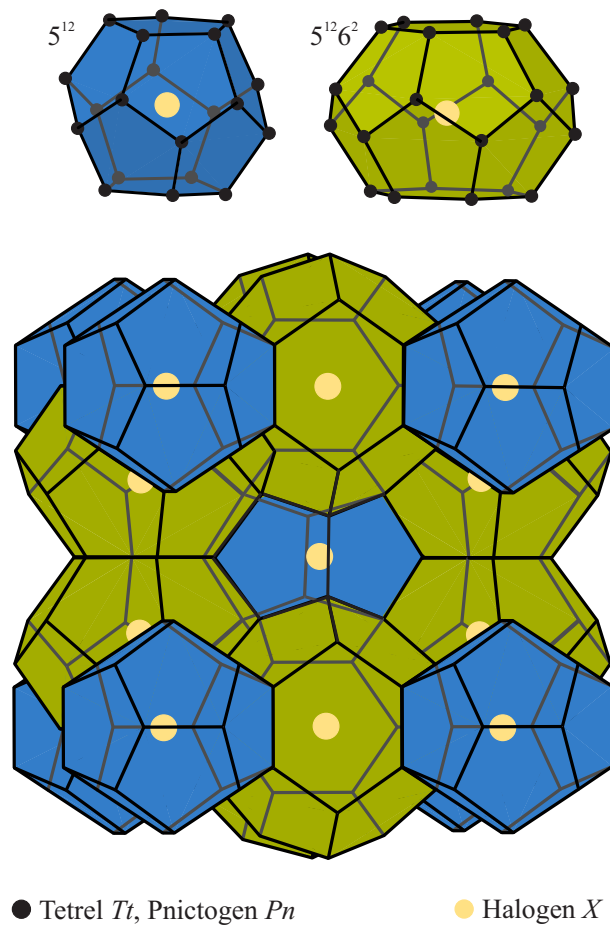
Bei  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  zeigte sich, dass die Bestimmung des Germaniumgehaltes nicht möglich ist, da der enthaltene Phosphor den Germaniumnachweis stört. In der Probe konnten 6,78 wt% Phosphor und 24,4 wt% Iod nachgewiesen werden. Dies entspricht einer Zusammensetzung von  $\text{Ge}_{37,19}\text{P}_{8,81}\text{I}_{7,73}$ .

Bei  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  stören Germanium und Arsen den Nachweis des jeweils anderen Elementes, sodass nur der Iodgehalt bestimmt werden konnte. In der Probe konnten 22,8 wt% Iod nachgewiesen werden. Umgerechnet ergibt sich dadurch ein Anteil von 7,86 at% Iod, sodass eine Unterbesetzung der Iodposition von 14% laut diesen Ergebnissen angenommen werden muss.

## 6.4. Kristallchemie inverser Clathrate des Typ I

### 6.4.1. Strukturchemie der Clathrate des Typ I

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen gehören alle, wie der Großteil inverser Clathrate, dem Typ I an. Sie kristallisieren in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  mit fünf Atomlagen. Die  $6c$ ,  $16i$  und  $24k$  Lagen sind mit den Wirtsatomen besetzt und bauen die Gerüststruktur auf, in dessen Kavitäten sich die Gastatome auf den  $2a$  und  $6d$  Lagen befinden. Die  $2a$  Lage ist in den Kavitäten der Pentagondodekaedern ( $5^{12}$ ) lokalisiert, die  $6d$  Lage in Tetraikaidekaedern ( $5^{12}6^2$ ) (s. Abb. 6.4). Die Tetraikaidekaeder sind über Sechsecke zu Strängen verknüpft und bauen so ein dreidimensionales Netzwerk auf. Über Fünfecke sind die Pentagondodekaeder mit diesem Netzwerk verbunden und ergeben damit die in Abbildung 6.4 gezeigte charakteristische Struktur der Clathrate des Typ I. Bei inversen Clathraten des Typ I dienen als Gastatome Halogen- oder Chalkogenanionen, wohingegen die Gerüststruktur von Tetrelen *Tt* aufgebaut ist, immer in Kombination mit Pnictogenen *Pn* (Phosphor, Arsen, Antimon), Tellur, Iod oder anderen Elementen, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten.



**Abbildung 6.4.:** Kristallstruktur anorganischer Clathrate des Typ I. Oben: Pentagondodekaeder ( $5^{12}$ ) und Tetrakaidekaeder ( $5^{12}6^2$ ) als Baueinheiten. Unten: Verknüpfung der Polyeder innerhalb der Elementarzelle.

#### 6.4.2. Strukturverfeinerung

Kubische, metallisch glänzende Einkristalle der Clathratverbindungen konnten aus den Proben in sehr guter Qualität in Größen von bis zu 1 mm Kantenlänge isoliert werden. Durch die Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen wurde die Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  mit einer Formel-einheit pro Einheitszelle gewählt ( $Pn_{46}X_8$ ). Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur in der Raumgruppe  $P1$  mit dem Programm *X-Red* durchgeführt [197]. Die Gastatome Brom bzw. Iod liegen auf den Lagen  $2a$  und  $6d$ , während sich das Wirtsgitter, bestehend aus Germanium und Pnictogen, auf den Lagen  $6c$ ,  $16i$  und  $24k$  befindet. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Auslenkungsparameter aller Atome anisotrop mithilfe des Programmpaketes *Jana2006* [65] verfeinert.

In der Literatur wurde bereits mehrfach von Abweichungen von der idealen Struktur des Typ I berichtet (s. Kapitel 6.1.2), sodass die gesammelten Intensitätsdaten sorgsam überprüft wurden. Es konnten keine Überstrukturreflexe beobachtet werden. Die Betrachtung von Differenzelektro-nendichtediagrammen zeigte keine Aufspaltung der  $24k$  Lage, wie es in mehreren Zinn basierten Clathraten bereits beobachtet wurde [168, 177, 179–184].

**Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub>**

Die Indizierung der Intensitätsdaten ergab eine kubische Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = 10,5090(5) \text{ \AA}$  und  $V = 1160,60(8) \text{ \AA}^3$ . Zunächst wurde auf die  $2a$  und  $6d$  Lage Iod und auf die Gerüstpositionen Germanium gesetzt und als voll besetzt verfeinert. In zwei weiteren Zyklen wurde die Besetzung der Gast- als auch der Wirtspositionen unabhängig voneinander frei verfeinert. Dabei zeigte sich, dass die  $2a$  Lage zu 16% unterbesetzt und die  $6d$  Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung leicht überbesetzt ist. Bei den Gerüstpositionen ergab die freie Verfeinerung der Besetzung eine Unterbesetzung von 24% der  $16i$  Lage bei Vollbesetzung der  $6c$  und  $24k$  Lagen im Rahmen der dreifachen Standardabweichung (Restelektronendichte  $2,71$  bzw.  $-4,56 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 8,56$ ). In einem weiteren Zyklus wurde die Besetzung der  $6c$  und  $24k$  Lagen auf 1 gesetzt und die Besetzung der beiden Iodpositionen nochmals frei verfeinert. Dabei sanken die Gütefaktoren für die Verfeinerung nochmals deutlich (Restelektronendichte  $1,71$  bzw.  $-0,92 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 4,69$ ). Daraus resultierte eine Unterbesetzung der  $2a$  Lage von 12% sowie eine Vollbesetzung der  $6d$  Lage, welche für die weitere Verfeinerung auf 1 festgehalten wurde. Anschließend wurde die unterbesetzte  $16i$  Lage mit Phosphor gemischt besetzt. Es ergab sich ein Germanium- zu Phosphorverhältnis von 0,54 zu 0,46. Eine Verfeinerung der Besetzung zeigte keine Unterbesetzung. Die Besetzung der  $16i$  Lage folgt somit der Regel [171], dass das elektronegativste Element immer vor allen anderen Lagen die  $16i$  Lage besetzt ( $EN(P) = 2,19$ ;  $EN(Ge) = 2,01$ ) [118]. Es ergibt sich eine verfeinerte Summenformel von  $\text{Ge}_{38,7(1)}\text{P}_{7,3(1)}\text{I}_{7,55(2)}\square_{0,45(2)}$ . Im Rahmen der zweifachen Standardabweichung kann somit diese Verbindung nach der Zintlregel als ladungsneutrale Verbindung mit  $(\text{Ge}^0)_{38,5}(\text{P}^+)_{7,5}(\text{I}^-)_{7,5}$  angesehen werden. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Atompositionen, anisotropen Auslenkungsparameter und Abstände der ersten Koordinationssphäre sind in Tabelle A12, A13 und A14 angegeben. Die Ge-Ge Abstände von  $2,46$  und  $2,49 \text{ \AA}$  stimmen mit denen von elementarem  $\alpha$ -Germanium ( $2,41 \text{ \AA}$  [118]) und dem durchschnittlichen Ge-Ge Abstand in  $\square_{24}\text{Ge}_{136}$  mit  $2,45 \text{ \AA}$  [172] bzw. in gefüllten Clathraten (z.B.  $\text{Cs}_8\text{Na}_{16}\text{Ge}_{136}$  mit  $2,49 \text{ \AA}$  [198]) sehr gut überein. Die gemischte Besetzung der  $16i$  Lage führt konsequent zu einer Verkleinerung der Abstände. Für Ge-Ge/P Abstände ergeben sich Werte von  $2,43 \text{ \AA}$  und für Ge/P-Ge/P Abstände von  $2,37 \text{ \AA}$ .

Nachdem die  $16i$  Lage fast zur Hälfte gemischt besetzt ist, wurde geprüft, ob eine Verfeinerung analog zu *Menke* und *Schnering* in der Raumgruppe  $P4\bar{3}n$  möglich ist und zu einer weiteren Verbesserung der Gütefaktoren führt [166, 167]. Eine Unterscheidung der beiden Raumgruppen anhand der Auslöschungsbedingungen ist nicht möglich. Bei einem Symmetrieabstieg von  $Pm\bar{3}n$  nach  $P4\bar{3}n$  spaltet die  $16i$  Lage in zwei  $8e$  Lagen auf und eine Ausordnung der gemischten Besetzung wäre denkbar. Deshalb wurde mit demselben Datensatz eine Strukturlösung analog zu  $Pm\bar{3}n$  in der Raumgruppe  $P4\bar{3}n$  versucht. Dabei ergab sich wieder eine Unterbesetzung der  $2a$  Lage sowie Vollbesetzung der  $6d$ ,  $6c$  und  $24i$  Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung (s. Tab. 6.1). Die beiden  $8e$  Lagen sind erneut gemischt besetzt und ordnen nicht aus. Die verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ge}_{38,7(3)}\text{P}_{7,3(3)}\text{I}_{7,55(1)}\square_{0,45(1)}$  unterscheidet sich nur in der Standardabweichung von der Strukturlösung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$ . Dadurch kann bereits

im Rahmen der einfachen Standardabweichung von einer Ladungsneutralität gesprochen werden kann. Der Vergleich beider Verfeinerung zeigt etwas schlechtere Gütefaktoren für die Lösung in  $P4\bar{3}n$ , wobei die positive Restelektronendichte etwas geringer ist als für die Lösung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  (s. Tab. 6.2). Nachdem die gemischte Besetzung der  $16i$  Lage auch durch diesen Symmetrieabstieg nicht ausordnete und sich keine Verbesserung in der Strukturverfeinerung zeigte, wurde in Analogie zu den anderen isotypen Verbindungen die Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  gewählt.

**Tabelle 6.1.:** Vergleich der Wyckoffpositionen sowie der Besetzungsfaktoren (sof) für die Strukturlösung der inversen Clathrate des Typ I im System Ge-P-I in den Raumgruppen  $Pm\bar{3}n$  und  $P4\bar{3}n$ .

$Pm\bar{3}n$			$P4\bar{3}n$		
Atom	Lage	sof	Atom	Lage	sof
I1	$2a$	0,775(8)	I1	$2a$	0,775(7)
I2	$6d$	1	I2	$6d$	1
Ge1	$6c$	1	Ge1	$6c$	1
Ge2	$16i$	0,543(7)	Ge2	$8e$	0,61(2)
P2	$16i$	0,457(7)	P2	$8e$	0,41(2)
			Ge3	$8e$	0,48(2)
			P3	$8e$	0,50(2)
Ge3	$24k$	1	Ge4	$24i$	1

**Tabelle 6.2.:** Vergleich der Gütefaktoren sowie der Restelektronendichten für die Strukturlösung der inversen Clathrate des Typ I im System Ge-P-I in den Raumgruppen  $Pm\bar{3}n$  und  $P4\bar{3}n$ .

	$Pm\bar{3}n$	$P4\bar{3}n$
Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ge}_{38,7(1)}\text{P}_{7,3(1)}\text{I}_{7,55(2)}\square_{0,45(2)}$	$\text{Ge}_{38,7(3)}\text{P}_{7,3(3)}\text{I}_{7,55(2)}\square_{0,45(2)}$
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,72	1,72
$R1 / wR2$ ( $I > 3\sigma(I)$ )	0,0178; 0,0430	0,0185; 0,0462
$R1 / wR2$ (alle Reflexe)	0,0216; 0,0441	0,0213; 0,0468
Restelektronendichte / $e \text{ \AA}^3$	1,56; -0,88	0,76; -0,87

*Kirsanova* publizierte 2012 die Verbindung  $\text{Ge}_{38,1}\text{P}_{7,9}\text{I}_8$  in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  [199]. Diese unterscheidet sich zur vorgestellten Verbindung  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  nur geringfügig in ihrem Germanium- und Phosphorgehalt. Neu an der hier gezeigten Verbindung ist jedoch die unterbesetzte Iodposition. Die Autoren betonten ausdrücklich, dass sie keine Unterbesetzung der Iodpositionen beobachten konnten. Eine Erklärung für diesen Unterschied könnte eventuell die etwas geringere Synthesetemperatur von 873 K im Vergleich zu 973 – 1173 K sein (s. dazu auch Kapitel 6.5).

**Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub>**

Die Indizierung der gesammelten Intensitätsdaten ergab eine kubische Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = 10,6177(5) \text{ \AA}$  und  $V = 1196,99(10) \text{ \AA}^3$ . Eine Strukturlösung in  $P4\bar{3}n$  wie sie *Menke* und *von Schnering* publizierten, führte zu schlechteren Gütefaktoren als bei der hier vorgestellten Strukturlösung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  (s. Tabelle 6.3) [166, 167].

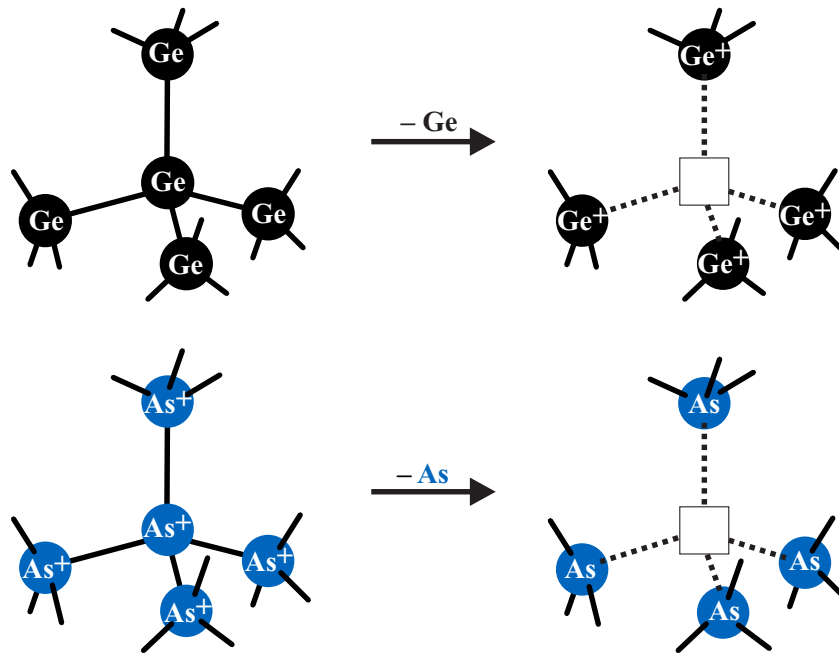
**Tabelle 6.3.:** Vergleich der Gütefaktoren sowie der Restelektronendichten für die Strukturlösung der inversen Clathrate des Typ I im System Ge-As-I in den Raumgruppen  $Pm\bar{3}n$  und  $P4\bar{3}n$ .

	$Pm\bar{3}n$	$P4\bar{3}n$
Verfeinerte Zusammensetzung	Ge <sub>39,3(1)</sub> As <sub>6,3(1)</sub> I <sub>7,87(2)</sub>	Ge <sub>39,9(1)</sub> As <sub>5,5(1)</sub> I <sub>7,87(2)</sub>
Goodness of fit ( $F^2$ )	2,39	4,32
$R1 / wR2$ ( $I > 3\sigma(I)$ )	0,0254; 0,0566	0,0417; 0,1025
$R1 / wR2$ (alle Reflexe)	0,0269; 0,0568	0,0424; 0,1026
Restelektronendichte / e $\text{\AA}^3$	0,96; -0,95	1,80; -1,61

Nachdem Germanium und Arsen aufgrund ihres Unterschiedes von nur einem Elektron röntgenographisch nicht zu unterscheiden sind wurden zunächst alle Wirtspalten mit Germanium besetzt. In einem ersten Zyklus wurden sowohl die Iod- als auch die Germaniumpositionen als voll besetzt verfeinert (Restelektronendichte 1,19 bzw.  $-1,36 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 6,50$ ). Anschließend wurde in zwei unabhängigen Zyklen zunächst die Besetzung der Iodpositionen bei voll besetzten Germaniumpositionen und anschließend umgekehrt frei verfeinert. Dabei ergab sich, dass die  $2a$  Lage nur zu 94% besetzt ist, wohingegen die  $6d$  Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt ist. Die Unterbesetzung verkleinerte deutlich die Restelektronendichte auf 1,02 bzw.  $-1,08 \text{ \AA}^3$ , bei deutlich besseren Gütefaktoren ( $wR2_{all} = 5,81$ ). Im Falle der angenommenen, voll besetzten Iodpositionen ergab sich für die  $6c$  als auch die  $16i$  Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung volle Besetzung, die  $24k$  Lage zeigte jedoch eine Unterbesetzung von 1,3% (Restelektronendichte 1,18 bzw.  $-1,35 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 6,38$ ). Somit bestätigt sich auch hier die in der Literatur angegebene Regel, dass Fehlstellen im Gerüst nur auf der  $6c$  oder  $24k$  Lage vorkommen, jedoch nicht auf der  $16i$  Lage [171]. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Positionen  $6d$ ,  $6c$  und  $16i$  für die weitere Verfeinerung als voll besetzt angenommen und die Besetzung der  $2a$  und  $24k$  Lage frei verfeinert (Restelektronendichte 0,95 bzw.  $-0,95 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 5,68$ ). Es ergab sich eine verfeinerte Summenformel von  $\text{Ge}_{45,6(1)}\square_{0,4(1)}\text{I}_{7,87(2)}\square_{0,13(2)}$ . Die verfeinerte Unterbesetzung der Iodposition entspricht damit der mittels Elementaranalyse erhaltenen Unterbesetzung von 14% (s. Kapitel 6.3).

Nachdem Germanium und Arsen röntgenographisch nicht unterschieden werden können und die EDS-Ergebnisse für diese Verbindung nur als semiquantitativ zu betrachten sind (s. Kapitel 6.3), wurde der Arsengehalt nach der Zintl-Regel errechnet und auf die drei Gerüstpositionen statistisch verteilt. Jedes Loch im Gerüst generiert vier nur dreifach koordinierte Ge-Atome, d.h. diese Ge-Atome tragen eine positive Ladung (s. Abb. 6.5). Somit ergibt sich formal  $(\text{Ge}^0)_{44,0(1)}(\text{Ge}^+)_{1,6(1)}\square_{0,4(1)}(\text{I}^-)_{7,87(2)}\square_{0,13(2)}$  und daraus folgt rein rechnerisch ein negativer Ladungsüberschuss von 6,3(1). Pnictogene besitzen fünf Valenzelektronen, müssen im Gerüst jedoch

vier  $2c - 2e$  Bindungen ausbilden und tragen somit jeweils eine positive Ladung (s. Abb. 6.5).



**Abbildung 6.5.:** Ladungssituation innerhalb des Gerüsts abhängig von der Atombesetzung und möglicher Fehlstellen  $\square$ . Die Bindungen der zweiten Koordinationssphäre sind nur angedeutet.

Unter der Annahme, dass die vorliegende Verbindung den Zintl-Regeln folgt, muss aufgrund der geforderten Ladungsneutralität deshalb  $(\text{Ge}^0)_{37,7(1)}(\text{Ge}^+)_{1,6(1)}(\text{As}^+)_{6,3(1)}\square_{0,4(1)}(\text{I}^-)_{7,87(2)}\square_{0,13(2)}$  gelten. Dieser rein formal errechnete Arsengehalt wurde im letzten Verfeinerungszyklus statistisch auf alle drei Gerüstpositionen verteilt. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten für  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Atompositionen, anisotropen Auslenkungsparameter und Abstände der ersten Koordinationssphäre sind in Tabelle A17, A18 und A19 angegeben. Die Bindung im Gerüst liegen im Bereich von 2,45 und 2,49 Å und unterscheiden sich nicht von den bekannten Ge-Ge bzw. As-As Abständen (s. oben). Die Bindungsabstände der in der Literatur bekannten Verbindungen zeigt keine Korrelation zum Arsengehalt.

### $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$

Die Indizierung der gesammelten Intensitätsdaten ergab eine kubische Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = 10,7815(5)$  Å und  $V = 1253,2(8)$  Å<sup>3</sup>. Die Kristalle treten nicht, wie bei den anderen Clathratverbindungen, kubisch auf, sondern in Form von Säulen. Trotz intensiver Untersuchungen konnten keine Überstrukturreflexe bzw. Elementarzellen mit niedriger Symmetrie beobachtet bzw. gefunden werden.

Zunächst wurde für die Verfeinerung auf die  $2a$  und  $6d$  Lage Brom und auf die Gerüstpositionen Germanium gesetzt. Die Verfeinerung der Besetzung der Gerüstpositionen bei voll besetzten Brompositionen ergab eine Überbesetzung der  $16i$  und  $24k$  Lagen, wohingegen die  $6c$  Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt ist. Deshalb wurden die  $16i$  und  $24k$  Lagen mit Antimon gemischt besetzt (Restelektronendichte 0,72 bzw.  $-0,67$  Å<sup>3</sup>,  $wR2_{all} = 5,67$ ).

Der Versuch, die Besetzung der gemischt besetzten Positionen frei zu verfeinern führte zu voll besetzten Positionen, sodass die Besetzung für die weitere Verfeinerung mit 1 vorgegeben wurde. Anschließend wurde das Besetzungsverhältnis der Gerüstpositionen festgehalten und die Besetzung der Brompositionen frei verfeinert. Dabei zeigte sich, dass die *6d* Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt und die *2a* Lage für 6% unterbesetzt ist (Restelektronendichte 0,66 bzw.  $-0,76 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 5,28$ ). Daraus folgend ergibt sich eine verfeinerte Summenformel von  $\text{Ge}_{40,5(6)}\text{Sb}_{5,5(6)}\text{Br}_{7,85(3)}\square_{0,15(3)}$ . Im Sinne der Zintlregeln ist diese Verbindung erst innerhalb der drei- bis vierfachen Standardabweichung mit  $(\text{Ge}^0)_{38,2}(\text{Sb}^+)_{7,8}(\text{Br}^-)_{7,8}$  ladungsneutral. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Atompositionen, anisotropen Auslenkungsparameter und Abstände der ersten Koordinationssphäre sind in Tabelle A22, A23 und A24 angegeben. Beim Vergleich der kovalenten Radii von Germanium (1,22 Å [118]) und Antimon (1,41 Å [118]) zeigt sich, dass der Abstand zwischen Ge1 und Ge3/Sb3 mit 2,49 Å nur leicht vergrößert ist. Die Abständen zwischen den Positionen Ge2/Sb2 und Ge3/Sb3 vergrößern sich mit steigendem Antimongehalt auf bis zu 2,52 Å.

### **Ge<sub>38,4</sub>Sb<sub>7,6</sub>I<sub>7,6</sub>**

Die Indizierung der gesammelten Intensitätsdaten ergab eine kubische Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = 10,8590(4) \text{ \AA}$  und  $V = 1280,47(8) \text{ \AA}^3$ . Die *2a* und *6d* Lage wurde mit Iod und die Gerüstpositionen mit dem schwereren Antimon besetzt. Die Verfeinerung der Besetzung der Gerüstpositionen zeigte, dass alle Lagen deutlich unterbesetzt sind. Für die weitere Strukturlösung wurden diese deshalb als gemischte Positionen mit Germanium weiter verfeinert (Restelektronendichte 1,33 bzw.  $-3,32 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 7,87$ ). Die Verfeinerung der gemischt besetzten Positionen ohne vorgegebene Vollbesetzung zeigte im Rahmen der dreifachen Standardabweichung keine Unterbesetzung und wurde für die weitere Verfeinerung auf 1 festgehalten. Die Verfeinerung der Besetzung der mit Iod besetzten Lagen resultierte in drastisch besseren Gütefaktoren und einer wesentlich geringeren Restelektronendichte (0,98 bzw.  $-1,02 \text{ \AA}^3$ ,  $wR2_{all} = 4,55$ ). Die *2a* Lage ist dabei zu 12% unterbesetzt wohingegen die *6d* Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt ist. Daraus ergibt sich eine verfeinerte Summenformel von  $\text{Ge}_{38,9(6)}\text{Sb}_{7,1(6)}\text{I}_{7,57(2)}\square_{0,43(2)}$ . Die Ladungsneutralität ist damit innerhalb der einfachen Standardabweichung gegeben und die Zusammensetzung kann mit  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  formuliert werden. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Atompositionen, anisotropen Auslenkungsparameter und Abstände der ersten Koordinationssphäre sind in Tabelle A27, A28 und A29 angegeben. Durch die gemischte Besetzung aller Gerüstpositionen weiten sich die Bindungen im Vergleich zu homovalenten Germaniumbindungen auf. Die *16i* Lage besitzt den geringsten Antimongehalt und bildet deshalb auch die kleinsten Abstände mit 2,49 Å aus, wohingegen sich die restlichen Abstände im Bereich von 2,52 – 2,55 Å bewegen.

Die hier beschriebene Verbindung  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  entspricht damit, im Gegensatz zu  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ , in etwa der Verbindung  $\text{Ge}_{38,3}\text{Sb}_{7,7}\text{I}_{7,44}$  von *Kirsanova* [199]. Die von *Kars* 2010 publizierte Stöchiometrie von  $\text{Ge}_{36}\text{Sb}_{10}\text{I}_8$  konnte nicht bestätigt werden [200].



**Tabelle 6.4.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für inverse Clathrate des Typ I im System Ge- $P_n$ -X ( $P_n = P, As, Sb; X = Br, I$ ) aus Einkristalldaten.

Verfeinerte Zusammensetzung	Ge <sub>39,3(1)</sub> P <sub>7,3(1)</sub> I <sub>7,55(2)</sub>	Ge <sub>39,3(1)</sub> As <sub>6,3(1)</sub> I <sub>7,87(2)</sub>	Ge <sub>38,9(6)</sub> Sb <sub>7,1(6)</sub> I <sub>7,57(2)</sub>	Ge <sub>40,5(6)</sub> Sb <sub>5,5(6)</sub> Br <sub>7,85(3)</sub>
Diffraktometer		IPDS II (STOE, Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung)		
Temperatur / K		293		
Raumgruppe		$Pm\bar{3}n$		
Pearson Symbol		cP54		
$a$ / Å	10,5090(5)	10,6177(5)	10,8590(4)	10,7815(5)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1160,60(8)	1196,99(10)	1280,47(8)	1253,2(1)
$Z$		1		
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	3993,7	4322,5	4647	4248
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,05 x 0,05 x 0,05	0,2 x 0,2 x 0,2	0,3 x 0,3 x 0,3	0,2 x 0,2 x 0,2
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	5,71	5,99	6,03	5,63
Detektorabstand / mm	100	100	100	100
Belichtungszeit / min	1	1	1	1
$\omega$ -Bereich; Inkrement / °	0 - 180; 1	0 - 180; 1	0 - 180; 1	0 - 180; 1
Integrationsparameter A; B; EMS	9,8; -0,8; 0,012	9,2; -1,8; 0,012	6,8; 0,1; 0,010	9,3; 0,7; 0,010
$\theta$ -Bereich / °	2,7 - 26,6	2,7 - 26,5	5,3 - 53,2	2,9 - 26,8
$hkl$ -Bereich	$\pm 13; \pm 13; 0, 13$	$\pm 13; \pm 13; 0, 13$	$\pm 13; \pm 13; 0, 13$	$\pm 13; \pm 13; 0, 13$
Absorptionskorrektur		numerisch		
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	30,37	33,63	30,66	33,19
Transmissionsverhältnis (min / max)	0,4048; 0,5026	0,0413 / 0,1450	0,0163 / 0,0863	0,0145 / 0,0777
F(000)	1748	1882	2007	1924
Anzahl Reflexe	4339	4376	4794	4632
Unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}}$	244; 0,046	248; 0,071	267; 0,136	259; 0,051
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	226	242	224	252
Daten / Parameter	244 / 18	248 / 16	267 / 20	259 / 19
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,72	2,39	1,54	2,23
$R1$ / $wR2$ ( $I > 3\sigma(I)$ )	0,0178; 0,0430	0,0254; 0,0566	0,0198; 0,0445	0,0182; 0,0524
$R1$ / $wR2$ (alle Reflexe)	0,0216; 0,0441	0,0269; 0,0568	0,0238; 0,0455	0,0194; 0,0528
Extinktionskoeffizient	1180(90)	950(100)	740(80)	1290(120)
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1,56; -0,88	0,96; -0,95	0,98; -1,02	0,66; -0,76

## 6.5. Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung

Von allen dargestellten Verbindungen wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Aufgrund der optimierten Synthesebedingungen (s. Kapitel 6.2.4) konnten röntgenographisch phasenreine Proben für  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ ,  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  und  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  hergestellt werden. Bei  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$  konnte eine geringe Verunreinigung durch elementares Germanium nicht verhindert werden.

Alle vier inversen Clathratverbindungen wurden Langzeitmessungen (ca. 13 h) unterworfen und anschließend mittels einer Rietveldanalyse näher charakterisiert. Die verfeinerte Zusammensetzung sowie die bestimmten Zellparameter aus der Rietveldanalyse bzw. der Einkristallstrukturverfeinerung sind in Tabelle 6.5 miteinander verglichen. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten stammen die Pulverproben sowie die vermessenen Einkristalle aus Synthesen bei 1073 K mit einer Abkühlzeit von 75 h. Eine genauere Beschreibung der Rietveldanalysen für die einzelnen Verbindungen sind im folgenden gegeben.

**Tabelle 6.5.:** Vergleich der verfeinerten Zusammensetzung sowie der Zellparameter aus Rietveldanalyse bzw. Einkristallstrukturverfeinerung für inverse Clathrate des Typ I im System Ge-*Pn*-*X* (*Pn* = P, As, Sb; *X* = Br, I).

Pulverdaten		Einkristalldaten	
Verfeinerte Zusammensetzung	<i>a</i> / Å	Verfeinerte Zusammensetzung	<i>a</i> / Å
$\text{Ge}_{38,58(8)}\text{P}_{7,42(8)}\text{I}_{7,62(1)}$	10,5164(1)	$\text{Ge}_{38,7(1)}\text{P}_{7,3(1)}\text{I}_{7,55(2)}$	10,5090(5)
$\text{Ge}_{39,3(1)}\text{As}_{6,3(1)}\text{I}_{7,87(2)}$	10,6473(1)	$\text{Ge}_{39,3(1)}\text{As}_{6,3(1)}\text{I}_{7,87(2)}$	10,6177(5)
$\text{Ge}_{37,9(4)}\text{Sb}_{8,1(4)}\text{Br}_8$	10,8216(2)	$\text{Ge}_{40,5(6)}\text{Sb}_{5,5(6)}\text{Br}_{7,85(3)}$	10,7815(5)
$\text{Ge}_{36,7(9)}\text{Sb}_{9,3(9)}\text{I}_{7,92(3)}$	10,9016(2)	$\text{Ge}_{38,9(6)}\text{Sb}_{7,1(6)}\text{I}_{7,57(2)}$	10,8590(4)

### $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$

Zunächst wurde das Profil des Röntgenpulverdiffraktogrammes mithilfe der indizierten Gitterparameter ( $a = 10,5164(1) \text{ \AA}$ ) angepasst und anschließend eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  durchgeführt. Die  $2a$  und  $6d$  Lagen wurden mit Iod und die Gerüstpositionen mit Germanium besetzt (Restelektronendichte 3,22 bzw.  $-2,78 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 3,79$ ,  $wR2 = 8,45$ ). In zwei unabhängigen Verfeinerungszyklen wurde die Besetzung der Iod- bzw. Germaniumpositionen frei verfeinert. Dabei ergab sich eine Unterbesetzung der  $2a$  Lage von 14% und eine Überbesetzung der  $6d$  Lage von 12% (Restelektronendichte 3,16 bzw.  $-1,95 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 3,45$ ,  $wR2 = 6,74$ ). Die Verfeinerung der Germaniumpositionen ergab eine Unterbesetzung der  $16i$  Lage bei deutlich besseren Gütefaktoren von  $wR_p = 2,89$ ,  $wR2 = 3,90$  bei einer geringeren Restelektronendichte von 1,77 bzw.  $-1,16 \text{ \AA}^3$ . Die  $6c$  und  $24k$  Lagen waren mit ca. 5% leicht überbesetzt und wurden für die weitere Verfeinerung als voll besetzt angenommen. Die  $16i$  Lage wurde mit Phosphor gemischt besetzt. Eine anschließend Verfeinerung der Besetzung der beiden Iodpositionen resultierte nochmals in einer deutlichen Verbesserung der Gütefaktoren mit  $wR_p = 1,91$ ,  $wR2 = 1,91$

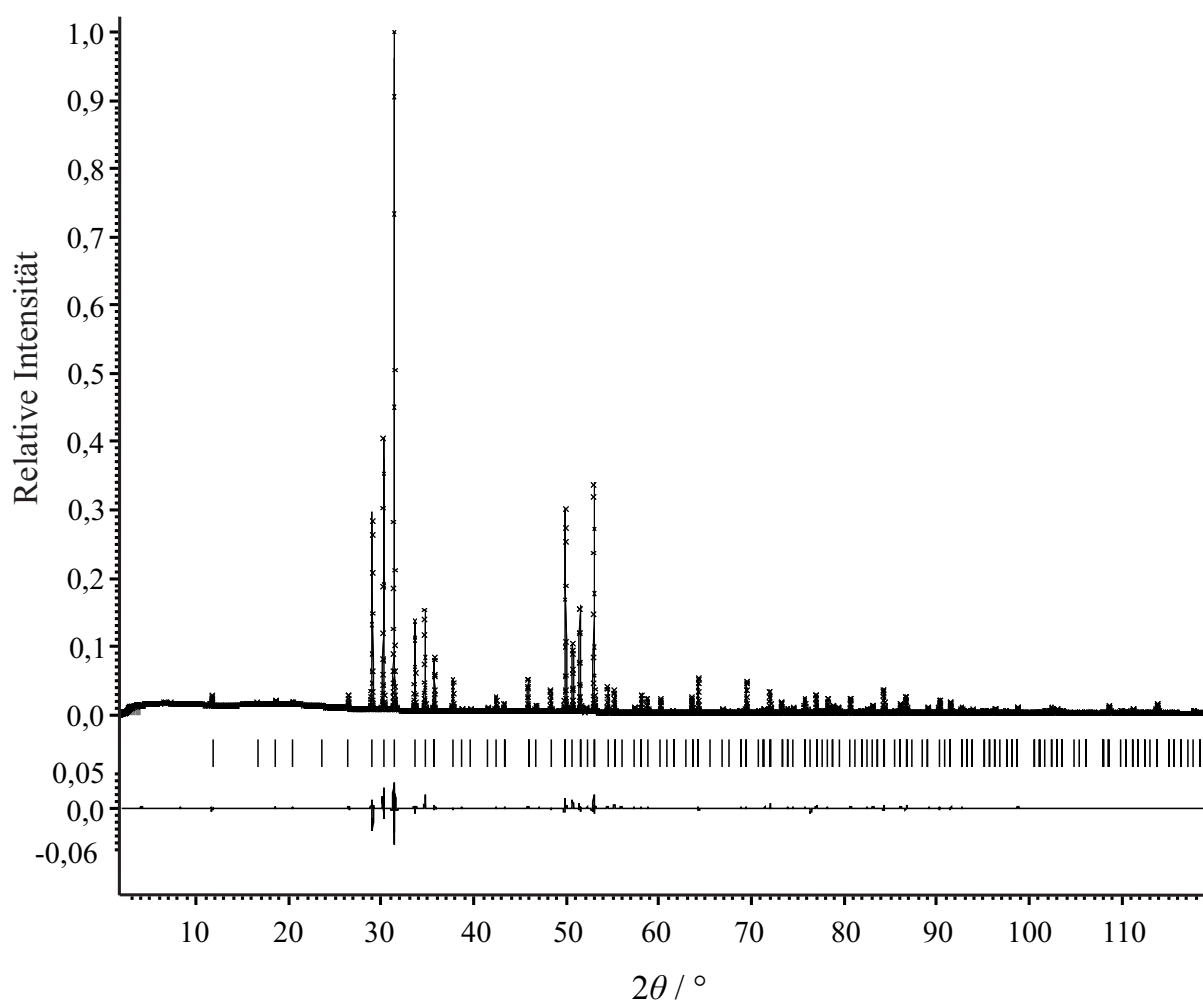
sowie einer geringeren Restelektronendichte ( $0,33$  bzw.  $-0,37 \text{ \AA}^3$ ). Im Rahmen der dreifachen Standardabweichung ist die  $6d$  Lage voll besetzt, wohingegen die  $2a$  Lage mit  $19\%$  unterbesetzt ist. Es ergibt sich somit eine verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ge}_{38,58(8)}\text{P}_{7,42(8)}\text{I}_{7,62(1)}$ . Mittels Elementaranalyse konnte eine Zusammensetzung von  $\text{Ge}_{37,19}\text{P}_{8,81}\text{I}_{7,73}$  bestimmt werden. Der verfeinerte Phosphorgehalt deckt sich demnach nicht mit dem gemessenen, die Unterbesetzung der Iodposition stimmt jedoch überein. In Abbildung A6 ist die Rietveldanalyse eines Pulverdiffraktogrammes gezeigt. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten sind in Tabelle A15 aufgeführt. Die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle A16 angegeben.

Im Rahmen der zweifachen Standardabweichung kann auch für diese verfeinerte Zusammensetzung Ladungsneutralität angenommen werden. Die Strukturlösung mittels Rietveldanalyse kommt darauf folgend zu sehr ähnlichen Ergebnissen wie die Strukturlösung aus Einkristalldaten. Sowohl das verfeinerte Verhältnis von Germanium zu Phosphor als auch die Unterbesetzung der  $2a$  Lage konnten mit beiden Methoden nachgewiesen werden.

### **$\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$**

Zu Beginn wurde das Profil des Röntgenpulverdiffraktogrammes mithilfe der indizierten Gitterparameter ( $a = 10,6473(1) \text{ \AA}$ ) angepasst und anschließend eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  durchgeführt. Dafür wurde analog zur Einkristallstrukturverfeinerung (s. Kapitel 6.4.2) die  $2a$  und  $6d$  Lagen mit Iod besetzt und die Gerüstpositionen mit Arsen. Der isotrope Auslenkungsparameter der  $16i$  Lage war nach diesem Verfeinerungszyklus negativ (Restelektronendichte  $2,79$  bzw.  $-3,18 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 9,89$ ,  $wR2 = 8,91$ ). In zwei unabhängigen Verfeinerungszyklen wurde die Besetzung der Iod- bzw. Arsenpositionen frei verfeinert. Dabei ergab sich eine Unterbesetzung der  $2a$  und  $6d$  Lage von  $13\%$  bzw.  $5\%$  bei positiven Auslenkungsparametern (Restelektronendichte  $2,48$  bzw.  $-2,84 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 9,73$ ,  $wR2 = 8,30$ ). Die Verfeinerung der Arsenpositionen bei voll besetzten Iodpositionen ergab eine Überbesetzung aller Lagen, wobei die  $16i$  Lage erneut einen relativ kleinen und negativen Auslenkungsparameter aufweist (Restelektronendichte  $2,64$  bzw.  $-3,22 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 9,73$ ,  $wR2 = 9,19$ ). Die  $16i$  Lage wurde aufgrund des negativen Auslenkungsparameters für die folgende Verfeinerung voll besetzt und nochmals die Besetzung aller restlichen Lagen frei verfeinert (Restelektronendichte  $2,55$  bzw.  $-3,16 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 9,67$ ,  $wR2 = 8,54$ ). Die Überbesetzung der restlichen Gerüstatome wurde daraufhin etwas geringer. Beide Iodpositionen waren mit  $10$  und  $3\%$  weiterhin unterbesetzt. Diese verfeinerte Unterbesetzung deckt sich zudem mit den Ergebnisse aus der Elementaranalyse. Dabei konnte ein Iodgehalt von  $7,86 \text{ at\%}$  nachgewiesen werden, was einer Unterbesetzung von  $14\%$  entspricht.

Nachdem die vorangegangenen Verfeinerungszyklen eindeutig zeigten, dass die Iodpositionen, wie in der Einkristallstrukturlösung, nicht voll besetzt sind, jedoch auch mittels Rietveldanalyse keine Aussage über die Verteilung Germanium/Arsen getroffen werden kann, wurden die Besetzungsfaktoren aus der Einkristallstrukturverfeinerung übernommen. Dabei ergaben sich Gütefaktoren von  $wR_p = 9,84$  bzw.  $wR2 = 8,28$  bei einer Restelektronendichte von  $2,73$  bzw.  $-3,19 \text{ \AA}^3$ . Der isotrope Auslenkungsparameter der  $16i$  Lage ist mit  $0,0005 \text{ \AA}^2$  dabei jedoch deutlich zu klein.



**Abbildung 6.6.:** Rietveldanalyse von  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . Experimentell erhaltene Daten sind als Kreuze und die Profilanpassung als Linie eingezeichnet. Die Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen Daten und der Profilanpassung sind davon unterhalb dargestellt. Graue Bereiche wurden für die Verfeinerung nicht berücksichtigt.

Der Versuch die Strukturlösung in der Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  durchzuführen, resultierte in negativen Auslenkungsparametern der  $8e$  Lage und keiner Verbesserung der Gütefaktoren, sodass auch hier nicht von einem Symmetrieabstieg ausgegangen werden kann.

In Abbildung 6.6 ist die Rietveldanalyse eines Pulverdiffraktogrammes gezeigt. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten für  $\text{Ge}_{39,3(1)}\text{As}_{6,3(1)}\text{I}_{7,87(2)}$  sind in Tabelle A20 aufgeführt. Die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle A21 angegeben.

### $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$

Am Anfang wurde das Profil des Röntgenpulverdiffraktogrammes mithilfe der indizierten Gitterparameter ( $a = 10,8216(1) \text{ \AA}$ ) angepasst und anschließend eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  durchgeführt. Nachdem Germanium stets als Nebenphase auftrat, wurde dieses in der Verfeinerung mit berücksichtigt. Zuerst wurde die  $2a$  und  $6d$  Lage mit Brom und die Gerüst-

positionen mit Germanium besetzt und bei festgesetzter voller Besetzung die Struktur isotrop verfeinert (Restelektronendichte 1,07 bzw.  $-1,58 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 2,76$ ,  $wR2 = 5,20$ ). In einem weiteren Verfeinerungszyklus wurde die Besetzung der beiden Brompositionen frei verfeinert. Bei einer Restelektronendichte von 1,49 bzw.  $-2,24 \text{ \AA}^3$  und Gütefaktoren von  $wR_p = 2,69$ ,  $wR2 = 4,75$  ergab sich eine Unterbesetzung beider Positionen von ca. 14 bzw. 7%. Die Verfeinerung der Besetzung der Germaniumpositionen bei voll besetzten Iodpositionen ergab eine Überbesetzung für die  $16i$  und  $24k$  Lage bei vollbesetzter  $6c$  Lage (Restelektronendichte 0,62 bzw.  $-1,23 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 2,62$ ,  $wR2 = 3,62$ ). Diese Besetzung der Gerüstpositionen stimmt mit denen der Einkristallstrukturverfeinerung überein. Die beiden übersetzten Lagen wurden für die weitere Verfeinerung mit Antimon gemischt besetzt, wobei Vollbesetzung angenommen wurde. Danach wurden nochmals die beiden Brompositionen frei verfeinert. Beide Positionen waren im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt. Die geringe Unterbesetzung von 6% der  $2a$  Lage konnte somit aus Pulverdaten nicht bestätigt werden. Es ergab sich eine verfeinerte Zusammensetzung von  $\text{Ge}_{37,9(4)}\text{Sb}_{8,1(4)}\text{Br}_8$ . Der verfeinerte Anteil von elementarem Germanium als Nebenphase lag bei 3%. Im Vergleich zu den Rietveldverfeinerungen der anderen Clathratverbindungen ist auffällig, dass die Auslenkungsparameter aller Lagen relativ groß sind. In Abbildung A7 ist die Rietveldanalyse eines Pulverdiffraktogrammes gezeigt. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten für  $\text{Ge}_{37,9(4)}\text{Sb}_{8,1(4)}\text{Br}_8$  sind in Tabelle A25 aufgeführt. Die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle A26 angegeben.

### **$\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$**

Zunächst wurde das Profil des Röntgenpulverdiffraktogrammes mithilfe der indizierten Gitterparameter ( $a = 10,9016(1) \text{ \AA}$ ) angepasst und anschließend eine Strukturlösung in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  durchgeführt. Darauf folgend wurde auf die  $2a$  und  $6d$  Lage Iod und auf die Gerüstpositionen Germanium gesetzt und bei festgesetzter voller Besetzung die Struktur isotrop verfeinert (Restelektronendichte 1,00 bzw.  $-1,24 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 1,81$ ,  $wR2 = 3,43$ ). In einem weiteren Verfeinerungszyklus wurde die Besetzung der beiden Iodpositionen frei verfeinert. Bei einer Restelektronendichte von 0,92 bzw.  $-1,16 \text{ \AA}^3$  und Gütefaktoren von  $wR_p = 1,79$ ,  $wR2 = 2,82$  ergab sich eine Unterbesetzung beider Positionen von ca. 85 bzw. 89%. Die Verfeinerung der Besetzung der Germaniumpositionen bei voll besetzten Iodpositionen ergaben eine Überbesetzung für alle Lagen (Restelektronendichte 1,05 bzw.  $-1,32 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 1,79$ ,  $wR2 = 2,87$ ). Aufgrund dessen wurden alle Germaniumpositionen mit Antimon gemischt besetzt und Vollbesetzung angenommen. In einem weiteren Zyklus wurde das Besetzungsverhältnis von Germanium zu Antimon festgehalten und nochmals die Besetzung der Iodpositionen frei verfeinert (Restelektronendichte 0,93 bzw.  $-1,22 \text{ \AA}^3$ ,  $wR_p = 1,78$ ,  $wR2 = 2,84$ ). Dabei zeigte sich, dass die  $2a$  Lage mit 4% unterbesetzt ist, wohingegen die  $6d$  Lage im Rahmen der dreifachen Standardabweichung Vollbesetzung aufweist. Die Besetzung der  $6d$  Lage wurde deshalb für die restliche Verfeinerung als voll besetzt angenommen. Bei der Verfeinerung der Besetzung der  $2a$  Lage sowie der gemischt besetzten Gerüstpositionen konnten Gütefaktoren von  $wR_p = 1,78$  bzw.  $wR2 = 2,83$  bei Restelektronendichten von 1,00 bzw.  $-1,24 \text{ \AA}^3$  erhalten werden. Es ergab sich eine verfeiner-

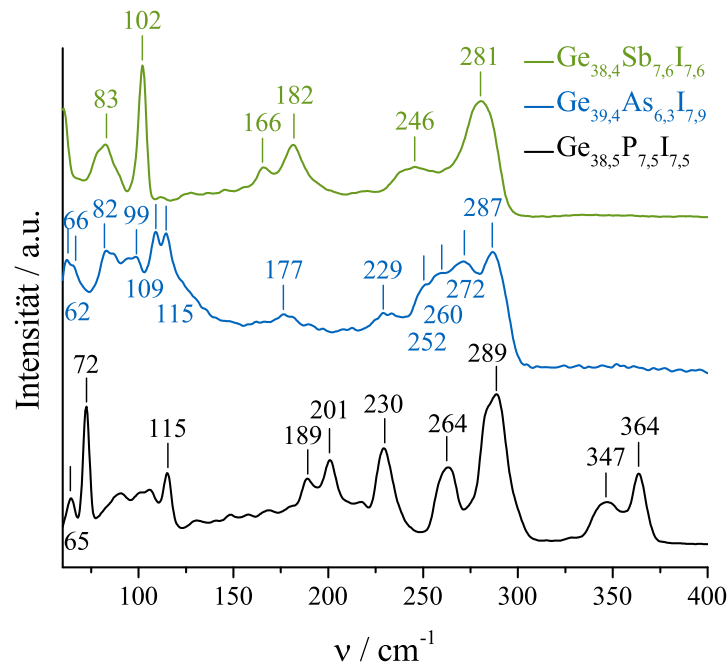
te Zusammensetzung von  $Ge_{36,7(9)}Sb_{9,3(9)}I_{7,92(3)}$ . Somit konnte auch hier eine Rietveldanalyse die Unterbesetzung der  $2a$  Lage sowie die gemischte Besetzung aller Gerüstpositionen aus der Einkristallstrukturverfeinerung bestätigen. In Abbildung A8 ist die Rietveldanalyse eines Pulverdiffraktogrammes gezeigt. Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten für  $Ge_{36,7(9)}Sb_{9,3(9)}I_{7,92(3)}$  sind in Tabelle A25 aufgeführt. Die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle A26 angegeben.

## 6.6. Ramanspektroskopie

Von allen hier vorgestellten inversen Clathraten des Typ I im System Ge- $Pn$ - $X$  ( $Pn = P, As, Sb$ ;  $X = Br, I$ ) wurden mehrere Einkristalle, u.a. auch die röntgenographisch vermessenen Einkristalle, mittels Ramanspektroskopie untersucht. Verschiedene Einkristalle einer Verbindung wiesen keine signifikanten Unterschiede in Lage und Intensität der Banden auf. Die Berechnung theoretischer Ramanspektren ist aufgrund der gemischt besetzten Positionen im Gerüst schwierig.

Die Gruppentheorie gibt für die Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  die Raman-aktiven Moden der Gerüstatome als  $3A_{1g} + 7E_g + 8T_{2g}$  und für die  $6d$  Lage als  $E_g + T_{2g}$  vor. Schwingungen der unterbesetzten  $2a$  Lage sind nicht Raman-aktiv [201]. Im Allgemeinen werden die Ramanspektren anorganischer Clathrate in zwei Bereiche unterteilt. Die Schwingungen der Gastatome in den Kavitäten treten im niederfrequenten Bereich deutlich unter  $100\text{ cm}^{-1}$  auf, während Gerüstschwingungen davon oberhalb je nach System bis  $600\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Das zur Verfügung stehende Gerät konnte im unteren Wellenzahlbereich lediglich bis  $60\text{ cm}^{-1}$  messen, sodass nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Schwingungen der Gastatome nicht oder nur teilweise aufgezeichnet wurden. Ramanspektren inverser Clathrate im System Ge- $Pn$ - $X$  ( $Pn = P, As, Sb$ ;  $X = Br, I$ ) wurden bis jetzt nur für  $Ge_{38}Sb_8I_8$  publiziert [202].

In Abbildungen 6.7 sind die experimentellen Ramanspektren von Einkristallen der inversen Clathrate im System Ge- $Pn$ -I ( $Pn = P, As, Sb$ ) dargestellt. Diese Verbindungen beinhalten in unterschiedlichen Ge/ $Pn$ -Gerüsten Iod als Gast. Auffallend sind die Schwingungen bei  $347$  und  $364\text{ cm}^{-1}$  für  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$ , welche bei den beiden anderen Verbindungen nicht auftreten. Diese können somit eindeutig Ge-P Schwingungen zugeordnet werden. Ein gemeinsames Merkmal stellt die sehr deutliche Bande bei  $289\text{ cm}^{-1}$  ( $287$  bzw.  $281\text{ cm}^{-1}$ ) dar. Nachdem elementares Germanium bei  $300\text{ cm}^{-1}$  ein einziges Signal aufweist, sollten diese Banden Ge-Schwingungen zugewiesen werden. Weitere Gerüstbandenzuordnungen wurden auch für  $Ge_{38}Sb_8I_8$  nicht publiziert. Shimizu ordnete jedoch noch die beobachteten Schwingungen bei  $53$  und  $58\text{ cm}^{-1}$  den Gastschwingungen zu. Ob es sich bei den hier gemessenen Banden bei  $60$  bis  $66\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls um Schwingungen der Gastatome handelt, bleibt offen. Als genereller Trend kann festgestellt werden, dass die Banden der Spektren mit Elementen höherer Ordnungszahl zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind.



**Abbildung 6.7.:** Experimentelle Ramanspektren von Einkristallen der inversen Clathrate im System Ge- $Pn$ -I ( $Pn = P, As, Sb$ ). Dargestellt ist der Bereich von  $60 \text{ cm}^{-1}$  bis zu Wellenzahlen, ab denen keine Banden mehr beobachtet wurden.

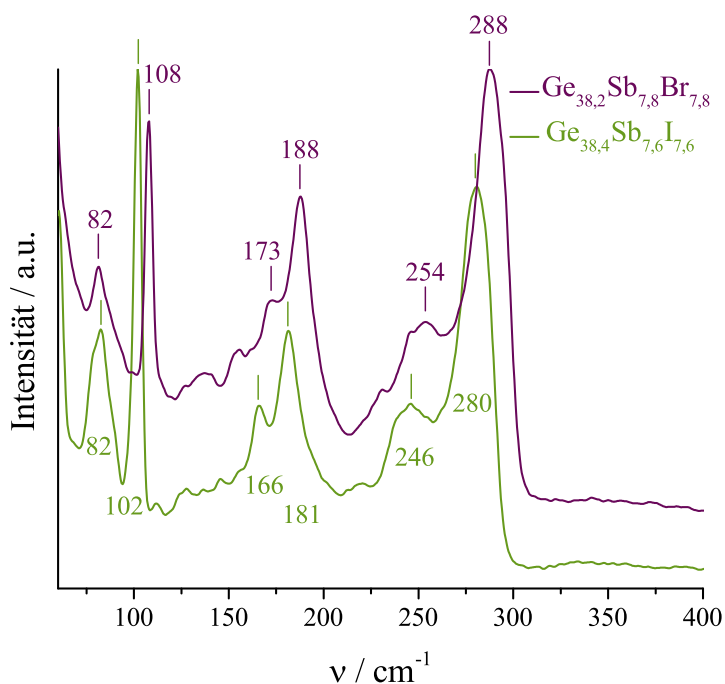
Dieser Zusammenhang kann durch die Gleichungen 6.1 und 6.2 erklärt werden.

$$E = h \cdot \nu \cdot c \quad (6.1)$$

$$\nu \sim \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.2)$$

Dabei entspricht  $h$  dem *Planckschem* Wirkungsquantum ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ),  $\nu$  der Wellenzahl,  $c$  der Lichtgeschwindigkeit ( $300 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ),  $k$  der Kraftkonstante (Stärke der Bindung) und  $\mu$  der reduzierten Masse. Größere Massen entsprechen aufgrund der indirekten Proportionalität demnach kleineren Wellenzahlen. Beispiele für anorganische Clathrate gleichen Wirtes in unterschiedlichen Gerüsten sind in der Literatur mit  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$  bzw.  $\text{Ba}_8\text{Si}_{48}$  [203] und  $\text{Ge}_{38}\text{Sb}_8\text{I}_8$  bzw.  $\text{Sn}_{38}\text{Sb}_8\text{I}_8$  [202] gegeben. Auch dabei zeigte sich, dass jeweils das Gerüst mit schwereren Atomen Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen aufweist.

Abbildung 6.8 zeigt die experimentellen Ramanspektren von Einkristallen der inversen Clathrate im System Ge-Sb- $X$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ). Dabei ist eindeutig zu erkennen, dass sich beide Spektren nur um eine Verschiebung von ca.  $7 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden, Bandenlagen und -intensitäten jedoch identisch sind. Im Vergleich dazu zeigte sich bei Spektren von  $\text{K}_8\text{Si}_{46}$  und  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  ein deutlicher Unterschied im Verhältnis der Bandenintensitäten [204]. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen von  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$  im Vergleich zur isostrukturellen Verbindung  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  lässt sich über die Bindungssituationen im Gerüst erklären. Die Gerüstbindungen bei  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  ( $2,49 - 2,55 \text{ \AA}$ ) sind im Vergleich zu  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$  ( $2,49 - 2,52 \text{ \AA}$ ) leicht vergrößert, was zu einer



**Abbildung 6.8.:** Experimentelle Ramanspektren von Einkristallen der inversen Clathrate im System Ge-Sb- $X$  ( $X = Br, I$ ). Dargestellt ist der Bereich von  $60\text{ cm}^{-1}$  bis zu Wellenzahlen, ab denen keine Banden mehr beobachtet wurden.

schwächeren Kraftkonstante bei Ge<sub>38,4</sub>Sb<sub>7,6</sub>I<sub>7,6</sub> führt und damit nach Gleichung 6.2 die Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen verursacht. Die Verlängerung der Bindungen in Ge<sub>38,4</sub>Sb<sub>7,6</sub>I<sub>7,6</sub> lässt sich durch das größere Gastatom erklären. Der erhöhte Raumbedarf führt zu einer Vergrößerung der Gerüstpolyeder. Bei Betrachtung der verfeinerten Zusammensetzungen könnte die zwingende Vergrößerung der Polyeder zudem auch die Ursache für den wesentlich höheren Antimon Gehalt in Ge<sub>38,9(6)</sub>Sb<sub>7,1(6)</sub>I<sub>7,57(2)</sub> im Vergleich zu Ge<sub>40,5(6)</sub>Sb<sub>5,5(6)</sub>Br<sub>7,85(3)</sub> sein.

## 6.7. Thermische Analyse

Das thermische Verhalten der inversen Clathrate Ge<sub>38</sub>Pn<sub>8</sub>X<sub>8</sub> ( $Pn = P, As, Sb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) wurde 1973 von *Menke* mittels DTG-Methode (Mettler-Waage), im Massenspektrometer sowie durch Abbauversuche im offenen System untersucht [167].

Die Abbauversuche in Platin- und Korundtieglern in der Mettler-Waage unter Hochvakuum ergaben für alle Verbindungen eine Zersetzung innerhalb eines Intervalles von 150 K im Bereich von 788 – 1083 K. Thermogramme zu diesen Versuchen wurden nicht gezeigt. Als Rückstand verblieb in allen Fällen elementares Germanium. Aufgrund des größeren Gewichtsverlustes, als dem stöchiometrischen Anteil der Elemente  $Pn$  und  $X$ , sowie der aufgenommenen Massenspektrogramme, wurden neben GeX<sub>2</sub> und GeX<sub>4</sub> auch Germaniumpniktide als Zerfallsprodukte angenommen.

Die Abbauversuche im offenen System wurden in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr durchgeführt, welches an der einen Seite im Ofen geheizt und am anderen Ende mittels einer Pumpe fortlaufend evakuiert wurde. Eine Temperaturangabe wurde nicht gegeben. Direkt am Ofenaus-



gang erhielt *Menke* einen metallisch glänzenden Belag, anschließend die Halogenide ( $\text{GeI}_4$ ,  $\text{GeI}_2$  und  $\text{SbI}_3$ ) und in der Kühlfalle Phosphor. Der metallisch glänzende Belag soll aufgrund von Röntgenpulveraufnahmen isotyp zu den bekannten Clathraten sein. Weitere Angaben erfolgten dazu nicht.

Von beiden röntgenographisch phasenreinen Proben der Verbindungen  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  sowie  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  wurden in dieser Arbeit ebenfalls thermische Analysen durchgeführt. Nicht horizontal verlaufende Basislinien bei den gezeigten Messungen, ebenso wie der Effekt bei den Hochtemperaturmessungen im Bereich von 410 bis ca. 600 K, sind gerätespezifisch.

### 6.7.1. Thermisches Verhalten von $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$

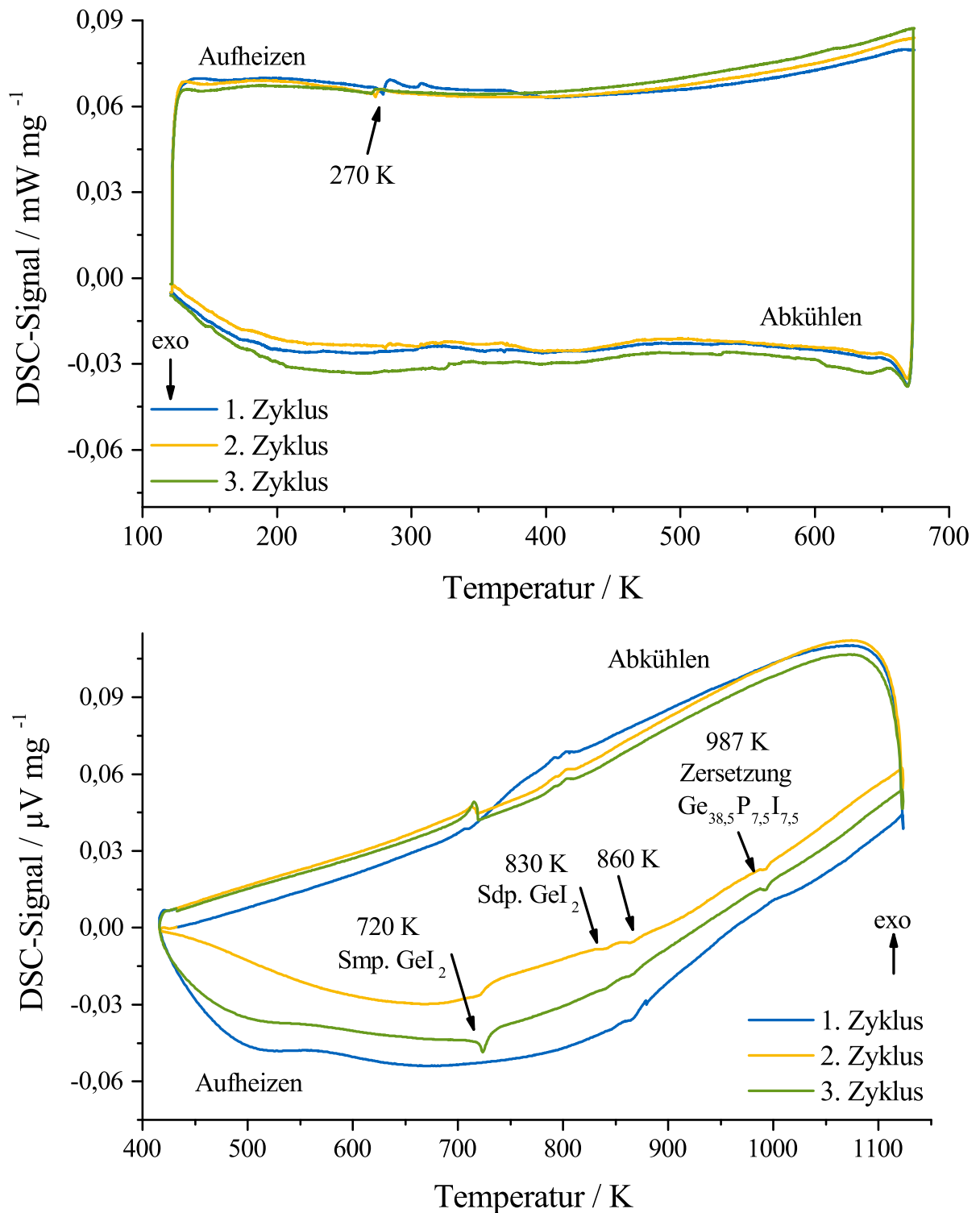
In Abbildung 6.9 sind die beiden DSC-Messungen von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  gezeigt. In den drei gemessenen Zyklen der Tieftemperaturmessung konnten, bis auf einen sehr schwachen, irreversiblen exothermen Effekt bei 270 K, keine Signale beobachtet werden. Ob der Effekt bei 270 K von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  stammt oder von einer Nebenphase, welche durch die nicht-stöchiometrische Einwaage von Ge : P : I mit 38 : 8 : 8 durchaus möglich wäre, konnte nicht geklärt werden. *Menke* führte nur Untersuchungen von Raumtemperatur bis ca. 1100 K durch, sodass kein Vergleich gezogen werden kann. Laut der hier durchgeführten DSC-Messung sollte die Probe somit bis zu einer Temperatur von 650 K stabil gegenüber thermischer Zersetzung sein (s. Kapitel 6.8.2).

DSC-Messungen im Hochtemperaturbereich zeigten dagegen ein komplexeres Spektrum. Bereits im ersten Zyklus sind bei 830 und 860 K zwei reversible, endotherme Effekte zu beobachten, welche auch im gleichen Maße in den beiden folgenden Zyklen auftreten. Entweder handelt es sich dabei um zwei reversible Phasenübergänge der inversen Clathratverbindung oder es konnten mittels DSC-Messung noch zwei Nebenphasen detektiert werden, welche im Röntgenpulverdiffraktogramm aufgrund ihrer geringen Menge nicht zu beobachten waren. Eine weitere Zuordnung dieser beiden Effekte konnte mit den durchgeführten Messmethoden nicht erfolgen. Zudem zeigt sich im ersten Messzyklus ein irreversibler, endothermer Effekt bei 987 K, der sich über einen Bereich von ca. 50 K erstreckt. In den beiden folgenden Zyklen kann bei dieser Temperatur erneut ein irreversibler, endothermer Effekt beobachtet werden. Dieser ist jedoch nun auf einen kleinen, definierten Temperaturbereich beschränkt. Bei diesem Effekt muss es sich um einen Zersetzungspunkt handeln, da bereits in der ersten Abkühlkurve bei 720 K ein Effekt zu beobachten ist, welcher anschließend im zweiten Zyklus auch in der Aufheizkurve zu beobachten ist. Dieser reversible, endotherme Effekt kann dem Schmelzpunkt von  $\text{GeI}_2$  zugeordnet werden [205]. Eine Zunahme des Signals von Zyklus zu Zyklus, zeugt von einer fortschreitenden Zersetzung, welche nach dem ersten Zyklus noch nicht abgeschlossen zu sein scheint. *Menke* gab einen Bereich für die Zersetzung von  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$  zwischen 873 und 1023 K an.

Nach dem Öffnen des Niobtiegels zeigten sich  $\text{GeI}_2$  Kristalle an der Tiegelwand und bestätigten somit die Zuordnung des Messsignals bei 720 K. Die röntgenographische Untersuchung der Proben zeigte weiterhin nur eine phasenreine Probe und keine gebildete Nebenphase. Es konnte auch

kein erhöhter amorpher Anteil beobachtet werden, was für die Bildung von Phosphor sprechen würde. Weitere Nebenphasen auf der Tiegelwand waren, soweit möglich, optisch nicht zu erkennen.

Begründet durch die Ergebnisse der beiden DSC-Messungen und der anschließend aufgenommenen Pulverdiffraktogramme kann davon ausgegangen werden, dass  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  bis 987 K thermisch stabil ist und sich oberhalb davon in einem Temperaturbereich von ca. 50 K langsam zersetzt.  $GeI_2$  konnte als Zersetzungsprodukt über die auftretenden Schmelz- und Siedepunkte und mittels Pulverdiffraktometrie eindeutig identifiziert werden. Nach den drei Messzyklen konnte weiterhin  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Die Zersetzung verläuft deshalb wahrscheinlich über eine langsam fortschreitende Fehlstellenbildung innerhalb der Clathratstruktur (s. dazu auch Kapitel 6.7.3).



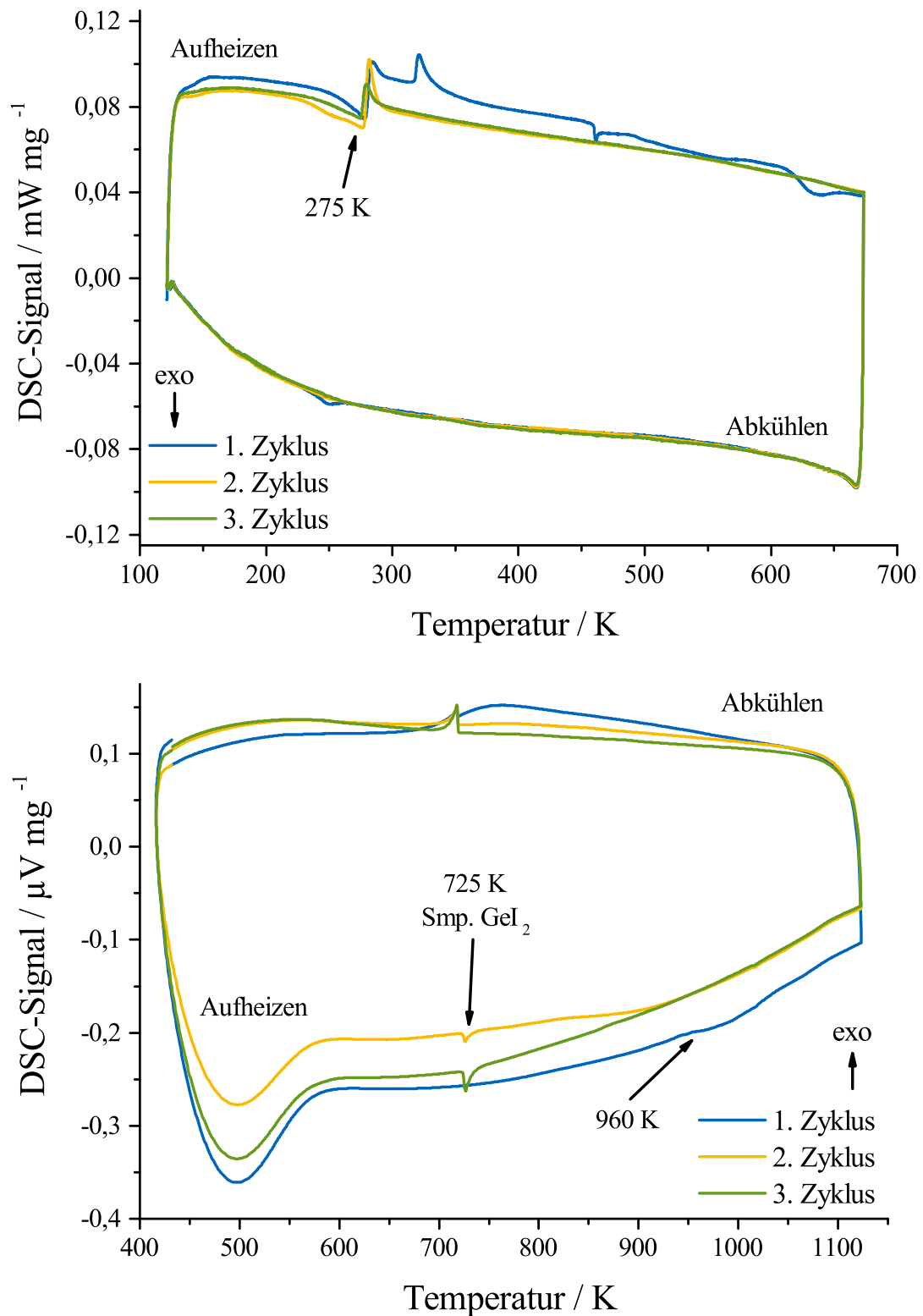
**Abbildung 6.9.:** DSC-Messung von  $\text{Ge}_{38.5}\text{P}_{7.5}\text{I}_{7.5}$ . Gemessen wurden jeweils drei aufeinanderfolgende Messzyklen. Oben: Tieftemperaturmessung im Bereich von 113 – 673 K. Unten: Hochtemperaturmessung im Bereich von 410 – 1110 K.

### 6.7.2. Thermisches Verhalten von $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$

In Abbildung 6.10 sind die beiden DSC-Messungen von  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  gezeigt. Bei der Tieftemperaturmessung sind im ersten Messzyklus einige irreversible endo- und exotherme Effekte zu sehen, welche bei den beiden folgenden Zyklen nicht mehr auftreten. Sie werden wahrscheinlich zunächst durch eine nicht ideale Probenpräparation mit daraus resultierendem schlechten Kontakt zum Boden des Proben Tiegels hervorgerufen. Der irreversible exotherme Effekt bei 275 K ist in allen drei Messzyklen zu beobachten, konnte jedoch wie bei  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  nicht weiter zugeordnet werden. Nachdem dieser Effekt anscheinend unabhängig vom eingesetzten Pnictogen auftritt, ist zu vermuten, dass Germanium und Iod dafür verantwortlich sind. In der Literatur sind jedoch für beide Elemente und den binären Verbindungen keine Phasenübergänge oder Reaktionen bekannt. Bis 650 K treten keine weiteren Effekte auf, sodass die Probe bis zu diesen Temperaturen gegenüber thermischen Einflüssen stabil sein sollte (s. Kapitel 6.8.2).

Bei der Hochtemperaturmessung ist im ersten Zyklus ein schwacher, irreversibler endothermer Effekt bei 960 K zu beobachten. Dieser Effekt tritt nicht in einem definierten Temperaturbereich auf, sondern erstreckt sich über ca. 100 K. In den beiden folgenden Zyklen ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten. Im zweiten Zyklus ist anschließend ein neu hinzugekommener reversibler, endothermer Effekt bei 725 K zu beobachten, welcher dem Schmelzpunkt von  $GeI_2$  zugeordnet werden kann. Dieser ist auch im dritten Zyklus mit einem höheren Signal zu beobachten, sodass von einer Zunahme der  $GeI_2$ -Menge mit steigender Anzahl an Messzyklen ausgegangen werden muss. Dies spricht dafür, dass es sich bei dem beobachteten Effekt bei 960 K um die Zersetzung des inversen Clathrates handelt. Verwunderlich ist dabei jedoch das sehr geringe Signal. Die Temperatur würde allerdings gut mit dem in der Literatur angegebenen Bereich von 940 – 1073 K übereinstimmen [167].

Nach dem Öffnen des Niobtiegels konnten  $GeI_2$  Kristalle an der Tiegelwand beobachtet werden und unterstützen somit die Zuordnung des Signals bei 725 K. Die röntgenographische Untersuchung der mittels DSC-Messungen untersuchten Probe zeigte jedoch weiterhin nur röntgenographisch phasenreines  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$ , bei unveränderten Gitterparametern und Reflexintensitäten. Somit muss sich nur ein geringer Anteil des inversen Clathrates zersetzt haben. Es bleibt zu vermuten, dass weitere Zersetzungsprodukte, wie bei  $GeI_2$  beobachtet, auch am Tiegel abgeschieden wurden und deshalb nicht röntgenographisch zu beobachten sind. Elementares Germanium schmilzt erst bei 1210 K [205] und könnte deshalb nicht in der hier durchgeführten DSC-Messung erkannt werden. Die Frage, in welcher Form Arsen nach der Zersetzung vorliegt bleibt offen. Beim Sublimationspunkt von elementarem Arsen bei 890 K [205] konnte kein DSC-Signal beobachtet werden, allerdings könnten die entstanden Mengen für eine Detektion auch zu gering sein.



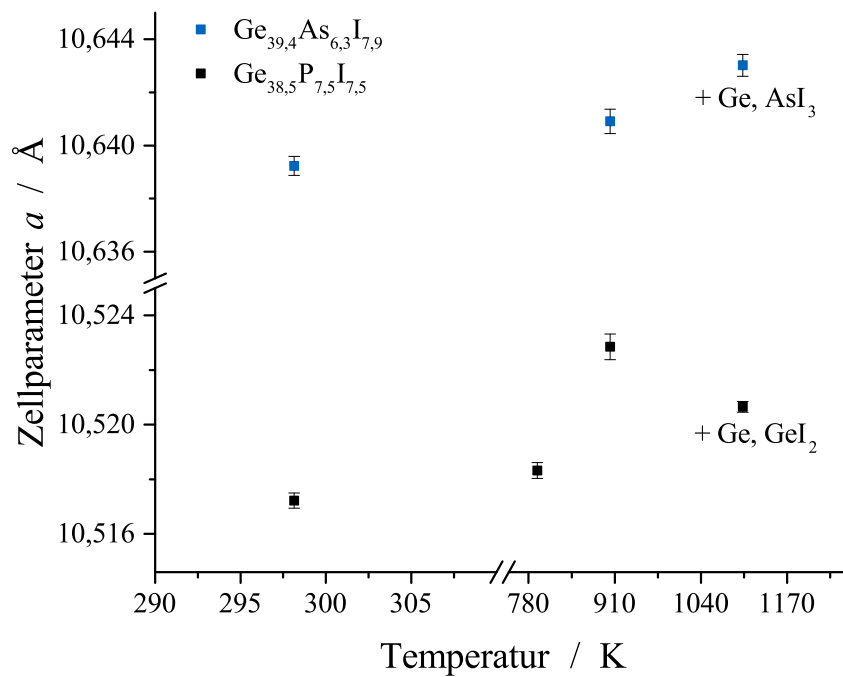
**Abbildung 6.10.:** DSC-Messung von  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ . Gemessen wurden jeweils drei aufeinanderfolgende Messzyklen. Oben: Temperaturbereich von 113 – 673 K. Unten: Temperaturbereich von 410 – 1110 K.

### 6.7.3. Weiterführende Untersuchungen

Nachdem die DSC-Messung bezüglich des Zersetzungspunktes keine eindeutigen Ergebnisse lieferten wurden weiterführende Untersuchungen durchgeführt. Dafür wurden kleine Mengen an  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  und  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  unter Vakuum in Quarzglasampullen eingeschweißt, mit einer Heizrate von  $10\text{ K min}^{-1}$  jeweils auf 790, 900 und 1100 K geheizt, auf dieser Temperatur für 30 min gehalten und anschließend im Eiswasserbad abgeschreckt (Bilder der abgeschreckten Ampullen s. Abb. A3). Die Temperaturen ergaben sich aus den beobachteten Effekten der DSC-Messungen. Die Proben wurden anschließend mittels Pulverdiffraktometrie untersucht und die Zellparameter, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, indiziert.

Bei der optischen Betrachtung der Ampullen mit  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$ , welche bei 793 und 903 K abgeschreckt wurden, zeigten sich bereits bei Temperaturen unterhalb des vermeintlichen Zersetzungspunktes geringfügige  $GeI_2$  Abscheidungen an der Ampullenwand. In den Pulverdiffraktogrammen konnten jedoch keine Veränderungen beobachtet werden. Die bei 1103 K abgeschreckte Ampulle zeigte deutliche  $GeI_2$  sowie weitere braune Abscheidungen an der Ampullenwand. Im Pulverdiffraktogramm konnten zudem im verbliebenen Probenrest elementares Germanium und  $GeI_2$  als entstandene Nebenphase nachgewiesen werden. Allerdings zeigte sich auch hier, wie nach den DSC-Messungen, dass immer noch hauptsächlich  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  vorhanden ist. Die Indizierung der Gitterparameter ergab eine geringfügige Zellvergrößerung und unterstützt damit die Vermutung, dass sich das inverse Clathrat kontinuierlich und langsam über weitere Clathratzwischenstufen mit einer erhöhten Fehlstellenbildung und Fehlordnung zersetzt (s. Abb. 6.11). Ähnlich verhält es sich bei  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$ . Optisch lassen sich bereits nach dem Abschrecken bei 903 K braune und metallisch glänzende Abscheidungen an der Ampullenwand erkennen. Nach 1103 K ist die Ampulle jedoch fast komplett braun. Röntgenographische Untersuchungen zeigen nach 903 K noch keine Nebenphasen. Bei 1103 K konnte Germanium und  $AsI_3$  im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden, wobei hauptsächlich im Rückstand der Probe weiterhin  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  zu beobachten ist. Die Indizierung der Gitterparameter ergab wie bei  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  eine leichte Vergrößerung der Zellparameter. Die langsame Zersetzung muss auch hier wieder zu einer erhöhten Fehlordnung in der Clathratstruktur führen.

Die Untersuchungen legen nahe, dass es sich bei den Effekten bei 987 K ( $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$ ) bzw. 960 K ( $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$ ) um Zersetzungspunkte handelt. Das geringe Signal, der breite Temperaturbereich sowie die Wiederholung des Effektes bei folgenden Messzyklen sprechen für eine langsame, kontinuierliche Zersetzung. Die Vergrößerung der indizierten Gitterparameter spricht für eine Zersetzung über die vermehrte Bildung von Fehlstellen innerhalb der Clathratstruktur. Die Größe der Partikel könnte ein Grund für die unvollständige Zersetzung selbst nach 30 min sein.



**Abbildung 6.11.:** Indizierte Zellparameter und entstandene Nebenphasen von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  und  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  im Eiswasserbad abgeschreckt bei 793, 903 und 1103 K. Die Temperaturen ergaben sich aus den Signalen der DSC-Messungen. Die Zellparameter bei 290 K dienen zum Vergleich.

## 6.8. Thermoelektrische Charakterisierung von $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$ und $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$

Die röntgenographisch phasenreinen Proben der Verbindungen  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  und  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  wurden auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht und der  $ZT$ -Wert bestimmt. Zudem konnten elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen durchgeführt werden. Zu betonen ist, dass der Einsatz als TE-Material aufgrund der geringfügigen Zersetzung bei Temperaturen von bereits 780 K mehr als fraglich ist.

### 6.8.1. Messung der elektrischen Leitfähigkeit am Einkristall

Nachdem die hier vorgestellten inversen Clathrate bereits unter normalen Synthesebedingungen relativ große und regelmäßig gewachsene Einkristalle lieferten, lag es nahe, die elektrische Leitfähigkeit auch an Einkristallen zu messen. Im Gegensatz zu Messungen an polykristallinen Proben handelt es sich dabei um die möglichst ideale Probe, da Korngrenzeneffekte ausgeschlossen werden können. Allerdings stellte sich bei der Auswahl eines passenden Einkristalls das Problem, dass die Flächen oftmals nicht exakt parallel waren und so eine Kontaktierung bzw. eine Berechnung der geometrischen Verhältnisse nicht oder nur mit Näherungen möglich war. Es wurde versucht, dieses Problem mit zwei verschiedenen Messmethoden unterschiedlichen Aufbaus zu lösen.

Auch *Menke* bestimmte die elektrische Leitfähigkeit an Einkristallen und an Scheiben aus geschliffenen Kristallaggregationen [167]. Die Kontaktierung wurde durch aufgedampftes Gold ermöglicht. Ein Vergleich der Messwerte ist in den einzelnen Abschnitten gegeben.

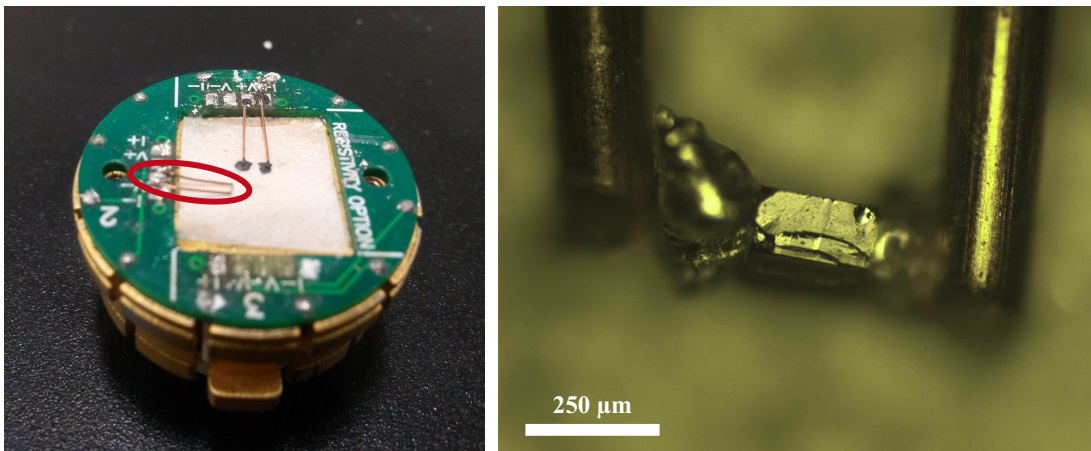
#### $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$ – Messung am Einkristall

Die elektrische Leitfähigkeit eines  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  Einkristalls wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Brent C. Melot* (University of Southern California) über die Strom-Spannungs-Kennlinie bestimmt. Die Messungen wurde mit einem *PPMS* und dem entsprechenden Probenträger durchgeführt (s. Kapitel 2.8). Dafür wurde ein Kristall von zwei Seiten mit einem Tropfen Ga/In Eutektikum kontaktiert und diese Kontaktpunkte über Kupferdrähte mit den Schnittstellen des Probenträgers verbunden (s. Abb. 6.12).

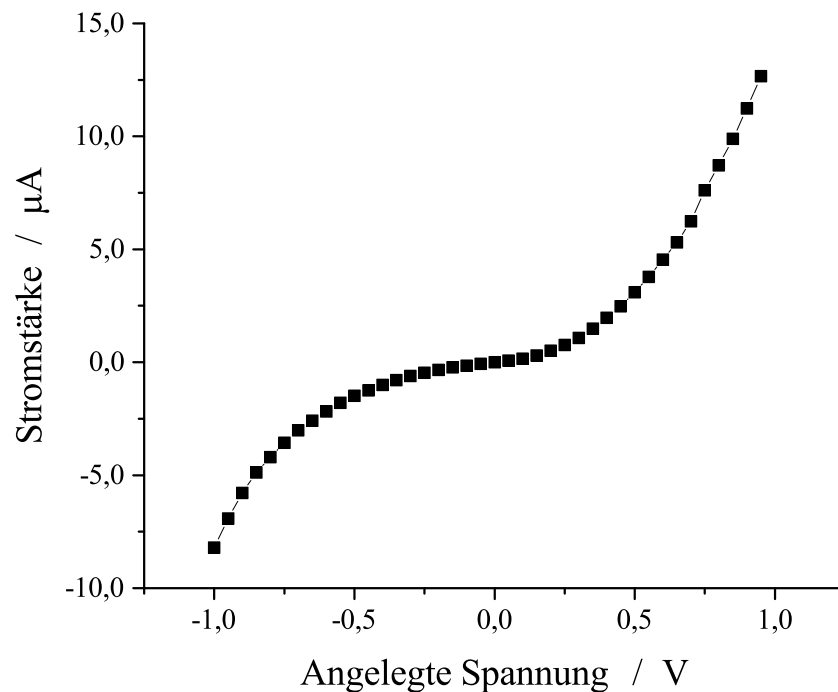
In Abbildung 6.13 ist die erhaltene Strom-Spannungs-Kurve bei 300 K gezeigt. Klar ersichtlich dabei ist, dass es sich nicht wie erwartet um die lineare Kennlinie eines einfachen Ohmschen Widerstandes handelt. Vielmehr zeigt sich ein Verhalten, wie es für Dioden und Schottky-Kontakte typisch ist [206]. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Werte nicht nur von der Probe, sondern von Effekten der Kupfer-Ga/In Übergänge (Schottky-Kontakt) und den Ga/In-Einkristall Übergängen (Diode) stammen.

Bei genauerer Betrachtung der publizierten Strom-Spannungs-Kennlinien von *Menke*, stellt sich die Frage, ob auch hier nicht Schottky-Kontakte zum Tragen kommen. Die abgebildeten Graphen zeigen nur die gemessene Stromstärke im Bereich von 0 – 0,5 V, wobei ab ca. 0,2 V ebenfalls ein nichtlineares Verhalten zu beobachten ist.





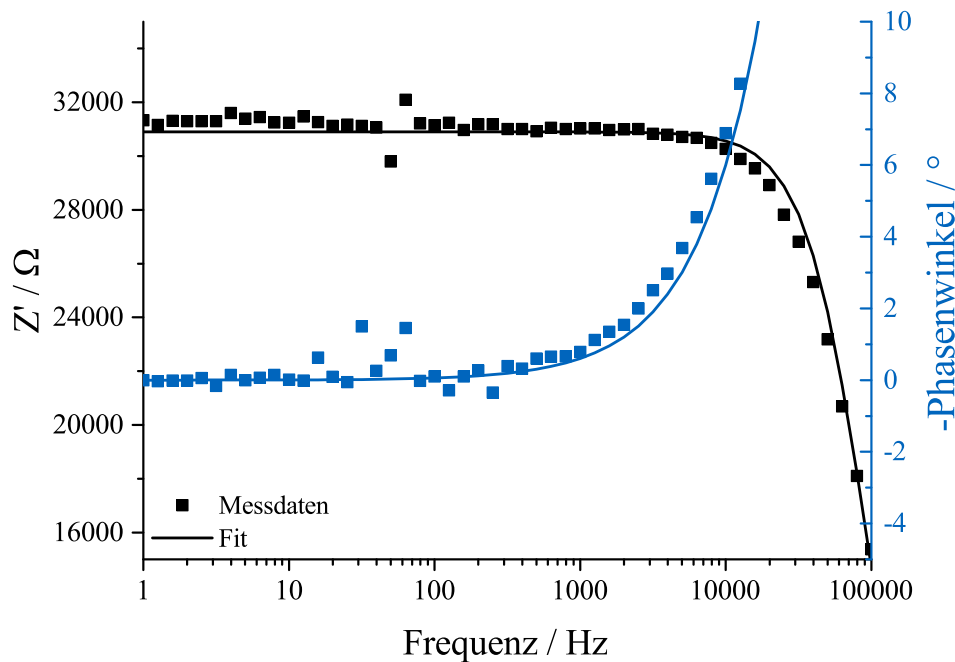
**Abbildung 6.12.:** Kontaktierter  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  Einkristall. Links: Probenhalter mit zwei kontaktierten Einkristallen. Rechts: Lichtmikroskopische Vergrößerung des vermessenen Einkristalls (rote Markierung auf dem Probenhalter). Der Einkristall wurde mittels eines Ga/In Eutektikums mit den Kupferdrähten kontaktiert.



**Abbildung 6.13.:** Gemessene U-I-Kurve einer PPMS-Messung beim Versuch die elektrische Leitfähigkeit eines  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  Einkristalls bei 300 K zu bestimmen.

### $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$ – Messung am Einkristall

Ein Einkristall von  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  mit einer Kantenlänge von ca. 1 mm wurde impedanzspektroskopisch im Bereich von 293 – 363 K untersucht. Dafür wurde der Kristall zwischen zwei Stahlelektroden in einer Messzelle fixiert (s. Kapitel 2.8). Die erhaltenen Daten wurden mit einem (RC)-Ersatzschaltbild angepasst. In Richtung niedriger Frequenzen sinkt der Phasenwinkel auf  $0^\circ$  und es ergibt sich für  $Z'$  ein konstanter Widerstand  $R$  (AC-Plateau). Beispielhaft ist in Abbildung 6.14 der Bode-Plot einer Messung bei Raumtemperatur gezeigt ( $Z' = 309\,000\ \Omega$ ).



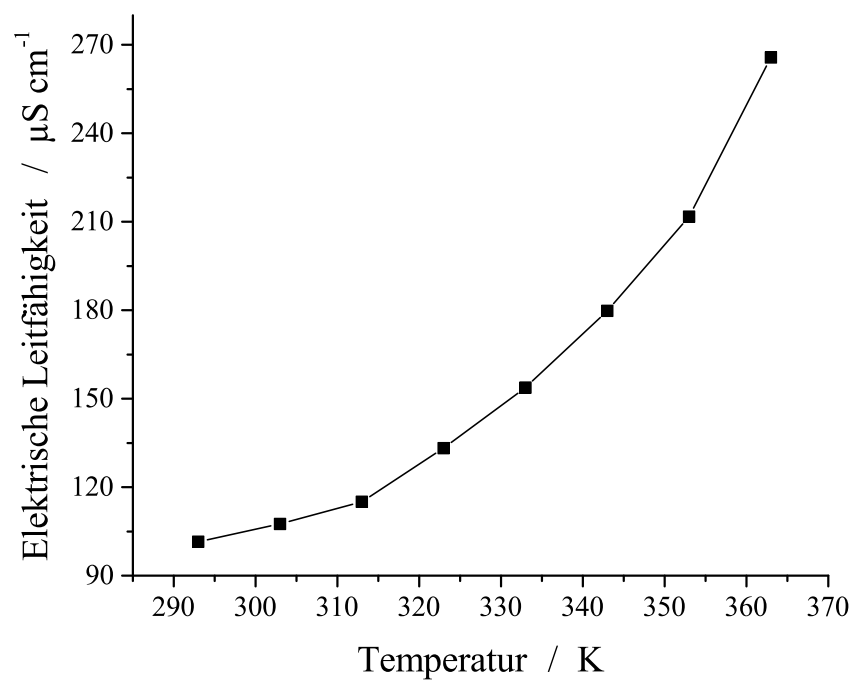
**Abbildung 6.14.:** Bode-Plot eines  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  Einkristalls bei 298 K.

Unter Verwendung der Gleichung 6.3 sowie der Zellkonstanten  $Z$  (Abstand zwischen den Elektroden / Probenfläche) kann daraus die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  berechnet werden.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot Z \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.15 sind die erhaltenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit abhängig von der Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich ein für Halbleiter typischer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bei zunehmender Temperatur. Dieser verläuft jedoch nicht linear. Mit einer Leitfähigkeit von  $0,1\text{ mS cm}^{-1}$  bei 293 K liegt der Wert im Bereich der publizierten Werte von *Menke* ( $83\ \mu\text{S cm}^{-1} - 0,2\text{ mS cm}^{-1}$ ) [167].

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie an einem  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  Einkristall war aufgrund der zu geringen Größe der Einkristalle nicht möglich.



**Abbildung 6.15.:** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eines  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  Einkristalls im Temperaturbereich von 293-363 K mittels Impedanzspektroskopie.

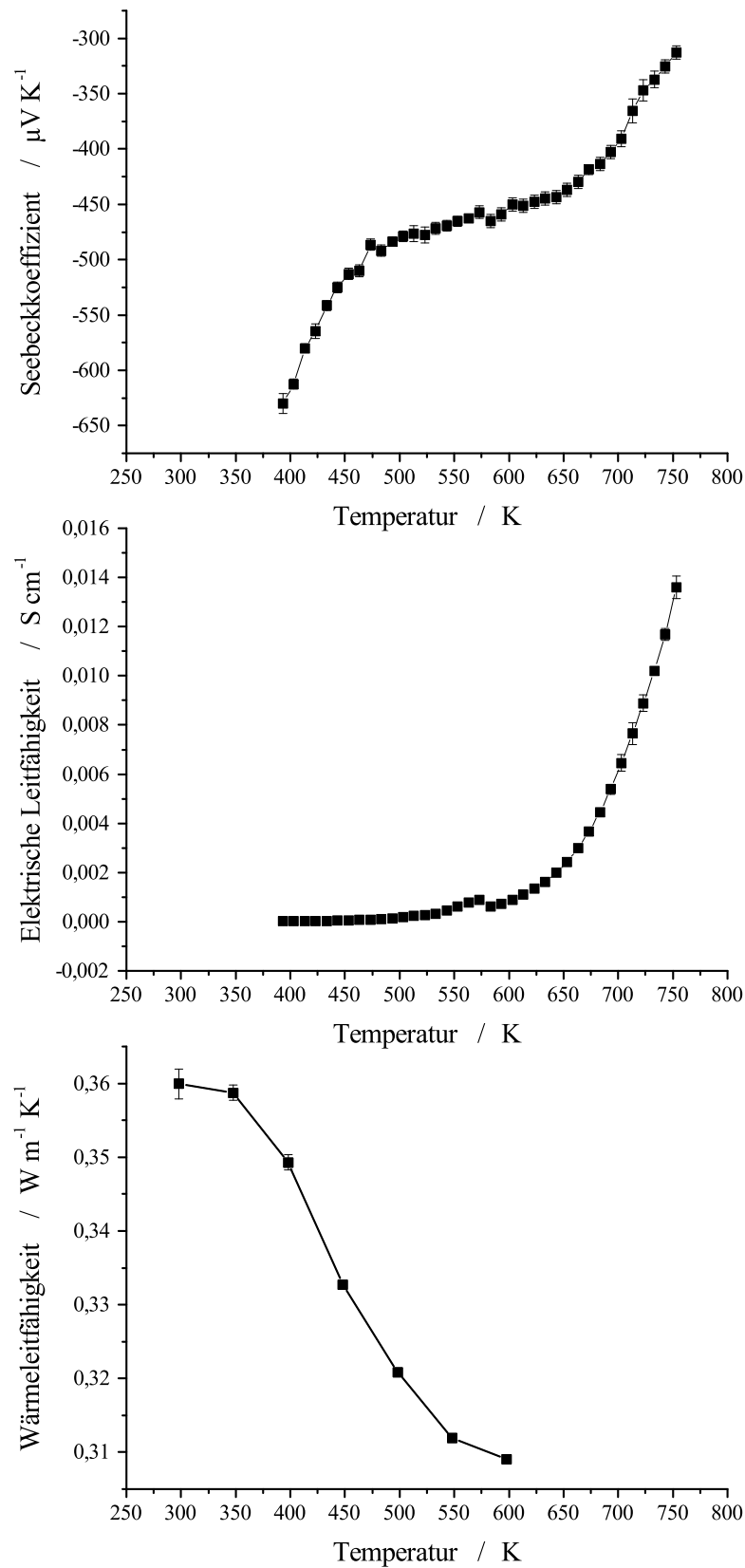
### 6.8.2. Thermoelektrische Charakterisierung polykristalliner Proben

#### $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ – Messung an polykristalliner Probe

Röntgenographisch phasenreines  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  wurde zu einer Tablette gepresst und auf die thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. In Abbildung 6.16 sind der Seebeckkoeffizient, die elektrische und die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von 300 – 750 K dargestellt. Ein Vergleich der gemessenen Werte an polykristallinen Proben und Einkristallen mit Literaturwerten ist in Tabelle 6.6 gegeben.

Eine Bestimmung des Seebeckkoeffizienten für Temperaturen von 300 – 390 K ist aufgrund der zu geringen Ladungsträgermobilität in diesem Bereich nicht möglich. Dies äußert sich zudem in sehr kleinen Werten der elektrischen Leitfähigkeit, welche unterhalb des möglichen Messbereiches des Gerätes liegen. Die Fehler der Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit ergeben sich aus der Standardabweichung mehrere Messzyklen derselben Probe. Nach der Messung mit vier Messzyklen hatte sich an den kälteren Stellen des Messgerätes geringe Mengen einer gelben Substanz abgeschieden. Eine Charakterisierung war aufgrund der geringen Menge nicht möglich. Die röntgenographische Untersuchung der Tablette nach der Messung zeigte elementares Germanium als Nebenphase. Entweder zersetzt der angelegte Strom langsam die Verbindung oder der kontinuierliche Argondurchfluss während der Messung beeinflusst die thermische Stabilität. Eine Zersetzungstemperatur konnte anhand der Messergebnisse nicht bestimmt werden. Die vorausgegangenen DSC-Untersuchungen hatten keine Effekte im Bereich von 300 – 750 K gezeigt (s. Kapitel 6.7). Die Verbindung zeigt  $n$ -Halbleitereigenschaften infolge eines negativen Seebeckkoeffizientens sowie einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigender Temperatur. Die Auftragung nach *Arrhenius* ergab eine Aktivierungsenergie  $E_A$  von 0,72 eV. *Menke* gab für Messungen an Einkristallplatten eine elektrische Leitfähigkeit von  $1,1 \cdot 10^{-2}$  bis  $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  bei 293 K an [167]. Mit einem Wert von  $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  bei 393 K liegt die hier gemessene elektrische Leitfähigkeit, trotz eines Temperaturunterschiedes von 100 K, weit unterhalb des Literaturwertes (s. Tabelle 6.6). Vergleichswerte für den Seebeckkoeffizienten konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

In Abbildung A4 ist die gemessene Temperaturleitfähigkeit im Temperaturbereich von 300–730 K gezeigt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach Gleichung 2.1 bestimmt, wobei die Dichte als temperaturunabhängig angenommen und die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität anhand der Summe der Einzelkomponenten berechnet wurde (s. Tabelle A2 und A3). Die Messung der spezifischen Wärmekapazität war aufgrund der Probenpräparation nicht möglich. Wie in Abbildung 6.16 gezeigt, sinkt die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von 300 – 600 K von 0,36 auf  $0,31 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ab. Die Wärmeleitfähigkeit ist damit im Vergleich zu anderen anorganischen inversen Clathraten relativ gering [190]. Als Beispiel sei an dieser Stelle  $\text{Sn}_{20,5}\text{As}_{22}\text{I}_8$  genannt, welches bei Raumtemperatur eine Wärmeleitfähigkeit von ca.  $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  aufweist und damit bereits im unteren Bereich der Wärmeleitfähigkeit inverser Clathrate liegt [207].



**Abbildung 6.16.:** Messung des Seebeckkoeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit einer polykristallinen Probe von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  im Temperaturbereich von 300 – 750 K.

Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> zeigt zwar einen relativ hohen Seebeckkoeffizienten und eine geringe Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit ist jedoch viel zu gering um annähernd passable *ZT*-Wert zu erreichen. Exemplarisch soll in Gleichung 6.4 der *ZT*-Wert bei 400 K berechnet werden.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T = \frac{(-6,3 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1})^2 \cdot 0,0019 \text{ S m}^{-1}}{0,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot 400 \text{ K} = 6,5 \cdot 10^{-7} \quad (6.4)$$

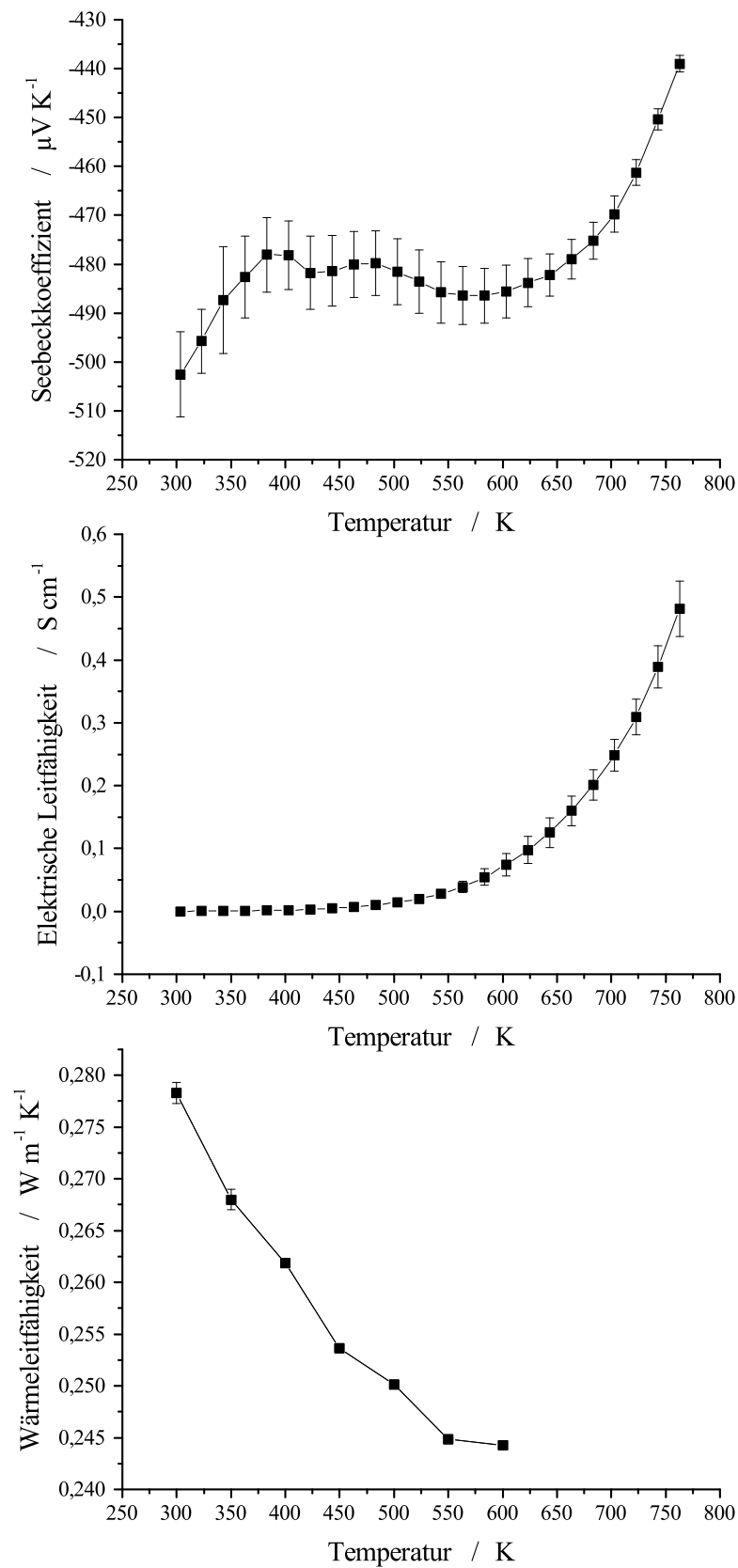
In Kombination mit der geringen thermischen Stabilität ist Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> demnach für thermoelektrische Anwendungen ungeeignet.

### Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> – Messung an polykristalliner Probe

Röntgenographisch phasenreines Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> wurde zu einer Tablette gepresst und ihre thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt. In Abbildung 6.17 sind der Seebeckkoeffizient, die elektrische und die Wärmeleitfähigkeit temperaturabhängig im Bereich von 300 – 750 K dargestellt.

Während der Messung zeigte sich mit jedem Zyklus eine stetige Abnahme des Seebeckkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit. Trotz der zuvor bestimmten thermischen Stabilität der Probe bis 950 K (s. Kapitel 6.7) konnten nach Beendigung der Messung Zersetzungsprozesse der Probe beobachtet werden. Die Tablette wies einen weißen Rand auf und im Messgerät hatten sich rote Kristalle an den kälteren Stellen abgeschieden. Röntgenographische Untersuchungen zeigten deutlich die Bildung mehrerer Nebenphasen, eine Zuordnung der Reflexe zu in der Literatur bekannten Verbindungen war jedoch nicht möglich. Eine Zersetzungstemperatur konnte anhand der Messergebnisse nicht bestimmt werden. Begründet durch den Zersetzungsprozess ergeben sich die gezeigten Fehler nur aus der Standardabweichung der ersten beiden Messzyklen derselben Probe und sind deshalb auch etwas größer als bei Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub>. Entweder zersetzt sich die Verbindung langsam durch den angelegten Strom oder das, im Vergleich zu den DSC-Messungen, offene System mit kontinuierlichem Argondurchfluss verändert die thermische Stabilität.

Begründet durch den negativen Seebeckkoeffizienten sowie einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei steigender Temperatur zeigt die polykristalline Probe *n*-Halbleitereigenschaften. Die gemessene elektrische Leitfähigkeit von  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  bei 300 K ist in guter Übereinstimmung mit  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit am Einkristall (s. Tabelle 6.6). Eigentlich müsste der Wert der elektrischen Leitfähigkeit gemessen am Einkristall höher sein als der Wert der polykristallinen Probe (Korngrenzeneffekte). Dies ist hier jedoch nicht der Fall, kann jedoch durch Abweichungen bei der Näherung der Einkristallgeometrie erklärt werden. Die Auftragung nach *Arrhenius* ergab eine Aktivierungsenergie  $E_A$  von 0,45 eV und ist damit niedriger als bei Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> mit 0,72 eV. Die höhere elektrische Leitfähigkeit von Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> im Vergleich zu Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> stimmt mit dieser Tendenz überein.



**Abbildung 6.17.:** Messung des Seebeckkoeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit einer polykristallinen Probe von  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  im Temperaturbereich von 300 – 750 K.

**Tabelle 6.6.:** Vergleich der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit polykristalliner Proben bzw. von Einkristallen von  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  und  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  mit Literaturwerten [167]. Falls nicht anders angegeben wurden die Werte bei 300 K bestimmt. Vergleichswerte für die Seebeckkoeffizienten konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Inverse Clathrate (Typ I) im System		Elektrische Leitfähigkeit / $mS\ cm^{-1}$		Seebeckkoeffizient / $\mu V K^{-1}$
		Messung	Literatur	Messung
Ge-P-I	Polykristalline Probe	$5,2 \cdot 10^{-4}$	-	$-630 \pm 5$ (390 K)
	Einkristall	-	6,3-11,0	-
Ge-As-I	Polykristalline Probe	0,16	-	$-502 \pm 10$ (300 K)
	Einkristall	0,10	0,08 – 0,2	-

In Abbildung A5 ist die Messung der Temperaturleitfähigkeit im Bereich von 300 – 730 K gezeigt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach Gleichung 2.1 bestimmt, wobei die Dichte als temperaturunabhängig angenommen wurde und die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität anhand der Summe der Einzelkomponenten berechnet wurde (s. Tabelle A2 und A3). Eine experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität war aufgrund der Probenpräparation nicht möglich. Die Wärmeleitfähigkeit sinkt im Bereich von 300 – 730 K von 0,28 auf  $0,25\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$  leicht ab und ist damit wie bei  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  verhältnismäßig klein im Vergleich zu anderen anorganischen inversen Clathraten.

Ebenso wie  $Ge_{38,5}P_{7,5}I_{7,5}$  zeigt auch  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  einen sehr geringen  $ZT$ -Wert ( $4 \cdot 10^{-6}$  bei 300 K). Aufgrund der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen steigt dieser Wert zwar auf 0,004 bei 600 K. In Kombination mit der thermischen Instabilität ist aber auch  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  als TE-Material ungeeignet.

## 6.9. Zusammenfassung

Die inversen Clathrate des Typ I im System Ge- $Pn$ - $X$  ( $Pn = P, As, Sb; X = Br, I$ ) konnten erfolgreich strukturell untersucht und ihre thermoelektrischen Eigenschaften temperaturabhängig bestimmt werden.

Durch die Optimierung der Syntheseparameter (Wahl der Edukte, Partialdruck und Diffusionsstrecke, Synthesetemperatur und Abkühlrate) konnten im System Ge- $Pn$ -I ( $Pn = P, As$ ) größere Mengen an röntgenographisch phasenreinen polykristallinen Proben hergestellt werden. Im System Ge-Sb- $X$  ( $X = Br, I$ ) gelang es ebenfalls die beiden gewünschten Clathratverbindungen in kleineren Mengen synthetisiert und Einkristalle isoliert werden.

Die Kristallstruktur wurde für alle Verbindungen mittels Einkristallstrukturverfeinerung und Rietveldanalyse in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  bestimmt. Ein Vergleich zur in der Literatur publizierten Strukturverfeinerung in der Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  wurde gezogen. Für alle vier Verbindungen konnte eine Unterbesetzung der Gastposition mit beiden Methoden nachgewiesen werden. Bei  $Ge_{39,3}As_{6,3}I_{7,9}$  ergab sich zudem eine Unterbesetzung der Gerüstpositionen. Eine Phasen-



breite abhängig von der Synthesetemperatur sowie der Abkühlrate konnte durch Indizierung der Zellparameter nicht festgestellt werden.

Mittels Ramanspektroskopie an Einkristallen konnten Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse gezogen werden. Im System Ge-*Pn*-I (*Pn* = P, As, Sb) beeinflussten die unterschiedlichen Massen der Pnictogene die Lage der Ramanbanden. Ge<sub>38,4</sub>Sb<sub>7,6</sub>I<sub>7,6</sub> und Ge<sub>38,2</sub>Sb<sub>7,8</sub>Br<sub>7,8</sub> zeigten dieselben Banden bei gleichen Intensitätsverhältnissen. Bindungslängenunterschiede innerhalb des Gerüsts abhängig vom Gast verursachen jedoch eine veränderte Kraftkonstante und führen zu einer Verschiebung der Spektren.

Anhand von DSC-Messungen im Bereich von 113 – 1110 K konnte die kontinuierliche und langsame Zersetzung von Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> und Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> bestimmt werden und GeI<sub>2</sub> als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. Die Zersetzung erfolgt über die Bildung von Fehlstellen innerhalb der Clathratstruktur. Diese Erklärung konnte über die Indizierung der Gitterparameter untermauert werden. Unterhalb von ca. 900 K konnten keine Phasenübergänge beobachtet werden.

Die elektrische Leitfähigkeit am Einkristall konnte für Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> auf 0,1 mS cm<sup>-1</sup> bei 293 K bestimmt werden und liegt im Rahmen der elektrischen Leitfähigkeit der gemessenen polykristallinen Probe.

Die thermoelektrische Charakterisierung im Bereich von 300 – 750 K an polykristallinen Proben von Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> und Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> zeigten *n*-Halbleitereigenschaften für beide Verbindungen. Es ergaben sich Seebeckkoeffizienten von  $-630 \pm 5 \mu\text{V K}^{-1}$  (Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub>, 390 K) bzw.  $-502 \pm 10 \mu\text{V K}^{-1}$  (Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub>, 300 K) und einer Abnahme zu höheren Temperaturen. Mit Werten von 0,36 bzw. 0,28 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur zählt die Wärmeleitfähigkeit dieser beiden Verbindungen zu den geringsten der anorganischen inversen Clathrate. Aufgrund der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit erzielen Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> und Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> *ZT*-Werte von nur  $6 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $4 \cdot 10^{-6}$  bei Raumtemperatur. Zusammen mit der thermischen Instabilität sind diese beiden Verbindungen für TE-Materialien ungeeignet.



## 7. Antimon substituierter violetter Phosphor

### 7.1. Einleitung

„The structural chemistry of elemental phosphorus is a Comedy of Errors on which the final curtain has not yet descended.“ [208] (Frei übersetzt: Die Strukturchemie des elementaren Phosphors ist eine Komödie der Irrungen (Anspielung auf das gleichnamige Theaterstück von *Shakespeare*), dessen Vorhang noch nicht gefallen ist.) Mit dieser Aussage von 1974 in seinem Buch *The structures of the elements* sollte *Donohue* Recht behalten. Lange Zeit waren nur die Modifikationen des weißen, roten, faserförmigen, violetten und schwarzen Phosphors bekannt. *Pfitzner* konnte 2004 jedoch zwei weitere Phosphormodifikationen mit unterschiedlich aufgebauten  $\frac{1}{\infty}[\text{P}_{14}]$  Stränge synthetisieren [209]. 2014 erhielten mehrere Forschergruppen Phosphorene, eine Monolage des schwarzen Phosphors, mittels Exfolierung [11–13]. Sowohl *Roth* wie auch *Winchester* berichteten von einer orangen Modifikation des Phosphors. Eine strukturelle Charakterisierung wurde bisher jedoch nicht veröffentlicht [210, 211]. Berichte und quantenchemische Rechnungen weiterer Wissenschaftler lassen erahnen, dass eine Vielzahl an weiteren Phosphormodifikationen durchaus im Bereich des Möglichen liegen [212–214].

Nicht nur elementarer Phosphor birgt weiterhin großes Forschungspotential. Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnten die binären Phosphide mit den Elementen Quecksilber, Antimon und Bismut nicht synthetisiert werden. Zwar wurden bereits 1958 in  $\text{HgPbP}_{14}$  P-Hg und P-Pb Bindungen nachgewiesen [215, 216], jedoch erst in 2014 konnte mit  $\text{PbP}_7$  die erste binäre Phosphor-Blei Verbindung nachgewiesen werden [217]. Für Quecksilber steht diese noch aus. P-Sb bzw. P-Bi Bindungen wurden in der Literatur noch nicht beschrieben.

Neben der reinen grundlagenorientierten Forschung rücken die verschiedenen Phosphormodifikationen und binären Phosphide aufgrund ihrer herausragenden chemischen wie auch physikalischen Eigenschaften immer mehr in den Fokus der anwendungsbezogenen Materialforschung. Detaillierte Erläuterungen hierzu sind Kapitel 1.2 zu entnehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  eine binäre Phosphor-Antimon Verbindung synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Für das System P-Sb werden in der Literatur keine Randlöslichkeiten angegeben [218]. Mittels Exfolierung konnten Nanoschichten erhalten werden, welche für die Herstellung von Feldeffekttransistoren verwendet wurden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden in der Zeitschrift *ACS nano* 2017 veröffentlicht [219]. Die Bearbeitung sowie der Nachdruck der Abbildungen wurde genehmigt.

## 7.2. Syntheseparameter

$P_{20,56}Sb_{0,44}$  wurde aus den Elementen in einer Bleischmelze synthetisiert. Die Edukte wurden in einem stöchiometrischen Verhältnis von Pb : P : Sb mit 1 : 5 : 2 in Kieselglasampullen eingeschweißt und innerhalb von 10 h auf 770 K geheizt. Nach 48 h kühlten die Ampullen innerhalb von 7 d langsam auf Raumtemperatur ab. Die Gesamtansatzmenge betrug ca. 200 mg. Das Produkt kristallisierte sowohl auf dem Bleischmelzregulus wie auch entlang der Ampullenwand in verschiedenen Nadelformen (s. Kapitel 7.3). Die Nadeln zeigten zunächst metallischen Glanz, konnten jedoch leicht in dünne Plättchen aufgespalten werden, welche bei näherer Betrachtung unter dem Mikroskop eine rote Farbe zeigen. Abbildung 7.1 zeigt einen typischen Ansatz sowie einen Bleischmelzregulus mit aufgewachsenem  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ .



**Abbildung 7.1.:** Synthese von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ . Oben: Ampulle nach der Reaktion. Auf der linken Ampullenseite befindet sich der Bleischmelzregulus. Unten: Bleischmelzregulus mit aufgewachsenem  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  [219].

Neben rotem und unsubstituiertem violetter Phosphor konnte auch immer sehr gut kristallisiertes elementares Antimon, über die gesamte Ampulle verteilt, beobachtet werden. Eine vollständige Umsetzung wurde auch mit einem idealen Verhältnis von P : Sb 20,56 : 0,44 in der Bleischmelze nicht erreicht. Für eine möglichst hohe Ausbeute konnten drei Parameter ermittelt werden. Grundsätzlich zeigte sich, dass ein Überschuss an Antimon sich vorteilhaft auf die Syn-

these auswirkt. Zudem fördert ein möglichst hoher Phosphordruck während der Synthese und eine kurze Diffusionsstrecke die Umsetzung. Versuche mit gemörserten Edukten führten zu einer geringeren Bildung von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ . Experimente ohne Bleischmelze führten auch nach Variation der Synthesetemperatur, Einwaage und Diffusionsstrecke zu keiner Reaktion von Phosphor und Antimon.

$P_{20,56}Sb_{0,44}$  zeigt über Monate keine optisch sichtbaren oder mittels SEM und EDS nachweisbaren Zersetzungsreaktionen bzw. Oxidationsprozesse.

### 7.3. Kristallwachstum und Elementzusammensetzung

In Abbildung 7.2 sind SEM-Aufnahmen verschiedener Kristalle von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  gezeigt. Deutlich erkennbar ist dabei das unterschiedliche Kristallwachstum. Die erhaltenen Kristallformen erstrecken sich von Plättchen, welche in unterschiedliche Raumrichtungen verschoben aufeinander wachsen, über Nadeln, runden Säulen bis hin zu hohlen Stäben. Eine Systematik im Kristallwachstum und den Syntheseparametern konnte nicht erkannt werden.

Semiquantitative EDS-Analyse einer Vielzahl an  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Kristallen ergab eine Zusammensetzung von P : Sb zu 98(1) : 2(1) in at%. Diese Werte liegen im Bereich des idealen Verhältnisses von 97,5 : 2,5. Blei oder andere Verunreinigungen wurden im Rahmen der Genauigkeit des Gerätes nicht detektiert.

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung mittels Elementaranalyse wurde eine ausreichende Menge an  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Kristallen mechanisch separiert. Nachdem die Probe beim Mörsern meist am Pistill verblieb, konnte eine Homogenisierung vor der Analyse nicht durchgeführt werden und resultierte in Abweichungen bei der Doppelbestimmung bzw. zu Unter- bzw. Überbestimmungen. Zudem konnten 8 – 11 wt% Blei nachgewiesen werden. Dies könnte an einer nicht vollständigen mechanischen Separierung der  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Kristalle liegen. Bei der Einzelbestimmung ergab sich ein P : Sb Verhältnis von 83 : 17 wt% und bei der Doppelbestimmung ein Verhältnis von 85 : 15 wt%. Das ideale Verhältnis von P : Sb entspricht 92 : 8 wt%, sodass bei beiden Bestimmungen ein zu hoher Antimongehalt ermittelt wurde.

Im Grunde bestätigen beide Analysemethoden, dass in den analysierten Kristallen Antimon enthalten ist und es sich nicht um unsubstituierten violetten Phosphor handelt.

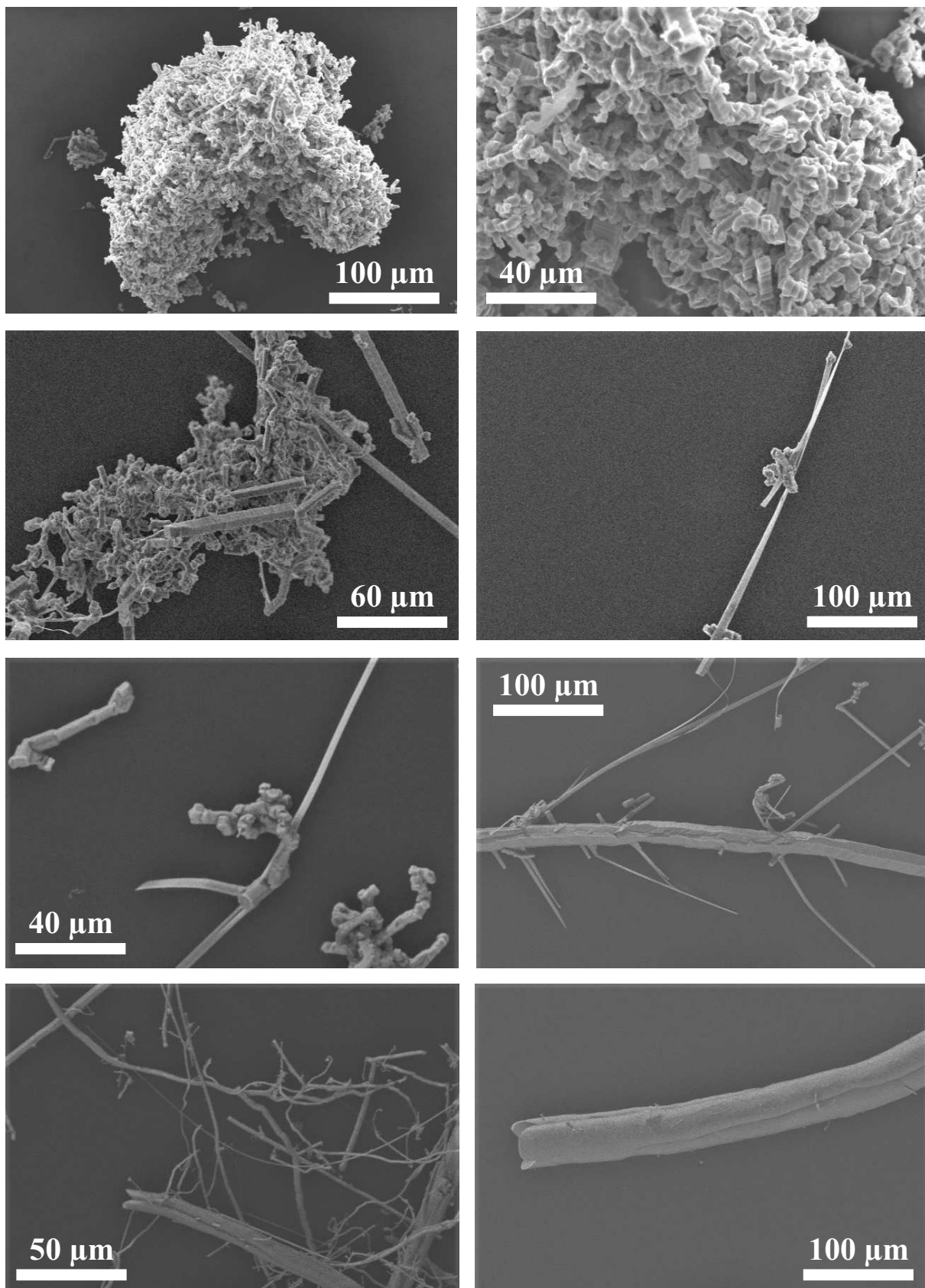
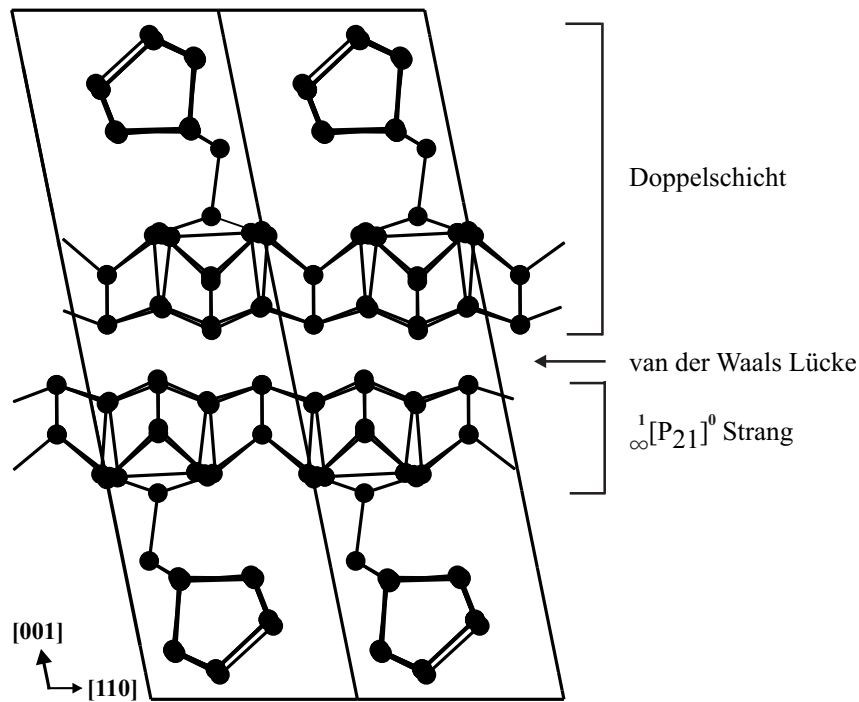


Abbildung 7.2.: SEM-Aufnahmen verschiedener  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Kristalle.

## 7.4. Kristallchemie

### 7.4.1. Struktur von violetterm Phosphor

Violetter Phosphor kristallisiert in der Raumgruppe  $P2/c$  mit den Gitterparametern  $a = 9,21 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,15 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,60 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,1^\circ$  und  $V = 1829,84 \text{ \AA}^3$  [220]. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 7.3 gezeigt.



**Abbildung 7.3.:** Kristallstruktur von violetterm Phosphor. Die Abbildung wurde nach [219] modifiziert.

Violetter Phosphor besteht aus Röhren mit pentagonalem Querschnitt, welche aus drei Bausteinen aufgebaut sind (s. Abb. 7.4). Dabei handelt es sich um Käfige aus acht bzw. neun Phosphoratomen, die über Hanteln miteinander verknüpft sind. Nach der Nomenklatur von *Baudler* [221] und *Häser* [222] wird diese Baueinheit der  $\frac{1}{\infty}[P_{21}]^0$  Röhren mit  $\frac{1}{\infty}([P_9]P_2[P_8]P_2)$  beschrieben. Die Nummerierung der Atomlagen wurde im folgenden von *Thurn* übernommen. Zwei solcher Röhren sind über das oberste Atom (P21) im [P9] Käfig senkrecht miteinander verknüpft und bilden so eine Doppelschicht. Diese Doppelschichten liegen entlang der  $c$ -Achse auf Lücke übereinander und werden nur über *van der Waals* Kräfte zusammengehalten.

### 7.4.2. Strukturverfeinerung von $P_{20,56}Sb_{0,44}$

Die Indizierung der gesammelten Intensitätsdaten für  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  ergab eine monokline Elementarzelle. Für die Verfeinerung wurden die indizierten Zellparameter  $a = 9,2345(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1732(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,6176(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,08(1)^\circ$  und  $V = 1841,0(2) \text{ \AA}^3$  aus Röntgenpulverdiffraktogrammen verwendet. Durch die Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen wurde die Raumgruppe  $P2/c$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle gewählt.  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  ist isostrukturell zu violetterm Phosphor. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnten die Auslenkungsparameter aller Atompositionen anisotrop mit dem Programmpaket *Jana2006* [65] verfeinert werden. Dabei ergaben sich relativ große Auslenkungsparameter für P19 und P20. Zusammen mit der Tatsache, dass sowohl die Bindung zwischen P19 und P20 als auch die Bindungen zu den Nachbaratomen vergrößert waren (s. Kapitel 7.4.3), wurde die Besetzung dieser beiden Atomlagen frei verfeinert. Dabei ergab sich eine deutliche Überbesetzung beider Positionen. Aufgrund dessen erfolgte eine gemischte Besetzung dieser beiden Phosphorlagen. Daraus resultierte eine verfeinerte Zusammensetzung von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ .

Die Verfeinerungsparameter und kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.1 gegeben. Die Atompositionen, Besetzungsfaktoren, anisotropen Auslenkungsparameter und die Abstände der ersten Koordinationssphäre sind in den Tabellen A32 – A34 aufgeführt. Alle Lagen liegen auf der Wyckoffposition  $4g$  und sind im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt. Am Ende der Verfeinerung war keine signifikante Restelektronendichte vorhanden. Die Strukturverfeinerung untermauert somit die Ergebnisse der EDS- und Elementaranalyse und bestätigt die Substitution von Phosphor in violetterm Phosphor durch Antimon.

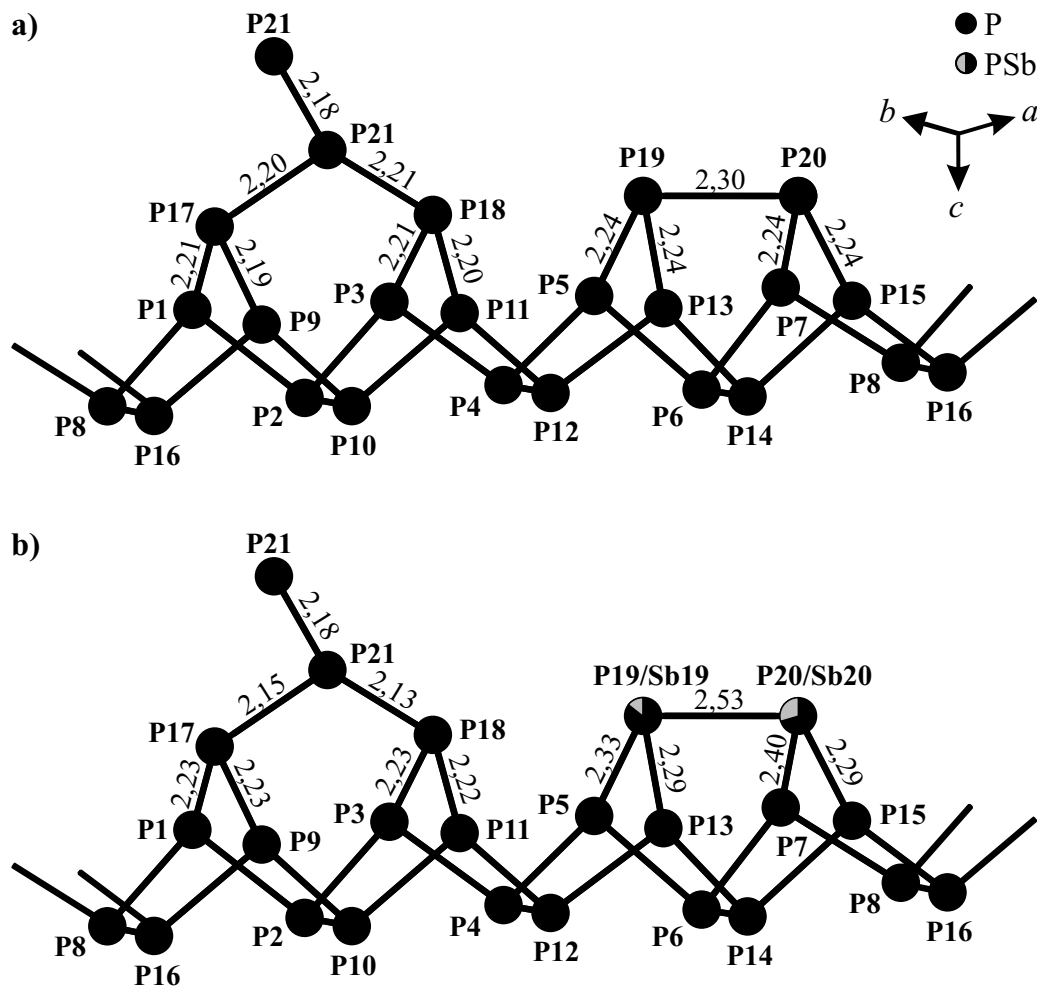


**Tabelle 7.1.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten für  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  aus Einkristalldaten.

Verfeinerte Zusammensetzung	$P_{20,56(1)}Sb_{0,44(1)}$
Diffraktometer	<i>IPDS II</i> (STOE, Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)
Temperatur / K	293
Kristallsystem, Raumgruppe	$P2/c$
Pearson Symbol	mP84
$a$ / Å	9,2345(3)
$b$ / Å	9,1732(9)
$c$ / Å	22,6176(1)
$\beta$ / °	106,08(1)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1841,0(2)
$Z$	4
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	690,3
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,4 x 0,15 x 0,15
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	2,49
Detektorabstand / mm	100
Belichtungszeit / min	3
$\omega$ -Bereich; Inkrement / °	0 – 180; 0,4
$\theta$ -Bereich / °	2,4 – 29,3
$hkl$ -Bereich	$\pm 12; \pm 12; -28, 26$
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsverhältnis (min / max)	0,540; 0,703
F(000)	1323
Anzahl Reflexe	18162
Unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}}$	2956; 0,055
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1413
Daten / Parameter	2956 / 192
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,10
$R1$ / $wR2$ ( $I > 3\sigma(I)$ )	0,0352; 0,0608
$R1$ / $wR2$ (alle Reflexe)	0,0833; 0,0711
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1,13; -0,58

### 7.4.3. Vergleich der Kristallstruktur von $P_{20,56}Sb_{0,44}$ mit violettem Phosphor

Die Kristallstruktur von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  ähnelt sehr stark der Kristallstruktur von violettem Phosphor. Hauptsächlich unterscheiden sich beide Verbindungen in ihren Bindungsabständen, hervorgerufen durch die gemischte Besetzung zweier Phosphorpositionen mit Antimon. In Abbildung 7.4 sind zwei  $[P_9]P_2[P_8]P_2$  Baueinheiten gezeigt.



**Abbildung 7.4.:** Tubulare Baueinheit mit Bindungsabständen in Å. Die Nummerierung der Atome wurde analog zu *Thurn* gewählt [220]. Die Bindungsabstände für P1 – P16 liegen für beide Strukturen im Bereich von 2,20 – 2,29 Å. a) Violetter Phosphor. Die Bindungslängen sind von *Thurn* übernommen [220]. b)  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ . Die Abbildung wurde nach [219] modifiziert.

Abbildung 7.4 a) entspricht dabei der Strukturlösung von *Thurn* mit den publizierten Bindungsabständen. In Abbildung 7.4 b) ist die Baueinheit von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  gezeigt. Die Bindungslängen entstammen der hier vorgestellten Strukturlösung. Bei beiden Strukturen liegen die Bindungsabstände für P1 – P16 im Bereich von 2,20 – 2,29 Å. Die Bindungslängen innerhalb der  $[P_9]$  Käfige unterscheiden sich nur sehr gering. Die P21-P21 Brücke zwischen den beiden Röhren ist mit einer Bindungslänge von 2,18 Å identisch. All diese Bindungslängen liegen im Rahmen von bekannten homoatomaren P-P Bindungen [223–226]. In  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  konnte die Besetzung mit Antimon auf

14% für P19 und 30% für P20 verfeinert werden. Die gemischte Besetzung dieser beiden Positionen führt zu einer deutlichen Verlängerung der betroffenen Bindungen. Die Bindung zwischen P19/Sb19 und P20/P21 vergrößert sich dabei auf 2,53 Å (in violetterm Phosphor 2,30 Å). Diese Bindungslänge liegt somit zwischen homoatomaren P-P und Sb-Sb Bindungen (2,91 Å in elementarem Antimon [208]). Die Antimonbesetzung beeinflusst aber auch die Bindungen zwischen den gemischt besetzten Positionen und dem restlichen Phosphorgerüst. In den Bindungslängen spiegelt sich zudem der Antimongehalt wieder. Die P7-P20/Sb20 Bindung (30% Sb) liegt bei 2,40 Å wohingegen die P5-P19/Sb19 Bindung (14% Sb) nur 2,33 Å beträgt.

Die Substitution mit Antimon führt konsequenterweise auch zu einer Vergrößerung der Elementarzelle. Dabei verlängern sich die Gitterparameter in alle drei Raumrichtungen, bei gleichbleibendem monoklinen Winkel. Ein Vergleich der Gitterparameter von violetterm Phosphor nach *Thurn* mit  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  ist in Tabelle 7.2 gegeben.

**Tabelle 7.2.:** Vergleich der Gitterparameter von violetterm Phosphor [220] mit  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ . Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $P2/c$  mit  $Z = 4$ .

	Violetter Phosphor [220]	$P_{20,56}Sb_{0,44}$
$a / \text{Å}$	9,21	9,2345(3)
$b / \text{Å}$	9,15	9,1732(9)
$c / \text{Å}$	22,60	22,6176(1)
$\beta / ^\circ$	106,1	106,08(1)
$V / \text{Å}^3$	1829,84	1841,0(2)

Der Vergleich der hier erhaltenen Bindungslängen mit denen von violetterm Phosphor sowie der Zellvergrößerung bestätigen erneut die Substitution zweier Atomlagen mit Antimon.

#### 7.4.4. Auswertung des reziproken Raums

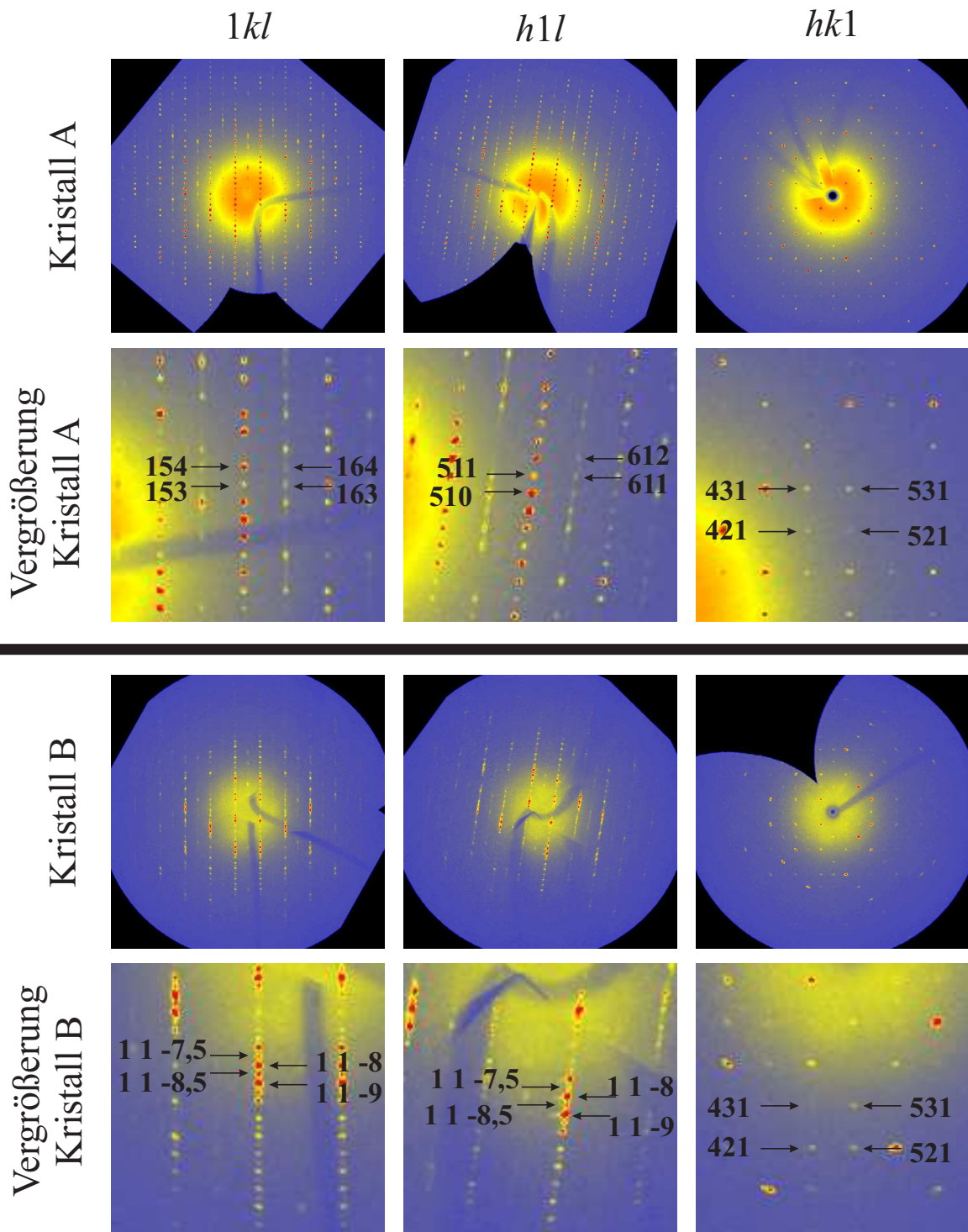
Im Laufe der Untersuchungen wurden mehrere Einkristalle von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  röntgenographisch untersucht. Dabei zeigten sich einige Besonderheiten, welche im folgenden anhand einer Betrachtung des reziproken Raumes erläutert werden. Beispielfhaft sind hierfür in Abbildung 7.5 die  $1kl$ -,  $h1l$ - und  $hk1$ -Ebenen zweier Kristalle gezeigt (als Kristall A und B bezeichnet). Die Ergebnisse für Kristall A entsprechen dabei der im Kapitel 7.4.2 vorgestellten Strukturlösung.

Die Schichtaufnahmen des reziproken Raums zeigen in allen Ebenen diskrete Reflexe. In der  $1kl$ - und  $h1l$ -Ebene sind die Reflexe jeder zweiten Schicht jedoch bei allen gemessenen Kristallen wesentlich schwächer. Diesem Umstand könnte eine modulierte Strukturlösung gerecht werden. Exemplarisch soll hier nur eine mögliche Aufstellung einer triklinen primitiven Elementarzelle mit  $a = 6,4939 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,4913 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,8887 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84,43^\circ$ ,  $\beta = 84,42^\circ$  und  $\gamma = 89,58^\circ$  und einem  $q$ -Vektor von  $(1/2, -1/2, 1/2)$  gegeben werden.

Neben dieser Gemeinsamkeiten konnten jedoch auch Unterschiede in den gesammelten Intensitätsdaten verschiedener Kristalle beobachtet werden. Die Schichtaufnahmen des reziproken Raums von Kristall B (Abb. 7.5 unten) zeigen im Vergleich zu Kristall A (Abb. 7.5 oben) Reflexe halbzahliger Indizes in  $c^*$ -Richtung, sodass eine Verdoppelung der Elementarzelle in  $c$ -Richtung angezeigt ist. Die entsprechende Aufstellung einer monoklinen Elementarzelle ergibt die Zellparameter  $a = 9,2221 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1712 \text{ \AA}$ ,  $c = 43,5903 \text{ \AA}$  und  $\beta = 93,99^\circ$ .

In manchen Kristallen konnte neben der Verdoppelung auch eine Verdreifachung der Elementarzelle in  $c$ -Richtung beobachtet werden.

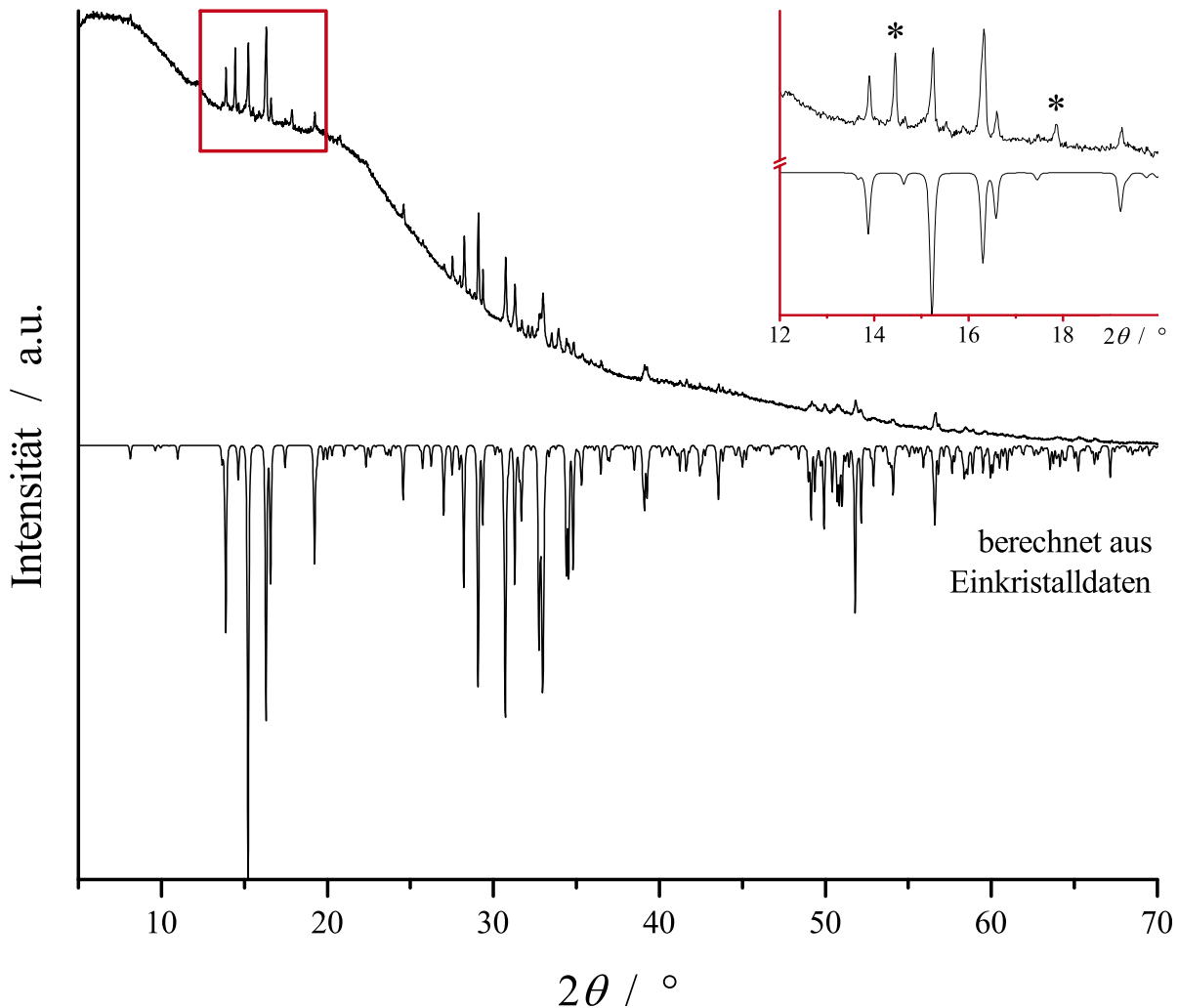
Die hier vorgestellte Strukturlösung für  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ , analog zu violetterm Phosphor nach *Thurn*, stellt damit ein Ausgangsmodell für die Lösung noch offener kristallographischer Fragestellungen dar. Ob die Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Elementarzelle in  $c$ -Richtung in Kombination mit einer Modulation zu Stapelvarianten der Doppelschichten führt, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Die Existenz von Stapelvarianten konnte kürzlich von *Daniela Pfister* für violetterm Phosphor gezeigt werden [227]. Für konkrete Aussagen, stehen die Ergebnisse von Einkristallmessungen besserer Qualität in Zusammenarbeit mit der Universität Münster und *Dr. Rolf-Dieter Hoffmann* noch aus. Für den Fall, dass Stapelvarianten auch bei substituiertem violetterm Phosphor auftreten, sollte zudem geklärt werden, ob bereits das unterschiedliche Kristallwachstum wie in Abbildung 7.2 gezeigt, eine optische Zuordnung ermöglicht.



**Abbildung 7.5.:** Reziproke Gitterebenen zweier unterschiedliche Kristalle A und B von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ :  $1kl$ - (links),  $h1l$ - (Mitte) und  $hk1$ -Ebene (rechts). Für die Erstellung der Bilder wurden die Zellparameter  $a = 9,2345(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1732(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,6176(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,08(1)^\circ$  und  $V = 1841,0(2) \text{ \AA}^3$  in der Raumgruppe  $P2/c$  verwendet. Oben: Gesamte Ebene. Unten: Vergrößerter Ausschnitt mit  $hkl$ -Zuordnung der Reflexe.

## 7.5. Röntgenpulverdiffraktometrie

Mechanisch separierte Kristalle von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dabei konnten die Kristalle aufgrund der geringen Menge und dem Umstand, dass sie leicht am Pistill hafteten, nicht gemörsert werden. Textureffekte können deshalb im aufgenommenen Diffraktogramm nicht ausgeschlossen werden. In Abbildung 7.6 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  gezeigt.



**Abbildung 7.6.:** Aufgenommenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm (unten) von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  bei Raumtemperatur. Ein vergrößerter Ausschnitt im Bereich von  $12 - 20^\circ$  ist gezeigt. Mit \* gekennzeichnete Reflexe sind einer in  $c$ -Richtung verdoppelten Elementarzelle zuzuordnen.

Die Messzeit betrug 48 h. Der hohe amorphe Untergrund ist der geringen Menge an Probe geschuldet. Aufgrund der schwierigen Probenpräparation konnte zudem keine Polymerfolie benützt werden, sodass das verwendete Scotchtape ebenfalls zu einer Erhöhung des amorphen Untergrundes beiträgt. Das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm stimmt mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm unter der Berücksichtigung von Textureffekten gut überein. Die In-

dizierung in der Raumgruppe  $P2/c$  ergab Gitterparameter von  $a = 9,2345(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1732(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,6176(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 106,08(1)^\circ$ . Zunächst nicht zuzuordnen waren die Reflexe bei  $14,45^\circ$  und  $17,86^\circ$  (mit \* in Abb. 7.6 gekennzeichnet). Diese konnten auch nicht den eingesetzten Elementen oder etwaiger Nebenphasen zugeordnet werden. Daraufhin wurde untersucht, ob es sich bei diesen beiden Reflexen um Überstrukturreflexe handelt, wie es bereits bei der Auswertung des reziproken Raums deutlich wurde (s. Kapitel 7.4.4). Die Indizierung der Gitterparameter für die in  $c$ -Richtung verdoppelte Elementarzelle gelang unter Verwendung der beiden Reflexe bei  $14,45^\circ$  und  $17,86^\circ$ . Es ergaben sich Gitterparameter von  $a = 9,210(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,172(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 43,57(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 93,99(4)^\circ$ , welche sehr gut mit den indizierten Gitterparametern aus Einkristalldaten übereinstimmen.

Somit konnten aus dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm zwar die Gitterparameter für die Einkristallstrukturlösung von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  analog zur Struktur des violetten Phosphors indiziert werden, aber auch hier zeigen zusätzliche Reflexe eine Verdoppelung der Elementarzelle in  $c$ -Richtung an. Aussagen über eventuell auftretende Überstrukturreflexe können aufgrund der verminderten Qualität der Aufnahme nicht getroffen werden.

## 7.6. Thermische Analyse

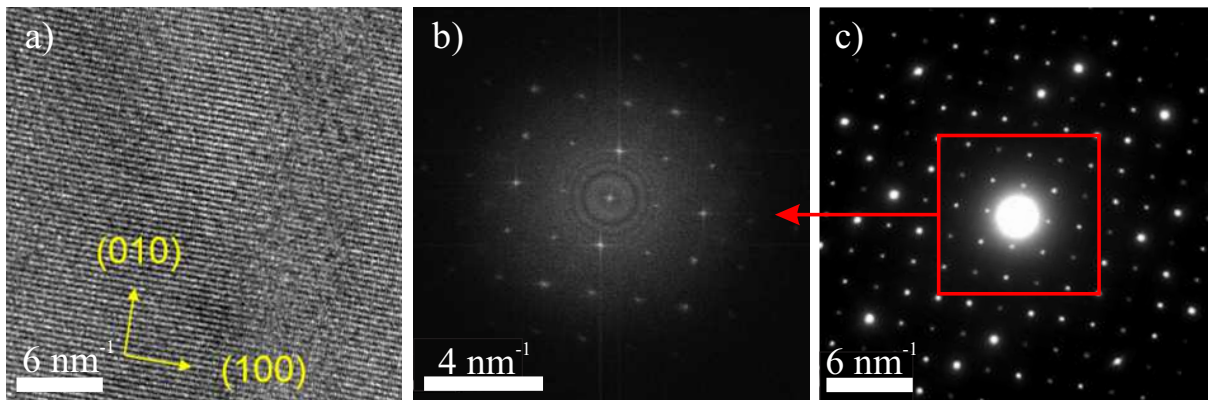
Mittels DSC-Messungen wurde  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  im Bereich von  $113 - 673 \text{ K}$  auf die thermische Stabilität hin untersucht. Dabei konnten keine Effekte beobachtet werden, sodass  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  in diesem Temperaturbereich thermisch stabil ist und keine Phasenumwandlungen stattfinden.

## 7.7. Transmissionselektronenmikroskopie an $P_{20,56}Sb_{0,44}$

Einkristalle von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Feinbereichsbeugung (engl. Selected Area Electron Diffraction, SAED) untersucht. In Abbildung 7.7 sind die entsprechenden Aufnahmen der  $[001]$ -Zonenachse (Ebene  $hk0$ ) gezeigt. Die TEM-Aufnahme und die zugehörige FFT (engl. Fast Fourier Transform) in Abbildung 7.7 a) und b) zeigen das selbe Signalmuster wie violetter Phosphor. Im Rahmen seiner Untersuchungen zum faserförmigen Phosphor wurden TEM-Aufnahmen von violetter Phosphor 2005 von Ruck publiziert [223]. Die durch Einkristallstrukturlösung ermittelte zweizählige Symmetrie wird durch SAED an der  $[001]$ -Zonenachse bestätigt.

## 7.8. Ramanspektroskopie

Mehrere Einkristalle sowie exfolierte Proben ( $d \sim 30 \text{ nm}$ ) von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  wurden mittels Ramanspektroskopie untersucht. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede bezüglich Lage und Intensität der Banden bei den verschiedenen Proben beobachtet werden. Die Berechnung theoretischer Ramanspektren ist aufgrund der gemischt besetzten Positionen sowie der niedrigen Symmetrie und der daraus folgenden großen Anzahl an verschiedenen Atompositionen nicht



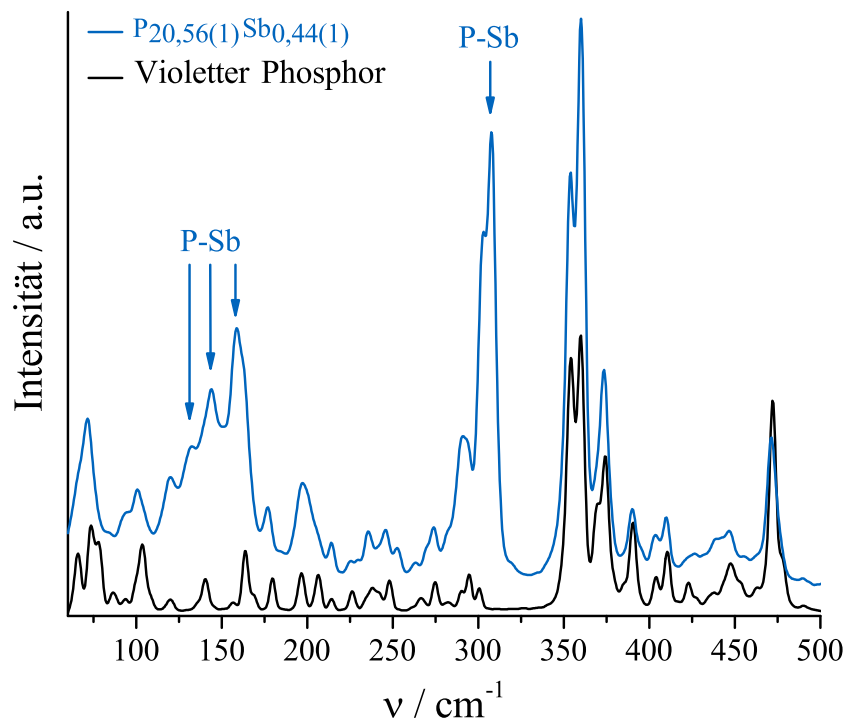
**Abbildung 7.7.:** TEM-Messungen an  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Einkristallen. a) Hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme der [001]-Zonenachse, Ebene  $hk0$ . b) FFT von a). c) Feinbereichsbeugung (SAED) an der [001]-Zonenachse. Der Bereich der in b) gezeigten FFT ist markiert. Die Abbildung wurde nach [219] modifiziert.

trivial. Ramanspektren der Phosphormodifikationen sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Hauptaugenmerk lag dabei darauf, Baueinheiten von rotem Phosphor zu identifizieren bzw. dessen Struktur aufzuklären. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde das Ramanspektrum von violetter Phosphor bereits in der Literatur ausführlich diskutiert [228, 229].

In Abbildung 7.8 sind die experimentellen Ramanspektren von violetter Phosphor und  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  gezeigt. Das Spektrum des violetten Phosphors stimmt mit den in der Literatur bekannten Spektren überein. Grundsätzlich kann das Spektrum von violetter Phosphor in zwei Bereiche unterteilt werden, welche durch eine sog. verbotene Zone („forbidden gap“) im Bereich von ca. 310 und 340  $cm^{-1}$  voneinander getrennt sind. Diese verbotene Zone wurde bisher bei allen Phosphormodifikationen beobachtet [228]. Die Banden oberhalb dieser Verbotszone können Valenzschwingungen innerhalb der Stränge zugeordnet werden, wohingegen unter 310  $cm^{-1}$  Deformationsschwingungen und Drehschwingungen zu beobachten sind. Schwingungen zwischen den Strängen und den Doppelschichten tragen zum niederenergetischen Bereich bei.

$P_{20,56}Sb_{0,44}$  weist eine hohe Übereinstimmung zum Ramanspektrum von violetter Phosphor auf. Der herausragende Unterschied ist jedoch die sehr deutliche Bande innerhalb der verbotenen Zone bei 310  $cm^{-1}$ . Weder elementares Antimon noch Blei zeigen in diesem Bereich eine Bande, sodass diese in Kombination mit der Einkristallstrukturlösung und den EDS-Messungen eindeutig einer P-Sb Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die zusätzlichen Banden bei 130, 145 und 160  $cm^{-1}$  sind darüber hinaus P-Sb Deformationsschwingungen zuzuweisen. Dementsprechend konnte über ramanspektroskopische Untersuchungen die Existenz einer P-Sb Bindung ebenfalls nachgewiesen werden und bestätigt die Ergebnisse aus der Einkristallstrukturlösung und den EDS-Messungen.

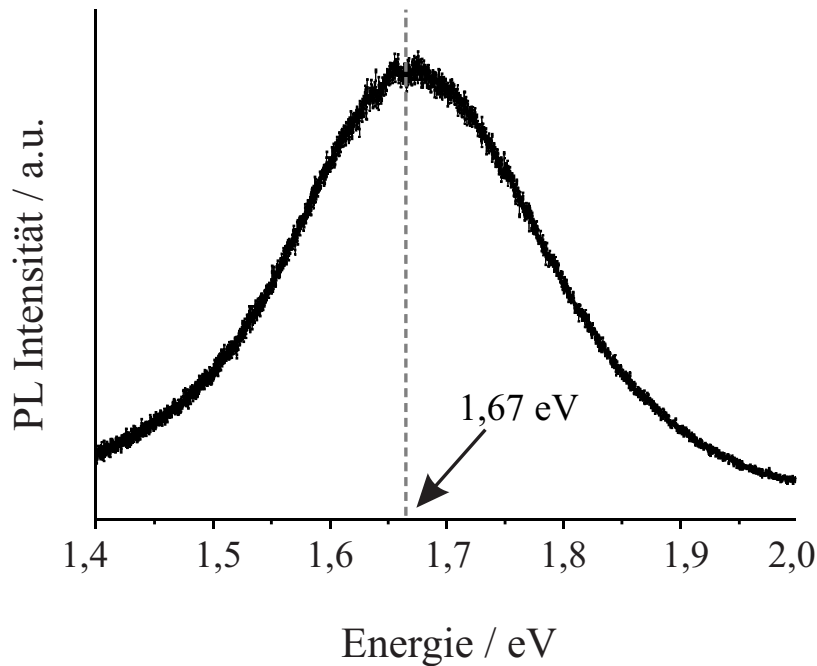




**Abbildung 7.8.:** Ramanspektrum von violetter Phosphor und von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$ . Die Abbildung wurde nach [219] modifiziert.

## 7.9. Photolumineszenzspektroskopie

Die optische Bandlücke von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  wurde mittels Photolumineszenzspektroskopie (PL) an exfolierten Proben ( $d \sim 30 \text{ nm}$ ) bestimmt. Abbildung 7.9 zeigt ein gemessenes Spektrum. Die direkte Bandlücke konnte auf  $1,67 \text{ eV}$  bestimmt werden.



**Abbildung 7.9.:** Photolumineszenzspektrum von exfoliertem  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  ( $d \sim 30 \text{ nm}$ ) bei Raumtemperatur. Die Abbildung wurde nach [219] modifiziert.

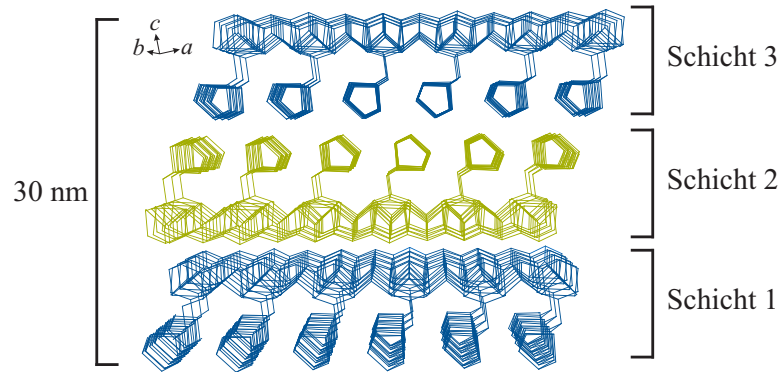
Die experimentell bestimmte Bandlücke eines Kristalls von violetterem Phosphor wird in der Literatur mit  $2,25 \text{ eV}$  angegeben [230]. Aktuelle quantenchemische Rechnungen zu Monolagen von violetterem Phosphor (entspricht einer Doppelschicht), sog. Hittorfen, ergeben eine Bandlücke von  $2,5 \text{ eV}$  [20]. Die Verkleinerung der Bandlücke von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  im Vergleich zu violetterem Phosphor auf  $1,67 \text{ eV}$  ist durch die Substitution mit elektronenreicherem Antimon zu begründen.

Die direkte Bandlücke von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  liegt im Bereich exfolierter Übergangsmetalldichalkogeniden  $\text{MX}_2$ , wie zum Beispiel Monolagen von  $\text{WSe}_2$  mit  $1,65 \text{ eV}$  [19] oder Monolagen von  $\text{MoS}_2$  mit  $1,85 \text{ eV}$  [231].

Eine Bandlücke von  $1,67 \text{ eV}$  entspricht einer Wellenlänge von  $780 \text{ nm}$  und liegt somit im Rotbereich des sichtbaren Lichtes. Diese Eigenschaft eröffnet mögliche Anwendungen von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  in der Optoelektronik und der Photodetektion. Nähere Untersuchungen dazu sind in Kapitel 7.11 aufgeführt.

## 7.10. Herstellung von Feldeffekttransistoren

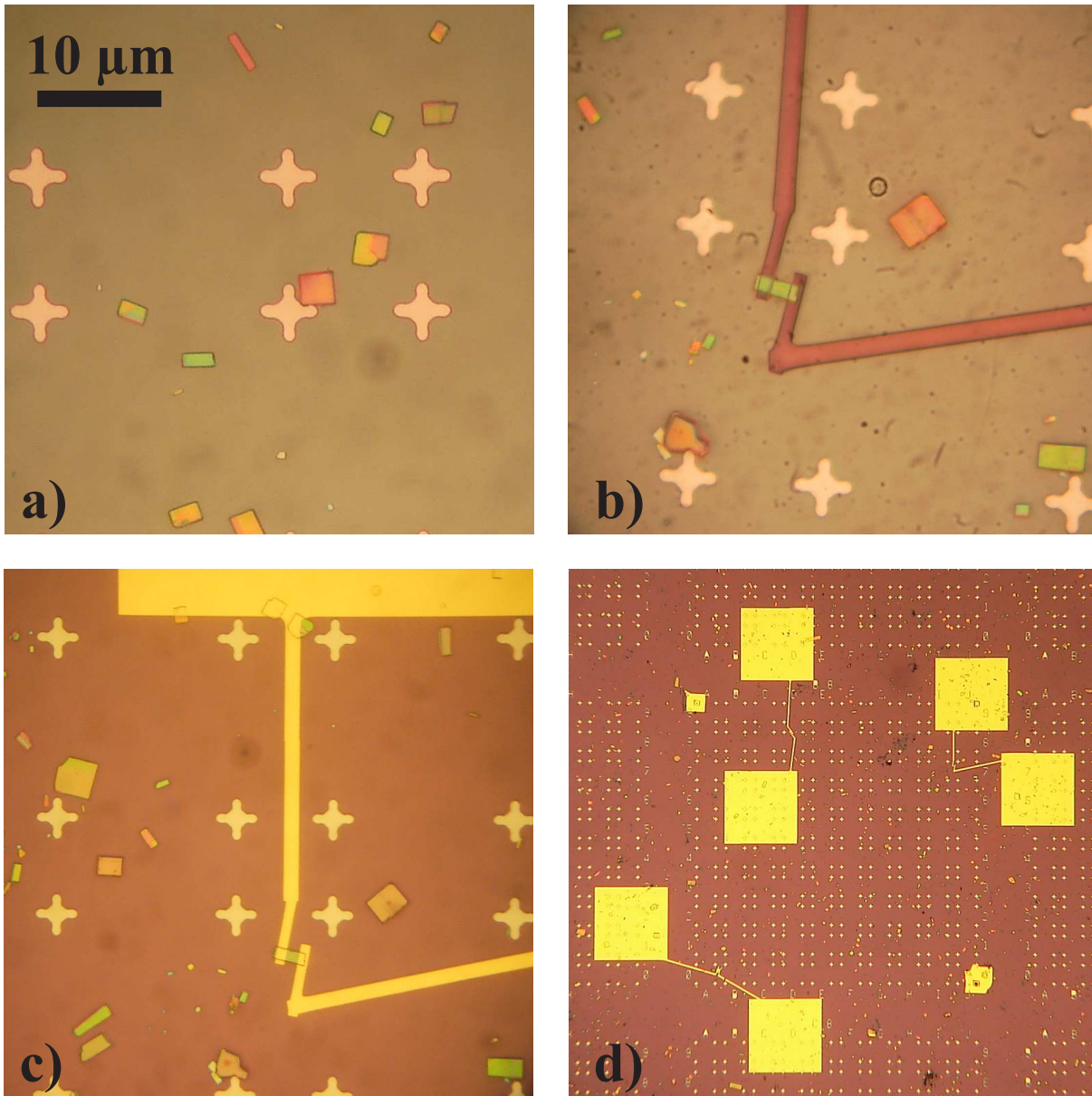
Bei Betrachtung der Kristallstruktur (s. Abb. 7.10) zeigt sich bereits das Potential von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  als 2D Material. Die einzelnen Doppelschichten werden nur über *van der Waals* Kräfte zusammengehalten und sollten leicht von einander getrennt werden können.



**Abbildung 7.10.:** Schematische Darstellung der Schichtstruktur von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ . Gezeigt sind drei Schichten, welche entlang der  $c$ -Achse nur über *van der Waals* Kräfte zusammengehalten werden.

Aufgrund dessen wurde versucht  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  mechanisch zu exfolieren. Die experimentellen Details sind Kapitel 2.11 zu entnehmen. Eine lichtmikroskopische Aufnahme exfolierter  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Schichten ist in Abbildung 7.11 a) gezeigt. Untersuchungen der exfolierten Proben mittels AFM ergaben Dicken von 30 nm. Dies entspricht exakt drei Doppelschichten, wie in Abbildung 7.10 gezeigt. Die exfolierten Schichten wurden anschließend zur Herstellung von Feldeffekttransistoren verwendet. Nach dem Aufbringen einer Polymeropferschicht wurde unter Verwendung von Elektronenstrahlolithographie der Verlauf der Elektroden vorgegeben, s. Abbildung 7.11 b). Abbildung 7.11 c) und d) zeigt die mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgetragenen Ti/Au Elektroden.

Der schematische Aufbau eines Feldeffekttransistors (FET) ist in Abbildung 7.12 gezeigt. Dieses Bauelement besitzt drei Anschlüsse (in diesem Fall Ti/Au Elektroden), welche mit  $g$  (Gate, Steuerelektrode),  $s$  (Source, Quelle) und  $d$  (Drain, Abfluss) bezeichnet werden. Das Wirkprinzip eines FETs ist ein spannungsgesteuerter Widerstand. Eine angelegte Steuerspannung  $V_g$  zwischen *Gate* und *Source* beeinflusst die Leitfähigkeit zwischen *Source* und *Drain* und steuert somit den Strom  $I_{ds}$ , der zwischen *Drain* und *Source* fließt. Aus den gemessenen Übertragungskennlinien ( $I_{ds} - V_g$  Kurve) kann anschließend nach Gleichung 2.2 die Ladungsträgermobilität berechnet werden.



**Abbildung 7.11.:** Herstellung eines Feldeffekttransistors. Gezeigt sind lichtmikroskopische Aufnahmen nach wichtigen Herstellungsschritten. a) Exfolierte  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Schichten auf einem Si/SiO<sub>2</sub> Substrat. b) Probe und Substrat nach Behandlung mittels Elektronenstrahlolithographie. Der Verlauf der Elektroden wurde mit diesem Verfahren vorgegeben. c) Vergrößerte Ansicht einer kontaktierten  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  Schicht mit Ti/Au Elektroden. d) Baueinheit mit drei Feldeffekttransistoren.

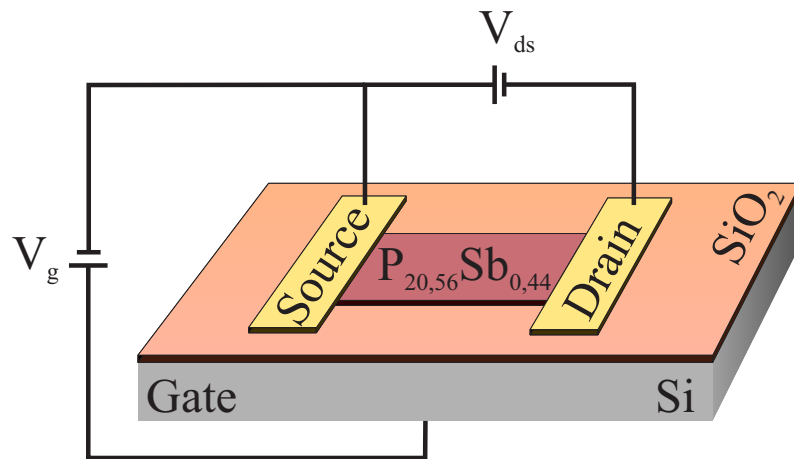
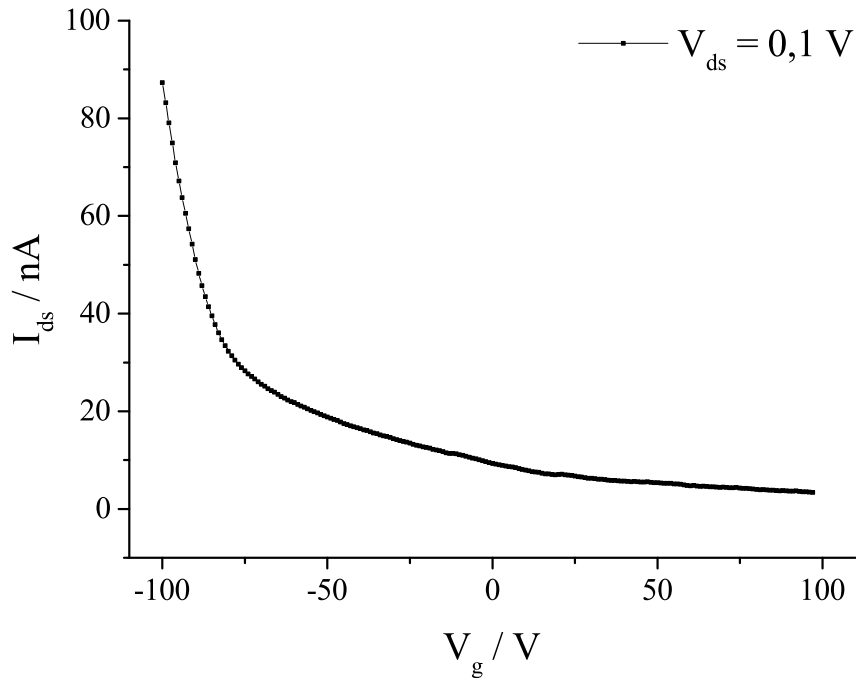


Abbildung 7.12.: Schematischer Aufbau eines Feldeffekttransistors.

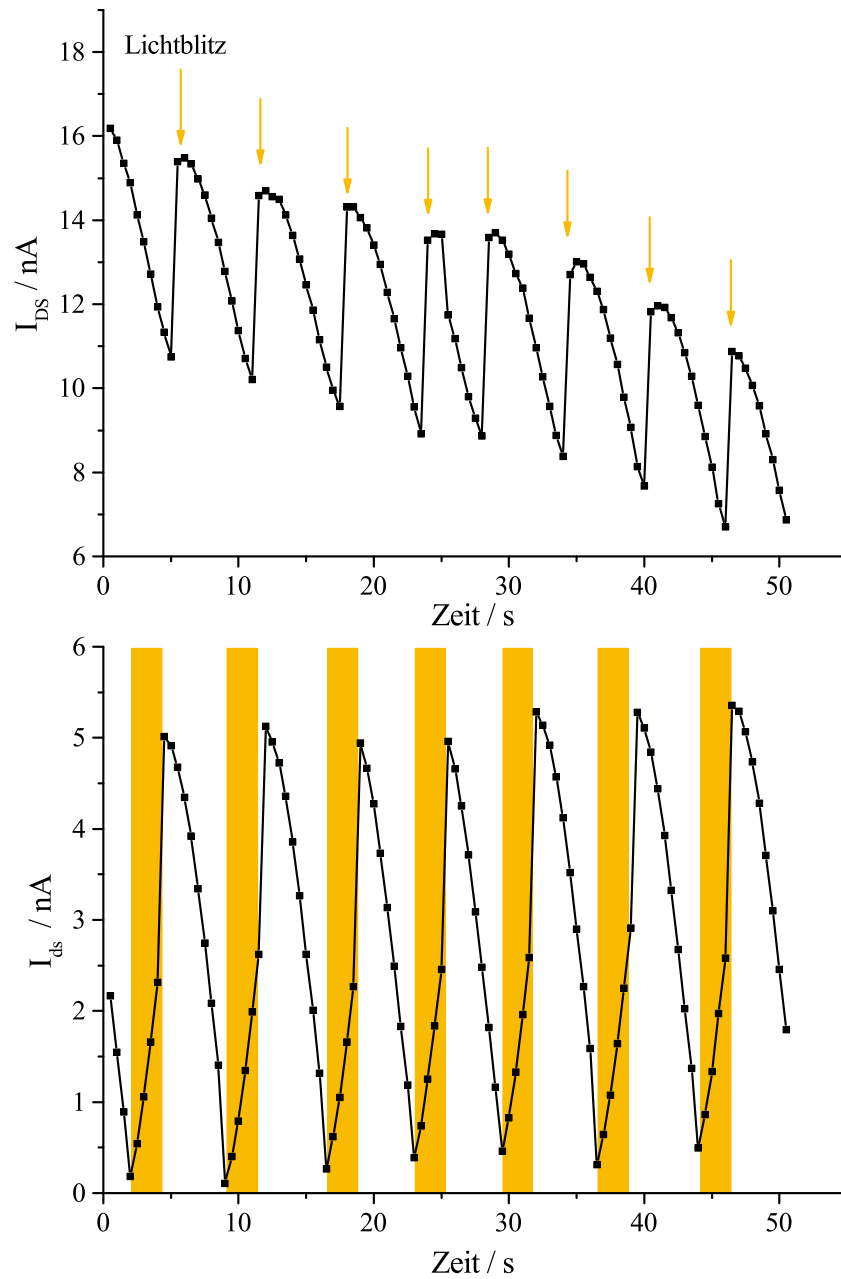
### 7.11. Untersuchung der Ladungsträgereigenschaften

Zur Bestimmung der Ladungsträgereigenschaften von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  wurden Messungen an den hergestellten FETs durchgeführt. Als Beispiel für eine gemessene Übertragungskennlinie dient Abbildung 7.13. Dabei wurde  $V_g$  zwischen  $-100$  und  $100$  V variiert und der resultierende Strom  $I_{ds}$  bei konstanter  $V_{ds}$  gemessen. Aus diesen Werten konnten unter Verwendung von Gleichung 2.2 Ladungsträgermobilitäten von bis zu  $58,9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet werden.



**Abbildung 7.13.:** Beispiel für eine gemessene Übertragungskennlinie ( $I_{ds} - V_g$  Kurve) eines FETs von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität. Gemessen wurde bei  $V_{ds} = 0,1$  V.

Zur Bestimmung der Photoempfindlichkeit wurden die hergestellten FETs sowohl mit Lichtblitzen als auch für 2 s bestrahlt und der resultierende Strom zwischen *Source* und *Drain* bei konstanter  $V_{ds}$  und  $V_g$  gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.14 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Lichteinstrahlung die elektrische Leitfähigkeit drastisch erhöht. Abhängig von der FET-Herstellung konnte eine Erhöhung des gemessenen Stromes um das 1,5- bis 100-fache beobachtet werden. Die Optimierung der Herstellungsparameter ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch klar eine Photoempfindlichkeit von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  und machen es damit zu einem potentiellen Kandidaten für Photodetektoren im sichtbaren Bereich.



**Abbildung 7.14.:** Gemessene  $I_{ds}$ -Werte zweier FETs aufgetragen gegen die Zeit. Gemessen wurde bei  $V_{ds} = 0,1$  V und  $V_g = -100$  V. Die Pfeile zeigen Lichtblitze an. In den gelben Bereichen wurde der FET von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  für 2 s mit Licht bestrahlt. Die Abbildung wurde nach [219] modifiziert.

## 7.12. Zusammenfassung

Violetter Phosphor konnte in einer Bleischmelze erfolgreich mit Antimon substituiert werden. Die Strukturlösung gelang analog zu violetter Phosphor in der Raumgruppe  $P2/c$  mit den Gitterparametern  $a = 9,2345(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1732(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,6176(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,08(1)^\circ$  und  $V = 1841,0(2) \text{ \AA}^3$ . Die Einkristallstrukturverfeinerung zeigte, dass die beiden Brückenatome im [P8] Käfig mit Phosphor und Antimon gemischt besetzt sind. Dies führt zu einer deutlichen Verlängerung der betroffenen Bindungen und zu einer Vergrößerung der Elementarzelle im Vergleich zu violetter Phosphor. Es ergab sich eine verfeinerte Zusammensetzung von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$ . Die Ergebnisse aus EDS- und Elementaranalyse weisen die Substitution mit Antimon ebenfalls nach. TEM- und SAED-Messungen bestätigen die aus Einkristalldaten verfeinerte Struktur.

Das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm stimmt mit dem theoretisch aus Einkristalldaten berechnetem gut überein. Zusätzliche Reflexe deuten jedoch auf eine Verdoppelung der Elementarzelle in  $c$ -Richtung. Gepaart mit einem sehr unterschiedlichen Kristallwachstums und Hinweisen auf eine Modulation der Struktur, wird ein mögliches Auftreten von Stapelvarianten derzeit überprüft.

Die thermische Analyse von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  zeigte im Temperaturbereich von 113 – 673 K keine Phasenumwandlungen oder Zersetzungsprozesse.

Das Ramanspektrum von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  weist eine große Übereinstimmung mit dem Spektrum von violetter Phosphor auf. In der für Phosphormodifikationen postulierten verbotenen Zone bei ca.  $300 - 350 \text{ cm}^{-1}$  konnte jedoch eine sehr deutliche Bande beobachtet werden, welche mit weiteren zusätzlichen Banden im niederen Wellenzahlbereich P-Sb Schwingungen zugeordnet wurden.

Photolumineszenzspektroskopie ergab für  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  eine direkte Bandlücke von 1,67 eV, was einer Wellenlänge im Rotbereich des sichtbaren Lichtes entspricht.

$P_{20,56}Sb_{0,44}$  konnte erfolgreich auf bis 30 nm dünne Schichten exfoliiert werden. Dies entspricht drei Doppelschichten der  $\frac{1}{\infty}[P_{21}]^0$  Röhren. Aus den exfoliierten Proben wurden Feldeffekttransistoren hergestellt. Die Untersuchung der Ladungsträgereigenschaften ergab eine Ladungsträgermobilität von  $58,9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Analysen zur Photoaktivität zeigten eine Erhöhung des gemessenen Stromflusses um das bis zu 100-fache bei der Anregung von  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  mit sichtbarem Licht, sodass eine Anwendung im Bereich der Photodetektion möglich ist.



## 8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten in der Literatur bekannte Verbindungen thermoelektrisch charakterisiert werden. Durch geeignete Strategien gelang es ihre thermoelektrischen Eigenschaften zu verbessern. Darüber hinaus wurde mit neuen anorganischen Clathratverbindungen diese Klasse der TE-Materialien erweitert. Mit einer binären Phosphor-Antimon Verbindung gelang es einen Halbleiter zu synthetisieren, dessen physikalische Eigenschaften Anwendungen in der Optoelektronik ermöglichen.

Anhand der beiden in der Literatur bekannten Verbindungen  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  sowie schwarzem Phosphor konnten sowohl Struktureigenschaftsbeziehungen als auch das Potential der verwendeten Messapparatur aufgezeigt werden.

Der  $p$ -Halbleiter  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  zeigte im gemessenen Temperaturbereich von 290 – 575 K eine reversible Phasenumwandlung bei 323 K. Die Veränderungen innerhalb der Kristallstruktur führten zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ( $\Delta\sigma = 10 \text{ S cm}^{-1}$ ) sowie des Seebeckkoeffizienten ( $\Delta S = 30 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ ) innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls.

Schwarzer Phosphor wurde sowohl als polykristalline Probe wie auch in Form eines Einkristalls untersucht. Bei der Messung des Seebeckkoeffizienten unterschieden sich bis 475 K die Werte innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Aufgrund von Korngrenzeneffekten bei der polykristallinen Probe konnte im Falle des Einkristalls ein um  $10 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$  höherer Seebeckkoeffizient bestimmt werden. Die anhand der *Goldsmid-Sharp* Beziehung abgeschätzte Bandlücke von 0,3 eV entspricht Literaturwerten. Die verwendete Messapparatur ist somit nicht nur für polykristalline Proben sondern auch für dünne Schichten und große Einkristalle geeignet.

Die Verbindung  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ , auch als Stützit bekannt, konnte in einem Temperaturbereich von 298 – 660 K strukturell charakterisiert und die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt werden.

Die phasenreine Synthese gelang aus den Elementen. Basierend auf DSC-Messungen, welche zwei reversible Phasenübergänge bei 545 und 625 K zeigten, wurden temperaturabhängige röntgenographische Messungen am Einkristall durchgeführt. Bei Raumtemperatur ergab sich für  $\alpha\text{-Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  eine hexagonale Zelle. Die Strukturverfeinerung erfolgte in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$ . Die Anionenteilstruktur setzt sich analog zu Münzmetall(poly)chalkogenidhalogenide aus  $6^3$  Netzwerken, Kagomé Netzen sowie  $\text{Te}_2^{2-}$  Einheiten zusammen. Messungen am Einkristall bei 660 K führten ebenfalls zu einer hexagonalen Zelle. Tellur Ausscheidungen deuten auf eine Zersetzung von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  zu  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  hin. Die verfeinerte Zusammensetzung der Strukturlösung in der Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  lässt darauf schließen, dass es sich bei  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  um die noch nicht struktu-

rell charakterisierte Verbindung  $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$  handelt.  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  weist  $p$ -Halbleitereigenschaften auf. Die beiden gemessenen Phasenumwandlungen spiegeln sich in einer sprunghaften Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, wie auch des Seebeckkoeffizienten wider. Im Bereich von 300 – 680 K konnten für die elektrische Leitfähigkeit Werte von  $2 - 122 \text{ S cm}^{-1}$  und ein Seebeckkoeffizient von  $375 - 166 \mu\text{V K}^{-1}$  bestimmt werden. Gepaart mit einer Wärmeleitfähigkeit im Bereich von klassischen Isolatoren ergab sich ein  $ZT$ -Wert von bis zu 0,57 bei 680 K. Begründet durch die Tellur Ausscheidungen bei längeren Heizprozessen ist  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$  für den Einsatz als thermoelektrisches Material ungeeignet.

Mit Hilfe von Nanostrukturierung und der Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien sollten die Eigenschaften der bekannten Thermoelektrika  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  sowie  $\text{AgBiSe}_2$  verbessert werden.

Für die Herstellung der benötigten Nanopartikel kamen zwei Top-down Verfahren zum Einsatz. Die polykristallinen Proben wurden entweder in der Kugelmühle vermahlen oder im Standmixer zerkleinert. Auf diese Weise konnten Suspensionen der beiden TE-Materialien mit Partikelgrößen im Bereich von 20 – 400 nm erhalten werden.

Aus  $\text{AgBiSe}_2$  Nanopartikeln gelang mittels Rotationsbeschichtung die Herstellung von durchgängigen Dünnschichtfilmen. Durch eine spezielle Laser-Sinterbehandlung konnte eine mesoporöse Struktur mit einer vielschichtigen Fehlordnung erhalten werden, welche bei Si/Ge Dünnschichtfilmen bereits zu einer drastischen Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit führte. Konkrete Messungen zu den hier hergestellten  $\text{AgBiSe}_2$  Dünnschichtfilmen stehen noch aus.

Organisch-anorganische Dünnschichtfilme aus einer Mischung von  $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$  Nanopartikeln und dem Polymergemisch PEDOT:PSS konnten über Rotationsbeschichtung ebenfalls hergestellt werden. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizientens zeigten erhöhte Werte im Vergleich zu reinen Polymergemisch Dünnschichtfilmen. Eine Optimierung des Herstellungsprozesses ist für eine weitere Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften jedoch unerlässlich.

Im System  $\text{Ge-Pn-X}$  ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ;  $X = \text{Br, I}$ ) gelang es, inverse Clathrate des Typ I strukturell aufzuklären und ihre thermoelektrischen Eigenschaften zu bestimmen.

Die Kristallstrukturen der vier Verbindungen wurden mittels Einkristallstrukturverfeinerung und Rietveldanalyse in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  bestimmt. Beide Methoden bestätigten für alle Verbindungen eine Unterbesetzung der Gastpositionen. Zusätzlich dazu konnte bei  $\text{Ge}_{39,2}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  eine Unterbesetzung der Gerüstposition nachgewiesen werden. Ramanspektroskopische Untersuchungen im System  $\text{Ge-Pn-I}$  ( $Pn = \text{P, As, Sb}$ ) zeigten den Einfluss der unterschiedlichen Massen der Pnictogene auf die Lage der Banden. Messungen an  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  und  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,6}$  ergaben zwar dieselben Banden bei gleichen Intensitätsverhältnissen, jedoch führt die unterschiedliche Größe des Gastes zu Änderungen in den Bindungslängen bzw. Kraftkonstanten und damit zu einer Verschiebung der Ramanbanden.

Durch die Optimierung der Synthese konnten von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  und  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  größere Mengen an röntgenographisch phasenreinen Proben erhalten werden. Diese wurden im wei-

teren Verlauf näher auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Anhand mehrerer aufeinander folgenden DSC-Messzyklen konnte die langsame Zersetzung in  $\text{GeI}_2$  und einer fehlerstellenreicheren Clathratstruktur bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur nachgewiesen werden. Die thermoelektrische Charakterisierung der beiden Verbindungen im Bereich von 300 – 750 K ergab *n*-Halbleitereigenschaften. Bei Raumtemperatur wurden für die elektrische Leitfähigkeit Werte von  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mS cm}^{-1}$  ( $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ ) bzw.  $0,16 \text{ mS cm}^{-1}$  ( $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ ) und ein Seebeckkoeffizient von  $-630 \pm 5 \mu\text{V K}^{-1}$  (390 K) bzw.  $-502 \pm 10 \mu\text{V K}^{-1}$  gemessen. Die erhaltenen Wärmeleitfähigkeiten von  $0,36$  bzw.  $0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zählen zu den niedrigsten innerhalb der anorganischen inversen Clathrate. Infolge der sehr niedrigen elektrischen Leitfähigkeit erreichen beide Clathrate bei Raumtemperatur *ZT*-Werte von nur  $6 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $4 \cdot 10^{-6}$ . Verbunden mit der langsamen Zersetzung ist ein Einsatz als TE-Material nicht möglich.

Mit der binären Phosphor-Antimon Verbindung  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  konnte ein Halbleiter synthetisiert werden, dessen exfolierte Schichten bei Messungen an Feldeffekttransistoren Photoaktivität zeigten.

$\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  ist isostrukturell zu violetter Phosphor, wobei die Brückenatome im [P8] Käfig gemischt besetzt sind. EDS-Messungen und Elementaranalyse bestätigten die Substitution von violetter Phosphor mit Antimon. Ramanspektroskopische Untersuchungen zeigten deutlich eine Bande innerhalb der verbotenen Zone bei  $310 \text{ cm}^{-1}$ , welche der P-Sb Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Mittels Photolumineszenzspektroskopie konnte die Bandlücke auf  $1,67 \text{ eV}$  bestimmt werden. Die Exfolierung von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  führte zu Dicken von nur noch drei Doppelschichten ( $d \sim 30 \text{ nm}$ ). Daraus hergestellte Feldeffekttransistoren zeigten eine Ladungsträgermobilität von bis zu  $58,9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Analysen zur Photoaktivität ergaben eine Erhöhung des gemessenen Stromflusses um das bis zu 100-fache, bei der Anregung mit sichtbarem Licht und ermöglichen somit einen Einsatz von  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  als Photodetektor.



## Literatur

- [1] *Energie aus Abwärme - TE Materialien für industrielle Anwendungen*, Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM, **2017**.
- [2] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8616–8639.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- [5] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451–10453.
- [6] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712.
- [7] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- [8] Y. Gong, Z. Liu, A. R. Lupini, G. Shi, J. Lin, S. Najmaei, Z. Lin, A. L. Elias, A. Berkdemir, G. You, H. Terrones, M. Terrones, R. Vajtai, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, J. Lou, W. Zhou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 442–449.
- [9] S. B. Desai, G. Seol, J. S. Kang, H. Fang, C. Battaglia, R. Kapadia, J. W. Ager, J. Guo, A. Javey, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4592–4597.
- [10] Q. Feng, Y. Zhu, J. Hong, M. Zhang, W. Duan, N. Mao, J. Wu, H. Xu, F. Dong, F. Lin, C. Jin, C. Wang, J. Zhang, L. Xie, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2648–2653.
- [11] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 372–377.
- [12] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, P. D. Ye, *ACS nano* **2014**, *8*, 4033–4041.
- [13] E. S. Reich, *Nature* **2014**, *506*, 19.
- [14] X. Wang, A. M. Jones, K. L. Seyler, V. Tran, Y. Jia, H. Zhao, H. Wang, L. Yang, X. Xu, F. Xia, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 517–521.
- [15] F. Xia, H. Wang, Y. Jia, *Nat. comm.* **2014**, *5*, 4458.
- [16] S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. H. Castro Neto, B. Özyilmaz, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 103106.

- 
- [17] M. Buscema, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3347–3352.
- [18] J. Dai, X. C. Zeng, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1289–1293.
- [19] B. Liu, M. Köpf, A. N. Abbas, X. Wang, Q. Guo, Y. Jia, F. Xia, R. Wehrich, F. Bachhuber, F. Pielhofer, H. Wang, R. Dhall, S. B. Cronin, M. Ge, X. Fang, T. Nilges, C. Zhou, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4423–4429.
- [20] G. Schusteritsch, M. Uhrin, C. J. Pickard, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 2975–2980.
- [21] H.-S. Tsai, C.-C. Lai, C.-H. Hsiao, H. Medina, T.-Y. Su, H. Ouyang, T.-H. Chen, J.-H. Liang, Y.-L. Chueh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13723–13727.
- [22] M. Mikami, R. Funahashi, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1670–1674.
- [23] D. Vashaee, A. Shakouri, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 106103.
- [24] J. M. Zide, D. O. Klenov, S. Stemmer, A. C. Gossard, G. Zeng, J. E. Bowers, D. Vashaee, A. Shakouri, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 112102.
- [25] M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 653.
- [26] M. Cutler, N. F. Mott, *Phys. Rev.* **1969**, *181*, 1336–1340.
- [27] N. Mott, H. Jones, *The Theory of the properties of metals and alloys*, Dover Publ., New York, **1958**.
- [28] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12727–12731.
- [29] P. Larson, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8162–8171.
- [30] G. S. Kumar, G. Prasad, R. O. Pohl, *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 4261–4272.
- [31] G. Slack, *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton Fla., **1995**.
- [32] G. Chen in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, Semiconductors and Semimetals, Elsevier, **2001**, S. 203–259.
- [33] H. Böttner, G. Chen, R. Venkatasubramanian, *MRS Bull.* **2006**, *31*, 211–217.
- [34] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* **2013**, *48*, 45–66.
- [35] J. R. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4993–4995.
- [36] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818–821.
- [37] P. F. P. Poudeu, J. D’Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3835–3839.
- [38] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: Macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., **2006**.

- 
- [39] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, *320*, 634–638.
- [40] G. S. Nolas, G. A. Slack, S. B. Schujman in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, Semiconductors and Semimetals, Elsevier, **2001**, S. 255–300.
- [41] S. Paschen, V. Pacheco, A. Bentien, A. Sanchez, W. Carrillo-Cabrera, M. Baenitz, B. B. Iversen, Y. Grin, F. Steglich, *Physica B* **2003**, *328*, 39–43.
- [42] N. P. Blake, S. Lattner, J. D. Bryan, G. D. Stucky, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8060–8073.
- [43] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 178–180.
- [44] G. K. H. Madsen, K. Schwarz, P. Blaha, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 125212.
- [45] J.-H. Kim, N. L. Okamoto, K. Kishida, K. Tanaka, H. Inui, *Acta Mater.* **2006**, *54*, 2057–2062.
- [46] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G. Jeffrey Snyder, *Mater. Today* **2011**, *14*, 526–532.
- [47] F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, *285*, 703–706.
- [48] J. R. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J. J. D’Angelo, C.-I. Wu, T. P. Hogan, T. Caillat, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8618–8622.
- [49] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2014**, *508*, 373–377.
- [50] T. Nilges, S. Lange, M. Bawohl, J. M. Deckwart, M. Janssen, H.-D. Wiemhöfer, R. Decourt, B. Chevalier, J. Vannahme, H. Eckert, R. Weihrich, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 101–108.
- [51] 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*, 18460–18466.
- [52] D. M. Trots, A. Senyshyn, D. A. Mikhailova, M. Knapp, C. Baetz, M. Hoelzel, H. Fuess, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 136204.
- [53] W. Jeitschko, *Metall. Trans. A* **1970**, *1*, 3159–3162.
- [54] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. Morelli, G. Meisner, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8615–8621.
- [55] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 082105.
- [56] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton, T. M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1855.
- [57] STOE & CIE GMBH, *WinXPOW* **2011**, Version 3.0.2.1.
- [58] FIZ KARLSRUHE, *FindIt ICSD Database* **2017**, Version 1.9.5.
- [59] Pearson’s crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic, ASM International, Materials Park Ohio (USA), **2013/14**.
- [60] M. Eschen, *korPOW*, Korrektur von WinXPOW-Daten anhand von Quarzreflexen, Universität Münster, **2003**.

- 
- [61] M. H. Möller, *ASIN*, Programm zur Berechnung von Gitterkonstanten bei bekannter Indizierung (*hkl*) der Reflexe, Universität Münster, **1983**.
- [62] STOE & CIE GMBH, *X-Area* **2011**, Version 1.56.
- [63] STOE & CIE GMBH, *X-RED 32* **2012**, Version 1.58.
- [64] STOE & CIE GMBH, *X-Shape* **2011**, Version 1.56.
- [65] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana2006. Crystallographic computing system, Institut of Physics, Praha (Czech Republic), **2006**.
- [66] Franziska Baumer, *Praktikumsskript: Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten an Metallen und Halbleitern* **2016**.
- [67] NETZSCH, Operating Instructions *SBA 458 Nemesis*, **2015**.
- [68] F. Smits, *Bell Syst. Tech. J* **1958**, *37*, 711–718.
- [69] L. Valdes, *Proceedings of the IRE* **1954**, *42*, 420–427.
- [70] NETZSCH, *SBA 458* **2016**, Version 1.1.
- [71] C. Grotz, M. Baumgartner, K. M. Freitag, F. Baumer, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7764–7776.
- [72] E. Gaudin, F. Boucher, V. Petricek, F. Taulelle, M. Evain, *Acta Cryst. B Struct. Sci.* **2000**, *56*, 402–408.
- [73] E. Gaudin, V. Petricek, F. Boucher, F. Taulelle, M. Evain, *Acta Cryst. B Struct. Sci.* **2000**, *56*, 972–979.
- [74] R. B. Beeken, C. R. Driessen, B. M. Hinaus, D. E. Pawlisch, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1058–1060.
- [75] M. Köpf, N. Eckstein, D. Pfister, C. Grotz, I. Krüger, M. Greiwe, T. Hansen, H. Kohlmann, T. Nilges, *J. Crystal Growth* **2014**, *405*, 6–10.
- [76] R. W. Keyes, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 580–584.
- [77] Y. Akahama, S. Endo, S.-i. Narita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1983**, *52*, 2148–2155.
- [78] H. J. Goldsmid, J. W. Sharp, *J. Electron Mater.* **1999**, *28*, 869–872.
- [79] E. Flores, J. R. Ares, A. Castellanos-Gomez, M. Barawi, I. J. Ferrer, C. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 022102.
- [80] F. C. Kracek, C. J. Ksanda, L. J. Cabri, *Amer. Mineral.* **1966**, *51*, 14–28.
- [81] G. Czack, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Silber. Teil B3*, 8. völlig neu bearb. Aufl., **1973**.
- [82] I. Karakaya, W. T. Thompson, *J. Phase Equilib.* **1991**, *12*, 56–63.
- [83] C. R. Veale, *J. Less-Common Met.* **1966**, *11*, 50–63.
- [84] J. Schneider, H. Schulz, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 1–15.
- [85] S. A. Aliev, F. F. Aliev, *Inorg. Mater.* **1989**, *25*, 204–209.



- 
- [86] C. Manolikas, *J. Solid State Chem.* **1987**, *66*, 1–6.
- [87] A. J. Frueh, *Am. Mineral.* **1961**, *46*, 654–660.
- [88] K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, *104*, 379–387.
- [89] L. J. Cabri, *Am. Mineral.* **1965**, *50*, 795–801.
- [90] M. V. Voronin, E. G. Osadchii, E. A. Brichkina, *Phys. Chem. Minerals* **2017**, *82*, 345–359.
- [91] *Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1*, (Hrsg.: P. Franke, D. Neuschütz), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [92] W. Sitte, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1324–1328.
- [93] M. Gobec, W. Sitte, *J. Alloys Comp.* **1995**, *220*, 152–156.
- [94] R. M. Honea, *Am. Mineral.* **1964**, 325–338.
- [95] M. Shiojiri, T. Isshiki, Y. Hirota, K. Okashita, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **1989**, *66*, 517.
- [96] C. Ching-Liang, R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1961**, *6*, 618.
- [97] J. Peters, O. Conrad, B. Bremer, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1823–1832.
- [98] W. Kälin, J. R. Günter, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 391–397.
- [99] L. G. Berry, R. M. Thompson, *Geol. Soc. Am. Mem.* **1962**, *85*, 1.
- [100] R. M. Thompson, M. A. Peacock, J. F. Rowland, L. G. Berry, *Am. Mineral.* **1951**, *36*, 51–60.
- [101] G. Donnay, F. C. Kracek, W. R. Rowland, *Am. Mineral.* **1956**, *41*, 722–723.
- [102] V. Koern, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 432.
- [103] R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1966**, *11*, 182.
- [104] K.-J. Range, M. Zabel, F. Rau, F. von Krziwanek, R. Marx, B. Panzer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 717–718.
- [105] M. Zabel, F. Rau, F. v. Krziwanek, B. Panzer, K. J. Range, *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 138–139.
- [106] M. D. Banus, M. C. Finn, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 91.
- [107] J. B. Clark, E. Rapoport, *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 247–254.
- [108] L. Bindi, P. G. Spry, C. Cipriani, *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 1043–1047.
- [109] STOE & CIE GMBH, *LANA* **2015**, Version 1.63.1.
- [110] U. H. Zucker, H. Schulz, *Acta Crystallogr. A* **1982**, *38*, 563.
- [111] W. Kuhs, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1983**, *39*, 148.
- [112] W. Kuhs, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1992**, *48*, 80.
- [113] T. Nilges, M. Bawohl, J. Messel, O. Osters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 15–18.

- 
- [114] O. Osters, M. Bawohl, J.-L. Bobet, B. Chevalier, R. Decourt, T. Nilges, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 944–947.
- [115] T. Nilges, M. Bawohl, S. Lange, J. Messel, O. Osters, *J. Elec. Mater.* **2010**, *39*, 2096–2104.
- [116] S. Lange, M. Bawohl, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2625–2633.
- [117] O. Osters, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 297–304.
- [118] J. Emsley, *The elements*, 3. ed., Clarendon Press, Oxford, **1998**.
- [119] P. R. Subramanian, *Phase diagrams of binary copper alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio, **1994**.
- [120] A. S. Pashinkin, V. A. Feorov, *Inorg. Mater.* **2003**, *39*, 539–554.
- [121] R. Blachnik, M. Lasocka, U. Walbrecht, *J. Solid State Chem.* **1983**, *48*, 431–438.
- [122] Y. G. Asadov, L. V. Rustamova, G. B. Gasimov, K. M. Jafarov, A. G. Babajev, *Phase Trans.* **1992**, *38*, 247–259.
- [123] M. I. Tsy-pin, A. A. Chipizhenko, *Inorg. Mater.* **1974**, *10*, 1210–1214.
- [124] R. V. Baranova, *Kristallografiya* **1968**, *13*, 803–808.
- [125] Y. G. Asadov, G. B. Gasymov, K. M. Dzhafarov, L. V. Rustamova, *Kristallografiya* **1991**, *36*, 147–151.
- [126] O. Böttger, W. Meister, *Ann. Phys.* **1962**, *464*, 367–381.
- [127] M. Fujikane, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **2005**, *393*, 299–301.
- [128] M. Hattori, *Colloid Polym. Sci.* **1965**, *202*, 11–14.
- [129] G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran, S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 2967–2977.
- [130] X. Tang, Q. Zhang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 093712.
- [131] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan, G. D. Stucky, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 023708.
- [132] H. Yang, J.-H. Bahk, T. Day, A. M. S. Mohammed, B. Min, G. J. Snyder, A. Shakouri, Y. Wu, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5398–5404.
- [133] C. M. Bhandari, D. M. Rowe, *J. Phys. C* **1978**, *11*, 1787–1794.
- [134] B. Stoib, T. Langmann, S. Matich, T. Antesberger, N. Stein, S. Angst, N. Petermann, R. Schmechel, G. Schierning, D. E. Wolf, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 231907.
- [135] B. Stoib, T. Langmann, N. Petermann, S. Matich, M. Sachsenhauser, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210*, 153–160.
- [136] B. Stoib, S. Filser, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 161907.

- [137] C. M. Palumbiny, C. Heller, C. J. Schaffer, V. Körstgens, G. Santoro, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 13598–13606.
- [138] S. N. Guin, J. Pan, A. Bhowmik, D. Sanyal, U. V. Waghmare, K. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12712–12720.
- [139] C. Xiao, J. Xu, B. Cao, K. Li, M. Kong, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7971–7977.
- [140] L. Pan, D. Bérardan, N. Dragoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4914–4917.
- [141] S. N. Guin, V. Srihari, K. Biswas, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *3*, 648–655.
- [142] C. Manolikas, J. Spyridelis, *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 907–913.
- [143] S. Geller, J. H. Wernick, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 46–54.
- [144] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *1*, 98–100.
- [145] C. C. Murdock, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 8–23.
- [146] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J. N. Coleman, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624–630.
- [147] R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, J. N. Coleman, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3944–3948.
- [148] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, *331*, 568–571.
- [149] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* **2013**, *340*, 1226419.
- [150] R. Meier, C. Birkenstock, C. M. Palumbiny, P. Muller-Buschbaum, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 15088–15098.
- [151] M. v. Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, 327–333.
- [152] M. Nic, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2. Edition, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [153] F. Pearce, *New Sci.* **2009**, *202*, 30–33.
- [154] H. Davy, *Philos. T. R. Soc. Lond.* **1811**, *101*, 155–162.
- [155] M. Faraday, H. Davy, *Philos. T. R. Soc. Lond.* **1823**, *113*, 160–165.
- [156] H. W. B. Roozeboom, *Rec. Trav. Chim.* **1884**, *3*, 26.
- [157] H. W. B. Roozeboom, *Rec. Trav. Chim.* **1885**, *4*, 65.

- [158] K. W. Allen, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1, 4131–4132.
- [159] M. v. Stackelberg, *Berich. Bunsen Gesell.* **1954**, 58, 25–39.
- [160] M. v. Stackelberg, W. Meinhold, *Berich. Bunsen Gesell.* **1954**, 58, 40–45.
- [161] M. v. Stackelberg, *Berich. Bunsen Gesell.* **1954**, 58, 99–104.
- [162] M. v. Stackelberg, *Z. Elektro-chem.* **1954**, 58, 104–110.
- [163] M. v. Stackelberg, *Berich. Bunsen Gesell.* **1954**, 58, 162–164.
- [164] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci.* **1965**, 260, 4764–4767.
- [165] J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **1965**, 150, 1713–1714.
- [166] H. Menke, H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* **1972**, 59, 420.
- [167] H. Menke, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 395, 223–238.
- [168] M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, I. A. Presniakov, B. A. Popovkin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3455–3457.
- [169] E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, M. Pouchard, *Chem. Commun.* **2000**, 24, 2505–2506.
- [170] N. Jaussaud, P. Toulemonde, M. Pouchard, A. San Miguel, P. Gravereau, S. Pechev, G. Goglio, C. Cros, *Solid State Sci.* **2004**, 6, 401–411.
- [171] G. S. Nolas, *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*, Springer Netherlands, **2014**.
- [172] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, 443, 320–323.
- [173] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 56–58.
- [174] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka, *J. Phys. Chem. Solid.* **2004**, 65, 333–336.
- [175] F. M. Grosche, H. Q. Yuan, W. Carrillo-Cabrera, S. Paschen, C. Langhammer, F. Kromer, G. Sparn, M. Baenitz, Y. Grin, F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 247003.
- [176] F. Baumer, T. Nilges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3424–3425.
- [177] J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, Y. Prots, M. Baitinger, W. Schnelle, A. V. Olenov, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5090–5099.
- [178] M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, M. Lindsjö, I. A. Presniakov, L. A. Kloo, A. V. Shevelkov, *J. Solid State Chem.* **2001**, 161, 233–242.
- [179] M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevel'kov, B. A. Popovkin, *Zh. neorg. Kh* **2000**, 45, 203–209.
- [180] K. A. Kovnir, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, W. Schnelle, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8786–8793.
- [181] K. A. Kovnir, M. M. Shatruk, L. N. Reshetova, I. A. Presniakov, E. V. Dikarev, M. Baitinger, F. Haarmann, W. Schnelle, M. Baenitz, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 957–968.

- 
- [182] L. N. Reshetova, A. V. Shevelkov, *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 28–32.
- [183] K. A. Kovnir, J. V. Zaikina, L. N. Reshetova, A. V. Olenev, E. V. Dikarev, A. V. Shevelkov, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3230–3236.
- [184] J. V. Zaikina, W. Schnelle, K. A. Kovnir, A. V. Olenev, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 664–671.
- [185] M. A. Kirsanova, L. N. Reshetova, A. V. Olenev, A. M. Abakumov, A. V. Shevelkov, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5719–5726.
- [186] M. A. Kirsanova, T. Mori, S. Maruyama, M. Matveeva, D. Batuk, A. M. Abakumov, A. V. Gerasimenko, A. V. Olenev, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 577–588.
- [187] M. Beekman, G. S. Nolas, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 842–851.
- [188] J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, F. Haarmann, W. Schnelle, U. Burkhardt, H. Borrmann, U. Schwarz, Y. Grin, A. V. Shevelkov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5414–5422.
- [189] M. A. Kirsanova, T. Mori, S. Maruyama, A. M. Abakumov, G. van Tendeloo, A. Olenev, A. V. Shevelkov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8272–8279.
- [190] T. F. Fässler, *Zintl Phases, Bd. 139*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- [191] M. A. Kirsanova, A. V. Olenev, A. M. Abakumov, M. A. Bykov, A. V. Shevelkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2371–2374.
- [192] N. Jaussaud, M. Pouchard, G. Goglio, C. Cros, A. Ammar, F. Weill, P. Gravereau, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1193–1200.
- [193] K. Kishimoto, S. Arimura, T. Koyanagi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 222115.
- [194] M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 15–21.
- [195] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, 1. Aufl., de Gruyter, **2011**.
- [196] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt in *Crystallization: From the Conformer to the Crystal*, InTech, **2013**.
- [197] STOE & CIE GMBH, *X-RED32* **2008**, Version 1.48.
- [198] S. Bobev, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3795–3796.
- [199] M. A. Kirsanova, L. N. Reshetova, A. V. Olenev, A. V. Shevelkov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2012**, *38*, 192–199.
- [200] M. Kars, T. Roisnel, V. Dorcet, A. Rebbah, L. C. Otero-Diaz, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, i47.
- [201] Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, I. Ishii, T. Suzuki, T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 174303.
- [202] H. Shimizu, R. Oe, S. Ohno, T. Kume, S. Sasaki, K. Kishimoto, T. Koyanagi, Y. Ohishi, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 43522.

- [203] T. Fukushima, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu, H. Fukuoka, S. Yamanaka, *phys. stat. sol. b* **2007**, *244*, 392–396.
- [204] H. Shimizu, T. Kume, T. Kuroda, S. Sasaki, H. Fukuoka, S. Yamanaka, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 212102.
- [205] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. stark umgearbeitete und verb. Aufl, de Gruyter, Berlin und New York, **2007**.
- [206] S. Gökner, *Grundlagen der Elektronik: Halbleiter, Bauelemente und Schaltungen; ein Lernbuch*, 7., erg. Aufl., Shaker, Aachen, **2008**.
- [207] E. A. Kelm, A. V. Olenov, M. A. Bykov, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, V. A. Kulbachinskii, V. G. Kytin, A. V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 2059–2067.
- [208] J. Donohue, *The structures of the elements*, John Wiley & Sons, **1974**.
- [209] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324–4327.
- [210] R. A. L. Winchester, M. Whitby, M. S. P. Shaffer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3616–3621.
- [211] W. L. Roth, T. W. DeWitt, A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2881–2885.
- [212] G. Seifert, E. Hernández, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 355–360.
- [213] A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5232–5237.
- [214] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology*, 6. Edition, CRC Press, Boca Raton Fla., **2013**.
- [215] H. Krebs, T. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *294*, 257–268.
- [216] U. D. Scholz, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 271–277.
- [217] K. Schäfer, C. Benndorf, H. Eckert, R. Pöttgen, *Dalton trans.* **2014**, *43*, 12706–12710.
- [218] P. Franke, D. Neuschütz in *Numerical data and functional relationships in science and technology*, (Hrsg.: H. Landolt, R. Börnstein, W. Martienssen, O. Madelung), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, Springer, Berlin, **2006**, S. 1–3.
- [219] F. Baumer, Y. Ma, C. Shen, A. Zhang, L. Chen, Y. Liu, D. Pfister, T. Nilges, C. Zhou, *ACS nano* **2017**, *11*, 4105–4113.
- [220] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Cryst.* **1969**, *B 25*, 125–135.
- [221] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [222] S. Bäcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258–286.
- [223] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 7616–7619.
- [224] A. Simon, H. Borrmann, H. Craubner, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 507–510.
- [225] S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4028–4035.

- 
- [226] H. Okudera, R. E. Dinnebier, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 259–264.
- [227] Daniela Pfister, *Reaktivität von Phosphor mit Hauptgruppenmetallhalogeniden*, TU München, **2017**.
- [228] G. Fasol, M. Cardona, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Solid State Commun.* **1984**, *52*, 307–310.
- [229] D. J. Olego, J. A. Baumann, M. A. Kuck, R. Schachter, C. G. Michel, P. M. Racciah, *Solid State Commun.* **1984**, *52*, 311–314.
- [230] H. G. v. Schnering, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, *1*, 243–273.
- [231] B. Liu, L. Chen, G. Liu, A. N. Abbas, M. Fathi, C. Zhou, *ACS nano* **2014**, *8*, 5304–5314.
- [232] D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **1995**.
- [233] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Part I*, 4. ed., **1998**.
- [234] R. A. Robie, B. S. Hemingway, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures*, U.S. Geological Survey, **1995**.





## A. Anhang

### A.1. Nachtrag zu Kapitel 4

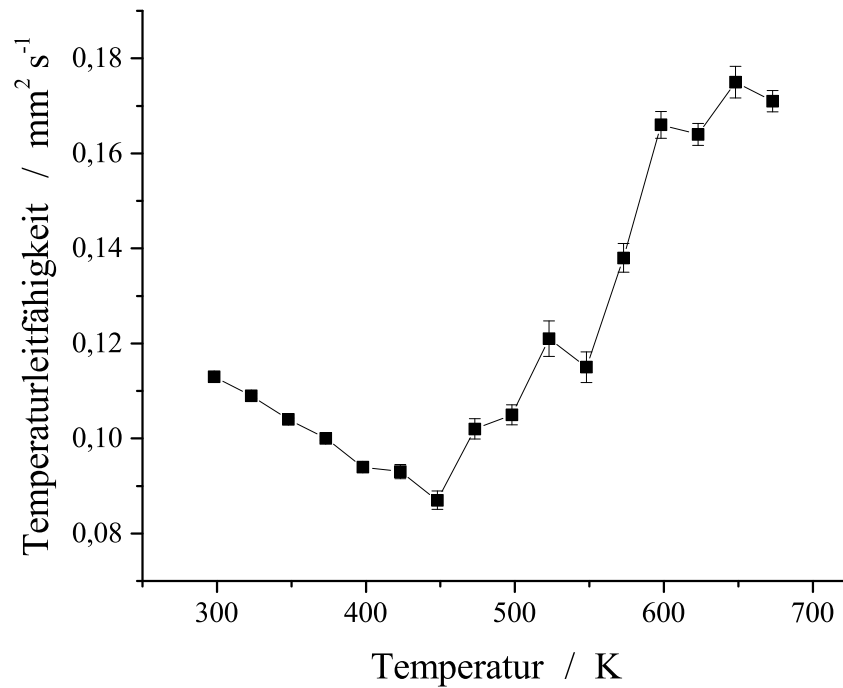


Abbildung A1.: Gemessene Temperaturleitfähigkeit  $a$  von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ .

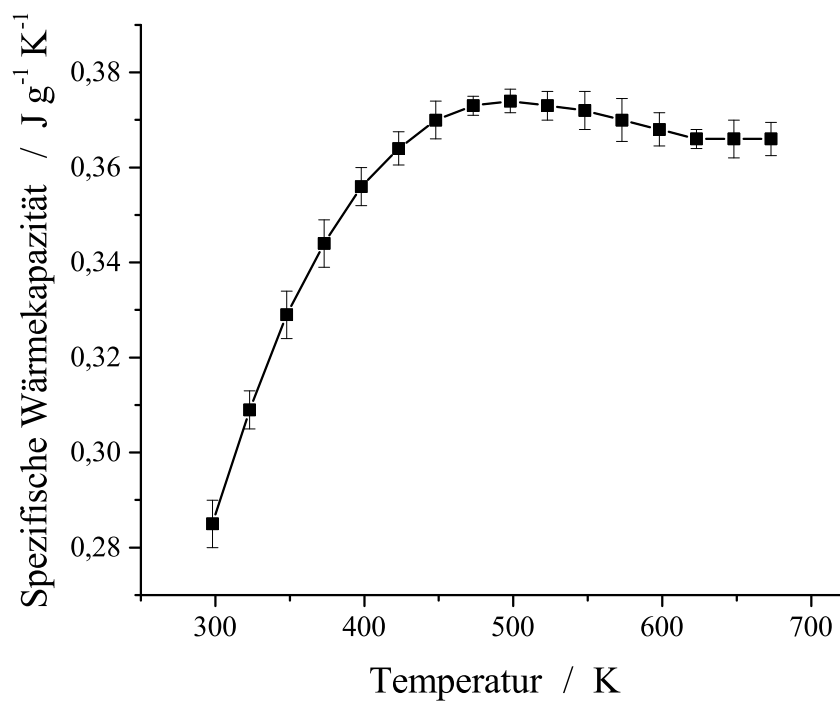


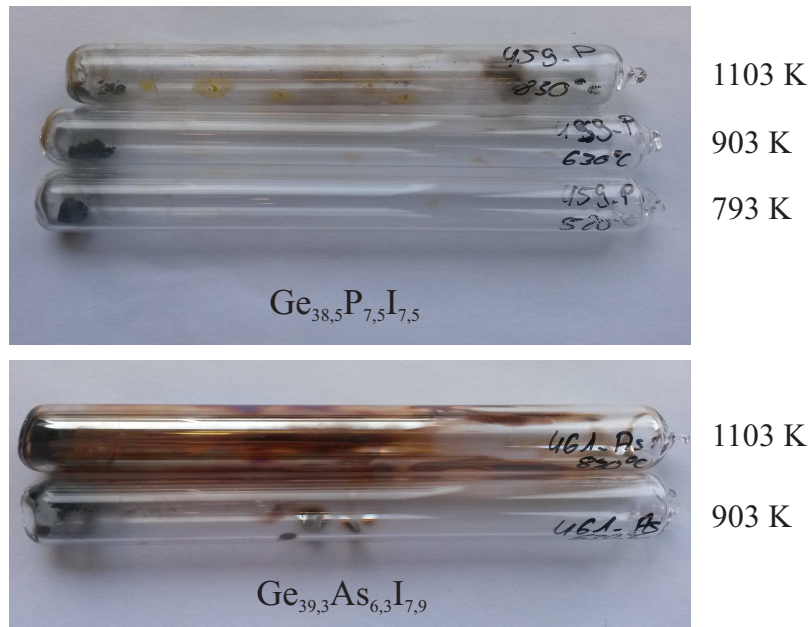
Abbildung A2.: Gemessene spezifische Wärmekapazität  $C_p$  von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ .

## A.2. Nachtrag zu Kapitel 6

**Tabelle A1.:** Ausgewählte EDS-Ergebnisse. Elementzusammensetzung (at%) der analysierten inversen Clathrate des Typ I im System Ge-*Pn*-*X* (*Pn* = P, As, Sb; *X* = Br, I).

Verfeinerte Zusammensetzung	Gemessener Gehalt			Ideales Verhältnis Ge: <i>Pn</i> : <i>X</i>
	Ge / at%	<i>Pn</i> / at%	<i>X</i> / at%	
$\text{Ge}_{38,7(1)}\text{P}_{7,3(1)}\text{I}_{7,55(2)}$	70(1)	14(2)	16(2)	72,5 : 13,5 : 14
$\text{Ge}_{39,3(1)}\text{As}_{6,3(1)}\text{I}_{7,87(2)}$	60(1)*	31(1)*	9(1)	74 : 11,5 : 14,5
$\text{Ge}_{38,9(6)}\text{Sb}_{7,1(6)}\text{I}_{7,57(2)}$	73(1)	15(1)	12(1)	72,5 : 13,5 : 14
$\text{Ge}_{40,5(6)}\text{Sb}_{5,5(6)}\text{Br}_{7,85(3)}$	70(3)	14(3)	16(3)	75 : 10,5 : 14,5

\* $E_{\text{Ge}} = 1,188 \text{ keV}$ ,  $E_{\text{As}} = 1,282 \text{ keV}$



**Abbildung A3.:** Ampullen mit  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  und  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  abgeschreckt bei 793, 903 und 1103 K.

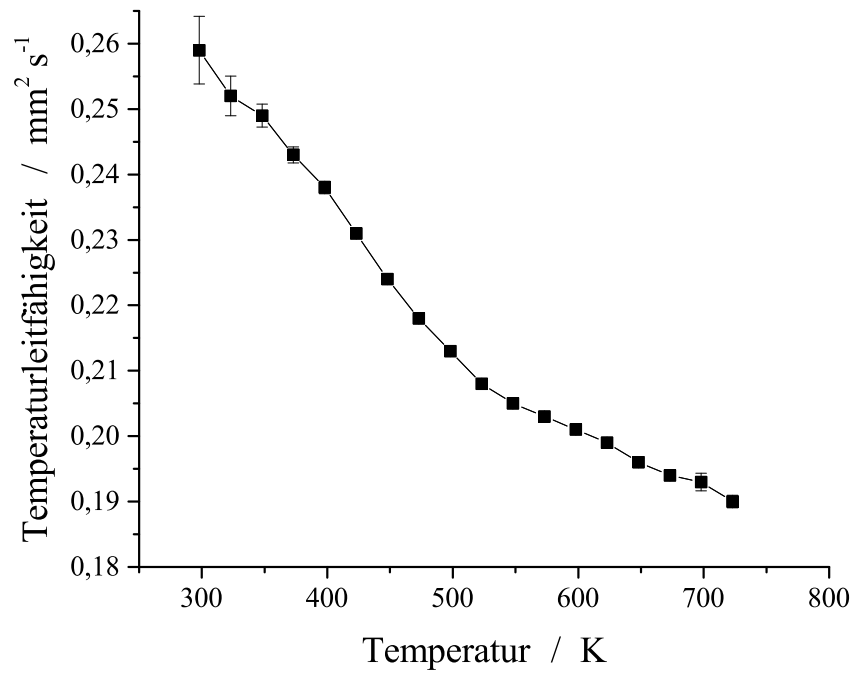
**Tabelle A2.:** Theoretische spezifische Wärmekapazitäten der Elemente im System Ge- $Pn$ -I ( $Pn = P, As$ ).

Temperatur / K	$C_p(\text{Ge})$ [232] / $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p(\text{P})$ [233] / $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p(\text{As})$ [234] / $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p(\text{I}_2)$ [234] / $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
300	0,3202	0,68818	0,32835	0,21477
350	0,32847	0,72186	0,33336	0,23837
400	0,3348	0,75047	0,33876	0,25034
450	0,3388	0,77152	0,34223	0,25428
500	0,34375	0,79264	0,3465	0,25428
550	0,34706	0,81369	0,34971	0,25034
600	0,3505	0,8349	0,35384	0,25034

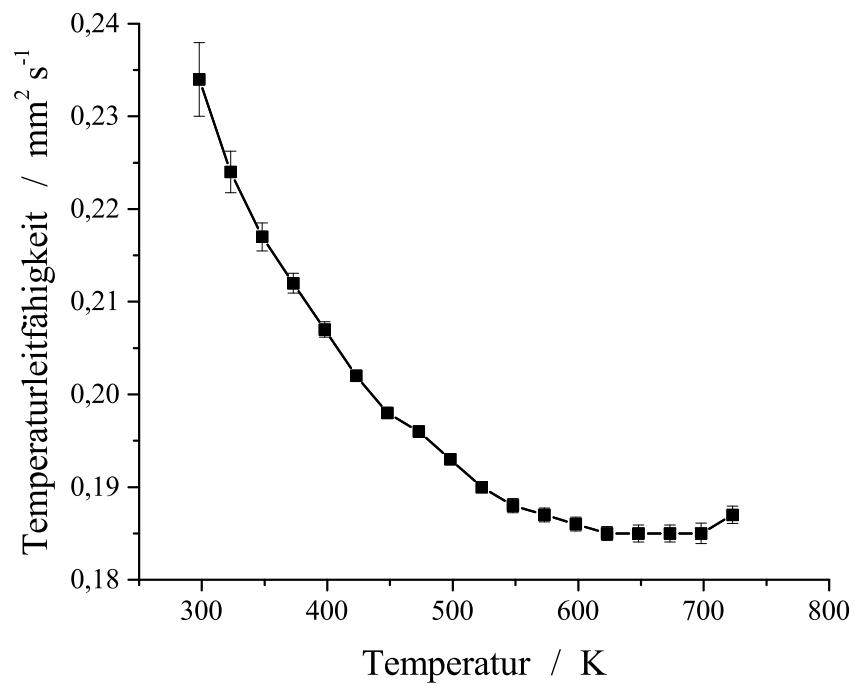
**Tabelle A3.:** Berechnete spezifische Wärmekapazitäten aus den Elementen für  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  und  $\text{Ge}_{39,4}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$ .

Temperatur / K	$C_p(\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5})$ / $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p(\text{Ge}_{39,4}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9})$ / $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
300	0,31356	0,29613
350	0,32686	0,30752
400	0,33576	0,31503
450	0,34069	0,31894
500	0,34536	0,32268
550	0,34795	0,32431
600	0,35157	0,32704

$$C_p(\text{Gesamt}) = \frac{m_{\text{Ge}} \cdot C_p(\text{Ge}) + m_{\text{Pn}} \cdot C_p(\text{Pn}) + m_{\text{I}_2} \cdot C_p(\text{I}_2)}{m_{\text{Gesamt}}}$$



**Abbildung A4.:** Gemessene Temperaturleitfähigkeit  $a$  von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  im Temperaturbereich von 300 – 730 K.



**Abbildung A5.:** Gemessene Temperaturleitfähigkeit  $a$  von  $\text{Ge}_{39,4}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  im Temperaturbereich von 300 – 730 K.

### A.3. Verfeinerungs- und kristallographische Daten

#### $\alpha$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub>

**Tabelle A4.:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  für  $\alpha$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub> aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0,0233(6)	0,0226(6)	0,0257(5)	0,0123(5)	0	0
Te2	0,0348(6)	0,0348(6)	0,0271(7)	0,0174(3)	0	0
Te3	0,0228(6)	0,0331(11)	0,0498(12)	0,0166(6)	0	0
Te4	0,0341(8)	0,0430(13)	0,0314(11)	0,0215(6)	0	0
Te5	0,0299(7)	0,0251(9)	0,0267(10)	0,0125(5)	0	0
Te6	0,0236(9)	0,0236(9)	0,0242(13)	0,0118(4)	0	0
Te7	0,021(16)	0,021(16)	0,000(19)	0,010(8)	0	0
Ag1	0,15(4)	0,17(4)	0,24(3)	0,13(3)	-0,14(3)	-0,14(3)
Ag2	0,074(3)	0,0435(13)	0,053(4)	0,0349(16)	0,015(3)	0,0007(14)
Ag3	0,274(16)	0,088(9)	0,027(4)	0,101(10)	0,038(6)	0,006(4)
Ag4	0,0348(9)	0,0370(9)	0,0500(11)	0,0175(8)	0	0
Ag5	0,041(2)	0,042(2)	0,059(3)	0,0192(19)	0	0
Ag6	0,095(8)	0,065(4)	0,056(5)	0,033(2)	-0,044(6)	0
Ag7	0,0425(10)	0,0697(19)	0,0396(12)	0,0348(9)	0,0002(7)	0
Ag8	0,20(4)	0,14(5)	0,013(14)	0,07(2)	0	0

**Tabelle A5.:** Anharmonische Beiträge dritter Ordnung der Silberatome in  $\alpha$ -Ag<sub>5-x</sub>Te<sub>3</sub>. Die Tensoren  $C_{ijk}$  sind in  $10^3 \cdot C_{ijk}$  angegeben.

Atom	$U_{111}$	$U_{112}$	$U_{113}$	$U_{122}$	$U_{123}$	$U_{133}$	$U_{222}$	$U_{223}$	$U_{233}$	$U_{333}$
Ag1	0,03(2)	0,04(2)	-0,09(4)	0,04(2)	-0,10(4)	0,24(7)	0,04(3)	-0,10(4)	0,26(7)	-0,6(1)
Ag2	0,004(1)	0,0013(7)	0,004(1)	-0,0009(5)	-0,0003(7)	0,007(2)	-0,0015(6)	-0,0032(5)	0,0039(9)	-0,001(3)
Ag3	-0,39(8)	-0,14(3)	-0,09(2)	-0,06(2)	-0,029(7)	0,012(6)	-0,04(1)	-0,021(5)	0,009(3)	0,028(4)
Ag5	0,002(1)	0,0007(7)	0	0,0021(7)	0	-0,001(1)	0,001(1)	0	-0,002(1)	0
Ag6	0,003(3)	-0,001(1)	-0,006(3)	-0,001(1)	-0,0008(8)	0,007(3)	0	-0,002(2)	0	0,000(5)
Ag7	-0,0001(4)	0,0004(3)	-0,0008(4)	0,0004(3)	-0,0025(3)	0,0003(5)	0	-0,0050(6)	0	0,001(1)
Ag8	-0,3(1)	-0,08(5)	0	-0,08(5)	0	0,05(2)	0	0	0	0

**Strukturmodell 1 von Ag<sub>2-x</sub>Te****Tabelle A6.:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  für das Strukturmodell 1 von Ag<sub>2-x</sub>Te bei 660 K aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0,121(4)	0,121(4)	0,142(11)	0,060(2)	0	0
Te2	0,124(17)	0,124(17)	0,105(17)	0,062(8)	0	0
Ag1	0,28(9)	0,28(9)	0,24(4)	0,05(4)	0	0
Ag2	0,42(3)	0,42(3)	0,51(7)	0,212(16)	0	0
Ag3	0,214(19)	0,214(19)	0,31(5)	0,107(9)	0	0
Ag4	0,080(15)	0,080(15)	0,22(9)	0,040(8)	0	0
Ag5	0,128(12)	0,128(12)	0,25(3)	0,064(6)	0	0



**Tabelle A7.:** Anharmonische Beiträge dritter Ordnung der Silberatome für das Strukturmodell 1 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bei 660 K. Die Tensoren  $C_{ijk}$  sind in  $10^3 \cdot C_{ijk}$  angegeben.

Atom	$U_{111}$	$U_{112}$	$U_{113}$	$U_{122}$	$U_{123}$	$U_{133}$	$U_{222}$	$U_{223}$	$U_{233}$	$U_{333}$
Ag1	3(4)	2,4(19)	0	-2,4(19)	0	0,21(11)	-3(4)	0	-0,21(11)	0
Ag2	-7(3)	3,6(17)	4,2(10)	3,6(17)	2,1(5)	0	7(3)	4,2(10)	0	0,7(2)
Ag3	-0,8(3)	-0,42(17)	0,5(2)	0,42(17)	0,24(10)	0	0,8(3)	0,5(2)	0	0,33(17)
Ag4	0,16(11)	0,08(6)	0,01(4)	-0,08(6)	0,005(19)	0	-0,16(11)	0,01(4)	0	-0,10(11)
Ag5	0,25(9)	0,13(4)	0	-0,13(4)	0	0	-0,25(9)	0	0	0

**Tabelle A8.:** Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre für das Strukturmodell 1 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$ .

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / Å
Te1	Ag2	1	2,44(4)
	Te1	1	2,68(2)
	Ag1	6	2,73(8)
	Ag4	3	2,96(5)
Te2	Ag4	3	2,72(1)
	Ag2	3	2,92(2)
Ag1	Ag1	2	1,7(2)
	Ag4	2	2,7(1)
	Te1	4	2,73(8)
Ag2	Ag1	2	3,0(2)
	Te1	1	2,44(4)
	Ag3	3	2,86(2)
	Te2	3	2,92(2)
Ag3	Ag4	3	2,99(6)
	Ag3	1	2,12(8)
	Ag4	1	2,2(1)
	Ag2	3	2,86(2)
Ag4	Ag5	3	2,91(2)
	Ag3	1	2,2(1)
	Te2	3	2,72(1)
	Ag1	3	2,7(1)
	Te1	3	2,96(5)
Ag5	Ag2	3	2,99(6)
	Ag3	6	2,91(2)

## Strukturmodell 2 von $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$

**Tabelle A9.:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  für das Strukturmodell 2 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bei 660 K aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0,114(6)	0,117318	0,149(8)	0,058659	0	0
Te2	0,154(16)	0,156237	0,222(16)	0,078118	0	0
Ag1	0,27(5)	0,259161	0,36(6)	-0,21(3)	0	0
Ag2	0,37(4)	0,439979	0,43(4)	0,219989	0	0
Ag3	0,124(15)	0,117335	0,125(18)	0,058668	0	0
Ag4	0,142(13)	0,163803	0,15(2)	0,081901	0	0
Ag5	0,111(10)	0,126885	0,22(2)	0,063442	0	0

**Tabelle A10.:** Anharmonische Beiträge dritter Ordnung der Silberatome für das Strukturmodell 2 von Ag<sub>2</sub>x-Te bei 660 K. Die Tensoren  $C_{ijk}$  sind in  $10^3 \cdot C_{ijk}$  angegeben.

Atom	$U_{111}$	$U_{112}$	$U_{113}$	$U_{122}$	$U_{123}$	$U_{133}$	$U_{222}$	$U_{223}$	$U_{233}$	$U_{333}$
Ag1	1,8(7)	-2,9(5)	0	1,4(3)	0	0,28(11)	0,59(5)	0	-0,26(5)	0
Ag2	0	0,12(5)	2,0(5)	-0,12(5)	1,47(8)	0	0	2,94(8)	0	0,52(11)
Ag3	-0,55(11)	-0,22(4)	0,02(3)	0,22(4)	0,04(2)	0	0,44(6)	0,07(4)	0	-0,09(2)
Ag5	0,20(13)	0,04(3)	-0,23(3)	-0,04(3)	-0,15(6)	0	-0,07(5)	-0,29(3)	0	-0,09(2)

**Tabelle A11.:** Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre für das Strukturmodell 2 von  $\text{Ag}_{2-x}\text{Te}$  bei 660 K aus Einkristalldaten.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / Å
Te1	Ag2	1	2,49(2)
	Ag1	6	2,71(1)
	Te1	1	2,73(1)
	Ag4	3	2,88(1)
	Ag1	6	2,89(2)
Te2	Ag5	2	2,75(2)
	Ag3	6	2,77(1)
Ag1	Ag1	1	0,21(5)
	Ag1	1	0,99(9)
	Ag1	2	1,11(9)
	Ag1	1	1,20(5)
	Ag4	2	2,42(2)
	Te1	2	2,72(1)
	Te1	2	2,89(5)
Ag2	Te1	1	2,49(2)
	Ag5	3	2,85(1)
Ag3	Ag3	1	1,15(3)
	Te2	3	2,76(1)
	Ag4	1	2,83(3)
Ag4	Ag1	6	2,42(2)
	Ag5	3	2,78(1)
	Ag3	1	2,83(3)
	Te1	3	2,88(1)
Ag5	Te2	1	2,75(2)
	Ag4	3	2,78(1)
	Ag2	3	2,85(1)

**Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub>****Tabelle A12.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> bei 298 K aus Einkristalldaten.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
I1	0,775(8)	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0045(3)
I2	1	6 <i>d</i>	1/4	1/2	0	0,0126(1)
Ge1	1	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0052(2)
Ge2	0,543(7)	16 <i>i</i>	0,18481(5)	0,18481(5)	0,18481(5)	0,0054(2)
P2	0,457	16 <i>i</i>	0,18481(5)	0,18481(5)	0,18481(5)	0,0054(2)
Ge3	1	24 <i>k</i>	0,30677(5)	0,11862(5)	0	0,0055(1)

**Tabelle A13.:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> bei 298 K aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
I1	0,0045(6)	0,0045(6)	0,0045(6)	0	0	0
I2	0,0082(4)	0,0149(3)	0,0149(3)	0	0	0
Ge1	0,0046(4)	0,0065(5)	0,0046(4)	0	0	0
Ge2	0,0054(4)	0,0054(4)	0,0054(4)	0,00001(19)	0,00001(19)	0,00001(19)
P2	0,0054(4)	0,0054(4)	0,0054(4)	0,00001(19)	0,00001(19)	0,00001(19)
Ge3	0,0058(3)	0,0050(3)	0,0059(3)	-0,0006(2)	0	0

**Tabelle A14.:** Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in Ge<sub>38,5</sub>P<sub>7,5</sub>I<sub>7,5</sub> bei 298 K aus Einkristalldaten.

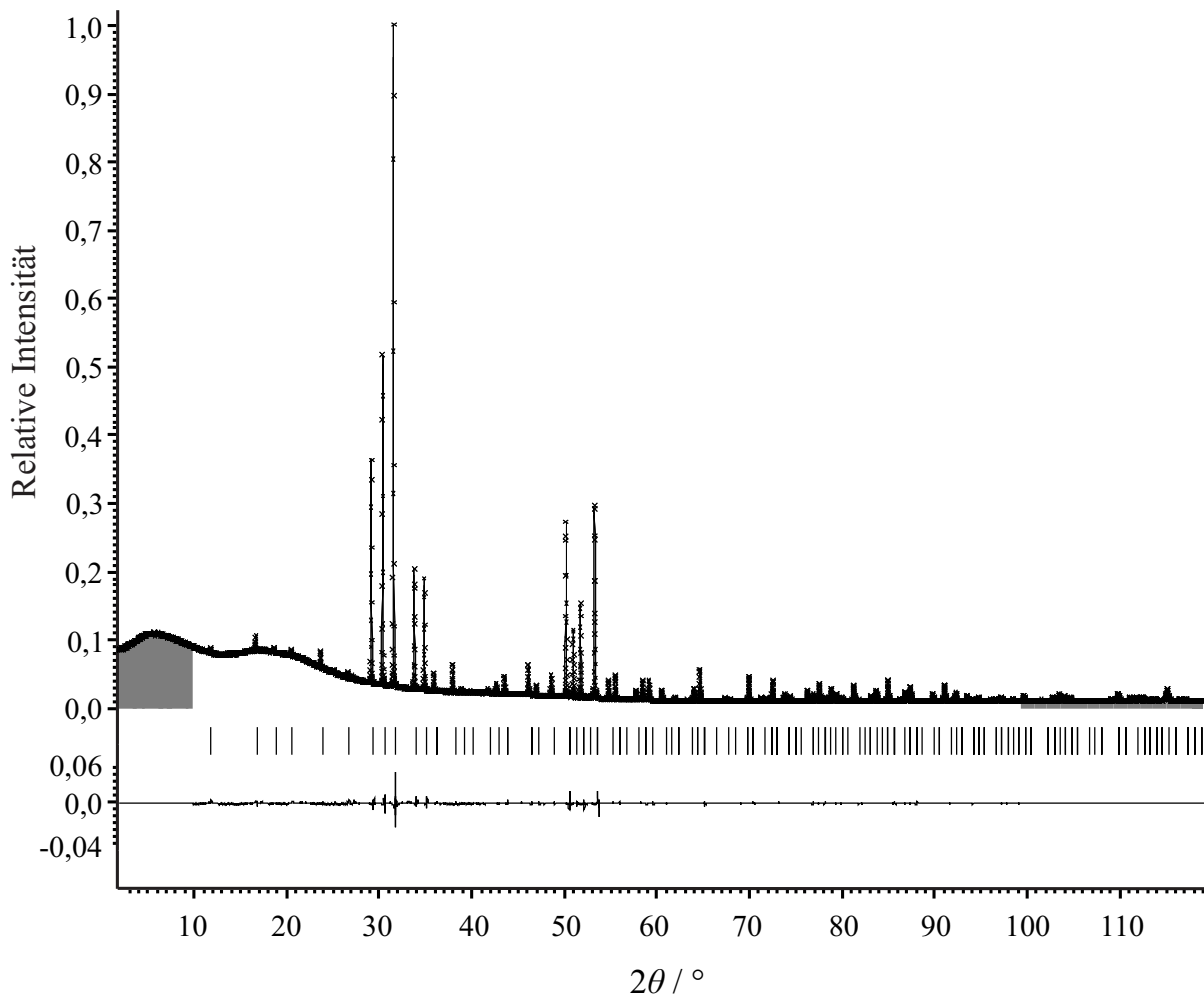
Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / $\text{\AA}$
Ge1	Ge3	4	2,4556(5)
Ge2 P2	Ge2 P2	1	2,3732(8)
	Ge3	3	2,4287(6)
Ge3	Ge1	1	2,4556(5)
	Ge2 P2	2	2,4287(6)
	Ge3	1	2,4932(8)

**Tabelle A15.:** Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  aus einer Rietveldverfeinerung.

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ge}_{38,58(8)}\text{P}_{7,42(8)}\text{I}_{7,62(1)}$
Diffraktometer	<i>STADI P</i> (STOE, Mythen 1K Detektor)
Strahlung, Monochromator	Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, Ge
Temperatur / K	293
$\theta$ -Bereich / °	10 – 100
Raumgruppe	$Pm\bar{3}n$
Pearson Symbol	cP54
$a$ / Å	10,51647(9)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1163,08(2)
$Z$	1
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	3997,5
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	5,71
Zahl der Datenpunkte	7854
Zahl der Parameter	37
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrund	16 Legendre-Polynome
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,91
$R_p$ / $wR_p$	0,0189 / 0,0271
$R1$ / $wR2$ (alle Daten)	0,0156 / 0,0190
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0,33 / -0,36

**Tabelle A16.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  / Å<sup>2</sup> für  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$  bei 293 K aus einer Rietveldverfeinerung.

Atom	<i>sof</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
I1	0,811(5)	$2a$	0	0	0	0,0120(9)
I2	1	$6d$	1/4	1/2	0	0,0160(4)
Ge1	1	$6c$	1/2	1/4	0	0,0090(5)
Ge2	0,536(5)	$16i$	0,18497(7)	0,18497(7)	0,18497(7)	0,0088(6)
P2	0,464	$16i$	0,18497(7)	0,18497(7)	0,18497(7)	0,0088(6)
Ge3	1	$24k$	0,30652(8)	0,11875(8)	0	0,0093(3)



**Abbildung A6.:** Rietveldanalyse von  $\text{Ge}_{38,5}\text{P}_{7,5}\text{I}_{7,5}$ . Experimentell erhaltene Daten sind als Kreuze und die Profilanpassung als Linie eingezeichnet. Die Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen Daten und der Profilanpassung sind davon unterhalb dargestellt. Graue Bereiche wurden für die Verfeinerung nicht berücksichtigt.



**Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub>**

**Tabelle A17.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> bei 293 K aus Einkristalldaten. Der Arsengehalt wurde anhand der Zintlregel unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität berechnet und auf alle drei Gerüstpositionen statistisch verteilt.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
I1	0,934(8)	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0044(3)
I2	1	6 <i>d</i>	1/4	1/2	0	0,0126(2)
Ge1	0,8634	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0068(3)
As1	0,1366	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0068(3)
Ge2	0,8634	16 <i>i</i>	0,18350(4)	0,18350(4)	0,18350(4)	0,0048(1)
As2	0,1366	16 <i>i</i>	0,18350(4)	0,18350(4)	0,18350(4)	0,0048(1)
Ge3	0,8486	24 <i>k</i>	0,30974(6)	0,11741(6)	0	0,0059(2)
As3	0,1344	24 <i>k</i>	0,30974(6)	0,11741(6)	0	0,0059(2)

**Tabelle A18.:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>39,3</sub>As<sub>6,3</sub>I<sub>7,9</sub> bei 293 K aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
I1	0,0044(6)	0,0044(6)	0,0044(6)	0	0	0
I2	0,0080(4)	0,0149(3)	0,0149(3)	0	0	0
Ge1	0,0062(4)	0,0079(6)	0,0062(4)	0	0	0
As1	0,0062(4)	0,0079(6)	0,0062(4)	0	0	0
Ge2	0,0048(3)	0,0048(3)	0,0048(3)	−0,000 16(17)	−0,000 16(17)	−0,000 16(17)
As2	0,0048(3)	0,0048(3)	0,0048(3)	−0,000 16(17)	−0,000 16(17)	−0,000 16(17)
Ge3	0,0062(4)	0,0052(4)	0,0063(4)	−0,0013(2)	0	0
As3	0,0062(4)	0,0052(4)	0,0063(4)	−0,0013(2)	0	0

**Tabelle A19.:** Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  bei 298 K aus Einkristalldaten.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / Å
Ge1 As1	Ge3 As3	4	2,4622(6)
Ge2 As2	Ge2 As2	1	2,4460(6)
	Ge3 As3	3	2,4668(6)
Ge3 As3	Ge1 As1	1	2,4622(6)
	Ge2 As2	2	2,4668(6)
	Ge3 As3	1	2,4933(9)

**Tabelle A20.:** Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  aus einer Rietveldverfeinerung.

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ge}_{39,3(1)}\text{As}_{6,3(1)}\text{I}_{7,87(2)}$
Diffraktometer	STADI P (STOE, Mythen 1K Detektor)
Strahlung, Monochromator	Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, Ge
Temperatur / K	293
$\theta$ -Bereich / °	4 – 100
Raumgruppe	$Pm\bar{3}n$
Pearson Symbol	cP54
$a$ / Å	10,64729(7)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1207,03(1)
$Z$	1
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	4322,4
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	5,95
Zahl der Datenpunkte	7854
Zahl der Parameter	32
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrund	15 Legendre-Polynome
Goodness of fit ( $F^2$ )	5,42
$R_p$ / $wR_p$	0,0583 / 0,0983
$R1$ / $wR2$ (alle Daten)	0,0464 / 0,0828
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	2,73 / -3,19

**Tabelle A21.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  / Å<sup>2</sup> für  $\text{Ge}_{39,3}\text{As}_{6,3}\text{I}_{7,9}$  bei 298 K aus einer Rietveldverfeinerung.

Atom	<i>sof</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
I1	0,9336	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0084(9)
I2	1	6 <i>d</i>	1/4	1/2	0	0,0080(6)
Ge1	0,1366	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0113(10)
As1	0,8634	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0113(10)
Ge2	0,8634	16 <i>i</i>	0,183335	0,183335	0,183335	0,0006(5)
As2	0,1366	16 <i>i</i>	0,183335	0,183335	0,183335	0,0006(5)
Ge3	0,1344	24 <i>k</i>	0,30981(15)	0,11726(15)	0	0,0097(5)
As3	0,8486	24 <i>k</i>	0,30981(15)	0,11726(15)	0	0,0097(5)

**Ge<sub>38,2</sub>Sb<sub>7,8</sub>Br<sub>7,8</sub>****Tabelle A22.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>38,2</sub>Sb<sub>7,8</sub>Br<sub>7,8</sub> bei 298 K aus Einkristalldaten.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Br1	0,94(1)	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0176(4)
Br2	1	6 <i>d</i>	1/4	1/2	0	0,0258(3)
Ge1	1	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0215(4)
Ge2	0,82(1)	16 <i>i</i>	0,18307(3)	0,18307(3)	0,18307(3)	0,0084(2)
Sb2	0,19	16 <i>i</i>	0,18307(3)	0,18307(3)	0,18307(3)	0,0084(2)
Ge3	0,89(1)	24 <i>k</i>	0,31124(5)	0,11698(5)	0	0,0125(2)
Sb3	0,11	24 <i>k</i>	0,31124(5)	0,11698(5)	0	0,0125(2)

**Tabelle A23.:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>38,2</sub>Sb<sub>7,8</sub>Br<sub>7,8</sub> bei 298 K aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Br1	0,0069(6)	0,0069(6)	0,0069(6)	0	0	0
Br2	0,0159(6)	0,0337(5)	0,0337(5)	0	0	0
Ge1	0,0093(4)	0,0146(6)	0,0093(4)	0	0	0
Ge2	0,0084(3)	0,0084(3)	0,0084(3)	0,00047(13)	0,00047(13)	0,00047(13)
Sb2	0,0084(3)	0,0084(3)	0,0084(3)	0,00047(13)	0,00047(13)	0,00047(13)
Ge3	0,0156(4)	0,0099(3)	0,0121(3)	−0,0015(2)	0	0
Sb3	0,0156(4)	0,0099(3)	0,0121(3)	−0,0015(2)	0	0

**Tabelle A24.:** Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre in  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$  bei 298 K aus Einkristalldaten.

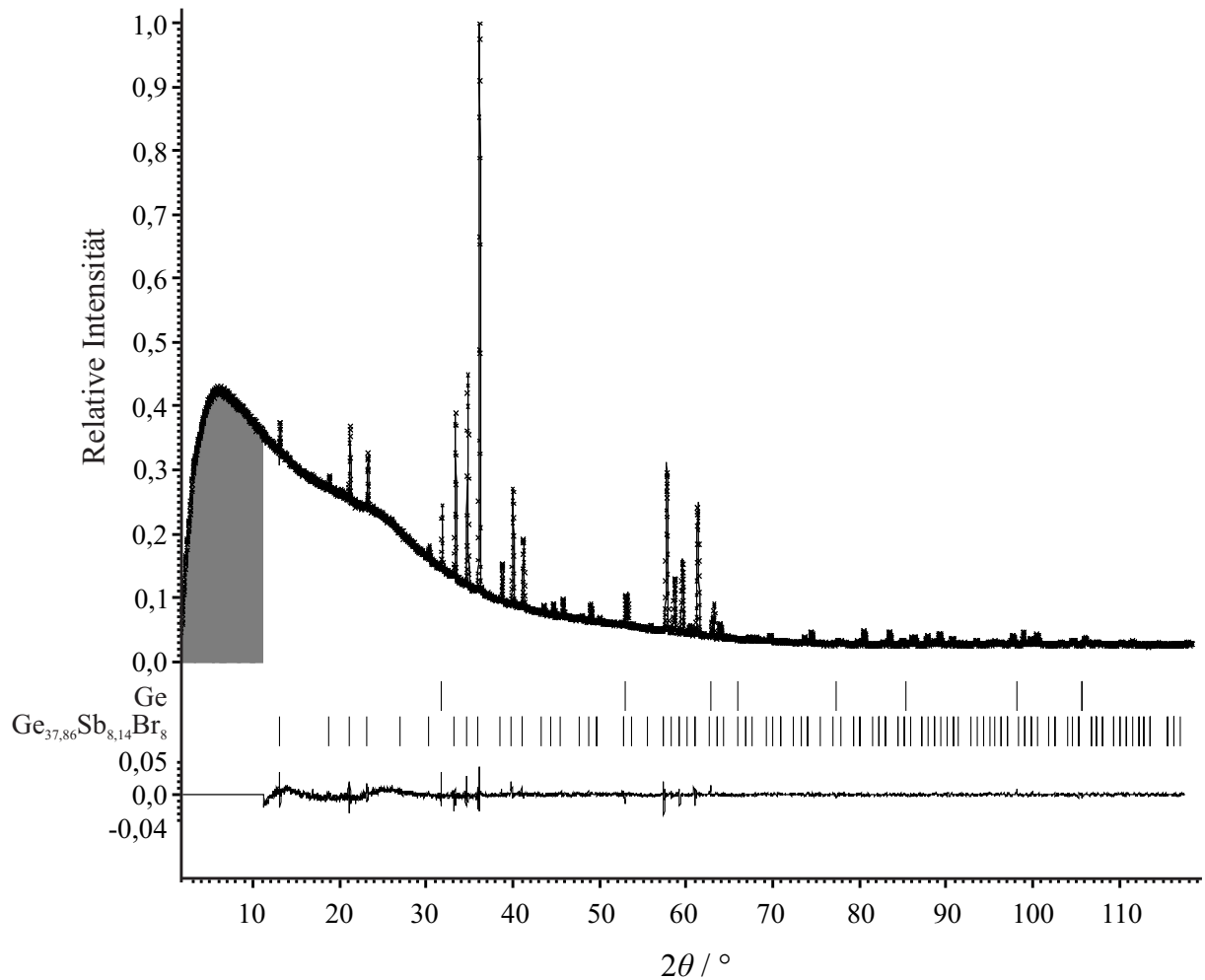
Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / Å
Ge1	Ge3 Sb3	4	2,4897(5)
Ge2 Sb2	Ge2 Sb2	1	2,4998(5)
	Ge3 Sb3	3	2,5126(5)
Ge3 Sb3	Ge1	1	2,4897(5)
	Ge2 Sb2	2	2,5126(5)
	Ge3 Sb3	1	2,5224(7)

**Tabelle A25.:** Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$  aus einer Rietveldverfeinerung.

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ge}_{37,9(4)}\text{Sb}_{8,1(4)}\text{Br}_8$
Diffraktometer	<i>STADI P</i> (STOE, Mythen 1K Detektor)
Strahlung, Monochromator	Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, Ge
Temperatur / K	293
$\theta$ -Bereich / °	10 – 100
Raumgruppe	$Pm\bar{3}n$
Pearson Symbol	cP54
$a$ / Å	10,8216(2)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1267,29(4)
$Z$	1
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	4378,6
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	5,74
Zahl der Datenpunkte	6530
Zahl der Parameter	37
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrund	12 Legendre-Polynome
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,40
$R_p$ / $wR_p$	0,0197 / 0,0262
$R1$ / $wR2$ (alle Daten)	0,0469 / 0,0362
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0,62 / -1,45

**Tabelle A26.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  / Å<sup>2</sup> für  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{7,8}\text{Br}_{7,8}$  bei 293 K aus einer Rietveldverfeinerung.

Atom	<i>sof</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Br1	1	$2a$	0	0	0	0,0262(19)
Br2	1	$6d$	1/4	1/2	0	0,0436(17)
Ge1	1	$6c$	1/2	1/4	0	0,0346(18)
Ge2	0,789(12)	$16i$	0,18252(12)	0,18252(12)	0,18252(12)	0,0242(9)
Sb2	0,211	$16i$	0,18252(12)	0,18252(12)	0,18252(12)	0,0242(9)
Ge3	0,801(9)	$24k$	0,31349(16)	0,11714(14)	0	0,0348(8)
Sb3	0,199	$24k$	0,31349(16)	0,11714(14)	0	0,0348(8)



**Abbildung A7.:** Rietveldanalyse von  $\text{Ge}_{38,2}\text{Sb}_{8,14}\text{Br}_8$ . Experimentell erhaltene Daten sind als Kreuze und die Profilanpassung als Linie eingezeichnet. Die Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen Daten und der Profilanpassung sind davon unterhalb dargestellt. Graue Bereiche wurden für die Verfeinerung nicht berücksichtigt.

**Ge<sub>38,4</sub>Sb<sub>7,6</sub>I<sub>7,6</sub>****Tabelle A27.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>38,4</sub>Sb<sub>7,6</sub>I<sub>7,6</sub> bei 298 K aus Einkristalldaten.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
I1	0,784(9)	2 <i>a</i>	0	0	0	0,0176(4)
I2	1	6 <i>d</i>	1/4	1/2	0	0,0258(3)
Ge1	0,91(1)	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0215(4)
Sb1	0,09	6 <i>c</i>	1/2	1/4	0	0,0215(4)
Ge2	0,78(2)	16 <i>i</i>	0,18356(4)	0,18356(4)	0,18356(4)	0,0197(2)
Sb2	0,21	16 <i>i</i>	0,18356(4)	0,18356(4)	0,18356(4)	0,0197(2)
Ge3	0,87(1)	24 <i>k</i>	0,30922(6)	0,11727(6)	0	0,0220(2)
Sb3	0,13	24 <i>k</i>	0,30922(6)	0,11727(6)	0	0,0220(2)

**Tabelle A28.:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  für Ge<sub>38,4</sub>Sb<sub>7,6</sub>I<sub>7,6</sub> bei 298 K aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
I1	0,0176(7)	0,0176(7)	0,0176(7)	0	0	0
I2	0,0201(5)	0,0287(4)	0,0287(4)	0	0	0
Ge1	0,0196(6)	0,0252(9)	0,0196(6)	0	0	0
Sb1	0,0196(6)	0,0252(9)	0,0196(6)	0	0	0
Ge2	0,0197(3)	0,0197(3)	0,0197(3)	0,00015(16)	0,00015(16)	0,00015(16)
Sb2	0,0197(3)	0,0197(3)	0,0197(3)	0,00015(16)	0,00015(16)	0,00015(16)
Ge3	0,0223(4)	0,0212(4)	0,0225(4)	-0,0021(3)	0	0
Sb3	0,0223(4)	0,0212(4)	0,0225(4)	-0,0021(3)	0	0

**Tabelle A29.:** Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre für  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  bei 298 K aus Einkristalldaten.

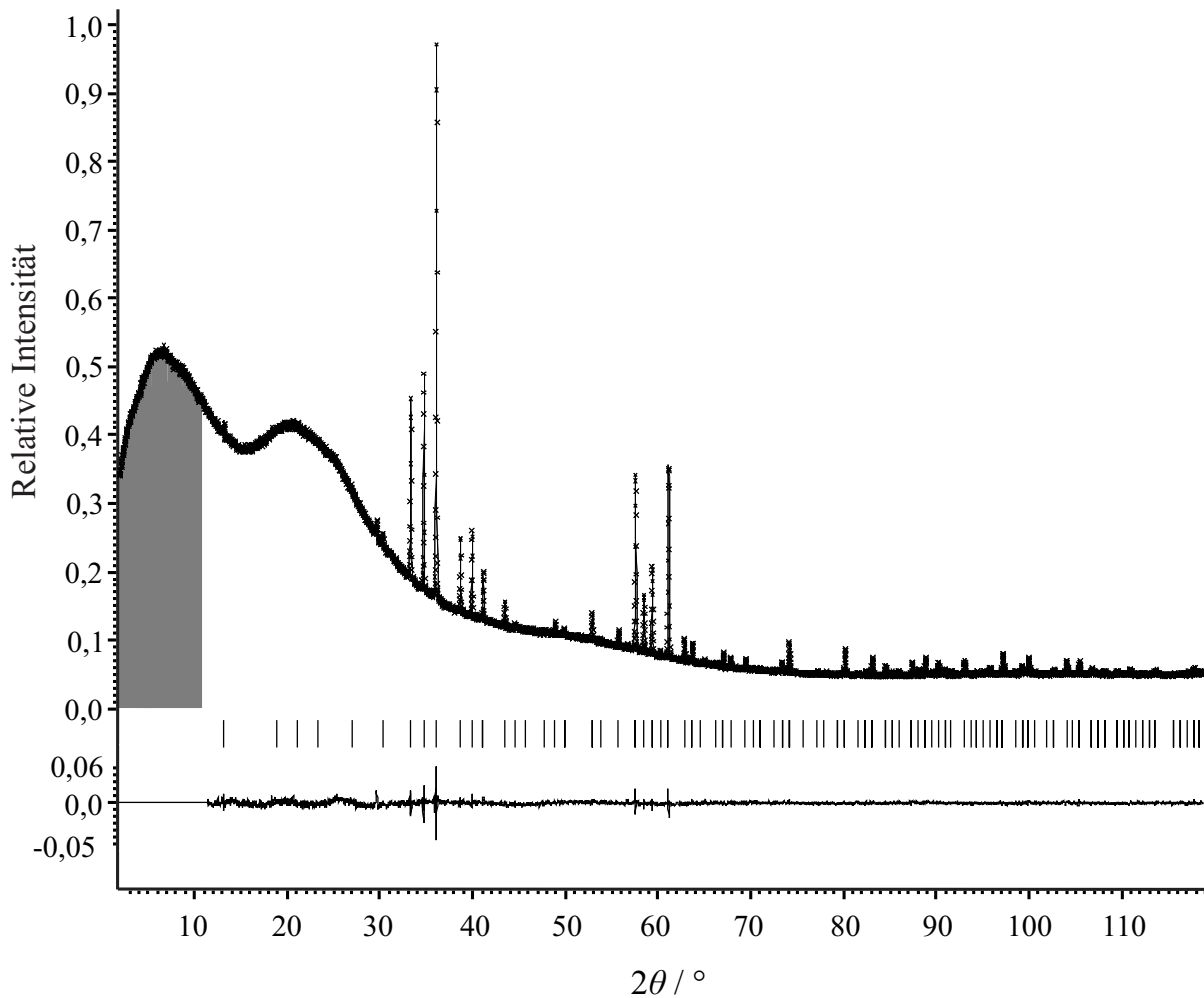
Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / Å
Ge1 Sb1	Ge3 Sb3	4	2,5237(7)
Ge2 Sb2	Ge2 Sb2	1	2,4991(6)
	Ge3 Sb3	3	2,5206(6)
Ge3 Sb3	Ge1 Sb1	1	2,5237(7)
	Ge2 Sb2	2	2,5206(6)
	Ge3 Sb3	1	2,5469(9)

**Tabelle A30.:** Verfeinerungsparameter und kristallographische Daten für  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  aus einer Rietveldverfeinerung.

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ge}_{36,7(9)}\text{Sb}_{9,3(9)}\text{I}_{7,92(3)}$
Diffraktometer	<i>STADI P</i> (STOE, Mythen IK Detektor)
Strahlung, Monochromator	Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge
Temperatur / K	293
$\theta$ -Bereich / °	10 – 100
Raumgruppe	$Pm\bar{3}n$
Pearson Symbol	cP54
$a$ / Å	10,9016(2)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1295,6
$Z$	1
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	4801,4
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	6,15
Zahl der Datenpunkte	6530
Zahl der Parameter	38
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrund	17 Legendre-Polynome
Goodness of fit ( $F^2$ )	1,1
$R_p$ / $wR_p$	0,0130 / 0,0178
$R1$ / $wR2$ (alle Daten)	0,0428 / 0,0283
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	1,00 / -1,24

**Tabelle A31.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  / Å<sup>2</sup> für  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$  bei 298 K aus einer Rietveldverfeinerung.

Atom	<i>sof</i>	Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
I1	0,958(13)	$2a$	0	0	0	0,0055(19)
I2	1	$6d$	1/4	1/2	0	0,0100(13)
Ge1	0,76(3)	$6c$	1/2	1/4	0	0,019(2)
Sb1	0,24	$6c$	1/2	1/4	0	0,019(2)
Ge2	0,811(19)	$16i$	0,18349(13)	0,18349(13)	0,18349(13)	0,0045(11)
Sb2	0,189	$16i$	0,18349(13)	0,18349(13)	0,18349(13)	0,0045(11)
Ge3	0,80(2)	$24k$	0,30854(19)	0,11674(19)	0	0,0121(10)
Sb3	0,20	$24k$	0,30854(19)	0,11674(19)	0	0,0121(10)



**Abbildung A8.:** Rietveldanalyse von  $\text{Ge}_{38,4}\text{Sb}_{7,6}\text{I}_{7,6}$ . Experimentell erhaltene Daten sind als Kreuze und die Profilanpassung als Linie eingezeichnet. Die Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen Daten und der Profilanpassung sind davon unterhalb dargestellt. Graue Bereiche wurden für die Verfeinerung nicht berücksichtigt.



**P<sub>20,56</sub>Sb<sub>0,44</sub>****Tabelle A32.:** Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren (*sof*) und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$  für P<sub>20,56</sub>Sb<sub>0,44</sub> bei 293 K aus Einkristalldaten. Alle Lagen liegen auf der Wyckoffposition 4g.

Atom	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
P1	1	0,44661(17)	0,05554(16)	0,32176(7)	0,0239(5)
P2	1	0,67572(16)	0,02820(16)	0,61404(8)	0,0255(5)
P3	1	0,20000(17)	0,19518(16)	0,82045(7)	0,0246(5)
P4	1	0,07569(16)	0,72342(16)	0,38401(7)	0,0210(5)
P5	1	0,06292(16)	0,55304(16)	0,17405(7)	0,0250(5)
P6	1	0,18165(16)	0,48219(16)	0,10680(8)	0,0255(5)
P7	1	0,29926(17)	0,31999(17)	0,17606(7)	0,0253(5)
P8	1	0,42458(16)	0,22198(16)	0,11527(7)	0,0220(5)
P9	1	0,29139(15)	0,13552(16)	0,57208(7)	0,0217(5)
P10	1	0,50022(16)	0,15570(17)	0,54251(7)	0,0229(5)
P11	1	0,54036(16)	0,61422(16)	0,07134(7)	0,0225(5)
P12	1	0,25029(15)	0,59550(16)	0,45651(7)	0,0185(4)
P13	1	0,19956(15)	0,36459(16)	0,43323(7)	0,0230(5)
P14	1	0,00624(15)	0,35048(17)	0,03556(7)	0,0229(5)
P15	1	0,03609(15)	0,12363(16)	0,06794(7)	0,0223(5)
P16	1	0,24875(15)	0,09335(16)	0,04381(7)	0,0193(4)
P17	1	0,3662(2)	0,1013(2)	0,67342(8)	0,0356(6)
P18	1	0,3608(2)	0,62061(19)	0,32737(7)	0,0385(6)
P19	0,856(3)	0,09669(16)	0,35536(16)	0,32880(6)	0,0468(5)
Sb19	0,144	0,09669(16)	0,35536(16)	0,32880(6)	0,0468(5)
P20	0,704(3)	0,09699(12)	0,15695(13)	0,17698(5)	0,0479(4)
Sb20	0,296	0,09699(12)	0,15695(13)	0,17698(5)	0,0479(4)
P21	1	0,44604(17)	0,68156(17)	0,20069(7)	0,0280(5)

**Tabelle A33.:** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{P}_{20,56}\text{Sb}_{0,44}$  bei 293 K aus Einkristalldaten.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P1	0,0209(7)	0,0238(8)	0,0245(8)	-0,0035(6)	0,0024(6)	0,0030(6)
P2	0,0180(7)	0,0222(8)	0,0363(9)	-0,0023(6)	0,0074(6)	0,0036(6)
P3	0,0188(7)	0,0276(8)	0,0277(9)	0,0048(6)	0,0070(6)	-0,0081(6)
P4	0,0171(7)	0,0216(7)	0,0256(8)	-0,0031(6)	0,0078(6)	0,0013(6)
P5	0,0203(8)	0,0255(8)	0,0264(8)	0,0041(6)	0,0017(6)	-0,0057(6)
P6	0,0182(7)	0,0223(7)	0,0341(9)	0,0037(6)	0,0041(6)	-0,0096(6)
P7	0,0205(7)	0,0261(8)	0,0279(9)	0,0056(6)	0,0042(6)	-0,0059(6)
P8	0,0184(7)	0,0206(7)	0,0281(9)	0,0022(6)	0,0086(6)	-0,0012(6)
P9	0,0171(7)	0,0225(8)	0,0248(8)	-0,0040(6)	0,0048(6)	0,0020(6)
P10	0,0192(7)	0,0226(7)	0,0267(8)	-0,0056(7)	0,0061(6)	0,0027(6)
P11	0,0186(7)	0,0258(8)	0,0240(8)	0,0025(6)	0,0076(6)	-0,0044(6)
P12	0,0166(7)	0,0198(7)	0,0209(8)	-0,0033(6)	0,0085(6)	-0,0005(6)
P13	0,0189(7)	0,0225(8)	0,0275(8)	-0,0019(6)	0,0064(6)	0,0040(6)
P14	0,0173(7)	0,0229(7)	0,0280(8)	0,0033(6)	0,0054(6)	-0,0047(6)
P15	0,0177(7)	0,0244(8)	0,0244(8)	0,0001(6)	0,0053(6)	-0,0029(6)
P16	0,0164(7)	0,0216(7)	0,0208(8)	0,0062(6)	0,0066(6)	0,0005(6)
P17	0,0404(9)	0,0459(10)	0,0196(8)	0,0138(8)	0,0068(7)	0,0007(7)
P18	0,0488(10)	0,0460(10)	0,0143(8)	0,0222(9)	-0,0021(7)	-0,0046(7)
P19	0,0540(9)	0,0513(9)	0,0305(8)	0,0061(7)	0,0039(6)	0,0037(6)
Sb19	0,0540(9)	0,0513(9)	0,0305(8)	0,0061(7)	0,0039(6)	0,0037(6)
P20	0,0425(6)	0,0542(7)	0,0449(7)	-0,0049(5)	0,0084(4)	-0,0079(5)
Sb20	0,0425(6)	0,0542(7)	0,0449(7)	-0,0049(5)	0,0084(4)	-0,0079(5)
P21	0,0287(7)	0,0341(9)	0,0209(7)	-0,0018(7)	0,0067(6)	0,0005(6)

**Tabelle A34.:** Interatomare Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre für  $P_{20,56}Sb_{0,44}$  bei 293 K aus Einkristalldaten. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / Å	Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand / Å
P1	P8	1	2,199(2)	P12	P11	1	2,199(2)
	P2	1	2,209(3)		P13	1	2,202(2)
	P17	1	2,228(2)		P4	1	2,281(2)
P2	P1	1	2,209(3)	P13	P12	1	2,202(2)
	P3	1	2,217(2)		P14	1	2,207(2)
	P10	1	2,272(2)		P19 Sb19	1	2,290(2)
P3	P4	1	2,204(2)	P14	P15	1	2,198(2)
	P2	1	2,217(2)		P13	1	2,207(2)
	P18	1	2,226(2)		P6	1	2,288(2)
P4	P3	1	2,204(2)	P15	P16	1	2,197(2)
	P5	1	2,208(2)		P14	1	2,198(2)
	P12	1	2,281(2)		P20 Sb20	1	2,392(2)
P5	P6	1	2,205(2)	P16	P15	1	2,197(2)
	P4	1	2,208(2)		P9	1	2,198(2)
	P19 Sb19	1	2,326(2)		P8	1	2,278(2)
P6	P5	1	2,205(2)	P17	P21	1	2,154(2)
	P7	1	2,215(2)		P9	1	2,225(2)
	P14	1	2,288(2)		P1	1	2,228(2)
P7	P6	1	2,215(2)	P18	P21	1	2,127(3)
	P8	1	2,218(2)		P11	1	2,219(2)
	P20 Sb20	1	2,397(2)		P3	1	2,226(2)
P8	P1	1	2,199(2)	P19 Sb19	P13	1	2,290(2)
	P7	1	2,218(2)		P5	1	2,326(2)
	P16	1	2,278(2)		P20 Sb20	1	2,529(2)
P9	P16	1	2,198(2)	P20 Sb20	P15	1	2,392(2)
	P10	1	2,217(2)		P7	1	2,397(2)
	P17	1	2,225(2)		P19 Sb19	1	2,529(2)
P10	P11	1	2,209(2)	P21	P18	1	2,127(3)
	P9	1	2,217(2)		P17	1	2,154(2)
	P2	1	2,272(2)		P21	1	2,177(2)
P11	P12	1	2,199(2)				
	P10	1	2,209(2)				
	P18	1	2,219(2)				



## B. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit:

- *Inorganic Clathrates: A Polyhedron with 22 Vertices and up to Ninefold Coordinated Phosphorus Atoms*  
F. Baumer, T. Nilges *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3424-3425.
- *Antimony-Substituted Violet Phosphorus: Synthesis, Characterization and Device Application*  
F. Baumer, Y. Ma, C. Shen, A. Zhang, L. Chen, Y. Liu, D. Pfister, T. Nilges, C. Zhou *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 4105-4113.
- *Towards MXPn-Type Compounds in the Systems Ge-Pn-I with Pn = P, As – New Insights in the Structures and Properties of Inverse Type-I Clathrates*  
F. Baumer, F. Reiter, T. Nilges *in Vorbereitung*.
- *A High Temperature Way to Ag<sub>1.9</sub>Te via Topotactic Transition of Stützite and its Thermal and Thermoelectric Properties*  
F. Baumer, T. Nilges *in Vorbereitung*.

Veröffentlichungen als Koautor:

- *Synthesis and structure determination of the first lead arsenide phosphide Pb<sub>2</sub>As<sub>x</sub>P<sub>14-x</sub> (x ~ 3.7)*  
K. Schäfer, K. Köhler, F. Baumer, R. Pöttgen, T. Nilges, *Z. Naturforsch B*, **2016**, *71*, 603-609.
- *Polymorphism in Zintl-Phases ACd<sub>4</sub>Pn<sub>3</sub>: The modulated structures of NaCd<sub>4</sub>Pn<sub>3</sub> with Pn = P, As*  
C. Grotz, M. Baumgartner, K. M. Freitag, F. Baumer, T. Nilges *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7764-7776.
- *Synthesis of bisisocyanate containing thiophenes and their use in PDMS based segmented polymers*  
M. Grübel, S. Meister, U. Schulze, K. N. Raftopoulos, F. Baumer, C. M. Papadakis, T. Nilges, B. Rieger, *Macro. Chem. Phys.*, **2015**, *217*, 1, 59-71.

## Konferenzbeiträge:

- *Novel nanostructured thermoelectric materials*

F. Baumer, T. Nilges *5th Energy Colloquium of the Munich School of Engineering* 09.07.2015

## C. Genehmigter Nachdruck einer Veröffentlichung

### **Anorganische Clathrate: ein 22-Ecken-Polyeder mit bis zu neunfach koordiniertem Phosphor**

F. Baumer, T. Nilges *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3424-3425.

F. Baumer, T. Nilges *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3474-3475.

## Käfigverbindungen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201700835  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201700835**Anorganische Clathrate: ein 22-Ecken-Polyeder mit bis zu neunfach koordiniertem Phosphor**

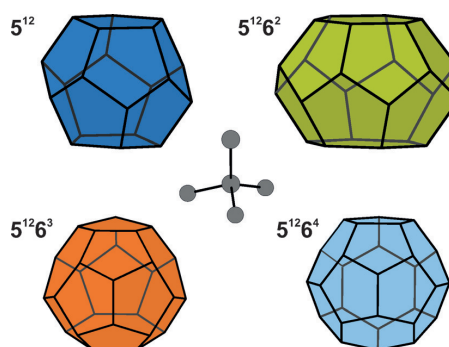
Franziska Baumer und Tom Nilges\*

## Stichwörter:

Clathrate · Käfigverbindungen · Koordinationschemie · Thermoelektrika

Jeder Chemiker ist, wegen ihrer herausragenden chemischen wie auch physikalischen Eigenschaften, schon einmal mit Gerüstverbindungen in Kontakt gekommen, seien es Fullere, MOFs (metal organic frameworks, Metall-organische Gerüstverbindungen) oder Clathrate.<sup>[1]</sup> Betrachten wir die Clathrate etwas genauer und erinnern uns an ein weit verbreitetes Experiment, bei dem Chlorgas durch gekühltes Wasser geleitet wird. Bei dem entstehenden Kristallisationsprodukt handelt es sich nicht, wie man auf den ersten Blick vermuten mag, um Eis, sondern um ein Chlorhydrat. Dieses Experiment führte auch Sir Humphry Davy 1811 durch und beobachtete damit zufällig das erste Clathrat.<sup>[2]</sup> Allgemein formuliert sind Clathrate Einschlussverbindungen, die aus unterschiedlichen Polyedern ein dreidimensionales Wirtgerüst aufbauen. In die Kavitäten der Polyeder lagern sich, je nach Größe, verschiedene Gastmoleküle ein.

Seit der Entdeckung von Davy wurde eine Vielzahl von neuartigen Clathraten publiziert. Abhängig vom Gerüstaufbau werden diese in neun Typen (Typ I–IX) eingeteilt. Die häufigsten sind dabei Gas- und Flüssigkeitshydrate, die aus eckenverknüpften H<sub>2</sub>O-Tetraedern ein Wirtgerüst aufbauen, in dem sich Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle einlagern. Erst 1965 wurden die ersten beiden anorganischen Clathrate bei der thermischen Zersetzung von NaSi beobachtet: Na<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> und Na<sub>x</sub>Si<sub>136</sub> ( $x < 11$ ).<sup>[3]</sup> In den folgenden Jahrzehnten entwickelte sich eine lebhaftere Forschung auf diesem Gebiet, mit der Entdeckung einer Vielzahl neuer anorganischer Clathrate. Es entstand eine eigenständige Klasse funktionaler Materialien. Lange Zeit schien es jedoch, als kristallisierten anorganische Clathrate nur in den bereits bekannten Typen, d.h. basierend auf Polyedern mit Fünf- und Sechsecken und einer tetragonalen Koordination der Wirtatome (Abbildung 1).<sup>[4]</sup> Obwohl viele Wissenschaftler an neuen Mitgliedern dieser faszinierenden Strukturklasse arbeiten, konnten erst um die Jahrtausendwende neue Erfolge verzeichnet werden. Spektakulär ist das gastfreie □<sub>24</sub>Ge<sub>136</sub>-Clathrat, das



**Abbildung 1.** Baueinheiten in anorganischen Clathraten mit tetragonaler Koordination der Wirtatome: Pentagondodekaeder (5<sup>12</sup>), Tetrakaidekaeder (5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>), Pentakaidekaeder (5<sup>12</sup>6<sup>3</sup>) und Hexakaidekaeder (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>).

als neues Elementallotrop des Germaniums angesehen werden kann.<sup>[5]</sup> Die Synthese ist durch Oxidation einer intermetallischen Vorstufe in ionischen Flüssigkeiten gelungen.

Mit Verbindungen des AM<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Typs ( $A = \text{Ba, Sr}; M = \text{Cu, Ni}$ ) (Abbildung 2)<sup>[6]</sup> konnte erstmals ein Clathrat, dessen Gerüstpolyeder unter anderem aus viereckigen Flächen bestehen, hergestellt werden. Die bis dahin realisierte, vierfache Koordination der Wirtatome konnte kürzlich durch Ba<sub>8</sub>M<sub>24</sub>P<sub>28+δ</sub> ( $M = \text{Cu, Zn}; \delta = 0.5\text{--}2.1$ ) auf eine fünf- und sechsfache Koordination erweitert werden. Es liegen zudem in diesem Clathrat Polyeder mit Dreiecksflächen vor (Abbildung 3).<sup>[7]</sup>

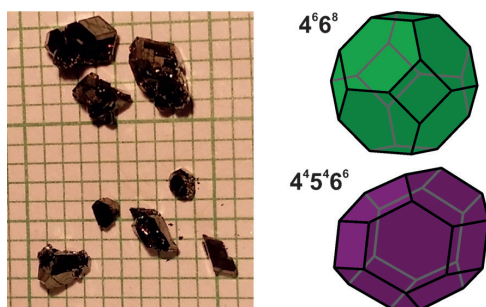
Ba<sub>8</sub>M<sub>24</sub>P<sub>28+δ</sub> ( $M = \text{Cu, Zn}$ ) wurde als kinetisch stabiles Produkt durch Aufschmelzen der Elemente in stöchiometrischem Verhältnis bei 880 °C und anschließendes Abschrecken erhalten. Da sich Cu und Zn lediglich um ein Elektron unterscheiden, konnte nur mittels Neutronenbeugung das Verhältnis der Übergangsmetalle in BaCu<sub>12.8(2)</sub>Zn<sub>11.3(2)</sub>P<sub>28+δ</sub> bestimmt und die Kristallstruktur zweifelsfrei gelöst werden. <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bestätigte die aus der Strukturlösung hervorgegangenen fünf unterschiedlichen Phosphorpositionen. Die Gerüststruktur von Ba<sub>8</sub>M<sub>24</sub>P<sub>28+δ</sub> setzt sich aus einem bekannten Pentagondodekaeder und einem völlig neuen, einzigartigen Polyeder mit 22 Ecken zusammen. Dieser Polyeder (Abbildung 3) ist aus vier verschiedenen Flächen – zwei Dreiecken, sechs Vierecken, sechs Fünfecken und zwei Sechsecken (Nomenklatur 3<sup>2</sup>4<sup>6</sup>5<sup>6</sup>6<sup>2</sup>) – aufgebaut. Das her-

\* F. Baumer, Prof. Dr. T. Nilges

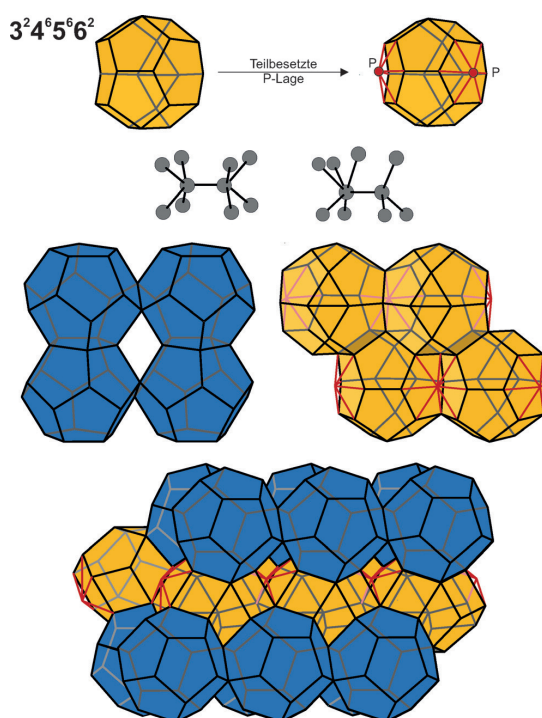
Department Chemie, Technische Universität München  
Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: Tom.Nilges@lrz.tu-muenchen.de

Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201700835> zu finden.





**Abbildung 2.** Links: Aufnahme von  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$ -Kristallen.<sup>[6]</sup> Rechts:  $\text{AM}_2\text{P}_4$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ;  $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) – erstes anorganisches Clathrat mit Polyedern aus unter anderem viereckigen Flächen.



**Abbildung 3.** Baueinheiten in  $\text{Ba}_8\text{M}_{24}\text{P}_{28+\delta}$  ( $M = \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\delta = 0.5-2.1$ ). Neuartiger Polyeder ( $3^2 4^5 5^6 6^2$ ) mit Dreiecksflächen, deren Verknüpfung zu fünf- und sechsfach koordinierten Wirtatomen führt. Unten: Verknüpfung der beiden Polyeder in  $\text{Ba}_8\text{M}_{24}\text{P}_{28+\delta}$ .

ausragende Merkmal ist die fünf- und sechsfache Koordination einiger Wirtatome. Zusätzlich überdacht eine teilbesetzte Phosphorlage diesen neuartigen Polyeder und führt zu einer neunfachen Koordination des Phosphors. Die bis dahin beschriebene vierfache Koordination der Wirtatome konnte in diesem neuartigen Clathrat also deutlich erhöht werden.

Clathrate beeindrucken nicht nur mit ihren außergewöhnlichen Strukturen, sie sind mittlerweile auch wegen ihrer

besonderen thermoelektrischen Eigenschaften in den Fokus der Forschung gerückt. Das herausragende Merkmal der Clathrate ist eine extrem niedrige thermische Leitfähigkeit. Diese wird durch Schwingungen der Gastatome in den Lücken bestimmt und drastisch herabgesetzt. Mit einer thermischen Leitfähigkeit von  $1.75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei Raumtemperatur zeigt sich diese Eigenschaft bei  $\text{Ba}_8\text{M}_{24}\text{P}_{28+\delta}$  ebenfalls.

Als entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizient hat sich der Phosphorgehalt herausgestellt. Berechnungen der elektronischen Struktur zeigen, dass sich bereits kleine Änderungen in der Zusammensetzung signifikant auf die Ladungsträgerkonzentration auswirken.

$\text{Ba}_8\text{M}_{24}\text{P}_{28+\delta}$  zeigt eindrucksvoll, dass grundlagenorientierte Forschung neue faszinierende Materialien hervorbringen kann. Gerüstverbindungen wie Clathrate, MOFs oder gefüllte Fullerene sind derart komplex, dass es schier unmöglich scheint, Entwicklungsprognosen für die Zukunft abzugeben. Das Clathrat  $\text{BaCu}_{12.8(2)}\text{Zn}_{11.3(2)}\text{P}_{28+\delta}$  zeigt zwar Ähnlichkeiten zu bereits bekannten Clathraten, aber mit der Erweiterung der Koordinationschemie in der Wirtstruktur wurde ein weiteres Puzzleteil zum Gesamtbild hinzugefügt. Die vorliegende Studie bildet die Grundlage für die zukünftige Entwicklung neuer Gerüstverbindungen mit unerwarteten Koordinationsumgebungen.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3424–3425  
*Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3474–3475

- [1] a) A. L. Balch, K. Winkler, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3812–3882; b) Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7234–7254; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7340–7362; c) S. Stefanoski, M. Beekman, G. S. Nolas, in *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates*, Bd. 199, Springer, Dordrecht, **2014**, S. 169–191.
- [2] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1811**, *101*, 155–162.
- [3] a) C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1965**, *260*, 4764–4767; b) J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **1965**, *150*, 1713–1714.
- [4] A. V. Shevelkov, K. Kovnir in *Zintl Phases*, Bd. 139, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 97–114.
- [5] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323.
- [6] a) J. Dünner, A. Mewis, *J. Less-Common Met.* **1990**, *167*, 127–134; b) V. Keimes, D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 925–930; c) J. A. Dolyniuk, J. Wang, K. Lee, K. Kovnir, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4476–4484; d) K. Kovnir, Aufnahme von  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$ -Kristallen, **2017**, persönliche Mitteilung.
- [7] J. A. Dolyniuk, J. V. Zaikina, D. C. Kaseman, S. Sen, K. Kovnir, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2418–2422; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2458–2462.

Eingegangen am 24. Januar 2017  
endgültige Fassung veröffentlicht am 9. Februar 2017



Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe eines Literaturzitates gekennzeichnet.

Garching, den