
Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Kupfer- und Silberargyroditen

JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

vorgelegt von

Barbara Katharina Heep

geboren in [REDACTED]

Mainz 2018

Dekan:



1. Berichterstatter:



2. Berichterstatterin:



Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2018

Eigenständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. März 2015 bis 28. Februar 2018 unter der Anleitung von [REDACTED] an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, angefertigt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Mainz, im Mai 2018

Barbara Katharina Heep

The truth is, most of us discover where we are headed when we arrive.

Bill Watterson

Kurzfassung

Kupfer- und Silberargyrodite der Zusammensetzung $A_{12-n}^{m+} B^{n+} X_6^{2-}$ sind in den vergangenen Jahren als vielversprechende thermoelektrische Materialien identifiziert und untersucht worden. Dabei lassen sich die thermoelektrischen Eigenschaften oftmals durch geeignete Anionensubstitution verbessern. Leider zeigen Argyrodite ihre vielversprechenden thermoelektrischen Eigenschaften erst nach einem Phasenübergang bei hohen Temperaturen in die Hochtemperaturmodifikation. Dieser Phasenübergang schränkt den nutzbaren Temperaturbereich deutlich ein. Gleichzeitig neigen viele dieser Verbindungen zur Zersetzung bei höheren Temperaturen.

Ziel dieser Arbeit war daher die thermoelektrische Untersuchung von Argyroditverbindungen mit einem Phasenübergang nahe der Raumtemperatur. Dabei wurde besonders der Einfluss einer Anionensubstitution auf die Kristallstruktur und die thermoelektrischen Eigenschaften betrachtet.

Es wurden Argyroditproben der Zusammensetzung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ in kleinen Substitutionsschritten von $x=0,3$ über den gesamten Substitutionsbereich in einer zweistufigen Festkörpersynthese hergestellt. Dabei zeigt $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad bereits bei Raumtemperatur einen Wechsel in die Hochtemperaturmodifikation. Dieser Wechsel wurde mit Hilfe von Pulverröntgenbeugungsdaten aufgeklärt. Dabei zeigt sich eine Lagepräferenz für die $[\text{PQ}_4]^{3-}$ -Position bei der Substitution von Selen durch Schwefel, welche auf Niveau des HSAB-Konzeptes verstanden werden kann. Über die Beiträge zum kohärent streuenden Volumen konnte zudem erklärt werden, wie die Lagepräferenz das Auftreten der Hochtemperaturstruktur bei Raumtemperatur beeinflusst. Zusätzlich wurden Argyroditproben der nominellen Zusammensetzung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ mit $x=0,18$; $0,6$; $1,2$ und $1,5$ thermoelektrisch untersucht. Proben mit $x=0,6$; $1,2$ und $1,5$ liegen bereits bei Raumtemperatur in der Hochtemperaturmodifikation vor. Innerhalb der Substitutionsreihe zeigt die Probe der Zusammensetzung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ einen, um einen Faktor 4 gesteigerten zT -Wert mit einem Maximum von $0,35$ bei 430 K. Zusätzlich konnte erstmals experimentell gezeigt werden, dass systematische Kupferdefekte zu einem Lochleitungsverhalten in Kupferargyroditen führen.

Weiterhin wurde $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ untersucht, da die Anionensubstitution die Verbindung bereits bei Raumtemperatur in der Hochtemperaturmodifikation kristallisieren lässt.

$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ konnte in einer zweistufigen Festkörpersynthese phasenrein erhalten werden. Thermoelektrische Untersuchungen an dieser Verbindung waren aufgrund eines zu großen Kontaktwiderstandes nicht erfolgreich. Zusätzlich durchgeführte Strukturuntersuchungen mittels Pulverröntgenbeugung konnten für $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ zeigen, dass bei der Substitution kein statistischer Austausch erfolgt. Es zeigt sich eine Lagepräferenz für Positionen des diamantartigen Anionenteilgitters. Auch hier konnte über die Beiträge zum kohärent streuenden Volumen erklärt werden, wie die Lagepräferenz das Auftreten der Hochtemperaturstruktur bei Raumtemperatur beeinflusst.

Zusätzlich wurde Ag_8GeSe_6 als Vertreter der Silberargyrodite erstmalig thermoelektrisch untersucht. Die Synthese erfolgte in einer zweistufigen Festkörpersynthese, welche ein phasenreines Produkt ergab. Die Phasenübergangstemperatur von Ag_8GeSe_6 liegt mit 321 K nur knapp oberhalb der Raumtemperatur. In den Messungen zeigt sich eine deutliche Hysterese der temperaturabhängigen Eigenschaften, verursacht durch den Phasenübergang. Nach vollständig vollzogener Umwandlung zeigt Ag_8GeSe_6 intrinsisch gute thermoelektrische Eigenschaften. Es konnte ein vielversprechender zT -Wert von 0,78 bei 675 K erzielt werden.

In dieser Arbeit konnten die thermoelektrischen Eigenschaften verschiedener Argyrodite durch Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erklärt werden. Diese Erkenntnisse können der Identifikation und Optimierung weiterer thermoelektrischer Verbindungen aus der Verbindungsklasse der Argyrodite dienen.

Abstract

Copper and silver argyrodites of the composition $A_{12-n}^{m+}B^{n+}X_6^{2-}$ have been identified and investigated as promising thermoelectric materials in recent years. Their thermoelectric properties can often be improved by suitable anion substitution. Unfortunately, argyrodites only show their promising thermoelectric properties after a phase transition at high temperatures into the high-temperature modification. This phase transition significantly limits the usable temperature range. At the same time, many of these compounds tend to decompose at higher temperatures.

Therefore, the aim of this work was the thermoelectric investigation of argyrodite-type compounds with a phase transition into the high-temperature structure close to room temperature. In particular, the influence of anion substitution on the crystal structure and the thermoelectric properties was examined.

Argyrodite samples of the composition $Cu_7PSe_{6-x}S_x$ were prepared in small substitution steps of $x=0.3$ over the entire substitution range in a two-step solid-state synthesis. Depending on the degree of substitution, $Cu_7PSe_{6-x}S_x$ shows a transition to the high temperature modification at room temperature. In this work the transition could be explained using powder X-ray diffraction data. This reveals a preference for the $[PQ_4]^{3-}$ position in the substitution of selenium by sulfur, which can be understood at the level of the HSAB concept. The contributions to the coherent scattering volume also explained how the site preference influences the occurrence of the high-temperature structure at room temperature. In addition, argyrodite samples of the nominal composition $Cu_7PSe_{6-x}S_x$ with $x=0.18$; 0.6 ; 1.2 and 1.5 were thermoelectrically examined. Samples with $x=0.6$; 1.2 and 1.5 already crystallize at room temperature in the high temperature modification. Within the substitution series, the sample of the composition $Cu_7PSe_{4.5}S_{1.5}$ shows a zT value increased by a factor of 4 with a maximum value of 0.35 at 430 K. In addition experiments showed, that systematic copper defects lead to hole conduction behaviour in copper argyrodites.

Furthermore Cu_6PSe_5I was investigated, because the anion substitution allows the compound to crystallize at room temperature in the high temperature modification. Cu_6PSe_5I was synthesized in a two-step solid-state synthesis. Thermoelectric investigations on the phase-pure compound were not successful due to very high contact resistance. Additional structural investigations for Cu_6PSe_5I by powder X-ray diffrac-

tion showed, that no statistical exchange takes place during the substitution. A site preference is observed for positions of the diamond-like anion partial lattice. The contributions to the coherent scattering volume explained how the site preference influences the occurrence of the high-temperature structure at room temperature. Furthermore Ag_8GeSe_6 as a representative of silver argyrodites was investigated with respect to the thermoelectric properties. The synthesis was carried out in a two-step solid-state synthesis, which lead to a phase-pure compound. Ag_8GeSe_6 undergoes a phase transition into the high temperature structure at 321 K, which is just a few degrees above room temperature. The measurements show a clear hysteresis of the temperature-dependent properties caused by the phase transition. After complete transition into the high temperature structure, Ag_8GeSe_6 shows intrinsically good thermoelectric properties. A promising zT value of 0.78 at 675 K was achieved.

Abkürzungsverzeichnis

A	Querschnittsfläche
a, b, c	Gitterparameter
A_H	Hall-Koeffizient
a_T	Kantenlänge eines Tetraeders
\vec{B}	Magnetische Flussdichte
C_v	Spezifische Wärmekapazität
d	Probendicke
DTA	Differenz-Thermoanalyse
e	Elementarladung
\vec{E}	Elektrisches Feld
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Stromstärke
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Lorenzzahl
LFA	Laser-Flash-Analyse
m_e	Masse eines Elektrons
m^*	Effektive Masse der Ladungsträger
n_H	Ladungsträgerkonzentration
occ	Occupation, engl.; Besetzungsfaktor
\vec{q}	Wärmefluss
R	elektrischer Widerstand
RG	Raumgruppe
S	Seebeck-Koeffizient
sr%	Prozentualer Stoffmengenanteil eines anionischen Substituenten im Verhältnis zum Stoffmengenanteil aller Anionen (Details siehe Anhang A.1)

T	Absolute Temperatur
$t_{1/2}$	Temperaturhalbwertszeit
TG	Thermogravimetrie
U	Elektrische Spannung
V	Volumen der Einheitszelle
v_g	Gruppengeschwindigkeit Phononen
α	Temperaturleitfähigkeit
ΔT	Temperaturdifferenz
ΔU	Spannungsdifferenz
κ	Thermische Leitfähigkeit
κ_{el}	Elektronischer Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit
κ_{lat}	Gitterbeitrag zur thermischen Leitfähigkeit
Λ	Mittlere freie Weglänge
μ_H	Ladungsträgermobilität
π	Kreiszahl
ρ	Spezifischer Widerstand
ρ_D	Dichte
σ	Elektrische Leitfähigkeit
τ	Thompson-Koeffizient, Relaxationszeit

Inhaltsverzeichnis

Eigenständigkeitserklärung	v
Kurzfassung	ix
Abstract	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiii
1 Motivation	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Historie und Prinzip der Thermoelektrik	3
2.2 Elektronische Transporteigenschaften	5
2.2.1 Drude-Theorie	6
2.2.2 Bändermodell	7
2.2.3 Seebeck-Koeffizient	8
2.3 Thermische Transporteigenschaften	8
2.3.1 Wiedemann-Franz-Gesetz	9
2.3.2 Gitterwärmeleitfähigkeit	9
2.4 Thermoelektrischer Gütefaktor zT	10
2.5 Optimierung des thermoelektrischen Gütefaktors	11
3 Experimentelle Methoden	13
3.1 Synthese von Pulverproben	13
3.2 Chemische Charakterisierung	13
3.2.1 Pulverröntgenbeugung	13
3.2.2 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse	14
3.3 Verarbeitung von Pulverproben	14
3.4 Bestimmung der Transporteigenschaften	15
3.4.1 Elektrische Leitfähigkeit und Hall-Koeffizient	15
3.4.2 Seebeck-Koeffizient	17
3.4.3 Thermische Leitfähigkeit	17
4 Argyrodite	19
4.1 $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	20

4.1.1	Kristallstrukturen von Cu_7PSe_6 und Cu_7PS_6	20
4.1.2	Bekannte Eigenschaften von Cu_7PSe_6 und Cu_7PS_6	23
4.2	$\text{Cu}_6\text{PSe}_{5-x}\text{S}_x\text{I}$	23
4.2.1	Kristallstruktur von $\text{Cu}_6\text{PSe}_{5-x}\text{S}_x\text{I}$	23
4.2.2	Bekannte Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{PSe}_{5-x}\text{S}_x\text{I}$	24
4.3	Ag_8GeSe_6	25
4.3.1	Kristallstrukturen von Ag_8GeSe_6	25
4.3.2	Bekannte Eigenschaften von Ag_8GeSe_6	25
5	Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	27
5.1	Synthese von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	27
5.2	Strukturelle Untersuchungen an $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	28
5.2.1	Anionenpositionen in den verschiedenen Cu_7PSe_6 -Modifikationen	28
5.2.2	Evaluation der Phasenbreite	29
5.2.3	Besetzung der Anionenpositionen in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	31
5.2.4	Chemische Präferenz bei der Besetzung der Anionenpositionen	33
5.2.5	Verlauf des Gitterparameters	34
5.2.6	Einfluss der Anionensubstitution auf den Strukturtyp	35
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	36
6	Thermoelektrischer Transport in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	39
6.1	Synthese von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	39
6.2	Chemische Charakterisierung von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	40
6.3	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	42
6.3.1	Elektronische Eigenschaften	43
6.3.2	Thermische Eigenschaften	47
6.3.3	Thermoelektrischer Gütefaktor zT	49
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	50
7	Thermoelektrische und strukturelle Untersuchungen an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	51
7.1	Synthese von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	51
7.2	Chemische Charakterisierung	52
7.3	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	52
7.3.1	Elektronische Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	52
7.3.2	Thermische Eigenschaften	53
7.4	Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	54
7.4.1	Besetzung der Anionenpositionen in $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	54
7.4.2	Einfluss der Anionensubstitution auf den Strukturtyp	55
7.5	Zusammenfassung und Ausblick	56
8	Thermoelektrischer Transport in Ag_8GeSe_6	57
8.1	Synthese von Ag_8GeSe_6	57
8.2	Chemische Charakterisierung von Ag_8GeSe_6	58

8.3	Thermoelektrische Eigenschaften von Ag_8GeSe_6	59
8.3.1	Elektronische Eigenschaften	59
8.3.2	Thermische Eigenschaften	63
8.3.3	Thermoelektrischer Gütefaktor zT	65
8.4	Zusammenfassung und Ausblick	65
9	Zusammenfassung	67
A	Anhang	71
A.1	Definitionen	71
A.2	Rietveldverfeinerungen von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	73
A.2.1	Hamilton-Signifikanztest für die Rietveldverfeinerungen von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,1}\text{S}_{3,9}$	81
A.3	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$	83
A.4	Ergänzende Daten zum thermoelektrischen Transport in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$.	85
A.5	Rietveldverfeinerungen von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	87
A.6	Ergänzende Daten zum thermoelektrischen Transport in Ag_8GeSe_6 . .	89
	Literatur	91
	Curriculum Vitae	101
	Danksagung	103

Motivation

Im Jahr 2017 wurden schätzungsweise 13000 Mio. t Öläquivalente Energie verbraucht. Ein Großteil dieser Energie wurde aus fossilen Brennstoffen gewonnen.¹ Nach Schätzungen der internationalen Energieagentur IEA wird der weltweite Energieverbrauch bis 2030 um weitere 30% steigen.² Wird diese Energie ebenfalls aus fossilen Brennstoffen gewonnen, führt dies zu einem drastischen Anstieg der CO₂-Emissionen in den nächsten Jahren.

Aufgrund der endlichen Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe und zur CO₂-Reduktion konzentriert man sich in Forschung und Entwicklung seit längerem auf die Erforschung neuer und umweltfreundlicher Methoden der Energiegewinnung und auf die Verbesserung der Energieeffizienz diverser Prozesse. Eine Möglichkeit, die Energieeffizienz zu verbessern, ist die Nutzung von thermoelektrischen Modulen, welche einen Temperaturgradienten in eine elektrische Spannung umwandeln können. Dadurch lässt sich die Effizienz von Prozessen verbessern, bei denen Verluste durch Abwärme von großer Bedeutung sind.³⁻⁵ Die Energiegewinnung mittels thermoelektrischer Module und deren Optimierung ist bereits seit den 1950er Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Bis heute wurden jedoch nur geringe Wirkungsgrade erzielt, sodass thermoelektrische Module bislang nicht kommerziell eingesetzt werden.⁶

Auf der Suche nach neuen Materialien für thermoelektrische Anwendungen sind Argyrodite aufgrund ihrer ionenleitenden Eigenschaften und der damit verbundenen niedrigen thermischen Leitfähigkeit in den Fokus der Wissenschaft gerückt.⁷⁻¹³ Dabei zeigen Argyrodite vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften. Diese werden jedoch typischerweise erst bei hohen Temperaturen und nach einer Phasenumwandlung in ihre Hochtemperaturmodifikation beobachtet.^{7-9,11-13} Problematisch ist dabei die begrenzte thermische Stabilität der Argyrodite und damit verbundene Zersetzungsreaktionen während der Anwendung.¹⁴

Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher Kupfer- und Silberargyrodite identifiziert werden, welche bei moderaten Temperaturen in ihrer Hochtemperaturmodifikation vorliegen und anschließend deren thermoelektrische Eigenschaften bestimmt werden. Weiterhin soll der Einfluss einer Anionensubstitution auf die bei Raumtemperatur vorliegende Struktur und auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Ziel ist es, die thermoelektrischen Eigenschaften der Argyrodite in ihrer Hochtemperaturstruktur im Temperaturbereich von 300 K bis 600 K zugänglich zu machen und zu verbessern. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen zum tieferen Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Argyroditen beitragen.

Theoretische Grundlagen

2.1 Historie und Prinzip der Thermoelektrik

Wird an ein Metall oder einen Halbleiter ein Temperaturgradient ΔT angelegt, so resultiert ein Wärmefluss innerhalb des Materials. Gleichzeitig lässt sich auch ein elektrischer Potentialgradient beobachten. Dieser Potentialgradient ist ein Resultat von beweglichen Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher) innerhalb des Materials, welche entlang des Temperaturgradienten von heiß nach kalt diffundieren.^{4,6,15,16} Erstmals wurde dieser Effekt 1821 von Thomas Johann Seebeck beobachtet.¹⁷ Seebeck stellte aus zwei unterschiedlichen Metallen einen geschlossenen Stromkreis her und erhitzte eine der beiden Verbindungsstellen. Eine im Leiterkreis platzierte Kompassnadel wurde dabei abgelenkt. Seebeck erkannte damals nicht, dass ein elektrischer Strom Ursache für die Ablenkung der Kompassnadel war und nannte den beobachteten Effekt "thermomagnetischen Effekt". Zu Ehren Seebecks wurde dieser Effekt nach ihm benannt, wobei der tatsächliche Ursprung dieser Beobachtung erst später bestimmt werden konnte.

In weiterführenden Untersuchungen entdeckte man, dass für geringe Temperaturgradienten die resultierende Thermospannung U proportional zum Temperaturgradienten ΔT ist. Die entsprechende Proportionalitätskonstante wird als Seebeck-Koeffizient S bezeichnet:^{4,6,15,16}

$$U = S \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Die Seebeck-Koeffizient ist materialspezifisch. Eine direkte Messung ist nicht möglich sondern erfolgt immer in Kontakt mit einem weiteren Material.

Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des Seebeck-Effekts für Halbleiter. Ladungsträger wandern entlang des Temperaturgradienten von heiß nach kalt. Da in Halbleitern sowohl Defektelektronen (p-Typ) als auch Elektronen (n-Typ) als Ladungsträger fungieren können, ist das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten von der Art der Ladungsträger abhängig. Der Seebeck-Koeffizient ist für n-Typ Halbleiter negativ und für p-Typ Halbleiter positiv.

Der Seebeck-Effekt findet vor allem in Thermoelementen zur Temperaturmessung und in thermoelektrischen Generatoren Anwendung.¹⁸

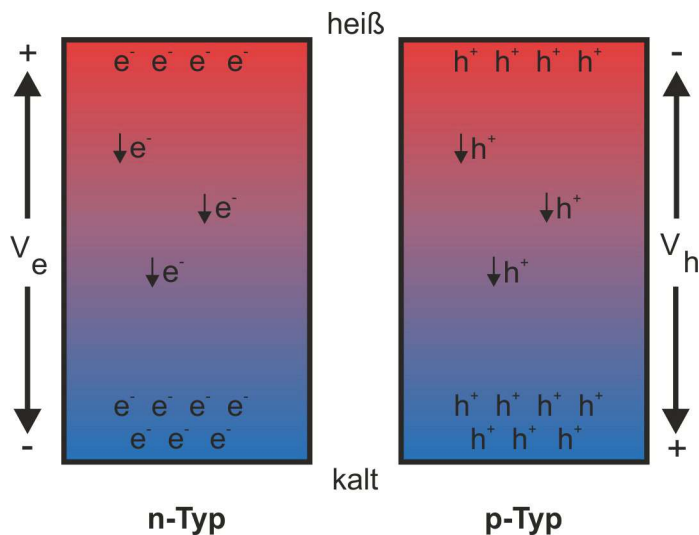


Abb. 2.1. Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur¹⁵ erstellt.

Bereits kurz nach der Entdeckung des Seebeck-Effektes gab es erste Studien, die sich mit der Nutzung der Thermospannung beschäftigten.¹⁹ Um eine Thermospannung tatsächlich zur Energiegewinnung nutzen zu können, sind sowohl p-Typ als auch n-Typ Materialien nötig. Beide werden in einer identischen Geometrie elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet. Dies bezeichnet man als thermoelektrisches Modul und ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt. Wird nun eine Seite des Moduls erwärmt (siehe Abbildung 2.2 unten), so resultiert ein Temperaturgradient und eine elektrische Spannung entsteht. Diese kann durch Anschließen eines Verbrauchers zur Stromerzeugung genutzt werden.

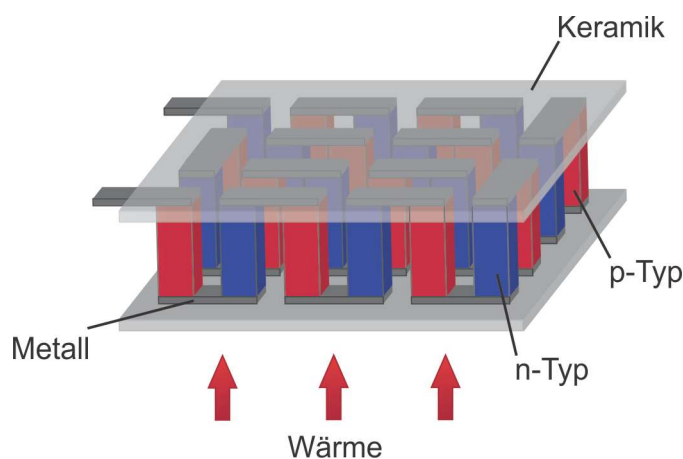


Abb. 2.2. Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Moduls zur Stromerzeugung. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur¹⁵ erstellt.

Um ein solches Modul möglichst effizient zur Energiegewinnung einsetzen zu können, sind neben dem Seebeck-Koeffizienten noch zwei weitere Eigenschaften wichtig: Das

thermoelektrische Material soll einen niedrigen elektrischen Widerstand besitzen und so einen guten Ladungstransport entlang des Temperaturgradienten ermöglichen. Gleichzeitig soll die thermische Leitfähigkeit gering sein, um den Temperaturgradienten lange aufrecht erhalten zu können. Auf diese Eigenschaften wird in Abschnitt 2.2 und 2.3 näher eingegangen.

Nach seiner Entdeckung wurde der Seebeck-Effekt weiter erforscht und es wurden zwei weitere thermoelektrische Effekte beschrieben. Jean Peltier stellte bei eingehenderen Untersuchungen des Seebeck-Effektes fest, dass ein, an eine Leiterschleife angelegter, Strom ein Aufheizen oder Abkühlen an der Verbindungsstelle von zwei unterschiedlichen Metalle A und B zur Folge hat.²⁰ Dieser Zusammenhang wird auch als Peltier-Effekt bezeichnet und über den Peltier-Koeffizienten definiert. Dieser beschreibt den Quotient aus dem Wärmefluss an der Verbindungsstelle (\vec{q}) und dem Strom (I):

$$\pi_{AB} = \frac{\vec{q}}{I} \quad (2.2)$$

William Thomson, auch bekannt als Lord Kelvin, konnte mit den Gesetzen der Thermodynamik eine Verbindung zwischen Seebeck- und Peltier-Koeffizient herstellen.²¹ Beide sind über die absolute Temperatur T miteinander verknüpft:

$$\pi_{AB} = S \cdot T \quad (2.3)$$

Dieser Zusammenhang brachte Thomson dazu, einen dritten thermoelektrischen Effekt voraus zu sagen. Der Thomson-Effekt beschreibt, dass in einem stromdurchflossenen, homogenen Leiter, an welchen ein Temperaturgradient angelegt wird, Wärme entsteht oder entzogen wird. Dabei ist der Wärmefluss \vec{q} proportional zum elektrischen Strom I und dem Temperaturgradient ΔT , die Proportionalitätskonstante τ wird als Thompson-Koeffizient bezeichnet:^{6,18}

$$\vec{q} = \tau \cdot I \cdot \Delta T \quad (2.4)$$

Der praktische Nachweis des Thomson-Effektes ist schwierig, da er von Joulescher Wärme überlagert wird.

2.2 Elektronische Transporteigenschaften

In einem guten thermoelektrischen Material soll der elektrische Widerstand möglichst gering sein. Im Folgenden werden nun kurz die wichtigsten Grundlagen elektronischer Leitungseffekte erläutert.

Das Ohmesche Gesetz verknüpft die angelegte Spannung U eines stromdurchflossenen Leiters mit der Stromstärke I . U und I sind über den elektrischen Widerstand R miteinander verknüpft:

$$U = R \cdot I \quad (2.5)$$

Dabei ist der elektrische Widerstand R abhängig vom Quotient aus Länge l und Querschnittsfläche A des stromdurchflossenen Leiters sowie dem spezifischen Widerstand ρ des Materials:

$$R = \frac{l}{A} \cdot \rho \quad (2.6)$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Materials entspricht dem Kehrwert des spezifischen Widerstandes ρ . Durch Einsetzen von Gleichung 2.6 erhält man:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \quad (2.7)$$

Weiterhin ist die elektrische Leitfähigkeit eines Materials abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n_H , der Ladungsträgermobilität μ_H sowie der Ladung e der Ladungsträger:

$$\sigma = n_H \cdot \mu_H \cdot e \quad (2.8)$$

2.2.1 Drude-Theorie

Ein einfaches Modell zur Beschreibung von Ladungstransport liefert die Drude-Theorie.^{22,23} Die Betrachtung von elektrischen Leitern erfolgt als Ionenkristall. Alle Elektronen bzw. Ladungsträger können sich frei bewegen und bilden ein so genanntes Elektronengas. Die Bezeichnung Elektronengas erfolgte in Anlehnung des Modells an die kinetische Gastheorie. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} werden die Ladungsträger diskontinuierlich beschleunigt. In Folge stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger proportional zur Feldstärke ist. Die diskontinuierliche Beschleunigung wird in der Drude-Theorie durch Streuung der Ladungsträger am Gitter erklärt. Es ergibt sich eine mittlere Stoßzeit τ , welche für große Temperaturen sinkt. Mit sinkender Stoßzeit verringert sich die elektrische Leitfähigkeit des Materials. Die elektrische Leitfähigkeit σ kann wie folgt ausgedrückt werden:²³

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot \tau \cdot n_H}{m_e} \quad (2.9)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, n_H die Ladungsträgerkonzentration und m_e die Masse eines Elektrons.

Die allgemeine Definition der Ladungsträgermobilität μ_H lautet:

$$\mu_H = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad (2.10)$$

Setzt man nun Gleichung 2.10 in Gleichung 2.9 ein, so kommt man zur allgemeinen Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit in Gleichung 2.8.

Die Drude-Theorie führt jedoch aufgrund der klassischen Näherung von quantenmechanischen Vorgängen zu qualitativ falschen Ergebnissen. So kann unter anderem eine

Unterscheidung zwischen Isolator, Halbleiter oder Metall anhand der Drude-Theorie nicht erfolgen.

2.2.2 Bändermodell

Unter Zuhilfenahme der später entwickelten Quantentheorie gelang es A. Sommerfeld die Drude-Theorie weiter zu entwickeln.²⁴ Erkenntnisse von Felix Bloch²⁵ führen schließlich zum Bändermodell.

Analog zum einfachen Modell eines zweiatomigen Moleküls überlappen bei einer großen Zahl (N) von Atomen in einem periodischen Gitter die zugehörigen Atomorbitale und bilden N Kristallorbitale. Diese Kristallorbitale sind diskret, können aber quasi-kontinuierlich verstanden werden, sodass man von einem Band spricht. Das höchste mit Elektronen besetzte Band wird als Valenzband, das niedrigste unbesetzte Band als Leitungsband bezeichnet. Valenz- und Leitungsband sind oftmals durch eine Bandlücke getrennt. Das Fermi-Niveau E_F beschreibt das Energieniveau im Gleichgewichtszustand des am höchsten besetzten Zustands.

Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Darstellung des Bändermodells für verschiedene Fälle. Im Fall eines Metalls überlappen Valenz- und Leitungsband, es ist keine Bandlücke vorhanden. Elektronen können sich frei in diesen Bändern bewegen.

Bei intrinsischen Halbleitern ist das Valenzband voll besetzt und es ist eine kleine Bandlücke vorhanden. Die Wahrscheinlichkeit eines thermisch induzierten Übergangs eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband unter Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares wird durch die Fermi-Dirac-Statistik beschrieben. Durch Dotierung kann die Ladungsträgerkonzentration jenseits des nach der Fermi-Dirac-Statistik zu erwartenden Ausmaßes verändert werden. Ein Elektronenmangel (auch durch Dotierung) führt zu einem Fermi-Niveau knapp oberhalb des Valenzbandes, man spricht von einem p-Typ Halbleiter. Umgekehrt verhält es sich für n-Typ Halbleiter. Hier befinden sich zusätzliche Elektronen im Leitungsband. Das Fermi-Niveau eines n-Typ Halbleiters liegt unterhalb dieser besetzten Zustände im Leitungsband. Halbleiter besitzen typischerweise eine Bandlücke von 0,1 eV - 4 eV.

Isolatoren besitzen ein voll besetztes Valenzband, ein leeres Leitungsband und eine Bandlücke von typischerweise ≥ 4 eV. Elektronen können hier nur in einem sehr geringen Ausmaß in das Leitungsband angeregt werden.

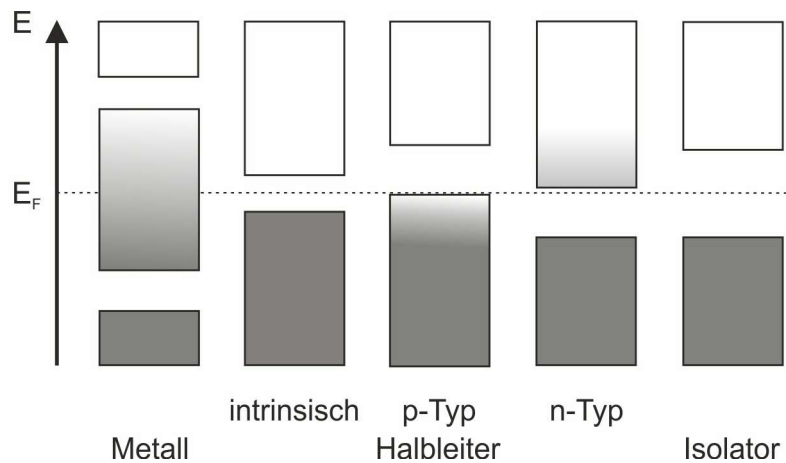


Abb. 2.3. Schematische Darstellung der Besetzung von Energiebändern durch Elektronen für verschiedene Materialien. Die gestrichelte Linie E_F kennzeichnet das Fermi-Niveau. Graue Flächen geben vollständig gefüllte, weiße Flächen geben leere Energiebänder wieder. Teilbesetzte Energiebänder sind durch einen grau-weißen Farbverlauf gekennzeichnet.

2.2.3 Seebeck-Koeffizient

Der Seebeck-Koeffizient ist ein Maß für die thermoelektrisch induzierte Spannung in einem Material in Abhängigkeit eines angelegten Temperaturgradienten (siehe auch Gleichung (2.1)). Er wird durch die Diffusion von Ladungsträgern entlang des Temperaturgradienten verursacht und ist entsprechend abhängig von der Mobilität und der Anzahl der Ladungsträger. Für stark dotierte Halbleiter und Metalle lässt sich ein Zusammenhang zwischen Seebeck-Koeffizient S und Ladungsträgerkonzentration n_H herstellen:¹⁵

$$S = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot k_B^2}{3 \cdot e \cdot h^2} \cdot m^* \cdot T \left(\frac{\pi}{3 \cdot n_H} \right)^{2/3} \quad (2.11)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante, e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquantum und m^* die effektive Masse der Ladungsträger. Im Kontrast zur elektrischen Leitfähigkeit (Gleichung (2.8)) sinkt der Seebeck-Koeffizient mit steigender Ladungsträgerkonzentration.

2.3 Thermische Transporteigenschaften

Gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird, bei Vorliegen eines Temperaturgradienten, Wärmeenergie vom wärmeren Bereich in den kälteren Bereich transportiert. Dieser Wärmetransport wird durch das Fourier-Gesetz beschrieben.²⁶ Entsprechend ergibt sich der Wärmefluss \vec{q} aus der thermischen Leitfähigkeit κ und dem Temperaturgradienten ∇T :

$$\vec{q} = -\kappa \cdot \nabla T \quad (2.12)$$

In einem guten Thermoelektrikum soll der Wärmefluss von der heißen zur kalten Seite kleinstmöglich sein, um den vorliegenden Temperaturgradienten lange aufrecht zu erhalten. Dadurch ist eine niedrige thermische Leitfähigkeit für gute Thermoelektrika unerlässlich. κ kann dabei aus einem oder mehreren Beiträgen bestehen. Für thermoelektrische Materialien setzt sich κ oftmals aus zwei Beiträgen, einem elektronischen und einem Gitterbeitrag, zusammen:^{15,27}

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat} \quad (2.13)$$

2.3.1 Wiedemann-Franz-Gesetz

Ladungsträger transportieren in Festkörpern nicht nur Ladung, sondern tragen auch zum Wärmetransport bei. Das Wiedemann-Franz-Gesetz beschreibt die Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit σ und elektronischem Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit κ_{el} . Beide sind über Temperatur T und Lorenzzahl²⁸ L miteinander verknüpft:^{15,29}

$$\kappa_{el} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (2.14)$$

Der Wert für die Lorenzzahl beträgt in Metallen und entarteten Halbleitern unter der Annahme von freien Elektronen $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$.³⁰ Für nicht-entartete Halbleiter und deren geringeren Ladungsträgerkonzentrationen werden jedoch oftmals deutliche Abweichungen von diesem Wert beobachtet. In diesen Fällen nähert sich die Lorenzzahl einem Wert von $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ an und geht gleichzeitig mit einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten einher.³¹

Da mit Kenntnis von κ und κ_{el} gemäß Gleichung 2.13 auch der Gitterbeitrag bestimmt werden kann, skaliert der damit einhergehende Fehler mit der Güte der angenäherten Lorenzzahl. Direkte Messungen der Lorenzzahl im relevanten Temperaturbereich von thermoelektrischen Verbindungen sind aufgrund benötigter hoher Ladungsträgermobilitäten schwierig. Daher wurde von Kim et al. eine Näherung der Lorenzzahl auf Basis des Seebeck-Koeffizienten S entwickelt:³¹

$$L / 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2} = 1,5 + \exp\left(-\frac{|S / \mu\text{VK}^{-1}|}{116}\right) \quad (2.15)$$

2.3.2 Gitterwärmeleitfähigkeit

Zusätzlich zu dem, durch Ladungsträger verursachten, Wärmetransport, wird Wärme in Festkörpern auch durch Gitterschwingungen transportiert. Die Gitterschwingungen in Festkörpern werden als Quasiteilchen, sogenannte Phononen, beschrieben. Im Kontrast zum elektronischen Beitrag der Wärmeleitfähigkeit lässt sich der Beitrag der Gitterschwingungen unabhängig von den übrigen Transporteigenschaften verändern.

Die Gitterwärmeleitfähigkeit κ_{lat} lässt sich als Produkt aus Wärmekapazität C_v , Gruppengeschwindigkeit der Phononen v_g und der mittleren freien Weglänge der Phononen Λ beschreiben:³²

$$\kappa_{lat} = \frac{1}{3} \cdot C_v \cdot v_g \cdot \Lambda \quad (2.16)$$

Berücksichtigt man sowohl die Frequenzabhängigkeit der Beiträge in Gleichung 2.16 als auch die Relaxationszeit der Phononenstreuung ($\tau = \frac{\Lambda}{v_g}$) so erhält man:^{33,34}

$$\begin{aligned} \kappa_{lat} &= \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{max}} C_v(\omega) \cdot v_g(\omega) \cdot \Lambda(\omega) d\omega \\ &= \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{max}} C_v(\omega) \cdot v_g^2(\omega) \cdot \tau(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (2.17)$$

2.4 Thermoelektrischer Gütefaktor zT

Wie bereits zu Beginn des Kapitels auf Seite 5 erwähnt wurde, muss ein gutes thermoelektrisches Material neben einem hohen (absoluten) Wert für den Seebeck-Koeffizienten auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine geringe thermische Leitfähigkeit aufweisen. Anhand dieser drei Faktoren lässt sich der thermoelektrische Gütefaktor zT eines Materials berechnen:

$$zT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa} \quad (2.18)$$

Aus den vorangegangenen Abschnitten (siehe Gleichungen 2.8, 2.11, 2.13 und 2.14) wird zudem deutlich, dass alle Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration abhängen. Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Anhand der Graphik ist leicht zu erkennen, dass die einzelnen Faktoren nicht gleichartig beeinflusst werden: Thermische und elektrische Leitfähigkeit steigen proportional mit der Ladungsträgerkonzentration. Der Seebeck-Koeffizient sinkt hingegen mit steigender Ladungsträgerkonzentration. Da die Eigenschaften einen gegenläufigen Trend zeigen, muss für einen großen thermoelektrischen Gütefaktor zT ein Kompromiss gefunden werden. Ein Maximum des zT -Wertes wird für stark dotierte Halbleiter bei Ladungsträgerkonzentrationen von etwa $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht.

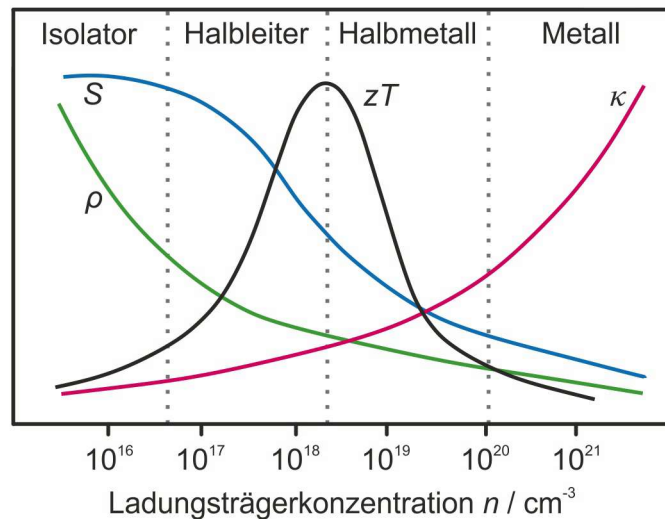


Abb. 2.4. Abhängigkeiten von spezifischem Widerstand ρ , Seebeck-Koeffizient S , thermischer Leitfähigkeit κ und thermoelektrischer Gütefaktor zT von der Ladungsträgerkonzentration. Die Abbildung wurde in Anlehnung an die Literatur¹⁵ erstellt.

Für ein optimales thermoelektrisches Material postulierte Glen Slack sein Konzept des "Phonon-glass-electron-crystal (PGEC)".³⁵ Thermoelektrische Materialien sollen idealerweise eine niedrige thermische Leitfähigkeit besitzen, wie sie auch in Gläsern und amorphen Verbindungen auftritt. Niedrige thermische Leitfähigkeiten in amorphen Materialien resultieren aus einer nur schwach ausgeprägten Nahordnung in Zusammenhang mit kleinen mittleren freien Weglängen der Phononen.³⁶ Für eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit soll das ideale Material hingegen große mittlere freie Weglängen der Ladungsträger besitzen.³⁵

2.5 Optimierung des thermoelektrischen Gütefaktors

Es gibt unterschiedliche Ansätze, den thermoelektrischen Gütefaktor eines Materials zu optimieren. Die Herausforderung besteht dabei jedoch in der Abhängigkeit der Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration. So geht eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Erhöhung des elektronischen Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit und einer Verminderung des Seebeck-Koeffizienten einher. Der thermoelektrische Gütefaktor zT eines intrinsischen Halbleiters mit niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen kann durch gezieltes Einbringen von zusätzlichen Ladungsträgern durch Dotierung mit Fremdatomen erfolgen. Dabei ist die Optimierung der elektronischen Eigenschaften immer mit einem Kompromiss verbunden (siehe auch Abschnitt 2.4). Einen Weg zur unabhängigen Optimierung des thermoelektrischen Gütefaktors bietet jedoch die Gitterwärmeleitfähigkeit. Sie hängt als einzige der genannten Eigenschaften nicht von der Ladungsträgerkonzentration ab (siehe Gleichung (2.16)). So begünstigt das Einbringen von schweren Atomen in die Elementarzelle eine niedrige

Gitterwärmeleitfähigkeit, da schwere Atome mehr Energie zur Schwingungsanregung benötigen.³ Große Elementarzellen mit einer hohen Anzahl von Atomen (N) wirken sich ebenfalls zugunsten einer niedrigen Gitterwärmeleitfähigkeit aus.^{3,37} Ionen in zu großen Lücken ("Käfig-Atome") und schwach gebundene Atome verkürzen die mittlere freie Weglänge der Phononen und verringern so die Gitterwärmeleitfähigkeit.³⁷ Weiterhin kann die mittlere freie Weglänge der Phononen auch durch Streuung an Defektstellen verringert werden.

Experimentelle Methoden

3.1 Synthese von Pulverproben

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Argyroditverbindungen wurden in zweistufigen Festkörpersynthesen aus den Pulvern der Ausgangselemente synthetisiert. Im ersten Syntheseschritt wurden die Edukte über den Schmelzpunkt von mindestens einem der Edukte erhitzt. Im zweiten Schritt wurden die Verbindungen für einige Tage bei einer niedrigeren Temperatur homogenisiert. Für diesen zweiten Reaktionsschritt wurde, sofern möglich, die zugehörige Tammann-Temperatur verwendet.³⁸

Um eine Verunreinigung der Metallpulver durch ihre Oxide auszuschließen, wurden alle verwendeten Metalle vor der Synthese für mehrere Stunden in einem Korundschiff bei 525 K unter einem konstanten Fluss von Formiergas (N_2/H_2 95:5) erhitzt. Im Anschluss wurde die Phasenreinheit der Elemente durch Pulverröntgenbeugungsexperimente überprüft.

Die Vorbereitungen der Synthesen fanden in einer N_2 -Inertgasbox (MBRAUN LABmaster 130 Glovebox, M.Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching) statt. Um wasser- und sauerstofffreie Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, wurden die Reaktionen in evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Diese wurden vor Benutzung bei 1073 K unter dynamischem Vakuum über einen Zeitraum von mindestens 6 Stunden getrocknet.

Alle Reaktionen wurden in horizontalen Röhrenöfen und, sofern nicht anders angegeben, mit Aufheiz- und Abkühlraten von 5 K/min durchgeführt.

3.2 Chemische Charakterisierung

3.2.1 Pulverröntgenbeugung

Pulverröntgenbeugungsexperimente wurden an einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) mit einer Molybdänröhre, einem Ge (111) Monochromator und einem Dectris MYTHEN 1K Detektor in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Verarbeitung der Rohdaten erfolgte mit der Applikation STOE RawDat V3.5.0.3 (STOE & Cie GmbH, Darmstadt).

Vollprofilanpassungen der Röntgenbeugungsmessungen anhand von Strukturmodellen

(„Rietveldverfeinerungen“) wurden mit TOPAS-Academic V6 unter Verwendung des Fundamentalparameter-Ansatzes ausgeführt.³⁹

3.2.2 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse

Thermogravimetriemessungen (TG) und Differenz-Thermoanalysen (DTA) wurden simultan auf einem Netzsch STA 449 Jupiter F3 (NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb) durchgeführt. Messungen wurden an einer Pulverprobenmenge von typischerweise 40 mg in einem geschlossenen Korundtiegel durchgeführt. Weiterhin wurden konstante Heizraten von 10 K/min sowie ein kontinuierlicher Argonfluss von 20 ml/min verwendet.

3.3 Verarbeitung von Pulverproben

Die Pulverproben wurden in einer hydraulischen Laborpresse (Typ PW 10, Paul-Otto-Weber GmbH, Remshalden) unter Verwendung eines beheizbaren Stahlpresswerkzeug (Modell 10 H II, Paul-Otto-Weber GmbH, Remshalden) verdichtet. Abbildung 3.1a zeigt die verwendete Laborpresse. Es wurden typischerweise etwa 750 mg Pulverprobe bei 443 K für 24 Stunden mit einer Kraft von 50 kN verdichtet. Dabei wurden Presslinge von 10 mm Durchmesser, etwa 1 mm Höhe und einer Dichte von mindestens 95% der röntgenographischen Dichte erhalten (siehe Abbildung 3.1b).

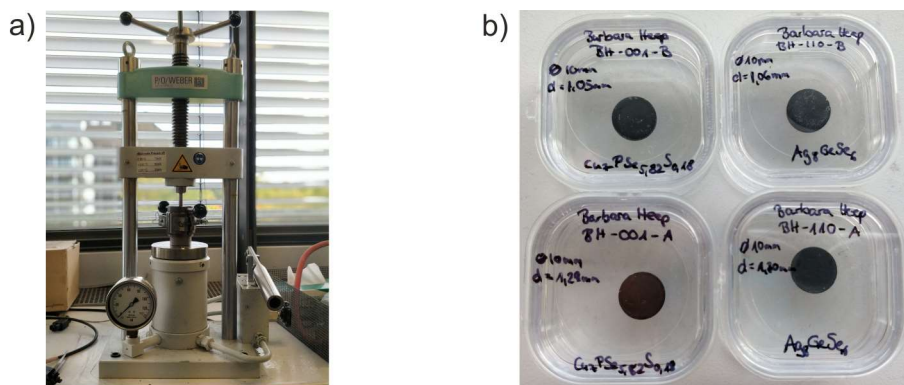


Abb. 3.1. a) Hydraulische Weber Laborpresse, b) nach dem Pressen erhaltene Presslinge.

Die erhaltenen Presslinge wurden nachfolgend mit feinem Schleifpapier (Körnungen: 2000 und 4000) behandelt, um eventuelle Unebenheiten zu beseitigen und glatte sowie möglichst planparallele Oberflächen der Presslinge zu erhalten.

3.4 Bestimmung der Transporteigenschaften

Die Bestimmung der Transporteigenschaften erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jeffrey Snyder an der Northwestern University, Evanston, Illinois, Vereinigte Staaten von Amerika. Die dort verwendeten Geräte und Methoden sind nachfolgend kurz erläutert.

3.4.1 Elektrische Leitfähigkeit und Hall-Koeffizient

Für die Bestimmung des Gütefaktors zT eines thermoelektrischen Materials ist die Kenntnis über den elektrischen Widerstand essentiell. Ergänzend können durch die Bestimmung des Hall-Koeffizienten wertvolle Informationen über die Mobilität und die Konzentration von Hall-Ladungsträgern gewonnen werden. Da alle thermoelektrisch relevanten Größen von der Ladungsträgerkonzentration abhängen, können mit dem Wissen über die Ladungsträgerkonzentration Materialien optimiert und weiterhin Informationen über die Streumechanismen der Ladungsträger erhalten werden. Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes und des Hall-Koeffizienten erfolgte in einem nicht-kommerziellen Aufbau nach der von Leo van der Pauw entwickelten Methode und einer magnetischen Flussdichte (\vec{B}) von 2 Tesla.^{40,41} Die verwendete Messeinrichtung ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

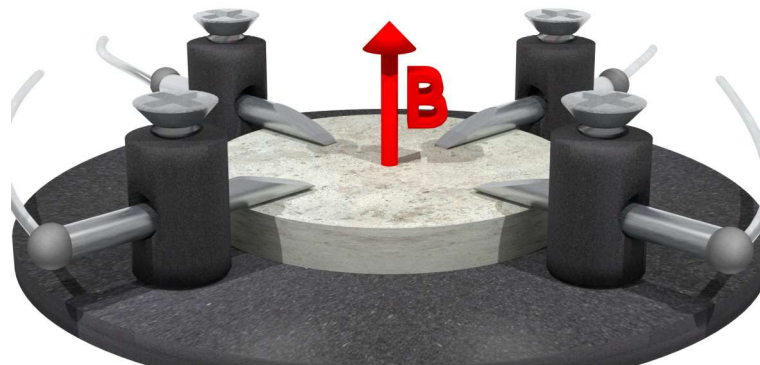


Abb. 3.2. Schematische Darstellung der Van-der-Pauw-Messeinrichtung. Die Graphik wurde freundlicherweise von Kai Weldert zur Verfügung gestellt.⁴²

Für die Messung wird der Pressling im Probenhalter mit Hilfe von vier Kontakten eingespannt. Dieser Probenhalter wird danach zwischen zwei Elektromagneten in einer Vakuumkammer fixiert und ein Magnetfeld senkrecht zur Probe angelegt. Um den elektrischen Widerstand über die van der Pauw-Methode zu bestimmen, wird, wie in Abbildung 3.3a angedeutet, ein Strom zwischen den Punkten A und B eingepreßt. Simultan dazu wird die daraus resultierende Spannung zwischen den Punkten C und D gemessen. Hierdurch lässt sich nach dem Ohmschen Gesetz der

elektrische Widerstand R ermitteln. Für symmetrische Proben lässt sich bei einer symmetrischen Anordnung der 4 Kontakte und bei Kenntnis der Probendicke d der spezifische Widerstand ρ wie folgt ermitteln:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot R \quad (3.1)$$

Die Bestimmung des Hall-Koeffizienten erfolgt im gleichen Messaufbau. Der Strom wird dabei, wie in Abbildung 3.3b gezeigt, diagonal zwischen den Punkten A und C eingeprägt. Die resultierende Spannung wird zwischen den Punkten B und D gemessen. Hier lässt sich wieder nach dem Ohmschen Gesetz der elektrische Widerstand ermitteln. Im Anschluss wird ein Magnetfeld senkrecht zur Probe angelegt und die Messung wiederholt. Aufgrund der wirkenden Lorentzkraft werden Ladungsträger senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt und verursachen ein elektrisches Feld. Zwischen den Punkten B und D kann nun die Änderung der Spannung, die Hall-Spannung, gemessen werden. Dadurch ändert sich ebenfalls der Widerstand R . Aus der Differenz der Widerstände ΔR , der Probendicke d und der magnetischen Flussdichte \vec{B} lässt sich der Hall-Koeffizient A_H ermitteln:

$$A_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta R \quad (3.2)$$

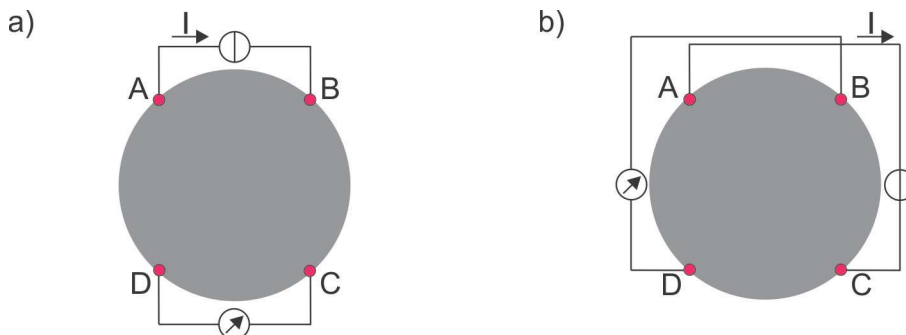


Abb. 3.3. a) Messprinzip zur Bestimmung des elektrischen Widerstands, b) Messprinzip zur Bestimmung des Hall-Koeffizienten.

Das Vorzeichen des Hall-Koeffizienten ist von der Art der Ladungsträger abhängig. Sind Elektronen die dominierenden Ladungsträger, so ist die Hall-Konstante negativ. Dominieren Löcher, so besitzt die Hall-Konstante ein positives Vorzeichen.

Für den einfachen Fall, dass nur eine Art Ladungsträger dominiert, lässt sich mit der Kenntnis des Hall-Koeffizienten A_H und der Elementarladung e die Ladungsträgerkonzentration n_H ermitteln:

$$n_H = \frac{1}{e \cdot A_H} \quad (3.3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.3 in Gleichung 2.8 lässt sich die Mobilität der Ladungsträger bestimmen:

$$\mu_H = |A_H \cdot \sigma| \quad (3.4)$$

3.4.2 Seebeck-Koeffizient

Der Seebeck-Koeffizient ist in der Thermoelektrik eine zentrale Größe. Er ist materialabhängig und gibt an, wie groß die thermoelektrisch induzierte Spannung in Abhängigkeit einer Temperaturdifferenz ist. Bestimmt werden kann der Seebeck-Koeffizient, indem sowohl Spannung als auch die Temperaturdifferenz zwischen zwei Punkten einer Probe simultan gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein nicht-kommerzieller Messaufbau verwendet,⁴³ Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung dieses Aufbaus.

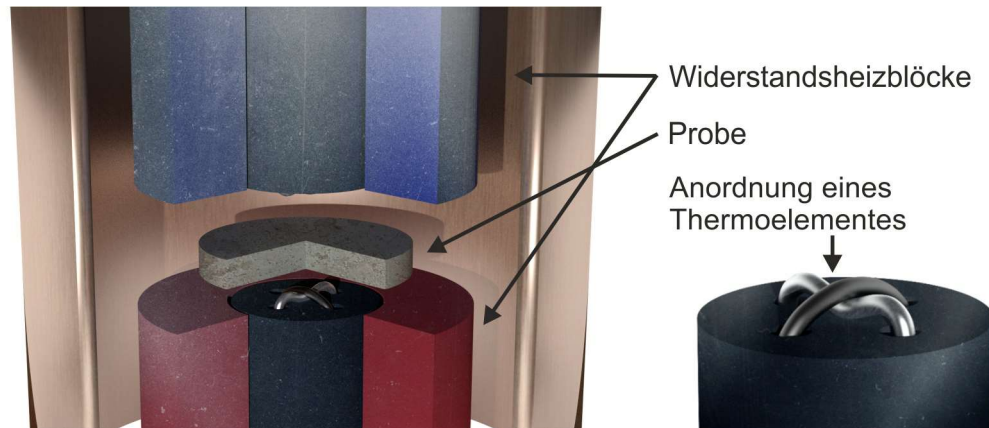


Abb. 3.4. Schematische Darstellung einer Seebeck-Messeinrichtung. Die Graphik wurde freundlicherweise von Kai Weldert zur Verfügung gestellt.⁴²

Die Probe wurde vor Beginn der Messung mit Graphitfolie (Typ Grafoil®) bedeckt und anschließend zwischen beide Widerstandsheizblöcke (roter und blauer Zylinder in Abbildung 3.4) eingebracht. Die Messung von Temperatur und Spannung auf Ober- und Unterseite des Probenpresslings erfolgt über je ein Thermoelement (Chromel-Nb), welches über Kreuz angeordnet und mittig in den beiden Heizblöcken eingelassen ist. So können für verschiedene Temperaturdifferenzen ΔT korrespondierende Thermospannungen ΔU aufgezeichnet werden. Der Seebeck-Koeffizient S kann dann aus dem Verhältnis von Thermospannung zu Temperaturdifferenz berechnet werden:

$$S = -\frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (3.5)$$

3.4.3 Thermische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit wurde die Methode der Laser-Flash-Analyse (LFA) verwendet, welche auf Arbeiten von Parker et al. zurück geht.⁴⁴ Entsprechende Experimente wurden mit einem Netzsch Laser Flash Gerät vom Typ LFA 457 MicroFlash (Netzsch GmbH Co. KG, Selb, Deutschland) und unter Verwendung eines kontinuierlichen Argonflusses (50 ml/min) durchgeführt.

Zur Vorbereitung der LFA-Experimente wurden die zu Presslingen verarbeiteten Pul-

verproben poliert, um planparallele Oberflächen zu erhalten. Nachfolgend wurden die Presslinge mit einer dünnen Graphitschicht überzogen, um die Probenemissivität zu erhöhen. Für die Messung wurden die Presslinge in einem speziellen Probenhalter (siehe Abbildung 3.5) plaziert. Dieser ist mit runden Aussparungen an Ober- und Unterseite versehen.

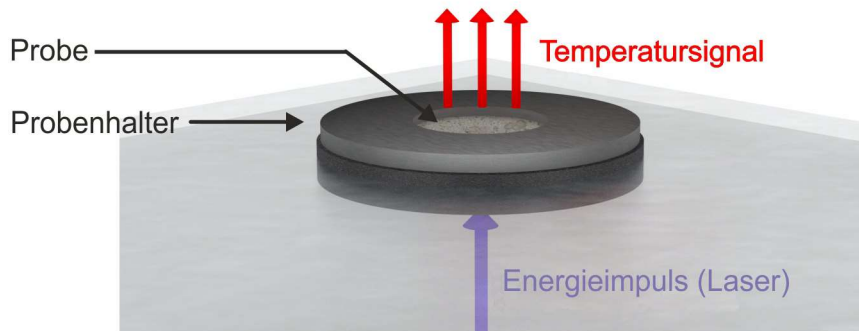


Abb. 3.5. Schematische Darstellung des LFA-Messprinzips. Die Graphik wurde freundlicherweise von Kai Weldert zur Verfügung gestellt.⁴²

Während der Messung wird die Probe, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, in einem vertikalen Aufbau von unten mit einem Laserpuls bestrahlt. Abhängig von der thermischen Leitfähigkeit der Probe erwärmt sich die Probe. Die resultierende Temperaturänderung auf der Probenoberseite wird durch einen Infrarotsensor detektiert. Über die Halbwertszeit der Temperaturänderung $t_{1/2}$ und der Probendicke d kann so die Temperaturleitfähigkeit α bestimmt werden:⁴⁴

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (3.6)$$

Die thermische Leitfähigkeit κ lässt sich aus Temperaturleitfähigkeit α , Probendichte ρ_D und spezifischer Wärmekapazität C_v durch folgende Beziehung ermitteln:

$$\kappa = \alpha \cdot \rho_D \cdot C_v \quad (3.7)$$

Die theoretische Probendichte wurde über die molare Masse und die aus Rietveldverfeinerung erhaltenen Gitterparameter errechnet. Die realen Dichten wurden über das Archimedische Prinzip unter Verwendung eines Dichtebestimmungssets (Precisa Dichteset 350-8556, Precisa Gravimetrics GmbH Deutschland, Aldingen, Deutschland) ermittelt. Die spezifische Wärmekapazität wurde über das Dulong-Petit-Gesetz angenähert.

Argyrodite

Als erster Vertreter der in Freiberg (Sachsen) entdeckten Mineralklasse der Argyrodite wurde Ag_8GeS_6 durch Albin Weisbach in der Literatur beschrieben.⁴⁵ Der Name Argyrodit ist an das griechische *árgyródis* angelehnt und bedeutet *versilbert* in Anspielung an den hohen Silbergehalt von Ag_8GeS_6 . Die Erforschung von Ag_8GeS_6 führte in nachfolgenden Untersuchungen auch zur Entdeckung des Elements Germanium.⁴⁶ Im weiteren Verlauf wurden weitere Verbindungen dieses Verbindungstyps mit der Zusammensetzung $A_{12-n}^{m+}B^{n+}X_6^{2-}$ gefunden und stehen seitdem immer wieder im Zentrum wissenschaftlicher Studien.⁴⁷⁻⁶⁹ Neben ihrer großen Bandbreite an möglichen Zusammensetzungen, die diese Verbindungsklasse für Strukturuntersuchungen interessant machte, zeigen quaternäre Verbindungen aus der Familie der Argyrodite auch eine hohe Ionenleitfähigkeit. Diese wurde bereits als Gegenstand vieler Forschungsarbeiten intensiv untersucht.⁷⁰⁻⁷⁶ In den letzten Jahren sind Kupfer- und Silberverbindungen des gleichen Verbindungstyps als Nachfolger von Cu_{2-x}Se und Ag_{2-x}Se auch in den Fokus thermoelektrischer Untersuchungen gerückt und zeigen auf diesem Feld sehr gute Eigenschaften und hohe zT -Werte.⁷⁻¹³

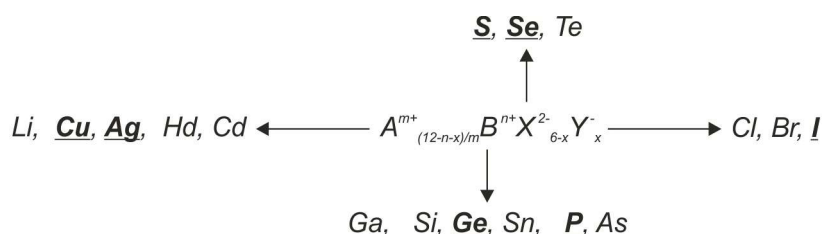


Abb. 4.1. Allgemeine Zusammensetzung der Argyrodite und Elementauswahl für die einzelnen Positionen in Anlehnung an die Darstellung von Kuhs, Nitsche und Scheunemann.⁵³ Die hervorgehobenen Elemente kennzeichnen die in dieser Arbeit verwendeten Elemente.

Obwohl Argyrodite eine große Vielfalt möglicher Zusammensetzungen und auch ein großes Spektrum an bei Raumtemperatur auftretenden Kristallstrukturen besitzen, haben die Argyrodite eine strukturelle Gemeinsamkeit: Argyrodite weisen eine gemeinsame Hochtemperaturmodifikation in der Raumgruppe (RG) $F\bar{4}3m$ auf, die als Aristotyp gesehen werden kann.⁵³ Der Argyrodittyp kennzeichnet sich dadurch, dass die Lücken in der Anionenteilstruktur für die vergleichsweise kleinen A^{m+} -Kationen zu groß sind. Daraus resultieren hohe Beweglichkeiten der Kationen sowohl innerhalb der Lücken als auch zwischen diesen. In der Hochtemperaturmodifikation – auch bedingt durch die entsprechend hohe Temperatur – führt dies dazu, dass die A^{m+} -Kationen ein „flüssiges Untergitter“ bilden. Mit Absenken der Temperatur kommt es

zu einer Ausordnung dieser Kationen auf mehreren Positionen innerhalb der gleichen Lücke. Hierdurch lässt sich, abhängig von Zusammensetzung des Argyrodits und Grad der Ausordnung, die Vielzahl von auftretenden Kristallstrukturen der Argyrodite bei Raumtemperatur erklären.

4.1 $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

4.1.1 Kristallstrukturen von Cu_7PSe_6 und Cu_7PS_6

Abhängig von der Temperatur, tritt Cu_7PSe_6 in drei unterschiedlichen Modifikationen auf. Unterhalb von 247 K findet sich die $Pnm2_1$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 , auch Raumtemperatur- oder α -Modifikation genannt.⁶² In der aktuellen Forschung besitzt die $Pnm2_1$ -Modifikation keine große Bedeutung, da hier eine vollständige Ausordnung des, bei höheren Temperaturen mobilen, Kationenteilgitters vorliegt. Zwischen 247 K und 320 K wird die $P2_13$ -Modifikation (Raumtemperaturmodifikation, β -Modifikation) beobachtet.^{61,77,78} Hierbei wird die Ausordnung des Kationenteilgitters in Teilen aufgehoben.⁶¹ Das Anionenteilgitter kann als geringfügig verzerrte, kubisch-dichteste Packung von Se^{2-} -Anionen beschrieben werden. Zusätzlich besetzen Se^{2-} -Anionen und verzerrte $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder jeweils die Hälfte der Tetraederlücken. Aus der Verzerrung der $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder resultieren auch zwei unterschiedliche Anionenpositionen Se1a und Se1b mit den Wyckoff-Positionen 4a und 12b und unterschiedlicher Zähligkeit. Die kristallographischen Daten sind der nachfolgenden Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tab. 4.1. Kristallographische Daten der $P2_13$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (Raumtemperaturmodifikation).⁶¹

RG	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	Z
$P2_13$ (198)	10,1080(4)	10,1080(4)	10,1080(4)	1032,75(12)	4

Atom	Wyck.	x	y	z	Sym.	Occ.
P	4a	0,7485(2)	0,7485(2)	0,7485(2)	.3.	1
Se1a	4a	0,87477(9)	0,87477(9)	0,87477(9)	.3.	1
Se1b	12b	0,37079(11)	0,37645(11)	0,88083(10)	1	1
Se2	4a	0,23601(11)	0,23601(11)	0,23601(11)	.3.	1
Se3	4a	0,49079(12)	0,49079(12)	0,49079(12)	.3.	1
Cu1	12b	0,0720(3)	-0,0892 (3)	-0,2696(3)	1	1
Cu2a	12b	0,0024(9)	0,0034(9)	0,2795(2)	1	0,68(2)
Cu2b	12b	0,0636(11)	0,0578(8)	0,2639(8)	1	0,32
Cu3	4a	0,3608(5)	0,3608(5)	0,3608(5)	.3.	1

Abbildung 4.2 zeigt die Kristallstruktur der $P2_13$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 bei Raumtemperatur (β -Modifikation). Zur besseren Sichtbarkeit ist die Kristallstruktur in Abbildung 4.2a ohne Kationenpositionen gezeigt, Abbildung 4.2b zeigt die vollständige Kristallstruktur.

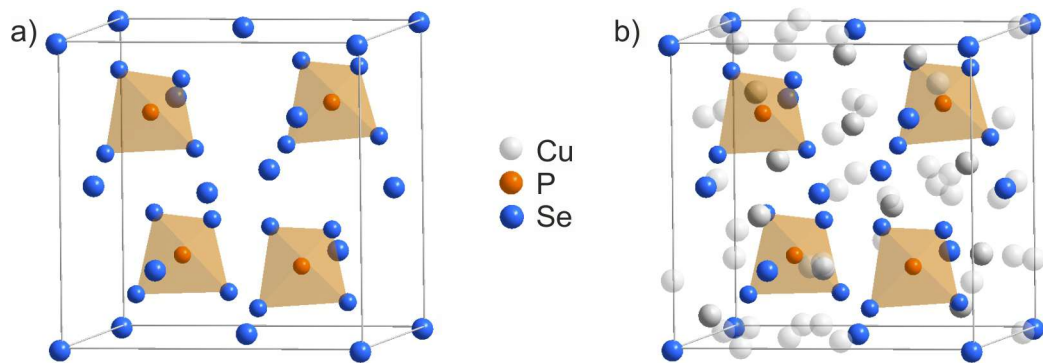


Abb. 4.2. Kristallstruktur der $P2_13$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (β -Modifikation). a) zeigt die Kristallstruktur ohne Kupferpositionen, b) zeigt die vollständige Kristallstruktur.

Oberhalb von 320 K tritt die, für Argyrodite typische, kubisch-flächenzentrierte $F\bar{4}3m$ -Modifikation (Hochtemperatur- oder γ -Modifikation) auf.^{53,61,77} Die Struktur kann hier als Teilgitter einer kubisch-dichtesten Packung von Se^{2-} -Anionen beschrieben werden. Aufgrund der vierzähligen Drehinversionsachse ($\bar{4}$) ergeben sich hier zwei unterschiedliche Symmetriesätze der vorhandenen acht Tetraederlücken. So besetzen Se^{2-} -Anionen die Tetraederlücken der Wyckoffposition 4c, gemeinsam mit den Se^{2-} -Anionen auf Wyckoffposition 4b bilden sie ein diamantartiges Anionenteilgitter. P^{V} als Zentrum der $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder besetzt die Tetraederlücken der Wyckoffposition 4d und wird von jeweils 4 Se^{2-} -Anionen (Wyckoffposition 16e) umgeben. In diesem Anionennetzwerk befinden sich die Kupferkationen, welche ein mobiles Kationenuntergitter ausbilden.⁶¹ Abbildung 4.3 zeigt die Kristallstruktur der $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 für Temperaturen oberhalb von 320 K. Die zugehörigen kristallographischen Daten der $F\bar{4}3m$ -Modifikation sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

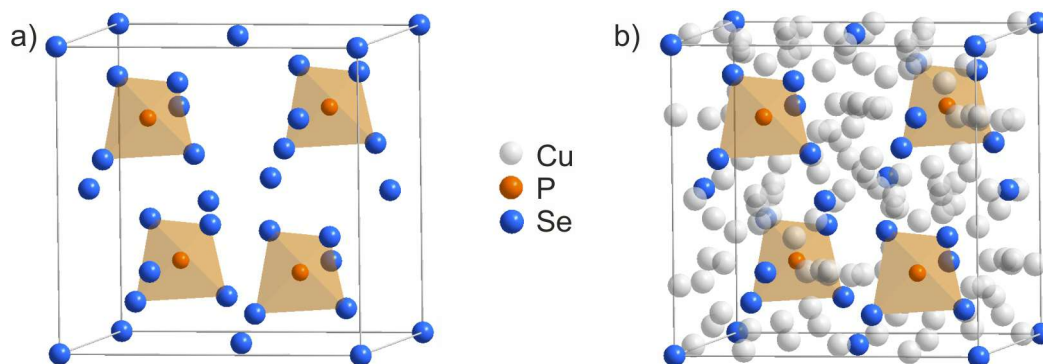


Abb. 4.3. Kristallstruktur von $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (γ -Modifikation). a) zeigt die Kristallstruktur ohne Kupferpositionen, b) zeigt die vollständige Kristallstruktur.

Tab. 4.2. Kristallographische Daten der $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (Hochtemperaturmodifikation).⁶¹

RG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	Z
$F\bar{4}3m$ (216)	10,1130(10)	10,1130(10)	10,1130(10)	1034,3(3)	4

Atom	Wyck.	x	y	z	Sym.	Occ.
P	4d	0,75	0,75	0,75	-43m	1
Se1	16e	0,87576(5)	0,87576(5)	0,87576(5)	.3m	1
Se2	4c	0,25	0,25	0,25	-43m	1
Se3	4b	0,5	0,5	0,5	-43m	1
Cu1	48h	0,0787(8)	0,0787(8)	0,2673(6)	..m	0,314(11)
Cu2	48h	0,016(3)	0,016(3)	0,2757(8)	..m	0,179(9)
Cu3	16e	0,1286(8)	0,1286(8)	0,3714	.3m	0,27

Bei einem Vergleich der kristallographischen Daten der $P2_13$ - und $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (Tabellen 4.1 und 4.2) fällt auf, dass beide Strukturen eine große Ähnlichkeit aufweisen. Dies wird beim Vergleich der beiden Kristallstrukturen in Abbildung 4.4 besonders deutlich. Im Vergleich zur $F\bar{4}3m$ -Modifikation (Abbildung 4.4b) sind bei der $P2_13$ -Modifikation (Abbildung 4.4a) Selen und Phosphor leicht aus ihrem Ursprung verschoben. Dies ist deutlich bei der Besetzung der Tetraederlücken zu sehen, Phosphor und Selen sind in Blickrichtung gegeneinander verschoben. Weiterhin ist das $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder an einer Ecke verzerrt.

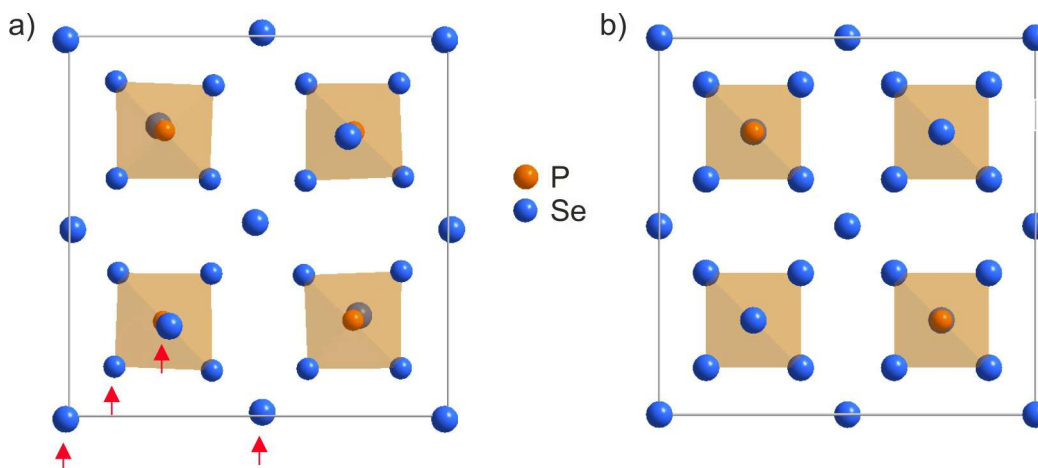


Abb. 4.4. Vergleich der Kristallstrukturen der $P2_13$ - und $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 . a) Zeigt die Kristallstruktur der $P2_13$ -Modifikation in $[100]$ -Richtung, b) zeigt die Kristallstruktur der $F\bar{4}3m$ -Modifikation in $[100]$ -Richtung. Unterschiede der Kristallstrukturen sind mit einem Pfeil markiert, auf die Darstellung der Kupferpositionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Analog zu Cu_7PSe_6 wurde für Cu_7PS_6 ebenfalls ein Phasenübergang vom $P2_13$ -Strukturtyp zum $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp beobachtet. Dieser tritt bei Cu_7PS_6 jedoch erst bei

deutlich höheren Temperaturen (508 K) auf.^{69,77}

Es ist erwähnenswert, dass statt des hochsymmetrischen Raumgruppentyps $F\bar{4}3m$ der Hochtemperaturmodifikation durch die Aufhebung der Ausordnung der Kationen eigentlich eine Symmetrierniedrigung die Folge sein sollte. Bei der Methode der Pulverröntgenbeugung wird jedoch ein großes kohärent streuendes Volumen (gleichbedeutend mit einer Vielzahl von Einheitszellen) betrachtet. Dabei ist in einer genügend großen Anzahl von Einheitszellen die Besetzung der Kationenpositionen aufgrund der Mobilität von Zelle zu Zelle unterschiedlich. Dadurch sind diese Lagen innerhalb des kohärent streuenden Volumens selbst nicht mehr kohärent. Der Beitrag zu den Bragg-Intensitäten der Reflexe sinkt, die Reflexe sind nicht mehr sichtbar. Alle übrigen Lagen sind weiterhin kohärent innerhalb des kohärent streuenden Volumens, diese Reflexe bleiben erhalten. Diese, von Kuhs, Nitsche und Scheunemann 1979 in ähnlicher Weise festgehaltene, Erkenntnis⁵³ hat in Kapitel 5 noch eine besondere Bedeutung.

4.1.2 Bekannte Eigenschaften von Cu_7PSe_6 und Cu_7PS_6

Ausgehend von ihren Untersuchungen an Cu_7PSe_6 und Cu_7PS_6 schlossen Kuhs et al. auf die Existenz einer festen Lösung dieser beiden Verbindungen.⁷⁷ In Studien über die elektrische Leitfähigkeit der $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ -Reihe von Beeken et al. wurde diese Annahme bestätigt. Hierbei wurde jedoch auch beobachtet, dass die Darstellung einer festen Lösung aus Cu_7PSe_6 und Cu_7PS_6 mit einem Modifikationswechsel vom $P2_13$ -Strukturtyp in den $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp bei einem Substitutionsgehalt von 8,3sr% Schwefel einher geht. Eine Erklärung für diesen Befund wurde nicht gegeben.⁷⁹

Cu_7PSe_6 wurde bereits als vielversprechendes Thermoelektrikum mit einem zT -Wert von 0,35 bei 575 K entdeckt. Es zeigt seine relevanten Eigenschaften jedoch erst nach dem Übergang in die $F\bar{4}3m$ -Modifikation.⁸ Dies ist eine Gemeinsamkeit fast aller Argyrodite, die im Feld der Thermoelektrik untersucht wurden.^{8,9,11,12} Die Leitfähigkeitsstudien von Beeken et al.⁷⁹ zeigen außerdem, dass sich die elektrische Leitfähigkeit von Cu_7PSe_6 durch eine Anionensubstitution mit Schwefel steigern lässt. Gleichzeitig verringert die Substitution die Temperatur des Phasenübergangs auf $T < 295$ K, wodurch Cu_7PSe_6 als Thermoelektrikum sowohl im Bereich der elektrischen Leitfähigkeit als auch im nutzbaren Temperaturbereich optimiert werden kann.

4.2 $\text{Cu}_6\text{PSe}_{5-x}\text{S}_x\text{I}$

4.2.1 Kristallstruktur von $\text{Cu}_6\text{PSe}_{5-x}\text{S}_x\text{I}$

Während quarternäre Kupferargyrodite der Zusammensetzung $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowohl strukturell als auch als Festelektrolyte in der Literatur bekannt sind,^{53,66,80–82}

sind Argyrodite der Zusammensetzung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{X}$ nur selten im Fokus der Forschung.^{53,83,84} Eine vollständige Strukturanalyse von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ gibt es nach aktuellem Stand der Forschung nicht, Kuhs et al. bestimmten lediglich Zellparameter und Raumgruppe⁵³ (siehe hierzu Tabelle 4.3). So treten $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ und ein Großteil der quarternären, halogenhaltigen Argyrodite bereits bei Raumtemperatur im Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$ auf.⁵³ Im Gegensatz dazu steht die Ursprungsverbindung Cu_7PSe_6 , welche bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P2_13$ kristallisiert.⁷⁷ Analog zur $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ -Reihe scheint hier die Substitution von Selen durch Iod eine Veränderung der Struktur hin zur Hochtemperaturstruktur zu verursachen.⁷⁹

Tab. 4.3. Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ (Hochtemperaturmodifikation).⁵³

RG	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	Z
$F\bar{4}3m$ (216)	10,178(3)	10,178(3)	10,178(3)	1054,3(5)	4

Im Kontrast zu $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ sind Schwefelanaloga, wie zum Beispiel $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, strukturell besser untersucht. Nilges und Pfitzner veröffentlichten 2005 ein Strukturmodell für $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, welches ebenfalls in einer kubisch-flächenzentrierten Zelle im Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$ vorliegt. Hierbei spannen die I^- -Anionen das kubisch-flächenzentrierte Gitter auf (vgl. Wyckoff-Position 4b in Tabelle 4.2).⁶⁶

Die isomorphen Verbindungen $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ und $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer Struktur untersucht. In diesen Studien kam man jedoch nicht zu dem Ergebnis, dass das Halogenid exklusiv die Wyckoff-Position 4b besetzt. Vielmehr wird für beide Verbindungen berichtet, dass das Halogenid sowohl 4b- als auch die 4c-Positionen besetzt.^{52,76} Yu et al. berichten sogar von einer deutlich erhöhten Präferenz des Halogenids bezüglich der 4c-Position.⁷⁶

Eine vollständig bestimmte Struktur für $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ ist somit bisher nicht publiziert. Strukturmodelle von isomorphen Verbindungen sind nicht eindeutig. Für die Rietveldverfeinerungen von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ wurde daher das Strukturmodell der $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (vgl. Tabelle 4.2) unter Berücksichtigung der Anionensubstitution auf den entsprechenden Positionen (Wyckoff-Positionen 4b, 4c und 16e) verwendet.

4.2.2 Bekannte Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{PSe}_{5-x}\text{S}_x\text{I}$

Argyrodite der Zusammensetzung $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ mit $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ wurden bereits als Ionenleiter erforscht.^{81,82} Für Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_6\text{PSe}_{5-x}\text{S}_x\text{I}$ fanden Beeken und Lintereur 2006 heraus, dass eine Substitution von Selen durch Schwefel die elektrische Leitfähigkeit deutlich erhöhen kann.⁸⁴

4.3 Ag₈GeSe₆

4.3.1 Kristallstrukturen von Ag₈GeSe₆

Ag₈GeSe₆ wurde 1968 erstmalig in der Literatur beschrieben und zeigt einen Phasenübergang von β -Ag₈GeSe₆ (Raumgruppentyp $Pmn2_1$) zur argyrodittypischen Hochtemperaturmodifikation γ -Ag₈GeSe₆ im Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$ bei 321 K.⁵⁰ Die Struktur der $Pmn2_1$ -Modifikation wurde 1980 von Carré, Ollitrault-Fichet und Flahaut vollständig bestimmt.⁵⁴ Die zugehörigen kristallographischen Daten der $Pmn2_1$ -Modifikation sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die Hochtemperaturmodifikation, γ -Ag₈GeSe₆, kann analog zur $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu₇PSe₆ als kubisch-dichteste Packung von Se²⁻-Anionen beschrieben werden. Aufgrund der $\bar{4}$ -Symmetrie der Tetraederlücken besetzen vier weitere Se²⁻-Anionen die Wyckoffposition 4c und Ge⁴⁺ als Zentrum der vier [GeSe₄]⁴⁻-Tetraeder besetzt die Wyckoff-Position 4d. Ag⁺-Kationen können als mobiles bzw. flüssiges Untergitter beschrieben werden und sind in der Struktur mobil. Im Kontrast dazu liegt in der $Pmn2_1$ -Modifikation von Ag₈GeSe₆ eine vollständige Ausordnung des Gitters vor.

Tab. 4.4. Kristallographische Daten von Ag₈GeSe₆ ($Pmn2_1$ -Modifikation).⁵⁴

RG	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	Z
$Pmn2_1$ (31)	7,823(1)	7,712(2)	10,885(3)	656,7	2

Atom	Wyck.	x	y	z	Sym.	Occ.
Ag1	2a	0	0,6263(6)	0,0412(6)	$m..$	1
Ag2	4b	0,2002(4)	0,1020(4)	0,8619(5)	1	1
Ag3	4b	0,2034(4)	0,5352(4)	0,2696(5)	1	1
Ag4	2a	0	0,7238(5)	0,4807(6)	$m..$	1
Ag5	4b	0,1912(6)	0,1464(6)	0,1559(6)	1	1
Ge	2a	0	0,2479(5)	0,5200(6)	$m..$	1
Se1	2a	0	0,2916(6)	0	$m..$	1
Se2	2a	0	0,8083(5)	0,2501(6)	$m..$	1
Se3	2a	0	0,0029(5)	0,6482(6)	$m..$	1
Se4	2a	0	0,4887(5)	0,6494(6)	$m..$	1
Se5	4b	0,2524(4)	0,7536(4)	0,8997(5)	1	1

4.3.2 Bekannte Eigenschaften von Ag₈GeSe₆

Im Unterschied zu Cu₇PSe₆ und Cu₆PSe₅I wurde Ag₈GeSe₆ bisher noch nicht in Hinblick auf thermische, elektrische oder Ionenleitfähigkeit untersucht.

Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Cu_7PSe_6 wurde bereits strukturell⁶¹ und thermoelektrisch⁸ untersucht. Wie nahezu alle Argyrodite zeigt Cu_7PSe_6 die thermoelektrisch interessanten Eigenschaften erst nach einem temperaturabhängigen Phasenübergang von der $P2_13$ -Modifikation in die $F\bar{4}3m$ -Modifikation.⁸ An der Substitutionsreihe von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ wurden von Beeken und Hinaus⁷⁹ Studien zur elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Dabei kamen Beeken und Hinaus zu dem Ergebnis, dass eine Substitution von Selen durch Schwefel in Cu_7PSe_6 mit einer gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit einher geht.⁷⁹ Dies macht die Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ zu einem interessanten Kandidaten für eine Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften von Cu_7PSe_6 (siehe hierzu Kapitel 6). Beeken und Hinaus berichten jedoch auch von einem Modifikationswechsel von der $P2_13$ -Modifikation in die $F\bar{4}3m$ -Modifikation in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. Gemäß dem Bericht von Beeken und Hinaus wurde dies ab einem Schwefelanteil von 8,3sr% beobachtet.⁷⁹

Sowohl Cu_7PSe_6 als auch Cu_7PS_6 liegen bei Raumtemperatur im Strukturtyp $P2_13$ vor. Eine Anionensubstitution von Selen durch Schwefel sollte daher eine feste Lösung von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ unter Erhaltung des Strukturtyps ergeben.⁷⁷ Dem widerspricht der Bericht von Beeken und Hinaus.⁷⁹

Im Rahmen dieses Kapitels soll nun der Modifikationswechsel in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ analysiert werden. Zunächst erfolgt eine Untersuchung des Existenzbereichs der $F\bar{4}3m$ -Modifikation über den vollständigen Substitutionsverlauf. Im weiteren wird dann das zugrundeliegende Ordnungsprinzip des Modifikationswechsels untersucht und ein geeignetes Modell entwickelt.

5.1 Synthese von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Zur Untersuchung des Modifikationswechsels in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ wurden polykristalline Proben der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ im Substitutionsbereich von $x=0,18$ bis 6 in engmaschigen Substitutionsschritten von typischerweise 5sr% synthetisiert. Diese kleinen Substitutionsschritte wurden gewählt, um den Existenzbereich der $F\bar{4}3m$ -Modifikation eingrenzen zu können.

Für die Synthese wurden die Pulver der Ausgangselemente Kupfer (Alfa Aesar, 99,999%), Phosphor (Stücke, Alfa Aesar, 99,999%), Selen (Alfa Aesar, 99,999%) und Schwefel (Stücke, Alfa Aesar, 99,999%) in einer N₂-Inertgasbox in stöchiometrischen Mengen eingewogen, fein vermörsert und in evakuierten Quarzglasampullen verschlossen. Das verwendete Temperaturprogramm zur Synthese ist der Bachelorarbeit von Friederike Reißig entnommen.⁸⁵ Gemäß dieser Arbeit wurden die Proben zunächst für 12 Stunden auf 873 K erhitzt. Im Anschluss wurden die erhaltenen Schmelzkörper erneut in einer Inertgasbox zu einem feinen Pulver gemörsert und in evakuierten Quarzglasampullen verschlossen. Es folgte ein weiterer Heizschritt auf 773 K für 72 Stunden. Dieser zweite Heizschritt diente vor allem zur Eliminierung der möglichen Nebenprodukte Cu₃PSe_{4-x}S_x und Cu_{2-x}Se_{1-y}S_y, die nach dem ersten Temperaturschritt in der Pulverröntgendiffraktion beobachtet wurden.⁸⁵ Die in der Literatur^{8,77,79} beschriebenen Syntheserouten führten im vorliegenden Fall nicht zu phasenreinen Produkten und liegen mit den angegebenen Synthesedauern sowie -temperaturen deutlich über in dieser Arbeit verwendeten Syntheseparametern. Schwierig gestaltete sich die Synthese der hochsubstituierten Proben mit x>3. Diese neigen vor und bei dem Verschließen der Ampulle zur spontanen, stark exothermen Reaktionen. Hieraus ergeben sich typischerweise mehrphasige Proben, die neben der eigentlichen Argyroditephase auch Verbindungen der Zusammensetzung Cu₃PSe_{4-x}S_x und Cu_{2-x}Se_{1-y}S_y enthalten.

5.2 Strukturelle Untersuchungen an Cu₇PSe_{6-x}S_x

Proben der Substitutionsreihe Cu₇PSe_{6-x}S_x wurden mittels Pulverröntgenbeugung auf Phasenreinheit und hinsichtlich des Modifikationswechsels geprüft. Die Rietveldverfeinerungen für die Verbindungen der Zusammensetzung Cu₇PSe_{6-x}S_x mit x=0,18; 0,6; 1,2 sowie 1,5 sind Abschnitt 6.2 zu entnehmen. Alle weiteren Rietveldverfeinerungen sind in Anhang A.2 zu finden. Für die Rietveldverfeinerungen wurden die von Gaudin et al. publizierten Strukturmodelle von Cu₇PSe₆ als Grundlage verwendet.⁶¹ Die Proben der Zusammensetzung Cu₇PSe_{6-x}S_x mit x=0,3; 1,8; 2,52 sowie 3,9 bis 6,0 sind zudem durch typische Nebenprodukte (Cu₃PSe_{4-x}S_x und Cu_{2-x}Se_{1-y}S_y) verunreinigt (siehe hierzu auch Tabelle A.2).

5.2.1 Anionenpositionen in den verschiedenen Cu₇PSe₆-Modifikationen

Um im weiteren Verlauf die Anionensubstitution von Selen durch Schwefel und den auftretenden Modifikationswechsel in der Substitutionsreihe Cu₇PSe_{6-x}S_x besser verstehen zu können, werden nachfolgend die Anionenpositionen Q des P2₁3- und F $\bar{4}$ 3m-Strukturtyps aus Abschnitt 4.1 genauer betrachtet. Für beide Strukturtypen gilt Z=4. Auffallend ist zunächst, dass beide Modifikationen von Cu₇PSe₆ nur ge-

ringförmig von einander abweichen und eine enge strukturelle Ähnlichkeit aufweisen (siehe auch Abschnitt 4.1). Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch die Einheitszelle des $F\bar{4}3m$ -Strukturtyps. Der besondere Fokus dieser Abbildung liegt in der Darstellung der vorhandenen Anionenpositionen Q1, Q2 und Q3 mit Q=S, Se.

Abbildung 5.1a zeigt in grün die Anionenpositionen Q1 (Wyckoff-Position 16e) des $F\bar{4}3m$ -Strukturtyps. Für den Fall des $P2_13$ -Strukturtyps wird diese Position durch zwei Positionen Q1a (Wyckoff-Position 4a) und Q1b (Wyckoff-Position 12b) beschrieben. In beiden Fällen beschreiben diese Positionen zusammen mit Phosphor (lila) $[PQ_4]^{3-}$ -Tetraeder (Chalkogenidophosphat-Tetraeder), welche die Hälfte der vorhandenen Tetraederlücken besetzen. Für den Fall der $P2_13$ -Modifikation ist dieses Tetraeder verzerrt, für die $F\bar{4}3m$ -Modifikation wird ein ideales Tetraeder beschrieben. Insgesamt gehen 16 der 24 Anionenpositionen in der Elementarzelle auf Q1-Positionen zurück. Abbildung 5.1b zeigt in grün die Anionenpositionen Q2 (Wyckoff-Position 4c) der $F\bar{4}3m$ -Modifikation. Diese Anionen besetzen die verbleibende Hälfte der Tetraederlücken. Position Q2 macht hierbei 4 der 24 Anionenpositionen in der Elementarzelle aus.

Abbildung 5.1c zeigt in grün die Anionenpositionen Q3 (Wyckoff-Position 4a), welche das kubisch-flächenzentrierte Teilgitter der Struktur besetzen. Analog zu Position Q2 gehen 4 der 24 Anionenpositionen der Elementarzelle auf Position Q3 zurück. Beide Positionen Q2 und Q3 bilden gemeinsam ein Anionenteilgitter in Diamantstruktur aus.

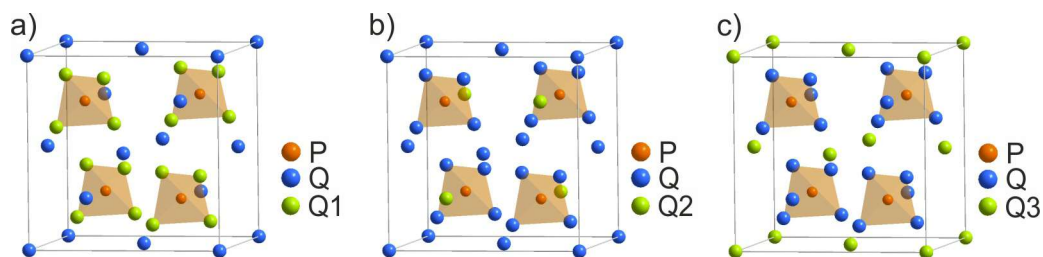


Abb. 5.1. Darstellung der unterschiedlichen Anionenpositionen Q in Cu_7PQ_6 mit Q=S, Se. Auf die Darstellung der Kupferpositionen wurde zugunsten einer besseren Übersicht verzichtet.

5.2.2 Evaluation der Phasenbreite

Abbildung 5.2 zeigt ausschnittsweise alle Diffraktogramme der synthetisierten Proben im Substitutionsbereich von $x=0,18$ bis 6. In der Abbildung steigt der Schwefelgehalt der jeweiligen Probe vom untersten Diffraktogramm beginnend. Auffällig ist zunächst, dass sich eine Verschiebung der Reflexlagen zu größeren Beugungswinkeln mit steigendem Schwefelanteil ereignet. Hierauf wird in Abbildung 5.3 und Abschnitt 5.2.5 detaillierter eingegangen. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass Verbindungen mit sehr niedrigem Schwefelgehalt ($x=0,18$; 0,3) und mit hohem Schwefelgehalt ($x>3,9$) jeweils eine höhere Anzahl von Reflexen zeigen. Diese lassen sich der kubisch-primitiven

Struktur, Raumgruppe $P2_13$, zuordnen. Verbindungen mit einem Schwefelgehalt von $x=0,6$ bis $3,6$ zeigen hingegen nur Reflexe des $F\bar{4}3m$ -Strukturtyps von Cu_7PSe_6 . Zu erkennen ist dies vor allem im Bereich von $Q=1,85-2,05 \text{ \AA}^{-1}$ sowie $Q=2,2-2,5 \text{ \AA}^{-1}$. In diesen beiden Bereichen, die in Abbildung 5.2 grau hinterlegt sind, sind die (221)-, (301)-, (302)- sowie (321)-Reflexe der kubisch-primitiven Struktur für $x=0,18$; $0,3$ und $x>3,9$ deutlich zu sehen. Proben im Substitutionsbereich $x=0,6-3,6$ zeigen hingegen in den Bereichen $Q=1,85-2,05 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q=2,2-2,5 \text{ \AA}^{-1}$ keine Reflexe, die sich den beiden Strukturtypen zuordnen lassen.

Unter Zuhilfenahme der Literatur und der vorliegenden Diffraktogramme kann gesagt werden, dass der Modifikationswechsel von $P2_13$ nach $F\bar{4}3m$ bei einem Schwefelanteil von $8\text{sr}\%$ eintritt⁷⁹, der Modifikationswechsel von $F\bar{4}3m$ zurück nach $P2_13$ ist deutlich bei einem Schwefelanteil von $65\text{sr}\%$ zu erkennen. Die Phasenbreite der auftretenden $F\bar{4}3m$ -Struktur kann somit auf $x=0,5-3,6$ ($8\text{sr}\%-60\text{sr}\%$) eingegrenzt werden.

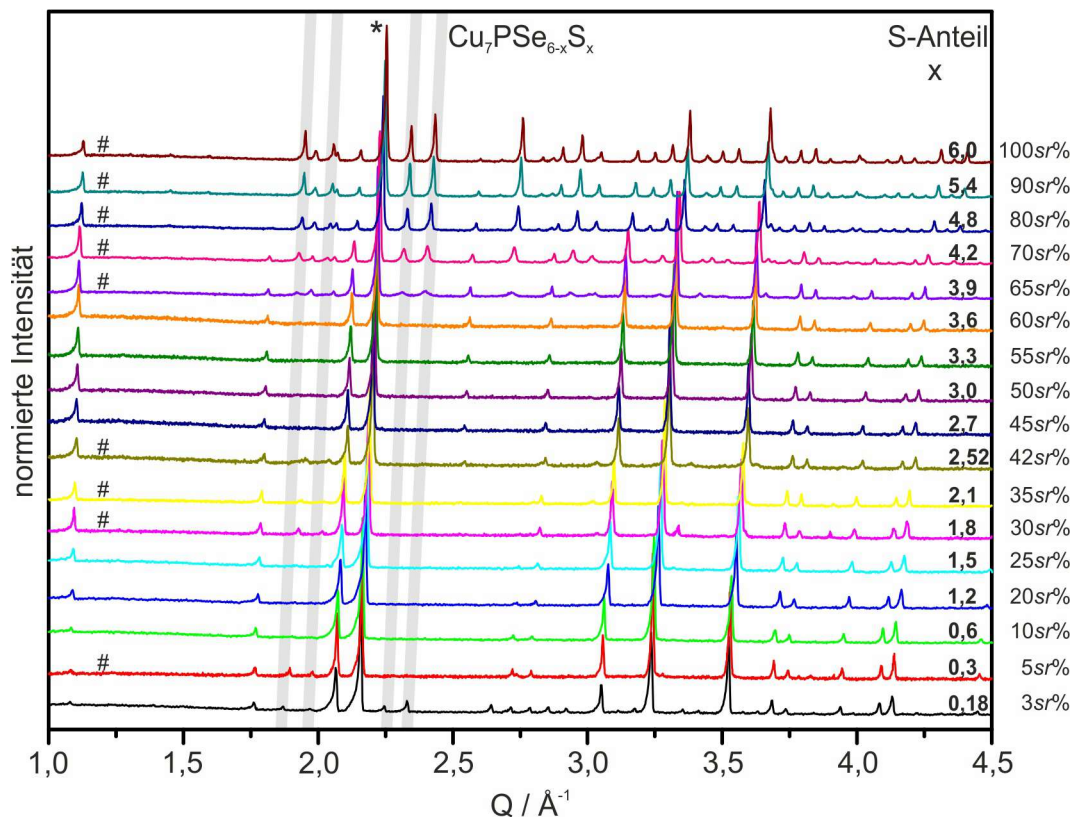


Abb. 5.2. Röntgendiffraktogramme der Verbindungsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Die auf der linken Seite mit # gekennzeichneten Diffraktogramme zeigen mehrphasige Proben. Die Normierung der Daten erfolgte auf den mit * gekennzeichneten Reflex.

Es ist auffällig, dass bei $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,1}\text{S}_{3,9}$ die zusätzlich auftretenden Reflexe der kubisch-primitiven Struktur nur deutlich verbreitert auftreten. In diesem Fall wurden Rietveldverfeinerungen sowohl mit einer Phase des $P2_13$ -Strukturtyps als auch mit zwei Phasen, Strukturtypen $P2_13$ und $F\bar{4}3m$, durchgeführt. Ein anschließender Hamilton-

Signifikanztest⁸⁶ ergab, dass eine Verfeinerung mit beiden Strukturmodellen nicht zu einem signifikant besseren Ergebnis führt (Details siehe Anhang A.2.1). Die beobachteten, verbreiterten Reflexe deuten hier auf ein geringeres Maß an Translationsperiodizität bei dem Übergang von $F\bar{4}3m$ zurück nach $P2_13$ hin.

Abbildung 5.3 zeigt den Verlauf des Gitterparameters der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Es zeigt sich, dass der Gitterparameter mit zunehmendem Schwefelgehalt der Proben sinkt. Zur Verdeutlichung ist zusätzlich ein linearer Fit in blau aufgetragen. Die erhaltenen Gitterparameter folgen, trotz des beobachteten Modifikationswechsels, diesem linearen Trend nach dem Vegardschen Gesetz.⁸⁷ Auf den Verlauf des Gitterparameters wird in Abschnitt 5.2.5 detailliert eingegangen.

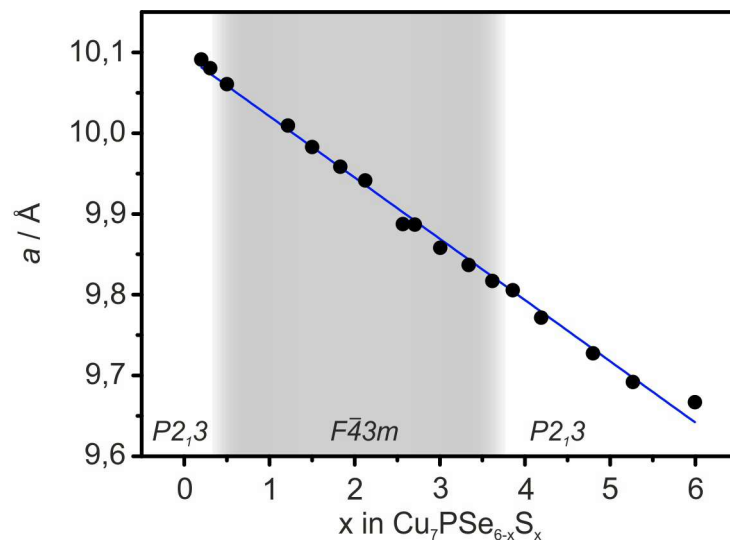


Abb. 5.3. Verlauf des verfeinerten Gitterparameters a in Abhängigkeit des Substitutionsgehaltes x von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ ($x=0,18-6$) und lineare Trendlinie (blau) nach der Vegardschen Regel. Die errechneten Fehler sind kleiner als die dargestellten Symbole. Die Bereiche der auftretenden Strukturtypen sind weiß und grau hinterlegt.

5.2.3 Besetzung der Anionenpositionen in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Bei den durchgeführten Rietveldverfeinerungen wurde ein besonderer Schwerpunkt auf die unterschiedliche Besetzung der Anionenpositionen Q1, $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp (bzw. Q1a und Q1b im $P2_13$ -Strukturtyp), Q2 und Q3 (im $P2_13$ - und $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp) durch Selen und Schwefel gelegt. Abbildung 5.4 zeigt die aus den Verfeinerungen erhaltenen Besetzungen von Schwefel auf den möglichen Anionenpositionen. Die Besetzung der Anionenposition Q1 durch Schwefel ist durch blaue Datenpunkte dargestellt, die Besetzungen der Anionenpositionen Q2 und Q3 durch Schwefel sind zusammengefasst und durch rote Datenpunkte dargestellt. Weiterhin werden die Fehler der Besetzungsfaktoren als Balken gezeigt.

Weiterhin ist in der Abbildung die anteilige Besetzung der Anionenpositionen durch Schwefel gemäß eines statistischen Austauschs als unterbrochene schwarze Linie

dargestellt.

Es zeigt sich deutlich, dass die reale Besetzung dieser Anionenpositionen durch Schwefel nicht einem statistischen Austausch folgt. Stattdessen steigt im Substitutionsverlauf zunächst fast ausschließlich die Schwefelbesetzung auf Position Q1 an. Erst im Bereich von $x=3-4$ zeigt sich ebenfalls eine merkliche Schwefelbesetzung der Q2- und Q3-Positionen. Ab diesem Substitutionsgehalt nähert sich auch die Schwefelbesetzung der Q1-Position einer Vollbesetzung aller 16 möglichen Positionen an. Gleichzeitig steigt die Schwefelbesetzung der übrigen Lagen weiter bis zur Vollbesetzung aller 8 Positionen beider Lagen an.

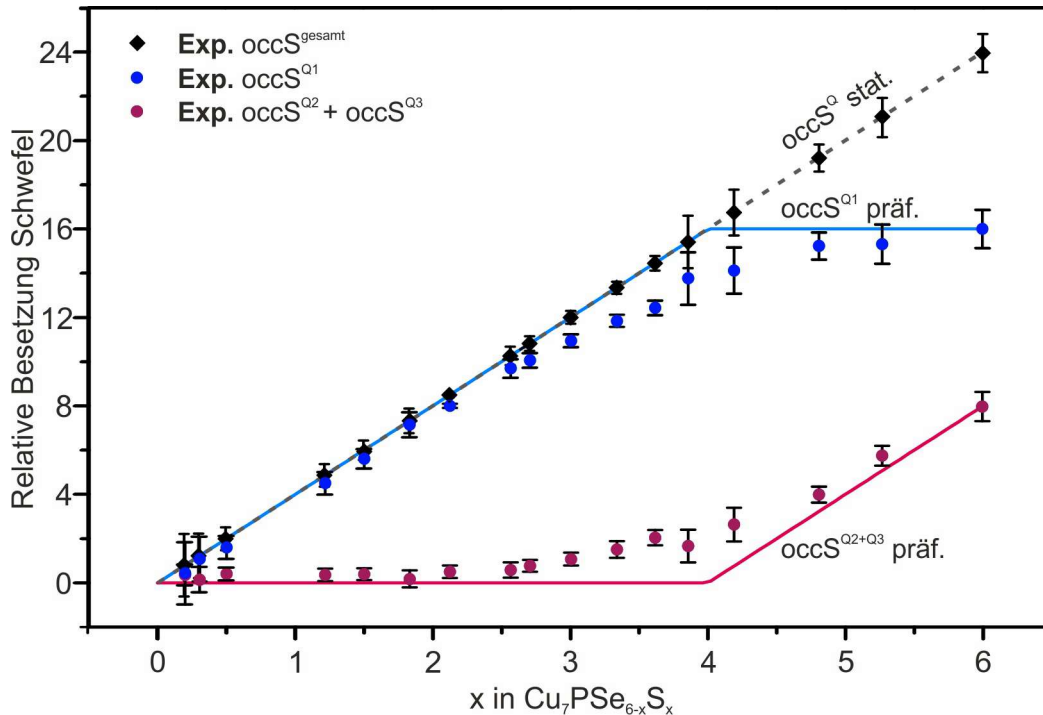


Abb. 5.4. Besetzung der Anionenpositionen Q in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ durch Schwefel, erhalten aus Rietveldverfeinerungen. Aufgetragen sind die experimentell ermittelten Besetzungen (Datenpunkte) mit Standardabweichungen (Fehlerbalken) sowie statistische Besetzungen (graue, gestrichelte Linien) und Besetzung mit Präferenz einzelner Positionen (blaue und rote Linie) in Abhängigkeit des Substitutionsgehaltes.

Die aus den Rietveldverfeinerungen erhaltenen Besetzungen legen nahe, dass es eine Präferenz bei der Besetzung der Anionenposition gibt. Dabei wird Position Q1 zunächst bevorzugt und bis zur annähernden Vollbesetzung besetzt, bevor ein Austausch auf den verbleibenden Positionen Q2 und Q3 stattfindet. Diese Präferenz ist in Abbildung 5.4 durch eine blaue sowie violette, durchgezogene Linie verdeutlicht.

Die, erst bei größeren x einsetzende Besetzung der Q2- und Q3-Positionen durch Schwefel lässt sich anhand der Verfügbarkeit der möglichen Substitutionspositionen gut erklären. Je höher der Schwefelgehalt in den Proben ist, desto mehr Q1-Positionen sind bereits durch Schwefel besetzt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die wenigen freien Q1-Positionen durch Schwefel besetzt werden, sinkt. Stattdessen werden aufgrund

der größeren Verfügbarkeit nun auch die übrigen Anionenpositionen besetzt. Tabelle 5.1 zeigt noch einmal im Detail die aus den Rietveldverfeinerungen erhaltenen Besetzungsparameter der Anionenpositionen. Für $x > 3,9$ zeigt sich, neben der chemisch selektiven Besetzung der Anionenpositionen, ein weiterer Ordnungsvorgang: Die Besetzung der beiden Chalkogenidophosphat-Positionen Q1a und Q1b durch Schwefel im $P2_13$ -Strukturtyp erfolgt im Verhältnis 1:3. Dieses Verhältnis folgt der Multiplizität der beiden Chalogenidophosphat-Positionen mit den Wyckoff-Positionen 4a für Q1a und Wyckoff-Positionen 12b für Q1b.

Tab. 5.1. Verfeinerte Besetzung der Anionenpositionen mit Schwefel für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Wyckoff-Positionen sind jeweils in eckigen Klammern angegeben.

$x_{\text{nom.}}$	x_{real}	RG	occS1, [16e]		occS2, [4a]	occS3, [4c]
			occS1a, [4a]	occS1b, [12b]		
0,18	0,20	$P2_13$	0,0(1)	0,0(4)	0,00(1)	0,1(2)
0,3	0,30	$P2_13$	0,0(1)	0,1(5)	0,0(6)	0,02(9)
0,6	0,50	$F\bar{4}3m$		0,10(3)	0,00(4)	0,10(4)
1,2	1,20	$F\bar{4}3m$		0,28(3)	0,00(4)	0,09(4)
1,5	1,50	$F\bar{4}3m$		0,35(3)	0,00(3)	0,10(3)
1,8	1,83	$F\bar{4}3m$		0,45(4)	0,00(5)	0,04(5)
2,1	2,13	$F\bar{4}3m$		0,50(4)	0,03(4)	0,10(3)
2,52	2,57	$F\bar{4}3m$		0,60(2)	0,00(3)	0,13(5)
2,7	2,71	$F\bar{4}3m$		0,63(2)	0,00(3)	0,19(4)
3,0	3,00	$F\bar{4}3m$		0,68(2)	0,00(3)	0,27(5)
3,3	3,34	$F\bar{4}3m$		0,74(2)	0,06(3)	0,32(7)
3,6	3,62	$F\bar{4}3m$		0,78(2)	0,14(3)	0,37(5)
3,9	3,86	$P2_13$	0,65(5)	0,9(3)	0,1(1)	0,25(5)
4,2	4,19	$P2_13$	0,68(6)	1,0(5)	0,6(4)	0,11(6)
4,8	4,79	$P2_13$	0,59(4)	1,0(2)	0,60(5)	0,67(4)
5,4	5,26	$P2_13$	0,83(5)	1,0(1)	0,76(6)	0,68(5)
6,0	5,99	$P2_13$	1,0(8)	1,0(4)	1,00(7)	1,00(6)

5.2.4 Chemische Präferenz bei der Besetzung der Anionenpositionen

Es ist auffällig, dass die in Abbildung 5.1 gezeigten Anionenpositionen chemisch nicht äquivalent sind: Zum einen beschreibt die Anionenposition Q1 zusammen mit Phosphor in der Elementarzelle insgesamt 4 $[\text{PQ}_4]^{3-}$ -Tetraeder, zum anderen beschreiben die Positionen Q2 und Q3 zusammen ein Anionenteilgitter in Diamantstruktur. Aufgrund des von Pearson postulierten HSAB-Prinzips⁸⁸ ist es denkbar, dass eine Schwefelsubstitution bevorzugt auf den Positionen Q1a und Q1b bzw. Q1 erfolgt. Schwefel, hier als S^{2-} vorliegend, ist aufgrund des kleineren Ionenradius von 1,84

\AA^{89} Pearson-härter als das größere Se^{2-} -Ion mit einem Ionenradius von $1,98 \text{\AA}$.⁸⁹ Da der Bindungspartner Phosphor hier als P^{V} vorliegt und einen Radius von nur $0,17 \text{\AA}$ ⁸⁹ aufweist, ist P^{V} als Pearson-hart zu bezeichnen. Abweichend zu einem statistischen Austausch bei festen Lösungen ist bei der vorliegenden Betrachtung die chemische Präferenz nach dem HSAB-Prinzip bei einer Substitution nicht zu vernachlässigen. Daher ist naheliegend, dass eine bevorzugte Substitution von Se^{2-} durch S^{2-} auf der Chalkogenidphosphat-Position Q1 stattfindet.

Dieser Überlegung einer chemischen Präferenz deckt sich sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen aus Abbildung 5.1. Im Substitutionsverlauf zeigt sich eine deutliche Präferenz der S^{2-} -Ionen für die nach dem HSAB-Prinzip favorisierte Chalkogenidphosphat-Position Q1. Eine Substitution folgt hier nicht einer statistischen Besetzung auf allen verfügbaren Anionenpositionen, stattdessen lässt sich die Substitution anhand chemischer Konzepte, dem HSAB-Prinzip, beschreiben und nachvollziehen.

5.2.5 Verlauf des Gitterparameters

Bereits in Abbildung 5.2 zeigt sich eine Verschiebung der Reflexlagen zu größeren Beugungswinkeln mit steigendem Schwefelgehalt. Abbildung 5.3 zeigt den linearen Verlauf des verfeinerten Gitterparameters a in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt. Auffällig ist hierbei, dass a trotz des Modifikationswechsels von $P2_13$ nach $F\bar{4}3m$ durchgängig für alle x einen linearen Trend nach dem Vegardschen Gesetz⁸⁷ zeigt. Im Kontrast dazu geht der Übergang der $P2_13$ -Modifikation $F\bar{4}3m$ -Modifikation in Cu_7PSe_6 mit einer sprunghaften Änderung von Gitterparameter a und Zellvolumen V einher.⁶¹

Im vorliegenden Fall erfolgt beim Modifikationswechsel keine Vergrößerung der Einheitszelle, der Gitterparameter a nimmt linear mit steigendem Schwefelgehalt ab. Der lineare Trend nach Vegard lässt sich anhand einer einfachen, nachfolgenden Betrachtung verstehen:

Hierzu werden Faktoren betrachtet, welche für die Größe der Einheitszelle bestimmend sind. Da sich $P2_13$ - und $F\bar{4}3m$ -Modifikation nur geringfügig unterscheiden, wurde zur Vereinfachung die $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 unter dem Einfluss der Anionensubstitution betrachtet. Bindungslängen wurden bei der Betrachtung nicht berücksichtigt.

Die Kenntnis über die Größe der vorhandenen Tetraederlücken in der Struktur ist wichtig. Dadurch lässt sich nachvollziehen, wodurch die Größe der Einheitszelle beeinflusst wird. Der verfügbare Platz innerhalb der Tetraederlücke wurde mit der Flächendiagonale d_F der Einheitszelle und dem Radius r_I des, sich auf den Ecken des

Tetraeders befindlichen, Atoms berechnet:⁹⁰

$$r = \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot \frac{1}{2} d_F - r_I \quad (5.1)$$

Aus der Gleichung erhält man den Kugelradius r des Objekts, welches diese Lücke besetzen kann. Für den Fall Cu_7PSe_6 mit $a=10,1080 \text{ \AA}$ und dem Ionenradius von Se^{2-} mit $r_I=1,98 \text{ \AA}$ erhält man in Näherung einen Radius von $r=2,45 \text{ \AA}$.⁶¹ Wie in Abschnitt 5.2.4 erläutert, werden die Tetraederlücken sowohl von weiteren Se^{2-} -Ionen als auch von $[\text{PQ}_4]^{3-}$ -Tetraedern besetzt. Da der Radius des Se^{2-} -Ion deutlich kleiner als der der Lücke ist, folgt im nächsten Schritt die Betrachtung des Umkugelradiuses der $[\text{PQ}_4]^{3-}$ -Tetraeder. Gemäß Gleichung (5.2) kann der Umkugelradius eines Tetraeders wie folgt beschrieben werden:⁹⁰

$$r_U = \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot a_T \quad (5.2)$$

Für a_T wurde der zweifache Ionenradius des Kantenatoms (Se^{2-} bzw. S^{2-}) eingesetzt. Für $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder erhält man so einen Umkugelradius von $r_U=2,42 \text{ \AA}$, für $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraeder entsprechend einen Umkugelradius von $r_U=2,25 \text{ \AA}$. Die Größe der Einheitszelle ist demnach abhängig von der Besetzung der Tetraederlücken durch $[\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x]^{3-}$ -Spezies.

Unter der Annahme, dass gemäß Abschnitt 5.2.4 ein selektiver Austausch von Se^{2-} durch S^{2-} nach dem HSAB-Prinzip auf der Chalkogenidophosphat-Position Q1 erfolgt, so verkleinern sich eben diese Tetraeder durch die schrittweise Substitution. Diese Verkleinerung der Tetraeder durch einen selektiven Austausch erklärt zum einen die lineare Abnahme des Gitterparameters und stützt gleichzeitig die These einer Substitution mit chemischer Selektivität für eine Position.

Für den Substitutionsbereich $x>4$ sind $[\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x]^{3-}$ -Tetraeder sind diese vollständig substituiert. Der Gitterparameter a wird nun durch die Substitution von Schwefel auf den Positionen Q2 und Q3 bestimmt.

5.2.6 Einfluss der Anionensubstitution auf den Strukturtyp

Neben der selektiven Besetzung der Anionenpositionen bei einer Schwefelsubstitution ist der gleichzeitig beobachtete Modifikationswechsel hin zum hochsymmetrischen Strukturtyp $F\bar{4}3m$ kontraintuitiv. Die Substitution eines Anions auf den Positionen Q1a und Q1b ($P2_13$ -Modifikation) bzw. Q1 ($F\bar{4}3m$ -Modifikation) führt dazu, dass die vorhandenen $[\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x]^{3-}$ -Tetraeder nicht mehr identisch sind. Diese Symmetrienerniedrigung hebt die 2_1 -Schraubendrehachse des $P2_13$ -Strukturtyps auf. Analoges gilt für die $\bar{4}$ -Drehinversionsachse des $F\bar{4}3m$ -Strukturtyps. Daraus sollte ein Modifikationswechsel zu einem Strukturtyp mit niedriger Symmetrie resultieren.

Da bei der Methode der Pulverröntgenbeugung im Vergleich zu einer einzelnen Einheitszelle ein verhältnismäßig großes, kohärent streuendes Volumen (gleichbedeutend

mit einer großen Anzahl an Einheitszellen) betrachtet wird, ergibt sich ein anderes Bild. Für eine große Zahl von Einheitszellen mit je einem Substituenten auf Position Q1 (bzw. Q1a und Q1b), kann dieser Substituent in jeder Einheitszelle eine von 16 möglichen Positionen besetzen. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass in zwei oder mehr aufeinanderfolgenden, betrachteten Einheitszellen jeweils exakt ein Anion auf einer identischen Position substituiert wurde, gering. Dadurch sind die Positionen im Bezug auf die $[\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x]^{3-}$ -Tetraeder selbst nicht mehr kohärent. Für alle übrigen Positionen Q2, Q3 sowie die Kationenpositionen - falls ausgeordnet - bleibt die Kohärenz jedoch erhalten. Da nur kohärente Beiträge Anteil an den Bragg-Intensitäten haben, sind die Reflexe, die durch die Verzerrung der $[\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x]^{3-}$ -Tetraeder im $P2_13$ -Strukturtyp entstehen, im Pulverröntgendiffraktogramm nicht mehr sichtbar. Erst bei einer annähernd vollständigen Substitution von Se^{2-} durch S^{2-} in den $[\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x]^{3-}$ -Tetraedern ($>60\text{sr}\%$ Schwefel) nimmt die Kohärenz wieder zu und trägt zu den Bragg-Intensitäten bei. Im Kontrast dazu sind die übrigen Positionen, vor allem die Q2-, Q3- und P-Lagen nicht von diesem Effekt betroffen. Da das durch Q2 und Q3 aufgespannte Anionenteilgitter in Diamantstruktur der Raumgruppensymmetrie $F\bar{4}3m$ genügt und kohärent streut, werden die Bragg-Reflexe des $F\bar{4}3m$ -Strukturtyps, nicht jedoch die des $P2_13$ -Strukturtyps beobachtet. Dadurch lässt sich gut nachvollziehen, dass im Substitutionsverlauf die Reflexe der kubisch-flächenzentrierten Struktur stets deutlich zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu sind die zusätzlichen Reflexe des $P2_13$ -Strukturtyps nur abhängig von der Kohärenz des betreffenden kohärent streuenden Volumens zu sehen.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Modifikationswechsel in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ aufgeklärt werden. Der Existenzbereich der $F\bar{4}3m$ -Modifikation bei Raumtemperatur konnte auf $8,3\text{sr}\% - 60\text{sr}\%$ festgelegt werden. Dabei wird der vorliegende Strukturtyp über die chemisch selektive Besetzung der Anionenpositionen nach dem HSAB-Prinzip gesteuert. Dies hat gleichzeitig Einfluss auf die Kohärenz einzelner Beiträge innerhalb des kohärent streuenden Volumens.

Mit der chemisch selektiven Besetzung lässt sich ebenfalls der beobachtete Verlauf der Gitterparameter erklären. Mit steigendem Substitutionsgehalt sinkt der Umkugelradius der $[\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x]^{3-}$ -Tetraeder, wodurch ebenfalls die Gitterkonstante linear abnimmt. Mit der Erkenntnis über die selektive Besetzung im Argyrodit $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ ist es möglich, das Auftreten der, in der Forschung bedeutenden, Hochtemperaturmodifikation von Argyroditen bei niedrigen Temperaturen zu stabilisieren. Dabei ist $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ nicht nur ein seltenes Beispiel für einen nicht-statistischen Austausch in festen Lösungen, sondern ermöglicht darüber hinaus auch die Kontrolle und die gezielte Steuerung der auftretenden Struktur.

Diese Kontrolle ermöglicht vollkommen neue Ansatzpunkte bei dem Design von Ionenleitern und Thermoelektrika innerhalb der Argyroditklasse. Durch gezielte Substitution lassen sich nicht nur physikalische Eigenschaften optimieren, sondern zusätzlich die Modifikation, welche die vielversprechendsten Eigenschaften zeigt.

Thermoelektrischer Transport in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Die vielversprechenden thermoelektrischen Eigenschaften von Cu_7PSe_6 wurden bereits von Weldert et al. untersucht.⁸ In Weiterführung dieser und der Untersuchung von Beeken et al., die eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit für Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ berichten,⁷⁹ erfolgt in diesem Kapitel die Beschreibung der thermoelektrischen Eigenschaften in Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$.

6.1 Synthese von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Für die Synthese von polykristallinen Proben der Verbindungen $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ mit $x=0,18$ (3sr%); 0,6 (10sr%); 1,2 (20sr%) und 1,5 (25sr%) wurden die Pulver der Ausgangselemente Kupfer (Alfa Aesar, 99,999%), Phosphor (Stücke, Alfa Aesar, 99,999%), Selen (Alfa Aesar, 99,999%) und Schwefel (Stücke, Alfa Aesar, 99,999%) in einer N_2 -Inertgasbox in stöchiometrischen Mengen eingewogen, fein vermörsert und in evakuierten Quarzglasampullen verschlossen. Das verwendete Temperaturprogramm zur Synthese ist der Bachelorarbeit von Friederike Reißig entnommen.⁸⁵ Entsprechend wurden die Proben zunächst für 12 Stunden auf 873 K erhitzt. Im Anschluss wurden die erhaltenen Schmelzkörper erneut in einer Inertgasbox zu feinen Pulvern vermörsert und in evakuierten Quarzglasampullen verschlossen. Es folgte ein weiterer Heizschritt auf 773 K für 72 Stunden. Dieser zweite Heizschritt diente vor allem dem Ausschluss möglicher Nebenprodukte $\text{Cu}_3\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x$ und $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_{1-y}\text{S}_y$, die nach dem ersten Temperaturschritt in der Pulverröntgendiffraktion beobachtet wurden.⁸⁵ Die in anderen Arbeiten zu dieser Substitutionsreihe^{8,77,79} beschriebenen Syntheserouten führten im vorliegenden Fall nicht zu phasenreinen Produkten und liegen mit den angegebenen Synthesedauern sowie -temperaturen deutlich über in dieser Arbeit verwendeten Syntheseparametern.

Die erhaltenen Pulver wurden gemörsert und mittels Pulverröntgenbeugen auf Phasenreinheit geprüft (vgl. Abschnitt 6.2). Die Pulver der reinen Verbindungen wurden zu 1–1,5 mm starken Presslingen mit einem Durchmesser von 10 mm verdichtet. Hierzu wurde das Pulver in eine Stahlpressform überführt und bei 443 K mit einer Kraft von 50–75 kN für 24 Stunden kompaktiert. Die erhaltenen Presslinge sind spröde

und weisen mehr als 95% der theoretischen Dichte auf. Die Dichte wurde nach dem archimedischen Prinzip ermittelt.

6.2 Chemische Charakterisierung von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Proben der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ wurden mittels Pulverröntgenbeugung auf Phasenreinheit geprüft. Für die Rietveldverfeinerungen wurden die von Gaudin et al. publizierten Strukturmodelle für den $P2_13$ - und den $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp von Cu_7PSe_6 verwendet.⁶¹ Alle beobachteten Reflexe von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$ konnten der kubisch-primitiven Struktur von Cu_7PSe_6 , Raumgruppe $P2_13$, zugeordnet werden (vgl. Abbildung 6.1).^{77,79} Für Proben der Zusammensetzungen $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$, $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$ und $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ konnten alle beobachteten Reflexe der Hochtemperaturmodifikation von Cu_7PSe_6 , Raumgruppe $F\bar{4}3m$, zugeordnet werden (siehe Abbildung 6.2, 6.3 und 6.4).⁷⁹ Verunreinigungen wurden nicht beobachtet.

Der beobachtete Modifikationswechsel in der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ wurde bereits eingehend in Kapitel 5 untersucht.

Die aus den Rietfeldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter stimmen mit der Literatur^{8,77,79} überein und zeigen zudem einen linearen Trend nach Vegard (siehe auch Kapitel 5, Abbildung 5.3).⁸⁷ Der Verlauf des Gitterparameters a in Abhängigkeit des Substitutionsgehaltes ist in Abbildung 6.5 graphisch dargestellt.

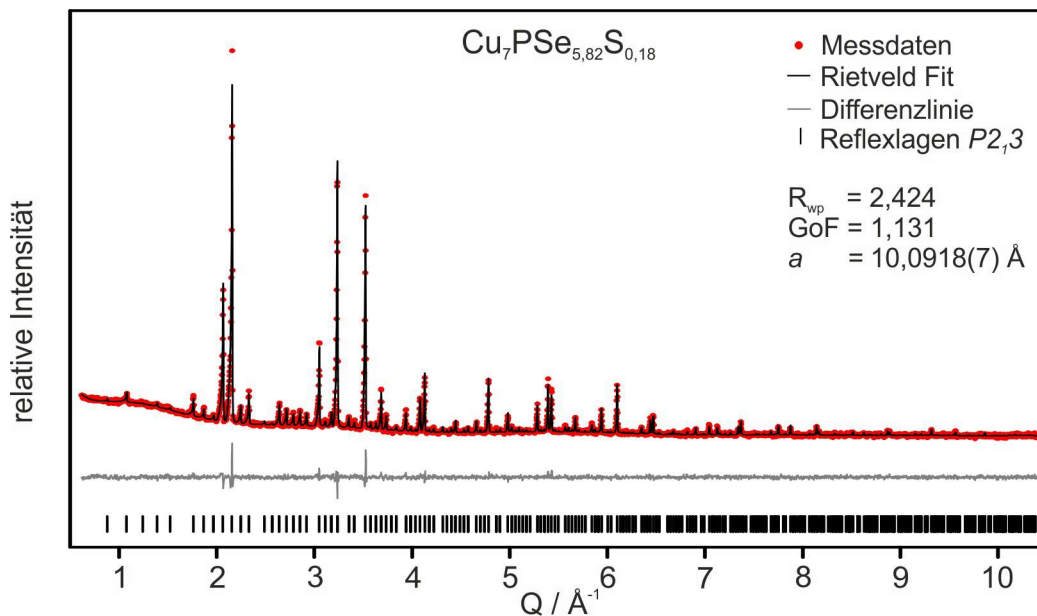


Abb. 6.1. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$.

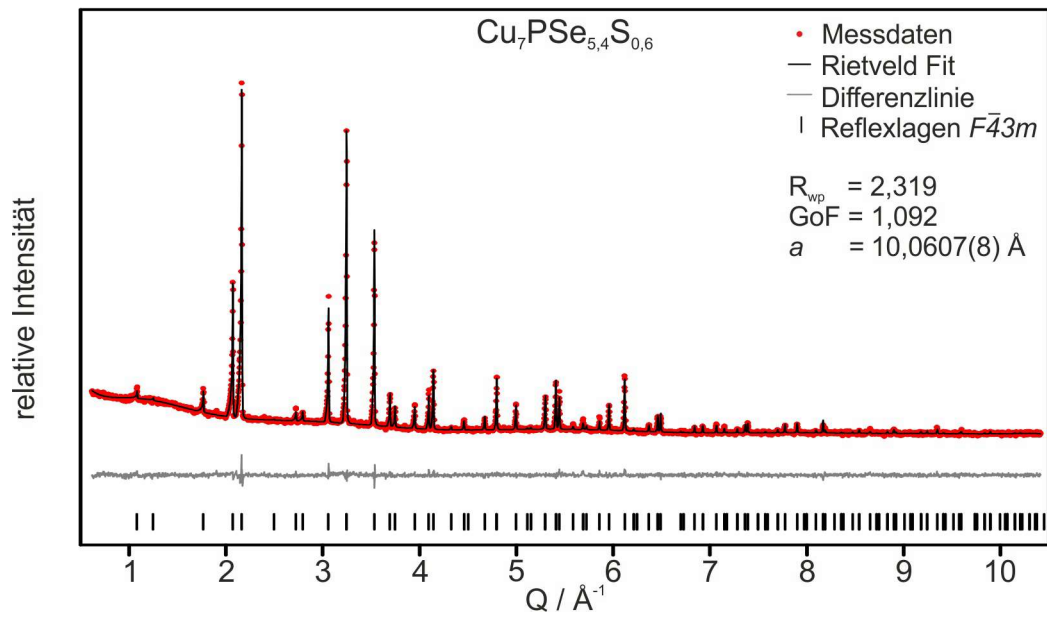


Abb. 6.2. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$.

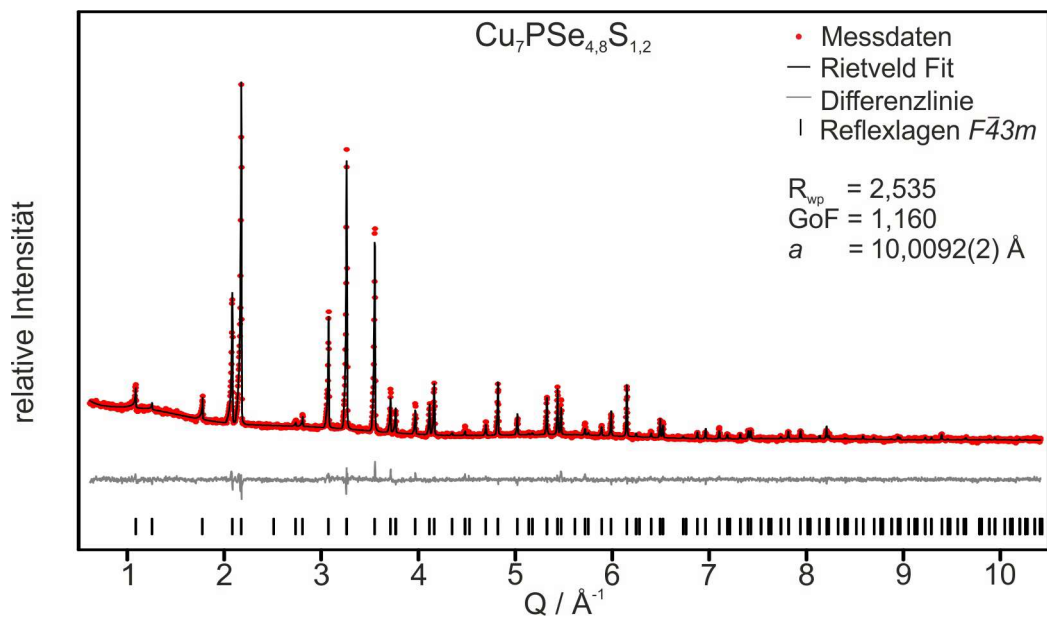


Abb. 6.3. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$.

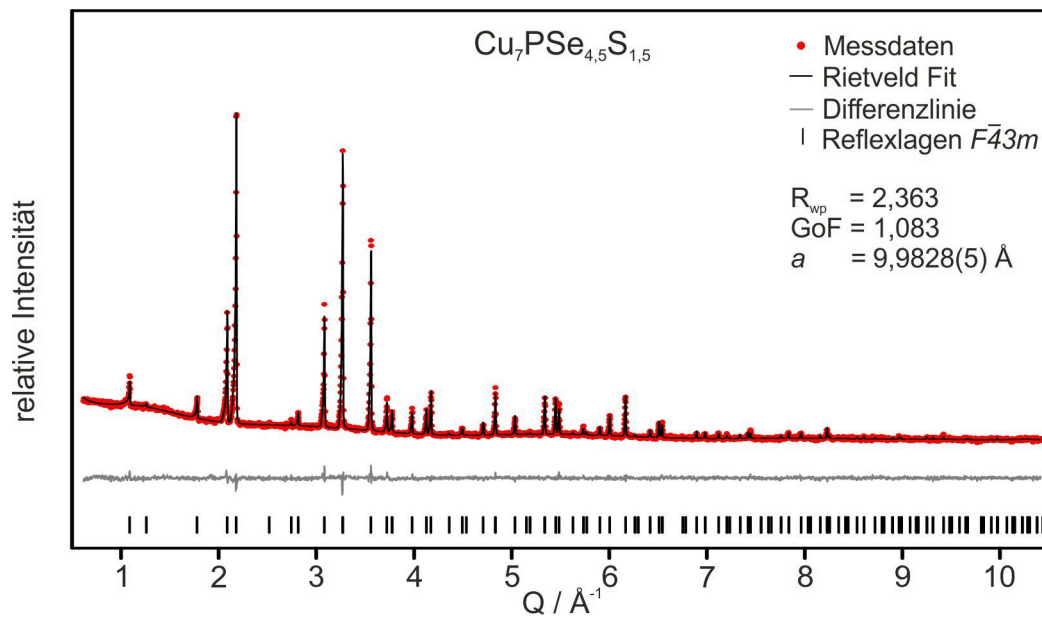


Abb. 6.4. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$.

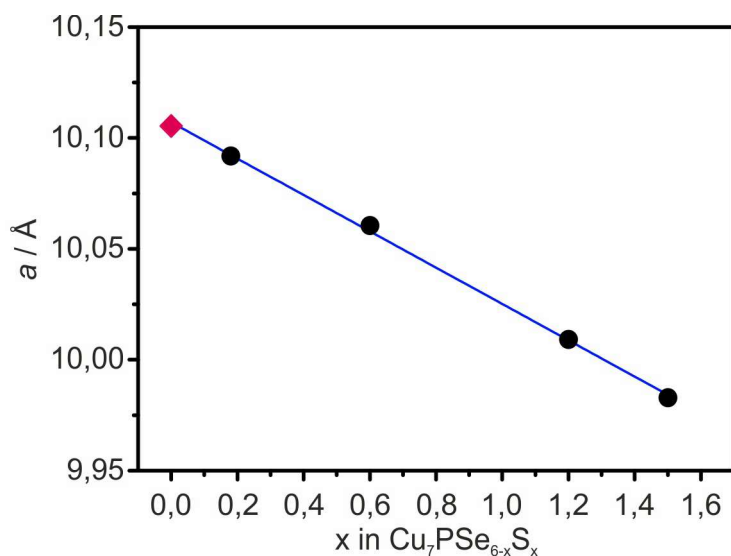


Abb. 6.5. Verlauf der verfeinerten Gitterparameter a in Abhängigkeit des Substitutionsgehaltes x von 0,18 bis 1,5 und Trend nach der Vegardschen Regel. Die errechneten Fehler sind kleiner als die dargestellten Symbole. Der Gitterparameter für Cu_7PSe_6 wurde der Literatur entnommen.⁶¹

6.3 Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Die Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften erfolgte im Temperaturbereich von 300 K bis 425 K, da bei vorherigen Messungen bis 575 K die Zersetzung der Proben beobachtet wurde.

6.3.1 Elektronische Eigenschaften

Abbildung 6.6 zeigt die temperaturabhängigen elektrischen Widerstandswerte ρ der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Der elektrische Widerstand in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$ (rote Datenpunkte) beträgt $15,7 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 293 K . Zwischen 310 K und 320 K ist ein geringer Abfall des Widerstandes zu beobachten, welcher auf die Phasenumwandlung der $P2_13$ -Modifikation in die $F43m$ -Modifikation zurückgeführt wird. Nach der erfolgten Phasenumwandlung steigt der elektrische Widerstand in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$ von $14,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 320 K auf $16,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 440 K .

Der Wert des elektrischen Widerstandes in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ (blau) beträgt $6,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 293 K und steigt auf $7,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 400 K . Für höhere Temperaturen fällt der Widerstand auf $6,8 \text{ m}\Omega\text{cm}$.

Die Werte des elektrischen Widerstandes in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$ (gelb) zeigt eine deutliche Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurven. Weiterhin liegen die erhaltenen Widerstandswerte mit $25\text{--}35 \text{ m}\Omega\text{cm}$ im untersuchten Temperaturbereich deutlich höher, verglichen mit den übrigen Proben. Es wird davon ausgegangen, dass die Probe vor oder während der Messung zerstört wurde bzw. eine Zersetzung der Probe stattfand. In den nachfolgenden Betrachtungen wird diese Probe vernachlässigt, alle weiteren Daten von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$ sind Anhang A.3 zu entnehmen.

Der Wert des elektrischen Widerstandes in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ beträgt $8,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 293 K und steigt nahezu linear auf $11,1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei 440 K .

Für alle Proben steigen die Werte des elektrischen Widerstandes mit zunehmender Temperatur an. Dies entspricht dem Verhalten von extrinsischen Halbleitern.

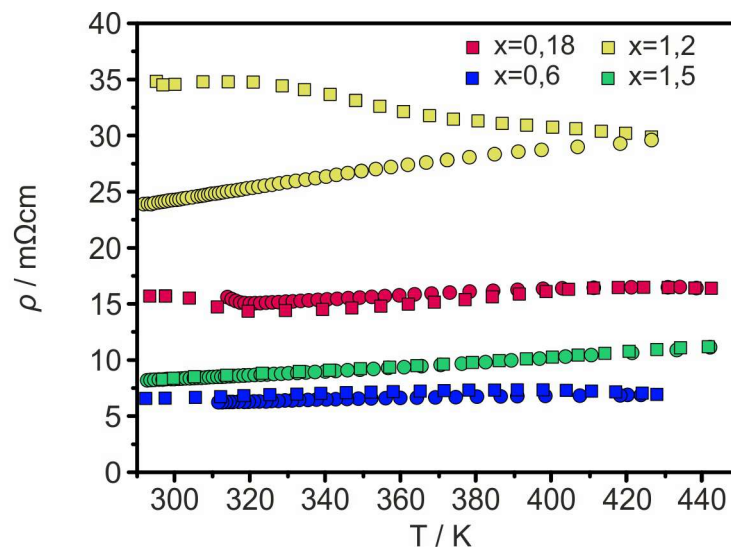


Abb. 6.6. Temperaturabhängige elektrische Widerstandswerte ρ der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

Zunächst ist kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und Zusammensetzung erkennbar. Der von Beeken und Hinaus beobachtete

Trend einer gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit im Substitutionsverlauf bis 20sr% Schwefel⁷⁹ konnte jedoch reproduziert werden.

Aus den Rietveldverfeinerungen kann jedoch ein Hinweis auf einen Trend der elektrischen Widerstände erhalten werden. Nominell besitzt $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ mit $Z=4$ einen Kupfergehalt von 28 Atomen pro Elementarzelle. Aus den experimentellen Daten ergeben sich jedoch Kupferdefekte in der Struktur. Die aus den Rietveldverfeinerungen erhaltenen Kupfergehalte der einzelnen Proben sind in Abbildung 6.7 den Werten der elektrischen Widerstände gegenüber gestellt. Es zeigt sich, dass die Probe mit der höchsten Anzahl von Kupferdefekten ($\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$) den geringsten elektrischen Widerstand besitzt. Umgekehrt verhält es sich mit der niedrigsten Anzahl von Kupferdefekten (in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$), hier ist der elektrische Widerstand am höchsten.

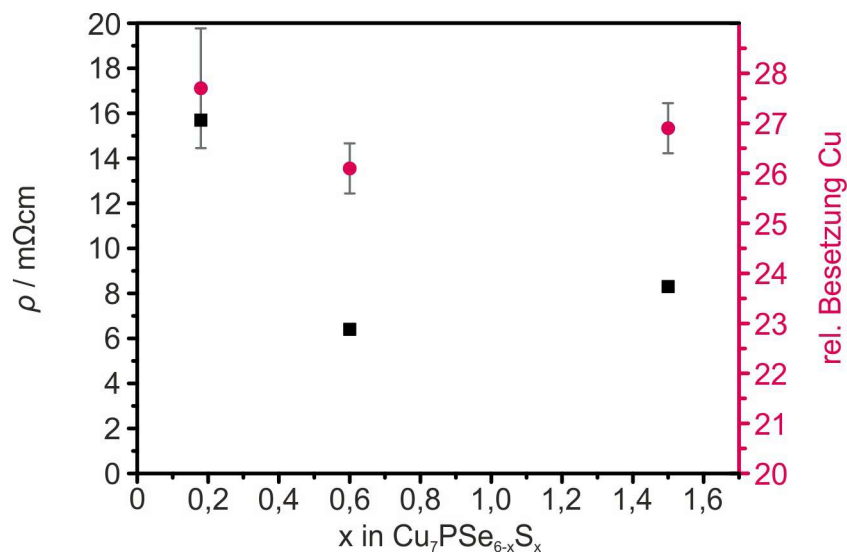


Abb. 6.7. Elektrischer Widerstand ρ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ bei Raumtemperatur im Zusammenhang mit dem verfeinerten Kupfergehalt pro Elementarzelle ($Z=4$). Die Fehler der verfeinerten Kupfergehalte sind als Fehlerbalken dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen Kupferdefekten und elektrischem Widerstand lässt sich wie folgt nachvollziehen: Kupferdefekte führen zu einem Elektronenmangel in den p-Zuständen derjenigen Selen-Atome, welche das diamantartige Teilgitter ausbilden. Im Kontrast zu den Chalkogenidophosphat-Gruppen sind die Zustände des diamantartigen Selen-Teilgitters delokalisiert. Ein Elektronenmangel in diesen Selen-p-Zuständen führt zu Löchern in den korrespondierenden Selen-p-Bändern. Direkte Folge ist ein p-Typ Halbleiter-Verhalten und damit intrinsische Lochleitung im Valenzband, wie es bereits für Cu_7PSe_6 ⁸ beschrieben wurde. Dieser Zusammenhang erklärt auch, weshalb von Beeken und Hinaus für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$ kaum Ionenleitung und stattdessen fast ausschließlich Leitungseffekte durch elektronische Beiträge beobachtet wurden.⁷⁹ Die Substitution von Selen durch Schwefel findet zunächst nur auf den Chalkogenidophosphat-Positionen statt (siehe Kapitel 5). Dadurch lässt sich kein signifikanter Ein-

fluss der Substitution auf die elektrische Leitfähigkeit erwarten, da die relevanten Bänder durch die p-Zustände der Selen-Atome im diamantartigen Anionenteilgitter gebildet werden.

Die Ursache des Auftretens von Kupferdefekten in Zusammenhang mit der Anionensubstitution konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

In Abbildung 6.8 sind die Werte der temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentrationen n_H der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ gezeigt. Für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$ (rot) steigt die Ladungsträgerkonzentration mit der Temperatur von $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration lässt auf thermisch aktivierten Transport der Ladungsträger in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$ schließen. $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ (blau) sowie $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ (grün) besitzen jeweils Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Im Allgemeinen sind die Ladungsträgerkonzentrationen der untersuchten Proben sehr hoch und liegen im Bereich von extrinsischen Halbleitern. Diese Tatsache steht in Einklang mit den gemessenen Werten der elektrischen Widerstände, welche dem Verhalten von extrinsischen Halbleitern folgen.

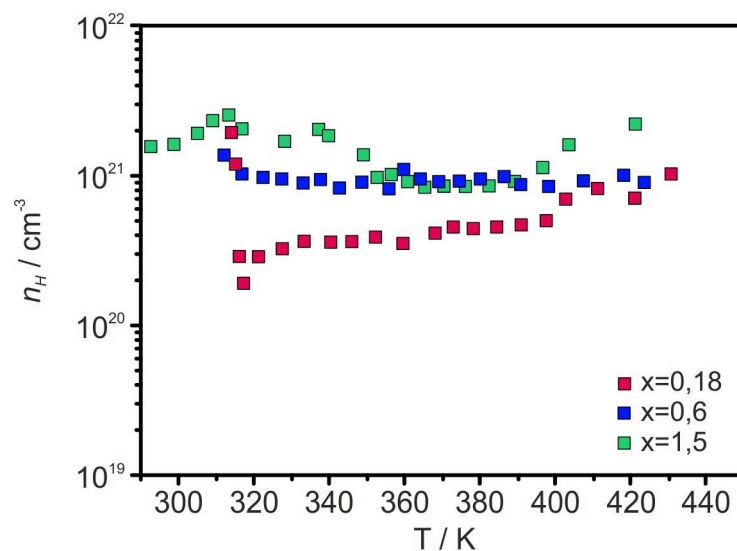


Abb. 6.8. Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentrationen n_H der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$.

Abbildung 6.9 zeigt die Werte der temperaturabhängigen Ladungsträgermobilitäten μ_H der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Für alle untersuchten Verbindungen sind die Werte für die Ladungsträgermobilitäten sehr niedrig und positiv. Die positiven Werte deuten auf Löcher als Ladungsträger hin. Diese Beobachtung stimmt mit den vorangegangenen Überlegungen auf Seite 44 überein: Aus den ermittelten Kupferdefekten resultiert ein Elektronenmangel in der diamantartigen Anionenteilstruktur, welche die elektronische Struktur im Wesentlichen bestimmt. Da aus dem Vorzeichen der Ladungsträgermobilitäten hervorgeht, dass es sich um Lochleiter handeln muss, sind

die elektronischen Eigenschaften auf den Elektronenmangel in der Anionenteilstruktur zurückzuführen. Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich damit nicht auf die Ionenleitung zurückzuführen. Diese Erkenntnis deckt sich mit Beobachtungen von Beeken und Hinaus, die für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$ den Beitrag der ionischen Leitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit mit 2% bestimmten.⁷⁹

Weiterhin zeigt sich bei den Ladungsträgermobilitäten kein Trend in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur. Es ist daher nicht möglich, eine Aussage über Streumechanismen zu treffen. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit sowie Größenordnung der Ladungsträgermobilitäten wurden bereits in Cu_7PSe_6 beobachtet.⁸ Die niedrigen Werte der Ladungsträgermobilitäten können im Zusammenhang mit der hohen Ladungsträgerkonzentration nachvollzogen werden. Gemäß den Gleichungen (3.3) und (3.4) hängt die Ladungsträgerkonzentration reziprok von der Hall-Konstante ab, die Ladungsträgermobilität verhält sich proportional zur Hall-Konstante. So ergibt eine hohe Ladungsträgerkonzentration zwangsläufig eine geringe Ladungsträgermobilität.

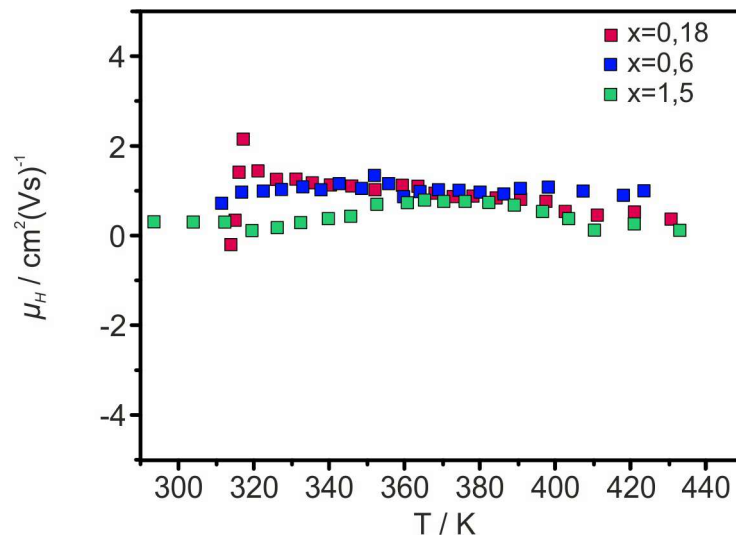


Abb. 6.9. Temperaturabhängige Ladungsträgermobilitäten μ_H der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$.

In Abbildung 6.10 sind die Werte der temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten S der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ für $x=0,6$ und $1,5$ gezeigt. Für die untersuchten Verbindungen besitzen die Werte der Seebeck-Koeffizienten ein positives Vorzeichen. Dies steht in gutem Einklang mit den erhaltenen Hall-Daten, alle untersuchten Verbindungen sind p-Leiter. Weiterhin stimmen diese Beobachtungen mit den vorangegangenen Überlegungen über den Zusammenhang von Kupferdefekten und daraus resultierendem p-Typ Leitungsverhalten auf Seite 44 überein.

Die Seebeck-Koeffizienten steigen für die Proben mit zunehmender Temperatur an. Dies deutet auf extrinsischen Loch-Transport in den untersuchten Verbindungen. Die Daten stehen dabei in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Werten der La-

dungsträgerkonzentrationen und den elektrischen Widerständen.

Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Schwefelanteil von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ nach $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ die Werte der Seebeck-Koeffizienten ansteigen. Im untersuchten Temperaturbereich wurden im Fall von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ sehr geringe Werte von 30–50 $\mu\text{V}/\text{K}$ für die Seebeck-Koeffizienten erhalten. Im Kontrast dazu zeigt $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ Werte der Seebeck-Koeffizienten von 120–150 $\mu\text{V}/\text{K}$.

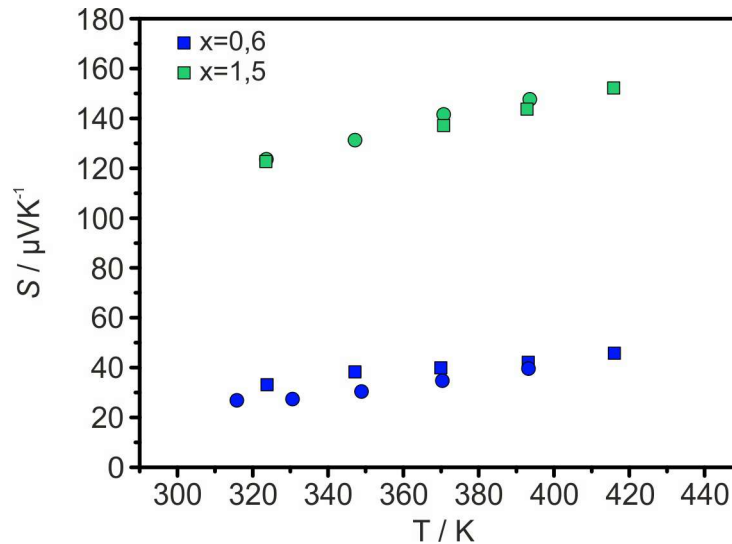


Abb. 6.10. Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient S von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

6.3.2 Thermische Eigenschaften

Abbildung 6.11 zeigt die aus der thermischen Diffusivität bestimmten Werte der thermischen Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ für $x=0,6$ und $1,5$ in Abhängigkeit von der Temperatur. $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ zeigt eine thermische Leitfähigkeit von $0,55 \text{ W}(\text{mK})^{-1}$ bei 320 K. Im Verlauf steigt die thermische Leitfähigkeit auf $0,63 \text{ W}(\text{mK})^{-1}$ bei 420 K an. Im Vergleich mit anderen Argyroditvertretern der Zusammensetzung $A_{12-n}^{m+}B^{n+}X_6^{2-}$ sind die Werte der thermischen Leitfähigkeit von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ annähernd um einen Faktor 2 höher.⁷⁻¹²

Für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ wurde eine thermische Leitfähigkeit von $0,3 \text{ W}(\text{mK})^{-1}$ im Temperaturbereich von 320 K bis 420 K bestimmt. Im Vergleich mit den für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ erhaltenen Werten ist die thermische Leitfähigkeit von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ deutlich geringer. Dabei ist die thermische Leitfähigkeit von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ denen anderer Argyrodite mit der Zusammensetzung $A_{12-n}^{m+}B^{n+}X_6^{2-}$ sehr ähnlich.⁷⁻¹² Außerdem zeigt die thermische Leitfähigkeit von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ keine Temperaturabhängigkeit. Auch diese Beobachtung deckt sich mit bereits publizierten thermischen Eigenschaften weiterer Argyroditvertreter.

Die Verläufe der thermischen Leitfähigkeit von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ und $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ steht

im starken Kontrast zu thermischen Leitfähigkeiten kristalliner Verbindungen. Diese zeigen zumeist eine $1/T$ -Abhängigkeit, welche darauf zurückzuführen ist, dass der Streumechanismus hauptsächlich durch Umklapp-Prozesse der Phononen bestimmt wird.^{32,36} Für Cu_7PSe_6 wurde hingegen von Weldert et al. publiziert, dass eine hohe Lagefehlordnung der Cu^+ -Ionen für ein eher Glas-ähnliches Verhalten in der thermischen Leitfähigkeit verantwortlich ist.⁸ In hochgradig ungeordneten Materialien wurde bereits von Klemens berichtet, dass die thermischen Leitfähigkeiten oberhalb der Debye-Temperatur nahezu keine Temperaturabhängigkeit zeigen.⁹¹ Zusätzlich führten Weldert et al. die niedrige thermische Leitfähigkeit auf die große Einheitszelle der Argyrodite zurück, woraus eine vermehrte Anzahl optischer Moden mit niedrigen Gruppengeschwindigkeiten resultiert.⁸

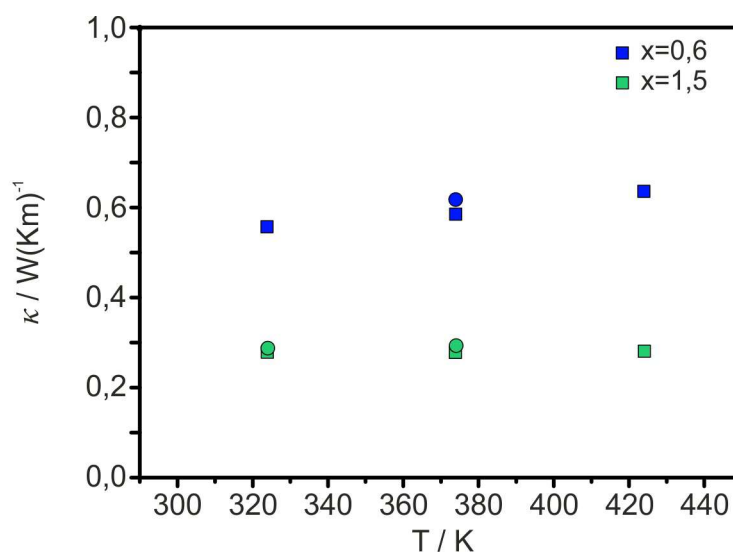


Abb. 6.11. Temperaturabhängige thermische Leitfähigkeiten der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

Abbildung 6.12 zeigt die elektronischen und Gitterbeiträge zur thermischen Leitfähigkeit gegen die Zusammensetzung von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ mit $x=0,6$ und $1,5$ bei 323 K . Zur Berechnung der Lorenzzahlen wurde die Näherung von Kim et al.³¹ verwendet. Die errechneten Werte für die Lorenzzahl sind in Anhang A.4, Abbildung A.20 dargestellt. Die jeweiligen elektronischen Beiträge κ_{el} wurden mittels des Wiedemann-Franz-Gesetzes berechnet (siehe Abschnitt 2.3.1). Die detaillierten, temperaturabhängigen Daten sind dem Anhang A.4, Abbildung A.21 und A.22, zu entnehmen.

Aus Abbildung 6.12 wird zunächst deutlich, dass die Werte der thermischen Leitfähigkeit (schwarze Quadrate) mit zunehmendem Schwefelgehalt sinken. Die errechneten Werte für die elektronischen Beiträge (rote Kreise) sind mit $0,11\text{ W(mK)}^{-1}$ für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ und $0,07\text{ W(mK)}^{-1}$ für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ sehr ähnlich und tragen 20% bzw. 25% zur thermischen Leitfähigkeit bei. Die resultierenden Werte des Gitterbeitrags (blaue Dreiecke) sinken von $0,45\text{ W(mK)}^{-1}$ für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ auf $0,21\text{ W(mK)}^{-1}$

für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$. Hier lässt sich eine deutliche Verringerung des Gitterbeitrags mit zunehmendem Schwefelgehalt erkennen.

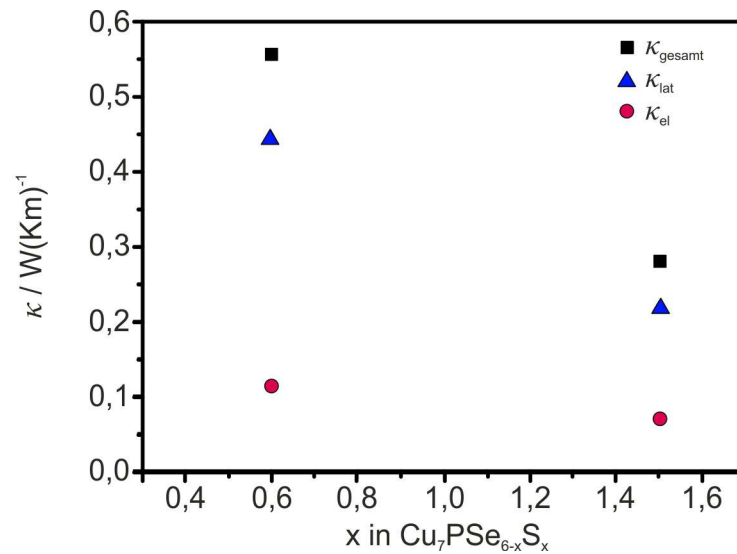


Abb. 6.12. Gitterbeitrag κ_{lat} und elektronischer Beitrag κ_{el} zur thermischen Leitfähigkeit κ der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$.

6.3.3 Thermoelektrischer Gütefaktor zT

Der thermoelektrische Gütefaktor zT der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Um überprüfen zu können, ob eine Verbesserung des thermoelektrischen Gütefaktors in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ gelungen ist, ist der zT -Wert von Cu_7PSe_6 der Literatur entnommen⁸ und ebenfalls in Abbildung 6.13 gezeigt (grau). Im unteren Bereich der Abbildung sind die temperaturabhängigen zT -Werte von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ (blau) zu sehen. Die zT -Werte von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ sind sehr niedrig und steigen mit zunehmender Temperatur von 0 bei 300 K auf 0,02 bei 430 K an. Diese niedrigen Werte sind einerseits auf die hohe thermische Leitfähigkeit von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ und andererseits auf die geringen Seebeck-Koeffizienten von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ zurückzuführen. Zudem zeigt sich eine Verschlechterung des thermoelektrischen Gütefaktors im Vergleich zu Cu_7PSe_6 (grau).

In grün dargestellt ist der temperaturabhängige zT -Wert von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$. Es ist zu erkennen, dass die Werte im Vergleich mit $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$ deutlich größer sind. Der zT -Wert von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ steigt von 0,16 bei 300 K auf 0,35 bei 430 K und ist im untersuchten Temperaturbereich um einen Faktor 4 größer verglichen mit Cu_7PSe_6 .⁸

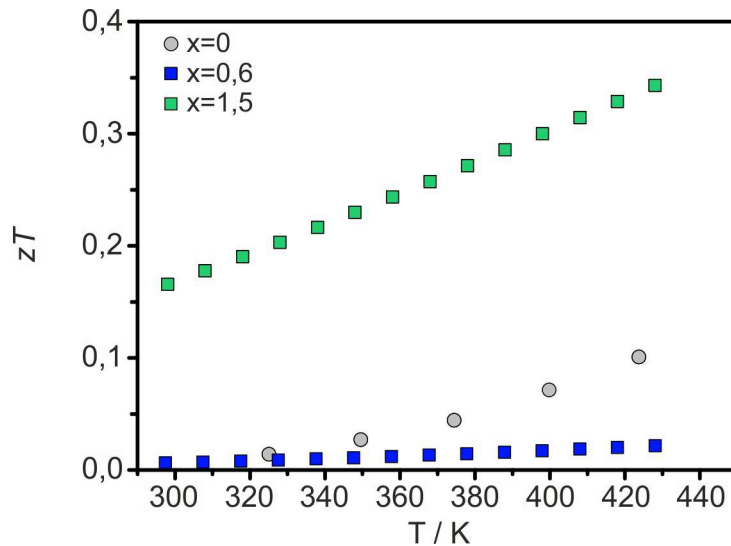


Abb. 6.13. Thermoelektrischer Gütefaktor zT von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. Die Daten von Cu_7PSe_6 wurden der Literatur entnommen.⁸

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften von Cu_7PSe_6 durch eine Anionensubstitution mit Schwefel war erfolgreich. Der thermoelektrische Gütefaktor zT konnte für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ verglichen mit Cu_7PSe_6 im Temperaturbereich von 300 K bis 430 K um den Faktor 4 gesteigert werden. Dabei konnten die thermoelektrischen Eigenschaften durch das Auftreten der $F\bar{4}3m$ -Modifikation in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ für $x > 0,5$ bei Raumtemperatur bereits bei moderaten Temperaturen nutzbar gemacht werden. Weiterhin konnte durch das Auftreten von Kupferdefekten in Zusammenhang mit den Erkenntnissen über die Struktur aus Kapitel 5 ein Modell entwickelt werden, welches den Trend der elektrischen Widerstände in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ beschreibt. Mit diesem Modell kann erstmals nachvollzogen werden, weshalb Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ als p-Leiter auftreten.

Mithilfe des Modells könnte nun in weiteren Studien der Einfluss einer gezielten Dotierung und daraus resultierenden Kupferdefekten in Kupferargyroditen auf die thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden.

Thermoelektrische und strukturelle Untersuchungen an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ thermoelektrisch untersucht, um im Vergleich mit $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ den Einfluss einer nicht-isovalenten Substitution auf die Eigenschaften zu untersuchen. Quarternäre Argyrodite (z.B. $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$) liegen bereits bei Raumtemperatur in der kubisch-flächenzentrierten Modifikation ($F\bar{4}3m$ -Strukturtyp) vor,⁵³ wodurch die aus der Struktur resultierenden ionenleitenden Eigenschaften bereits bei niedrigen Temperaturen zu beobachten sind. Analog zu den strukturellen Untersuchungen zu $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ in Kapitel 5 wird in diesem Kapitel ebenfalls eine strukturelle Untersuchung zum Auftreten des $F\bar{4}3m$ -Raumgruppentyps bei $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ angeschlossen.

7.1 Synthese von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

Für die Synthese der polykristallinen Proben von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ wurden die Pulver der Ausgangselemente Kupfer (Alfa Aesar, 99,999%), Phosphor (Stücke, Alfa Aesar, 99,999%), Selen (Alfa Aesar, 99,999%) sowie Kupfer(I)iodid (Alfa Aesar, 99,999%) in stöchiometrischen Mengen eingewogen. Die Umsetzung zum gewünschten Produkt erfolgte analog zu der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Synthese. Im Anschluss daran wurden die erhaltenen Pulverproben zur Entfernung von überschüssigem und oberflächlich anhaftendem Iod mehrmals mit Aceton gewaschen und für fünf Tage bei 423 K getrocknet.

Die erhaltenen Pulver wurden gemörsert, die Phasenreinheit von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ wurde durch Pulverröntgenbeugung geprüft (vgl. Abschnitt 7.2). Pulver der reinen Verbindung wurden zu 1–1,5 mm starken Presslingen mit einem Durchmesser von 10 mm verdichtet. Hierzu wurde das Pulver in eine Stahlpressform überführt und bei 443 K mit einer Kraft von 50–75 kN für 24 Stunden kompaktiert. Die erhaltenen Presslinge sind sehr spröde und weisen mehr als 95% der theoretischen Dichte auf. Die Dichte wurde nach dem archimedischen Prinzip ermittelt.

7.2 Chemische Charakterisierung

Proben der Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ wurden mittels Pulverröntgenbeugung auf Phasenreinheit geprüft. Mangels Strukturmodell für diese Verbindung wurde das Strukturmodell von Cu_7PSe_6 ($F\bar{4}3m$ -Strukturtyp)⁶¹, unter Annahme eines statistischen Austauschs von Selen durch Iod auf den verfügbaren Anionenpositionen, verwendet. Alle beobachteten Reflexe von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ konnten der $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 zugeordnet werden (vgl. Abbildung 7.1). Der erhaltene Gitterparameter wurde, in Übereinstimmung mit der einschlägigen Literatur,^{53,84} mit $a=10,17534(18)$ Å für $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ bestimmt. Typische Verunreinigungen, wie z.B. CuI , wurden nicht beobachtet.

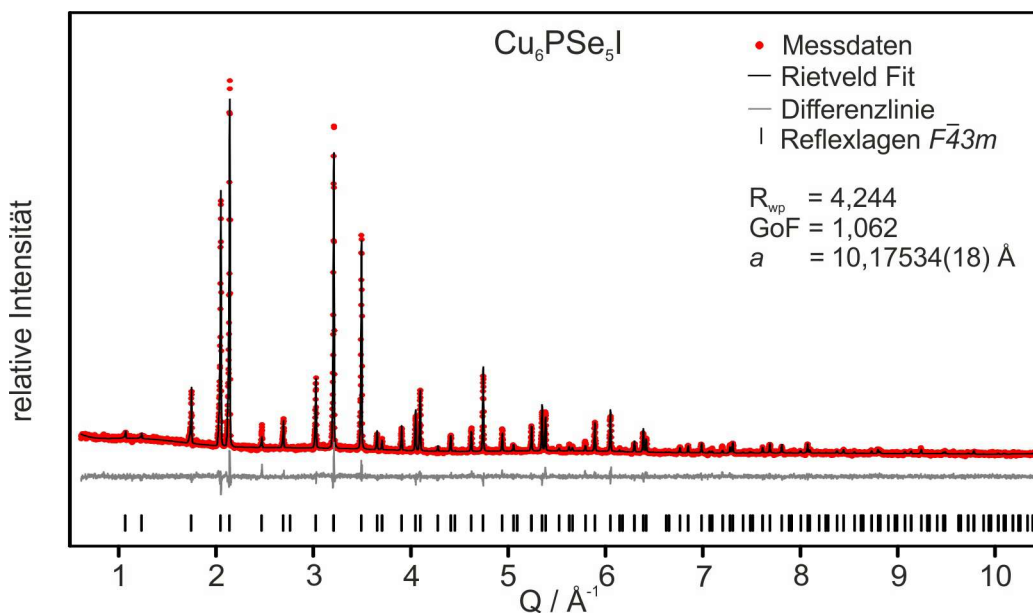


Abb. 7.1. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$.

7.3 Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

7.3.1 Elektronische Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ zeigt einen großen Kontaktwiderstand, welcher außerhalb des messbaren Bereichs des Van-der-Pauw-Setups liegt. Der elektrische Widerstand wurde daher mit einem Vier-Punkt-System bei Raumtemperatur bestimmt. Informationen über Hall-Mobilität μ_H und Ladungsträgerkonzentration n_H konnten nicht gewonnen werden. Die Werte für die elektrischen Widerstände bei Raumtemperatur für zwei Presslinge gleicher Zusammensetzung sind Tabelle 7.2 zu entnehmen. Die erhaltenen Werte liegen bei etwa $2,5 \cdot 10^4 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-1}$ und damit um etwa vier Größenordnungen höher als die anderer, thermoelektrisch untersuchter Argyrodite.⁷⁻¹²

Aufgrund der fehlenden temperaturabhängigen Daten kann keine Aussage über die Streumechanismen der Ladungsträger getroffen werden.

Tab. 7.1. Elektrischer Widerstand ρ von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ bei Raumtemperatur.

Probe	T / K	$\rho / \text{m}\Omega\text{cm}^{-1}$
1	298	$2,518 \cdot 10^4$
2	298	$2,558 \cdot 10^4$

Tabelle 7.2 zeigt die Werte für den temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$. Seebeck-Messungen wurden nur an einer Probe durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die ermittelten Werte sehr groß sind und ein positives Vorzeichen besitzen. Dies lässt auf Löcher als Ladungsträger schließen. Weiterhin sinkt der Seebeck-Koeffizient mit steigender Temperatur, was auf einen intrinsischen Halbleiter hindeutet. Die großen Werte des Seebeck-Koeffizienten stehen in Einklang mit den Werten des elektrischen Widerstandes. Aus den Gleichungen 2.8 und 2.11 geht hervor, dass beide Eigenschaften in guter Näherung von der Ladungsträgerkonzentration abhängig sind. Eine niedrige Ladungsträgerkonzentration verursacht sowohl eine geringe elektrische Leitfähigkeit als auch hohe Seebeck-Koeffizienten.

Tab. 7.2. Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient S von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$.

T / K	$S / \mu\text{VK}^{-1}$
323	+556,5
347	+533,7
371	+504,3

Anhand des Seebeck-Koeffizienten wurde auch die Lorenzzahl gemäß Gleichung 2.15 ermittelt. Es wurde ein Wert von $L=1,51 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ bei Raumtemperatur erhalten.

7.3.2 Thermische Eigenschaften

Aufgrund des kleinen Temperaturbereichs, in dem die synthetisierten Proben ohne Zersetzung analysiert werden konnten, wurden nur zwei Messpunkte der thermischen Diffusivität einer Probe erhalten. Die daraus ermittelten Werte für die thermische Leitfähigkeit sind Tabelle 7.3 zu entnehmen. Beide Werte liegen bei $0,25 \text{ W}(\text{Km})^{-1}$ und zeigen im untersuchten Bereich keine Temperaturabhängigkeit. Der untersuchte Temperaturbereich ist jedoch zu klein, um eine qualitative Aussage über die dominierenden Streumechanismen treffen zu können. Die Werte der thermischen Leitfähigkeit von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ liegen unterhalb der Werte von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ (Kapitel 6), Ag_8GeSe_6 (Kapitel 8) und weiteren Argyroditvertretern, deren typische thermische Leitfähigkeit im Bereich von $\kappa = 0,3 - 0,4 \text{ W}(\text{Km})^{-1}$ liegt.⁷⁻¹²

Tab. 7.3. Thermische Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

T / K	κ / $\text{W}(\text{Km})^{-1}$
321	0,252
374	0,243

Mit Hilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes kann, unter Verwendung des Seebeck-Koeffizienten (siehe Gleichung 2.14 und (2.15)), der elektronische Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur bestimmt werden. Aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes ist der elektronische Beitrag vernachlässigbar klein ($\kappa_{el}=1,8 \cdot 10^{-5} \text{ W}(\text{Km})^{-1}$). Die thermische Leitfähigkeit von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ bildet also im Wesentlichen den Beitrag der Gitterschwingungen κ_{lat} ab.

7.4 Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

Analog zu $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ liegt auch $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ bereits bei Raumtemperatur in der $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 vor. Neben $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ kristallisieren auch viele weitere halogenierte Argyroditvertreter bei Raumtemperaturen im $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp.⁵³

Da im Fall von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ bereits ein Modell für die Ursache des Auftretens dieser Modifikation entwickelt werden konnte (siehe Kapitel 5), wird im folgenden auch das synthetisierte $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ eingehender auf seine Struktur untersucht.

7.4.1 Besetzung der Anionenpositionen in $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

Die Rietveldverfeinerung von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ wurde mit einem besonderen Fokus auf die Besetzung der Anionenpositionen durchgeführt. Die aus den Verfeinerungen erhaltenen Besetzungen sind Tabelle 7.4 zu entnehmen. Während den Rietveldverfeinerungen war auffällig, dass die Fehler der Besetzungsparameter groß waren. Daher wurden die Verfeinerungen mit unterschiedlichen Modellen durchgeführt. Zielwerte für einzelne Besetzungsparameter wurden über Restraints (Penalties) realisiert.

In Modell 1 wurden die Besetzungen aller Anionenpositionen frei verfeinert. Für Wyckoff-Position 16e zeigt sich keine Besetzung durch Iod. Diese Position entspricht der Anionenposition in den $[\text{PQ}_4]^{3-}$ -Tetraedern. Aufgrund der Untersuchungen in Kapitel 5 lässt sich dies gut nachvollziehen. Iod besitzt als einfach negativ geladenes Anion einen Ionenradius von 2,20 Å.⁸⁹ Gemäß des HSAB-Prinzips gibt es hier keine chemische Präferenz von Iod für die Q1-Position. Für die übrigen beiden Anionenpositionen (Wyckoff-Positionen 4a und 4c) zeigt sich eine annähernde Gleichverteilung von Iod auf diesen Positionen.

In Modell 2 wurde eine Vollbesetzung von Wyckoff-Position 4a (Anionenposition in

den Tetraederlücken der Struktur) durch Iod vorgegeben. Zudem wurde die Besetzung der Wyckoff-Position 4c, die dem flächenzentrierten Teilgitter der Anionen entspricht, durch Iod nahe null gehalten. Wyckoff-Position 16e wurde frei verfeinert, es zeigt sich keine Besetzung durch Iod.

In Modell 3 wurde eine Vollbesetzung von Wyckoff-Position 4c, die dem flächenzentrierten Teilgitter der Anionen entspricht, durch Iod vorgegeben. Zudem wurde die Besetzung der Wyckoff-Position 4a (Anionenposition in den Tetraederlücken der Struktur) durch Iod nahe null gehalten. Wyckoff-Position 16e wurde auch hier frei verfeinert, es zeigt sich keine Besetzung durch Iod.

Trotz der sehr unterschiedlichen Modelle zeigt sich, dass in den Rietveldverfeinerungen nahezu identische R_{WP} -Werte erhalten werden. In Zusammenhang mit den großen Fehlerwerten der erhaltenen Besetzungsparameter lässt dies auf eine statistische Besetzung der beiden Wyckoff-Positionen 4a (Q2) und 4c (Q3) durch Iod schließen.

Damit konnten die kristallographischen Modelle, die eine teilweise Besetzung der 4a-Positionen (Q2) und 4c-Positionen (Q3)⁷⁶ oder eine ausschließliche Besetzung der 4c-Positionen (Q3)⁶⁶ für ähnliche Verbindungen zeigen, im Fall von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ bei einer Beschreibung im $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp nicht bestätigt werden.

Tab. 7.4. Verfeinerte Besetzung der Anionenpositionen von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$. Wyckoff-Positionen sind jeweils in eckigen Klammern angegeben.

	Modell 1		Modell 2		Modell 3	
	Se	I	Se	I	Se	I
occ. Se1 [16e]	1,0(3)	0,0(3)	1,0(3)	0,0(3)	1,0(3)	0,0(3)
occ. Se2 [4a]	0,6(2)	0,4(2)	1,0(3)	0,0(3)	0,0(4)	1,0(4)
occ. Se3 [4c]	0,6(2)	0,4(2)	0,0(4)	1,0(4)	1,0(3)	0,0(3)
R_{WP}	4,24		4,25		4,22	
GoF	1,06		1,06		1,05	
	Abb. 7.1		Abb. A.23		Abb. A.24	

7.4.2 Einfluss der Anionensubstitution auf den Strukturtyp

Die Anionenpositionen Q2 (Wyckoff-Positionen 4a) und Q3 (Wyckoff-Position 4c) werden statistisch durch Iod besetzt. Insgesamt stehen acht dieser Positionen zur Substitution zur Verfügung, von denen 4 durch Iod besetzt werden. In der Pulverröntgenbeugung wird ein großes, kohärent streuendes Volumen betrachtet. Im Gegensatz zu $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$, bei dem einzelne Beiträge innerhalb des kohärent streuenden Volumens nicht mehr kohärent sind, bleiben diese Beiträge in $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ erhalten. Statistisch ist jede Position Q2 oder Q3 in jeder zweiten Einheitszelle durch Iod substituiert. Durch diese hohe Substitutionswahrscheinlichkeit bleibt die Kohärenz dieser Beiträge zum kohärent streuenden Volumen erhalten. Diese genügen der $F\bar{4}3m$ -Symmetrie und tragen zu den Bragg-Intensitäten der beobachteten Reflexe bei.

Zudem hat eine Substitution von Selen durch Iod eine Vergrößerung der Elementarzelle von $a=10,1080(4)$ Å in Cu_7PSe_6 ⁶¹ auf $a=10,17534(18)$ Å in $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ zur Folge. Dadurch steht auch für die $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder mehr Raum zur Verfügung. Das erhöhte Platzangebot in den Tetraederlücken begünstigt die Aufhebung der Verzerrung der $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder, sodass eine perfekte Tetraedersymmetrie ($\bar{4}3m$) daraus resultiert. Die Vergrößerung der Elementarzelle in Kombination mit der statistischen Verteilung des Iods innerhalb dieser Elementarzelle hat zudem auch Einfluss auf die Kationen. Es entstehen Diffusionspfade für die Cu^+ -Kationen, die Ausordnung der Kationen wird aufgehoben. Daraus resultieren die guten ionenleitenden Eigenschaften in $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$.⁸⁴

7.5 Zusammenfassung und Ausblick

$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ ist als thermoelektrisches Material aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes nicht geeignet.

Strukturelle Untersuchungen an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ konnten eine Erklärung für das Auftreten des $F\bar{4}3m$ -Strukturtyps in dieser Verbindung geben. Im Fall von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ kann das kristallisieren im $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp durch die statistische Besetzung der Anionenpositionen im diamantartigen Teilgitter durch Iod, die damit verbundene Vergrößerung der Elementarzelle und der folgenden Relaxation erklärt werden. Mit dieser strukturellen Untersuchung an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ eröffnet sich eine weitere Möglichkeit zur Strukturmanipulation in Argyroditen hin zur vielversprechenden Hochtemperaturstruktur ($F\bar{4}3m$ -Strukturtyp).

Thermoelektrischer Transport in Ag_8GeSe_6

Ag_8GeSe_6 wurde bisher auf dem Gebiet der Thermoelektrik nicht untersucht. Im Vergleich dazu wurden aber bereits ähnliche Verbindungen als potentielle thermoelektrische Materialien untersucht.^{9,11} Das Auftreten der $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Ag_8GeSe_6 bei bereits 321 K⁵⁰ sowie die vielversprechenden Eigenschaften ähnlicher Argyrodite machen Ag_8GeSe_6 jedoch zu einem hochinteressanten Kandidaten für thermoelektrische Studien, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

8.1 Synthese von Ag_8GeSe_6

Für die Synthese von polykristallinen Proben der Verbindung Ag_8GeSe_6 wurden die Pulver der Ausgangselemente Silber (Alfa Aesar, 99,999%), Germanium (Pulver, Alfa Aesar, 99,999%) und Selen (Alfa Aesar, 99,999%) in einer N_2 -Inertgasbox in stöchiometrischen Mengen eingewogen, fein vermörsert und in evakuierten Quarzglasampullen verschlossen. Zur Umsetzung wurde die Synthese von Albert et al.⁹² herangezogen und modifiziert. Das Eduktgemisch wurde hierbei zunächst über einen Zeitraum von 7 Tagen auf 1073 K erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1273 K geheizt. Diese Temperatur wurde für 3 Stunden beibehalten, bevor anschließend über 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Im Anschluss wurden die erhaltenen Schmelzkörper erneut in einer Inertgasbox zu einem feinen Pulver gemörsert und in evakuierte Quarzglasampullen überführt. Es folgte ein weiterer Heizschritt für 7 Tage bei 923 K.

Die erhaltenen Pulver wurden gemörsert, die Phasenreinheit der Produkte wurde durch Pulverröntgenbeugung geprüft (vgl. Abschnitt 8.2). Die Pulver der reinen Verbindung wurden zu 1–1,5 mm starken Presslingen mit einem Durchmesser von 10 mm verdichtet. Hierzu wurde das Pulver in eine Stahlpressform überführt und bei 443 K mit einer Kraft von 50–75 kN für 24 Stunden kompaktiert. Die erhaltenen Presslinge sind spröde und weisen mehr als 98% der theoretischen Dichte auf. Die Dichte wurde nach dem archimedischen Prinzip ermittelt.

8.2 Chemische Charakterisierung von Ag_8GeSe_6

Proben der Verbindung Ag_8GeSe_6 wurden mittels Pulverröntgenbeugung auf Phasenreinheit geprüft. Hierbei konnten alle Reflexe der orthorhombischen Phase von Ag_8GeSe_6 , Raumgruppe $Pmn2_1$, zugeordnet werden. Als Gitterparameter wurden $a=7,8440(5)$ Å, $b=7,7379(5)$ Å und $c=10,9146(6)$ Å aus der Rietveldverfeinerung erhalten. Diese liegen in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Daten.^{50,54}

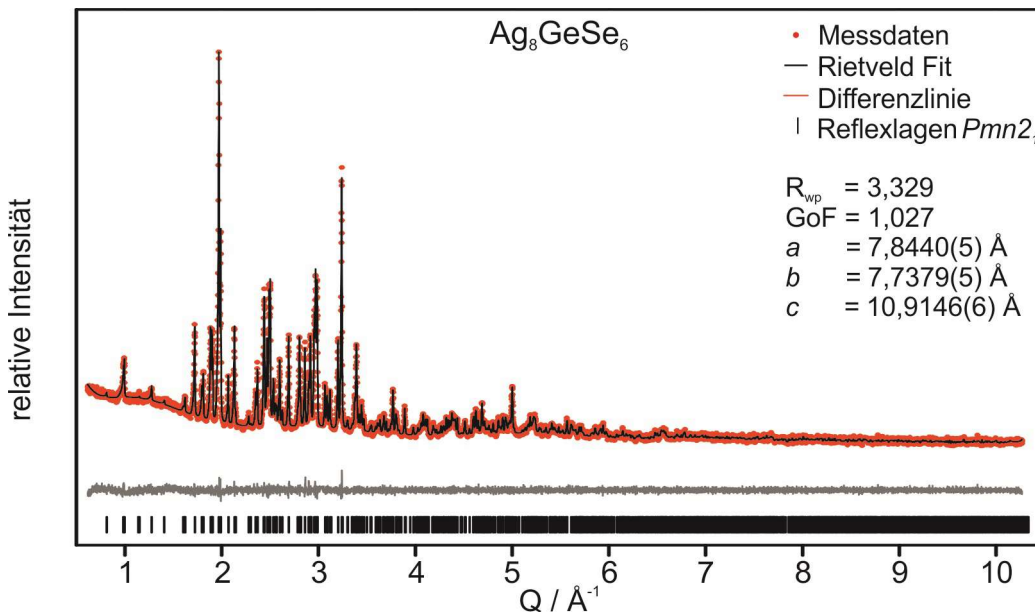


Abb. 8.1. Rietveldverfeinerung der Verbindung Ag_8GeSe_6 .

Es wurde eine kombinierte DTA-TG-Messung an Ag_8GeSe_6 durchgeführt, um unter anderem die thermische Stabilität der Verbindung zu überprüfen. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 8.2 dargestellt, das DTA-Signal ist in schwarz aufgetragen. Man erkennt bei 320 K deutlich einen Anstieg des Signals, welcher auf die Phasenumwandlung in die $F\bar{4}3m$ -Modifikation zurück zu führen ist. Diese Phasenumwandlung erstreckt sich von 320 K bis etwa 390 K. Der Beginn der Umwandlung stimmt mit der berichteten Temperatur der Phasenumwandlung von 321 K überein.⁵⁰ Die Breite des DTA-Signals lässt auf eine langsame Phasenumwandlung schließen.

In rot ist das TG-Signal aufgetragen. Hier zeigt sich ein geringer Masseverlust von 0,1% ab 800 K. Dies deutet auf eine Zersetzung und auf ein Ausdampfen von Selen hin. Die maximale Temperatur der thermoelektrischen Messungen wurde daher auf 675 K festgelegt.

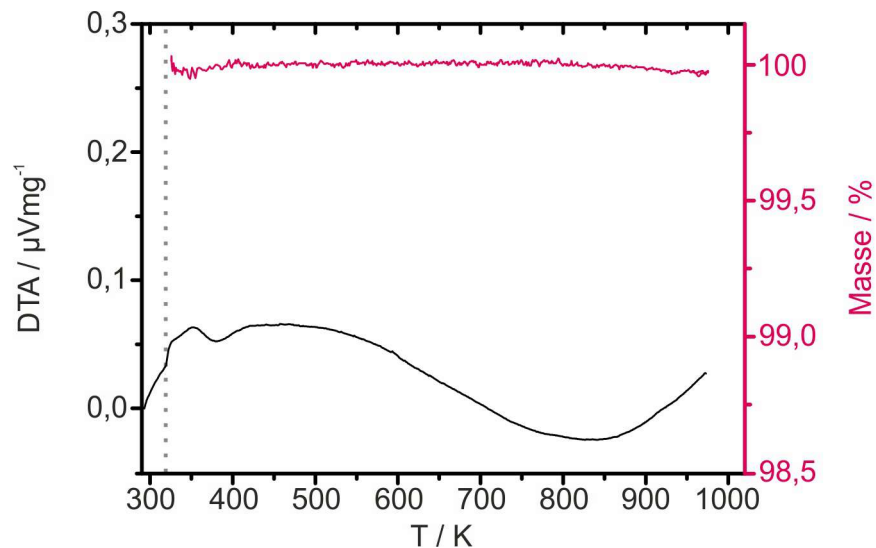


Abb. 8.2. DTA-TG-Messung der Verbindung Ag_8GeSe_6 . In schwarz ist das DTA-Signal, in rot das TG-Signal aufgetragen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die berichtete Temperatur der Phasenumwandlung.⁵⁰

8.3 Thermoelektrische Eigenschaften von Ag_8GeSe_6

8.3.1 Elektronische Eigenschaften

Die Werte des elektrischen Widerstandes von Ag_8GeSe_6 sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Es wurden Messungen an zwei unterschiedlichen Presslingen durchgeführt. In rot dargestellt ist die Messung an Pressling 1 im Temperaturbereich von 300 K bis 675 K. Aufgrund eines zu großen Kontaktwiderstandes wurden beim Aufheizen erst ab 500 K Daten erhalten. Die Werte sinken mit steigender Temperatur von 85 $\text{m}\Omega\text{cm}$ bei 500 K auf 35 $\text{m}\Omega\text{cm}$ bei 675 K. Im Verlauf des Abkühlens steigen diese Werte bis auf 50 $\text{m}\Omega\text{cm}$ bei 400 K an. Unterhalb von 400 K steigen die Werte für den elektrischen Widerstand deutlich an. Dies ist auf den Phasenübergang von $F\bar{4}3m$ nach $Pmn2_1$ zurück zu führen. Weiterhin ist eine Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurven zu erkennen. In blau und grün sind zwei Messzyklen eines zweiten Presslings dargestellt. Auch hier konnten aufgrund eines zu großen Kontaktwiderstandes beim initialen Aufheizen keine Daten unterhalb von 500 K erhalten werden. Es folgte ein Abkühlschritt bis 400 K, die Daten verlaufen analog zu den Daten von Pressling 1. Bei einem erneuten Aufheizen ab 400 K (grün) wird keine Hysterese beobachtet. Die Werte des elektrischen Widerstandes sinken mit steigender Temperatur, wie es für intrinsische Halbleiter üblich ist.

Die beobachtete Hysterese im Temperaturbereich von 300 K bis 500 K lässt sich auf eine sehr langsame Phasenumwandlung zurück führen. Bereits in den DTA-Messungen, die an einem losen Pulver sowie kleiner Probenmenge (ca. 40 mg) durchgeführt wurden, zeigt sich diese langsame Umwandlung (vgl. Abbildung 8.2). Der aus den

DTA-Daten erwartete Temperaturbereich der Hysterese ist in Abbildung 8.3 (und allen folgenden Abbildungen) grau hinterlegt. Für die Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften wurde ein kompaktierter Pressling mit einer deutlich größeren Probenmenge (etwa 750 mg) verwendet. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der, für Argyrodite typischen, niedrigen thermischen Leitfähigkeit⁷⁻¹³ die Phasenumwandlung unter Wärmeeinfluss im Pressling deutlich langsamer stattfindet als in einem losen Pulver. Dieser Beitrag zur effektiv beobachteten Hysterese ist in Abbildung 8.3 (und allen folgenden Abbildungen) blau schattiert.

Die initiale Phasenumwandlung während des ersten Aufheizens erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich bis 500 K. Ist diese jedoch abgeschlossen, lassen sich reproduzierbare Daten im Bereich von 400 K bis 675 K erhalten.

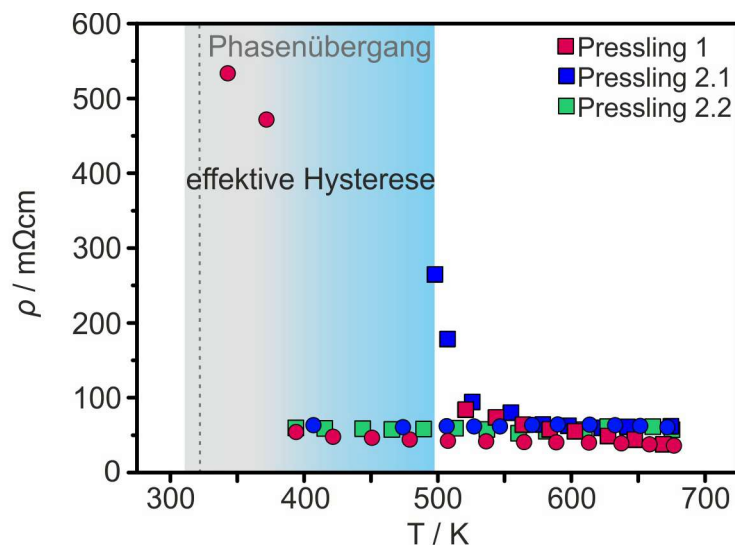


Abb. 8.3. Elektrischer Widerstand ρ von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

Die aus Hall-Messungen erhaltenen Werte für Ladungsträgerkonzentration n_H ist in Abbildung 8.4 gezeigt. Auch hier konnten beim initialen Aufheizen Daten erst ab 500 K erhalten werden. Ab 500 K zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Ladungsträgerkonzentration von 10^{17} cm^{-3} auf 10^{18} cm^{-3} . Im weiteren Verlauf steigt die Ladungsträgerkonzentration bis 675 K an, was auf einen thermisch aktivierten Transport der Ladungsträger schließen lässt. Im Verlauf der Abkühlkurven lässt sich unterhalb von 400 K ein deutlicher Abfall der Ladungsträgerkonzentration um mehr als zwei Größenordnungen auf $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei 350 K beobachten. Dies ist, analog zum elektrischen Widerstand, auf den Phasenübergang zum vollständig ausgeordneten $Pmn2_1$ -Strukturtyp zurückzuführen. Analog zum elektrischen Widerstand zeigt sich auch hier eine deutliche Hysterese der Aufheiz- und Abkühlkurven, die einer langsamen Phasenumwandlung in der kompaktierten Probe zugeordnet wird.

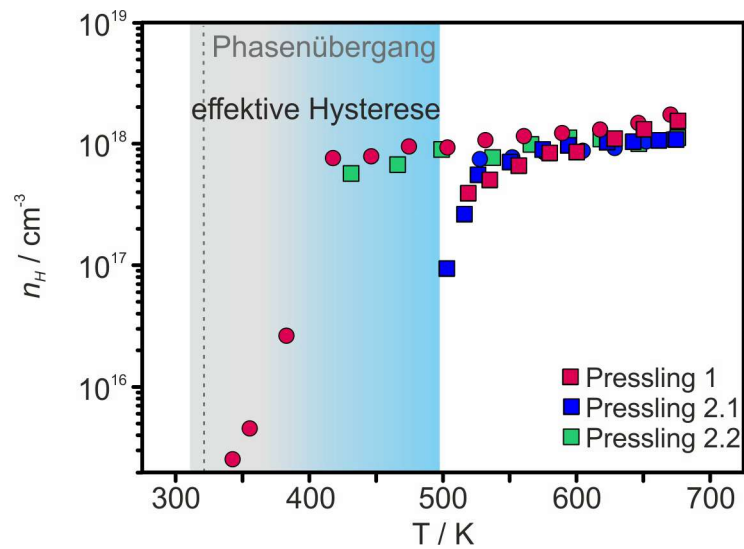


Abb. 8.4. Ladungsträgerkonzentration n_H von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

Abbildung 8.5 zeigt die Werte der Ladungsträgermobilität μ_H in Abhängigkeit von der Temperatur. Hier wurden beim erstmaligem Aufheizen ebenfalls erst Daten ab 500 K erhalten. Unterhalb von 400 K konnten keine Daten erhalten werden. Als allgemeinen Trend lässt sich eine große Hysterese im Verlauf der Messdaten festhalten, die der bereits beschriebenen langsamen Phasenumwandlung in den Presslingen zugeordnet werden kann.

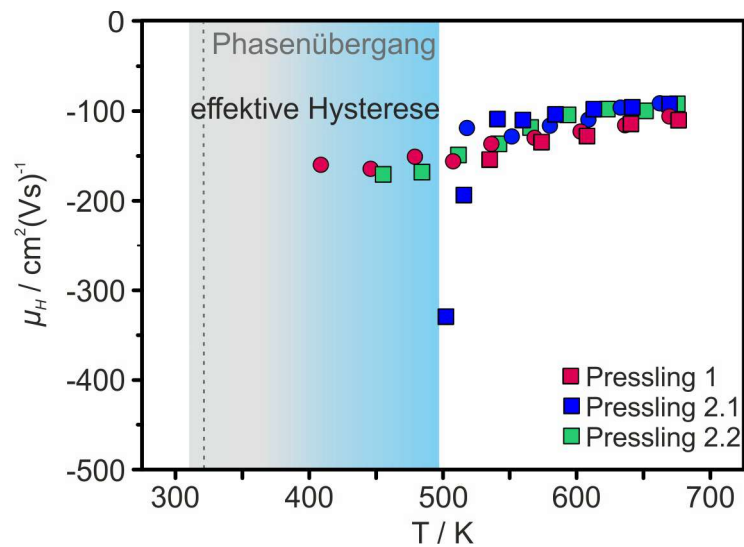


Abb. 8.5. Hall-Mobilität der Ladungsträger μ_H von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

Alle erhaltenen Werte der Hall-Mobilität sind negativ. Das deutet auf Elektronen als Ladungsträger hin und wurde bereits für weitere silberhaltige Argyrodite und Chalkogenide beobachtet.^{9,10,13,93–95} Die absoluten Werte der Hall-Mobilität nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Daraus lässt sich auf Elektronen-Phononen-Streuung schließen. Mit steigender Temperatur werden vermehrt Phononenzustände angeregt, an denen Ladungsträger gestreut werden.

In Abbildung 8.6 sind die Werte des temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten von Ag_8GeSe_6 gezeigt. Im Verlauf des Aufheizens (Quadrate) steigt der Seebeck-Koeffizient von $-690 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 320 K auf $-335 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 650 K. Im Verlauf des Abkühlens sind die Werte des Seebeck-Koeffizienten annähernd konstant und liegen im Bereich von $-330 \mu\text{VK}^{-1}$ für Temperaturen von 400 K bis 650 K. Für die Abkühlkurve zeigt sich keine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur. Die negativen Werte der Seebeck-Koeffizienten sind auf Elektronen als Ladungsträger zurückzuführen. Dies steht im Einklang mit den negativen Werten der Hall-Mobilitäten. Generell sind die absoluten Werte für die Seebeck-Koeffizienten in Ag_8GeSe_6 sehr groß. Sie sind vergleichbar mit den Werten des p-Halbleiters Cu_8GeSe_6 ¹¹, ebenfalls ein Vertreter der Argyrodite. Seebeck-Koeffizienten weiterer Argyrodite sind jedoch deutlich kleiner.^{7–10,12}

Die Abweichungen beider Abkühlkurven voneinander (rote und blaue Kreise) lassen sich auf das Zerschneiden von Pressling 2.1 während der Messung erklären. Das Zerschneiden des Presslings ist zudem eine Konsequenz aus der beobachteten, langsamen Phasenumwandlung der Verbindung. Zusammen mit einer geringen thermischen Leitfähigkeit führt dies zu einer unheitlichen räumlichen Ausbreitung der $F\bar{4}3m$ -Phase innerhalb des Presslings. Daraus resultiert eine ungleiche thermische Expansion, die zu Spannungen innerhalb und schlussendlich zum Bruch des Presslings führt.

Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlkurven für die Messung der Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu den bereits gezeigten Daten (Abbildung 8.3–8.5) sehr ausgeprägt ist. Diese Hysterese lässt sich mit Kenntnis über den Messablauf einer Seebeck-Messung nachvollziehen: Der Seebeck-Koeffizient ist definiert als Quotient von elektrischer Spannung und einem Temperaturgradienten. Für die Messung bedeutet das, dass innerhalb der Probe ein Temperaturgradient aufrecht erhalten wird. Aufgrund des Temperaturgradienten und der niedrigen thermischen Leitfähigkeit von Argyroditen^{7–13} kommt es zu einer ungleichmäßigen und stark verlangsamten Phasenumwandlung innerhalb der kompaktierten Probe, wodurch die große Hysterese der Messung zu erklären ist.

Analog zu den vorherigen Messungen wurden bei der Betrachtung des temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten vorrangig die Abkühlkurven betrachtet. Ein erneutes Aufheizen nach der ersten Messung konnte nicht erfolgen, da die Presslinge zum Teil während der Messung zerbrachen. Ausgehend von den vorangegangenen Messungen wird jedoch davon ausgegangen, dass die jeweiligen Abkühlkurven im Bereich von 400 K bis 650 K die Seebeck-Koeffizienten von Ag_8GeSe_6 im vollständig umgewandel-

ten $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp beschreiben.

Zusätzlich wurden aus den Abkühlraten der Seebeck-Koeffizienten die temperaturabhängige Lorenzzahl errechnet.³¹ Diese steigt im Temperaturbereich von 400 K bis 650 K von $1,54 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ auf $1,56 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ (siehe auch Abbildung A.25).

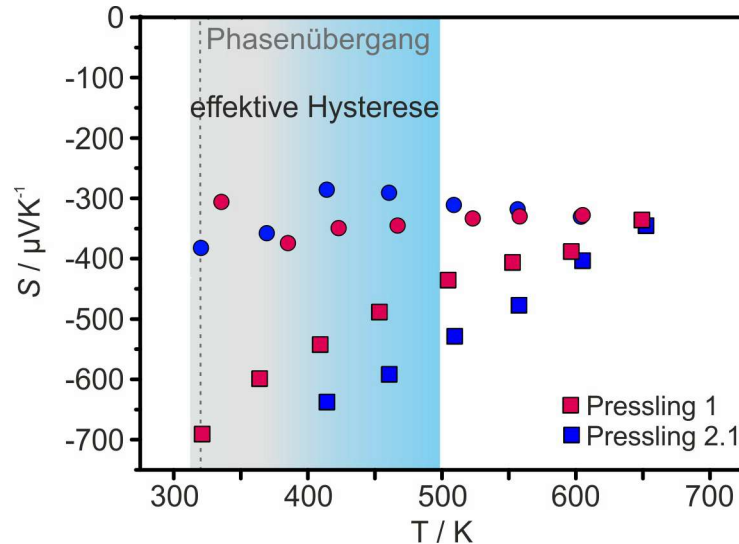


Abb. 8.6. Seebeck-Koeffizient S von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

8.3.2 Thermische Eigenschaften

Der Verlauf der Werte der thermischen Leitfähigkeit κ von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 8.7 gezeigt. Die Werte der thermischen Leitfähigkeiten liegen um $0,3 \text{ W}(\text{Km})^{-1}$ bei 300 K. Im Bereich des Phasenübergangs sinkt dieser Wert auf $0,22 \text{ W}(\text{Km})^{-1}$ (320–360 K). Oberhalb von 360 K steigen die Werte für die thermische Leitfähigkeit wieder an und liegen ab 420 K bis 675 K konstant im Bereich von $0,3 \text{ W}(\text{Km})^{-1}$. Eine deutliche Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von der Temperatur ist in diesem Bereich nicht zu erkennen. Die Werte der thermischen Leitfähigkeit von Ag_8GeSe_6 sind mit denen anderer Argyrodite vergleichbar^{7–12} und liegen unterhalb der publizierten Werte für Ag_2Se .⁹⁶

Die elektronische Beitrag κ_{el} (grünes Fünfeck) und die Gitterwärmeleitfähigkeit κ_{lat} (oranges Fünfeck) sind in Abbildung 8.7 ebenfalls dargestellt. Der elektronische Beitrag κ_{el} wurde mittels des Wiedemann-Franz-Gesetzes berechnet (siehe Abschnitt 2.3.1). Der Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit ist aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes sehr gering und trägt maximal 10% zur thermischen Leitfähigkeit bei. Dabei steigt der Beitrag mit zunehmender Temperatur etwas, was auf den verringerten elektrischen Widerstand bei höheren Temperaturen zurück zu führen

ist. Für die Gitterwärmeleitfähigkeit zeigt sich ein leicht abnehmender Trend mit zunehmender Temperatur.

Die kaum ausgeprägte Temperaturabhängigkeit wurde bereits in anderen Argyroditen beobachtet.^{8,9,11} Für Cu_7PSe_6 ⁸ und Cu_8GeSe_6 ¹¹ wird dies mit der hohen Mobilität der Kationen im $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp und auf die darauf zurückzuführende geringe mittlere freie Weglänge der Phononen erklärt.

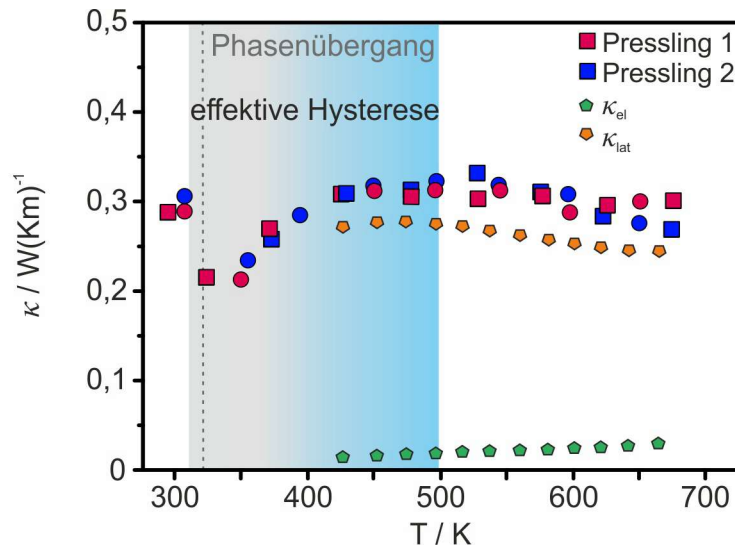


Abb. 8.7. Thermische Leitfähigkeit κ von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

Im Gegensatz zu den Messungen der elektronischen Eigenschaften ist im Fall der thermischen Leitfähigkeit keine ausgeprägte Hysterese zu erkennen. Bei der Methode der Laser-Flash-Analyse wird mit einem hohen Energieeintrag durch den verwendeten Laser gearbeitet. Weiterhin wird auch die Halbwertszeit der Temperaturänderung zur Ermittlung der thermischen Diffusivität herangezogen. Da für die Bestimmung der Halbwertszeit der Gleichgewichtszustand der Temperaturänderung erreicht sein muss, ist der Zeitaufwand einer LFA-Messung, vor allem im Vergleich zu einer Messung elektronischer Eigenschaften im Van-der-Pauw-Setup, deutlich höher. Das Zusammenspiel von Einstellen eines Temperatur-Gleichgewichtszustandes, hoher Energieeintrag des Laser-Pulses und der großen Zeitspanne der Messung führt dazu, dass die Phasenumwandlung innerhalb der Messung nicht verzögert auftritt. Daher wird keine Hysterese beobachtet.

8.3.3 Thermoelektrischer Gütefaktor zT

Für die Berechnung des thermoelektrischen Gütefaktors zT wurde angenommen, dass die Phasenumwandlung in Ag_8GeSe_6 sehr langsam stattfindet und die beobachteten Hysteresen ein Resultat dieser Umwandlung sind. Zur Berechnung des zT -Wertes wurden daher nur Daten der Abkühlkurven verwendet. Die Berechnung erfolgte weiterhin im Temperaturbereich von 400 K bis 675 K, da in diesem Bereich nach der Phasenumwandlung reproduzierbare Daten erhalten werden konnten.

Der thermoelektrische Gütefaktor zT von Ag_8GeSe_6 ist in Abbildung 8.8 gezeigt. Im Temperaturbereich von 400 K bis 675 K steigt der Gütefaktor von 0,35 bei 400 K auf 0,78 bei 675 K.

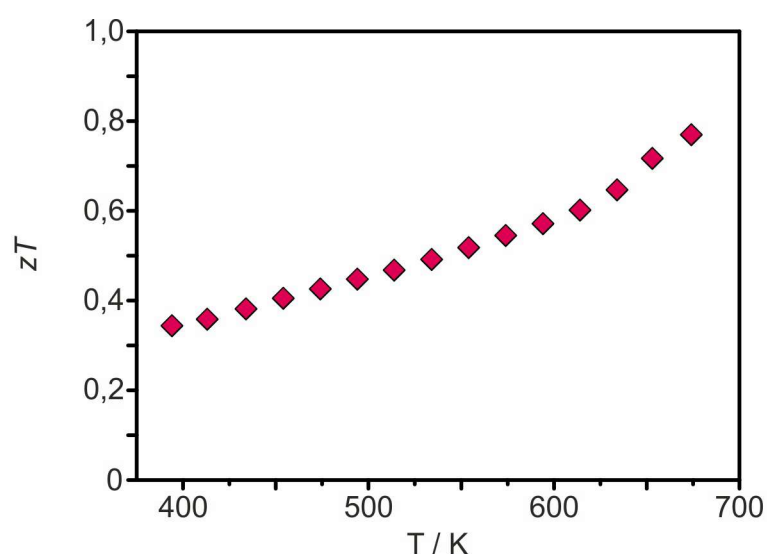


Abb. 8.8. Thermoelektrischer Gütefaktor zT von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur.

8.4 Zusammenfassung und Ausblick

Der maximale zT von 0,78 bei 675 K ist sehr vielversprechend. Optimierungsbedarf besteht jedoch im Hinblick auf die langsame Phasenumwandlung, welche eine deutliche Hysterese in den erhaltenen Messdaten verursacht. Eine kommerzielle Nutzung ist dadurch erst nach Optimierung der Verbindung möglich. In diesem Fall können die strukturellen Untersuchungen aus Kapitel 5 und 7 von Nutzen sein. Durch geeignete Substitution kann Ag_8GeSe_6 ebenfalls bereits bei Raumtemperatur im $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp kristallisieren.

Weiterhin ist der elektrische Widerstand in Ag_8GeSe_6 im Vergleich zu anderen thermoelektrischen Verbindungen hoch, während die Ladungsträgerkonzentration ver-

gleichsweise niedrig ist. Auch hier kann durch geeignete Substitution der elektrische Widerstand im Zuge einer Materialoptimierung gesenkt werden. Dadurch können noch höhere zT -Werte erhalten werden.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen verschiedener Kupfer- und Silberargyrodite untersucht. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf der Nutzbarkeit der Hochtemperaturmodifikation ($F\bar{4}3m$ -Modifikation) verschiedener Kupfer- und Silberargyrodite bei moderaten Temperaturen sowie der thermoelektrischen Untersuchung dieser Verbindungen in ihrer Hochtemperaturmodifikation.

$\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

Zunächst wurde die Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ untersucht. Von dieser war bereits bekannt, dass eine isovalente Substitution von Selen durch Schwefel zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Weiterhin war, abhängig vom Substitutionsgrad, ein Übergang in die Hochtemperaturmodifikation bereits bei Raumtemperatur bekannt. Im Kontext dieser Arbeit konnte der, durch die Substitution verursachte, Modifikationswechsel aufgeklärt und verstanden werden. Der Existenzbereich der Hochtemperaturmodifikation in Abhängigkeit vom Substitutionsgehalt konnte auf einen Bereich von 8,3sr% bis 60sr% eingegrenzt werden. Es wurde gezeigt, dass die Substitution mit einer chemischen Präferenz von Schwefel für die Chalkogenidophosphat-Position in der Kristallstruktur einhergeht. Diese chemische Präferenz kann mit Hilfe des HSAB-Konzeptes verstanden werden. Es konnte nachvollzogen werden, wie diese chemische Präferenz das Auftreten beider Kristallstrukturen beeinflusst. Die chemisch selektive Anionensubstitution in Kombination mit der Methode der Pulverröntgenbeugung zur Strukturbestimmung führt zu einem verringerten Einfluss der Chalkogenidophosphat-Gruppen innerhalb des kohärent streuenden Volumens. Dies führt dazu, dass im Substitutionsbereich von 8,3sr% bis 60sr% nur die Beiträge des diamantartigen Anionenteilgitters zum kohärent streuenden Volumen beitragen und die Hochtemperaturmodifikation beobachtet wird. $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ ist damit ein seltenes Beispiel für einen nicht-statistischen Austausch bei Substitutionen im Festkörper. Weiterhin ermöglicht diese Erkenntnis die gezielte Kontrolle der auftretenden Struktur in Argyroditen hin zu der Struktur, die für Ionenleiter und Thermoelektrika die besten Eigenschaften zeigt.

Neben den Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ wurden auch einzelne Proben

(3sr%, 10sr%, 20sr% und 25sr%) dieser Substitutionsreihe auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Ziel war dabei eine Verbesserung des thermoelektrischen Gütefaktors zT verglichen mit Cu_7PSe_6 . Durch das Auftreten der Hochtemperaturmodifikation bereits bei Raumtemperatur und einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit in den untersuchten Proben konnte der thermoelektrische Gütefaktor zT für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ um einen Faktor 4 gesteigert werden. Dabei zeigt $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$ auch bereits bei Temperaturen um 300 K einen deutlich verbesserten zT -Wert von 0,1 und steigt bis 430 K auf 0,35 an. Aus der Kombination von Strukturuntersuchungen und Messung der thermoelektrischen Eigenschaften konnte erstmalig ein Zusammenhang zwischen dem Verhalten als Lochleiter in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ und experimentell ermittelten Kupferdefekten in den Strukturen hergestellt werden. Die beobachteten Kupferdefekte führen zu einem Elektronenmangel in den delokalisierten p-Zuständen der Selen-Atome, welche das diamantartige Teilgitter ausbilden. Dieser Elektronenmangel führt zu Löchern in den korrespondierenden Selen-p-Bändern. Direkte Folge ist ein p-Typ Halbleiter-Verhalten und damit intrinsische Lochleitung im Valenzband, welches experimentell in Hall- und Seebeck-Experimenten bestätigt werden konnte. Die Erkenntnis über den Zusammenhang von Kupferdefekten und elektronischen Eigenschaften kann für zukünftige Studien genutzt werden. So kann mithilfe des entwickelten Modells der Einfluss einer gezielten Dotierung und daraus resultierenden Kupferdefekten in Kupferargyroditen auf die elektronischen und thermoelektrischen Eigenschaften untersucht werden.

$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ tritt bereits bei Raumtemperatur in der Hochtemperaturmodifikation der Argyrodite auf. Dies macht diese Verbindung zu einem idealen Kandidaten für weitere Untersuchungen der Struktur von Argyroditen und dem Einfluss einer nicht-isovalenten Anionensubstitution auf die Kristallstruktur und die thermoelektrischen Eigenschaften. In Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ konnte das Auftreten des $F\bar{4}3m$ -Strukturtyps auf einen statistischen Austausch bei der Anionensubstitution im diamantartigen Teilgitter durch Iod zurückgeführt werden. Mit dem statistischen Austausch ist eine Vergrößerung der Elementarzelle verbunden. Aus dieser Vergrößerung der Elementarzelle resultiert eine Relaxation des übrigen Teilgitters. Mit dieser Strukturuntersuchung an $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ und dem daraus gewachsenen Verständnis eröffnet sich eine weitere Möglichkeit zur Strukturmanipulation in Argyroditen hin zur vielversprechenden Hochtemperaturstruktur ($F\bar{4}3m$ -Strukturtyp). Untersuchungen der thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ waren aufgrund des sehr großen elektrischen Kontaktwiderstandes nicht erfolgreich. Als thermoelektrisches Material ist $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ nicht nutzbar.

Ag₈GeSe₆

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine geeignete Synthesemethode für die phasenreine Darstellung von Ag₈GeSe₆ entwickelt werden. Anschließend erfolgte eine Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften von Ag₈GeSe₆. Trotz einer niedrigen Temperatur für die Phasenumwandlung in die $F\bar{4}3m$ -Modifikation zeigt Ag₈GeSe₆ eine sehr langsame Umwandlung, verknüpft mit einer großen Hysterese im Messverlauf. Ist die Umwandlung im Verlauf des Aufheizens abgeschlossen, lassen sich jedoch reproduzierbare Daten erhalten. Liegt Ag₈GeSe₆ im $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp vor, zeigt es intrinsisches n-Typ Halbleiterverhalten. Es konnte ein maximaler zT -Wert von 0,78 bei 675 K erhalten werden, welcher sehr vielversprechend ist.

Verbesserungspotential besteht hier aber vor allem bei der langsamen Phasenumwandlung. Hier können die Ergebnisse aus den Strukturuntersuchungen an Cu₆PSe₅I und Cu₇PSe_{6-x}S_x weiterführenden Studien zugute kommen und das Kristallisieren Ag₈GeSe₆ in der Hochtemperaturstruktur bei Raumtemperatur forcieren. Gleichzeitig zeigt Ag₈GeSe₆ mit 10^{18} cm^{-3} eine, für thermoelektrische Materialien, niedrige Ladungsträgerkonzentration, sodass auch hier Verbesserungspotential in Form einer geeigneten Substitution mit einem Elektronendonator besteht.

A.1 Definitionen

Die Angabe des Substitutionsgehaltes in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ erfolgt anhand von nachfolgender Definition:

$$sr\% = \frac{n(\text{Anionensubstituent})}{n(\text{Anionen gesamt})} \cdot 100$$

Dabei ist $sr\%$ der prozentuale Substitutionsgehalt, $n(\text{Substituent})$ ist die Stoffmenge des Substituenten und $n(\text{Anionen gesamt})$ die Stoffmenge aller Anionen.

A.2 Rietveldverfeinerungen von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

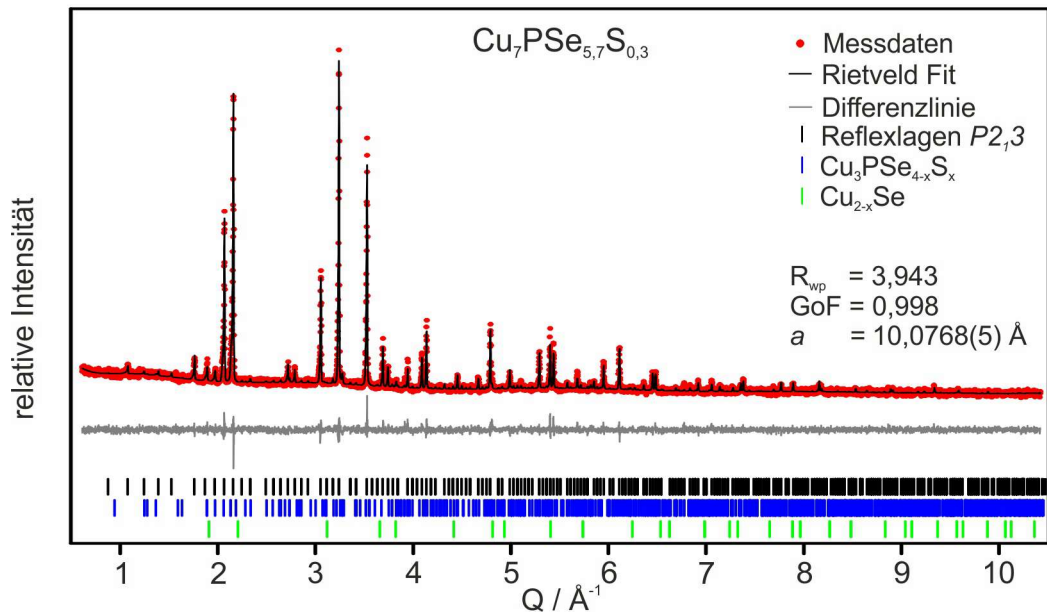


Abb. A.1. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,7}\text{S}_{0,3}$.

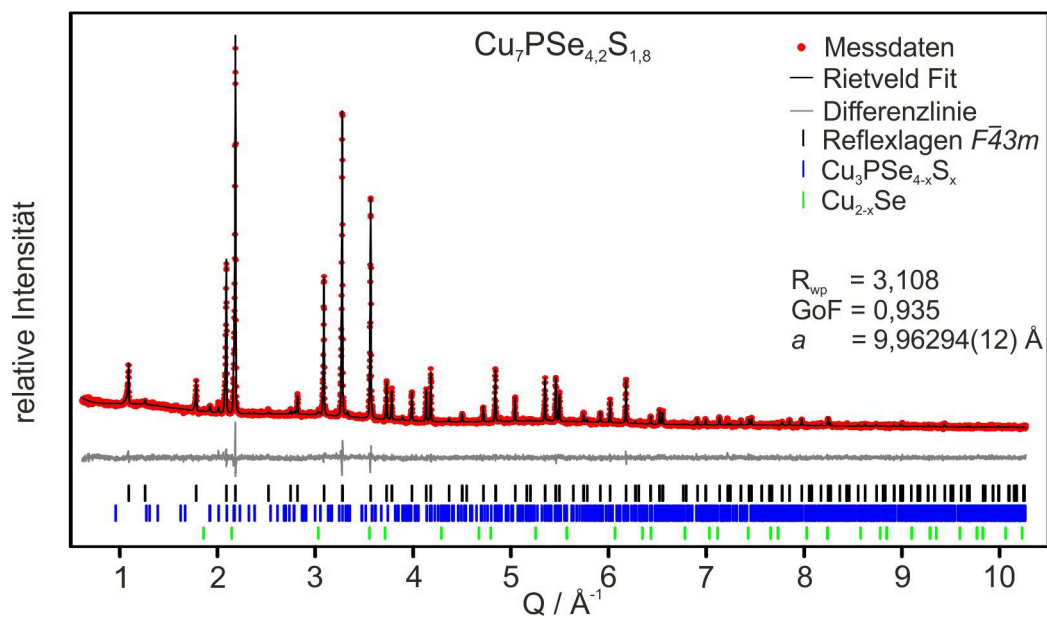


Abb. A.2. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,2}\text{S}_{1,8}$.

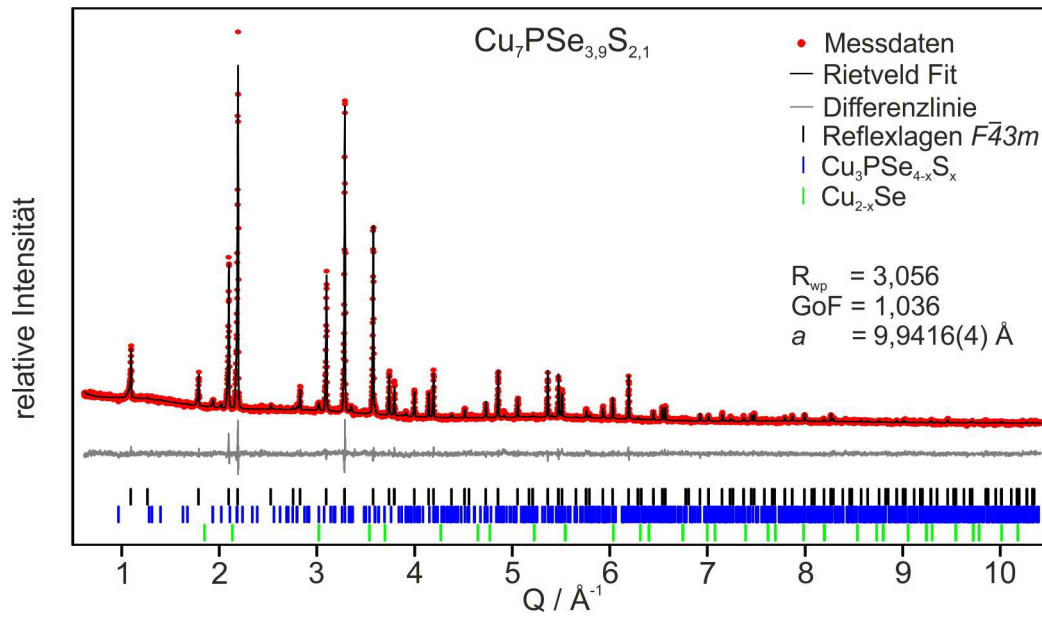


Abb. A.3. Rietveldverfeinerung der Verbindung Cu₇PSe_{3,9}S_{2,1}.

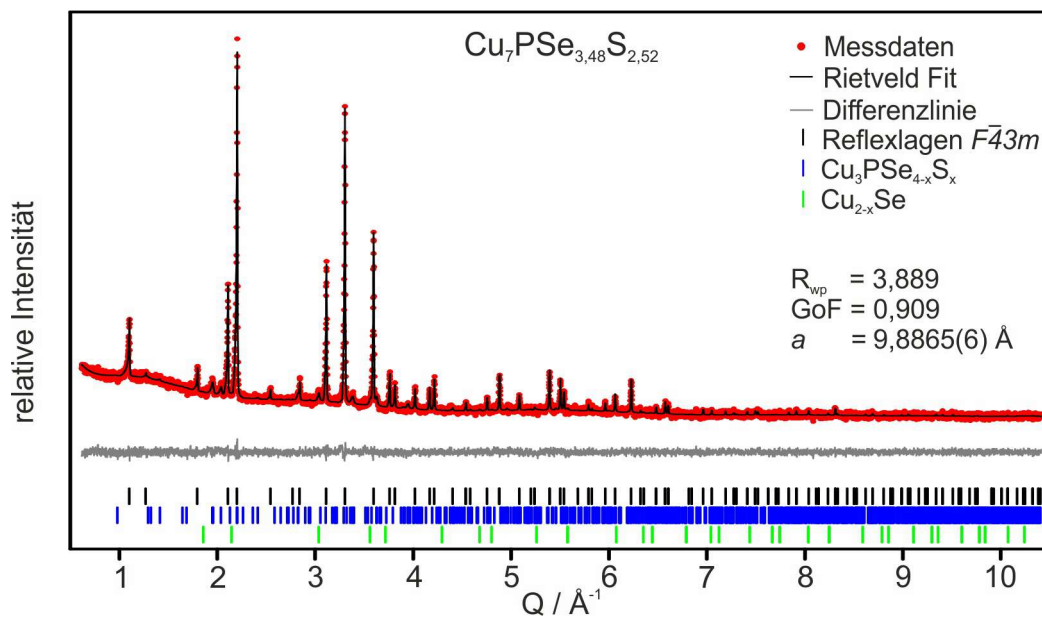


Abb. A.4. Rietveldverfeinerung der Verbindung Cu₇PSe_{3,48}S_{2,52}.

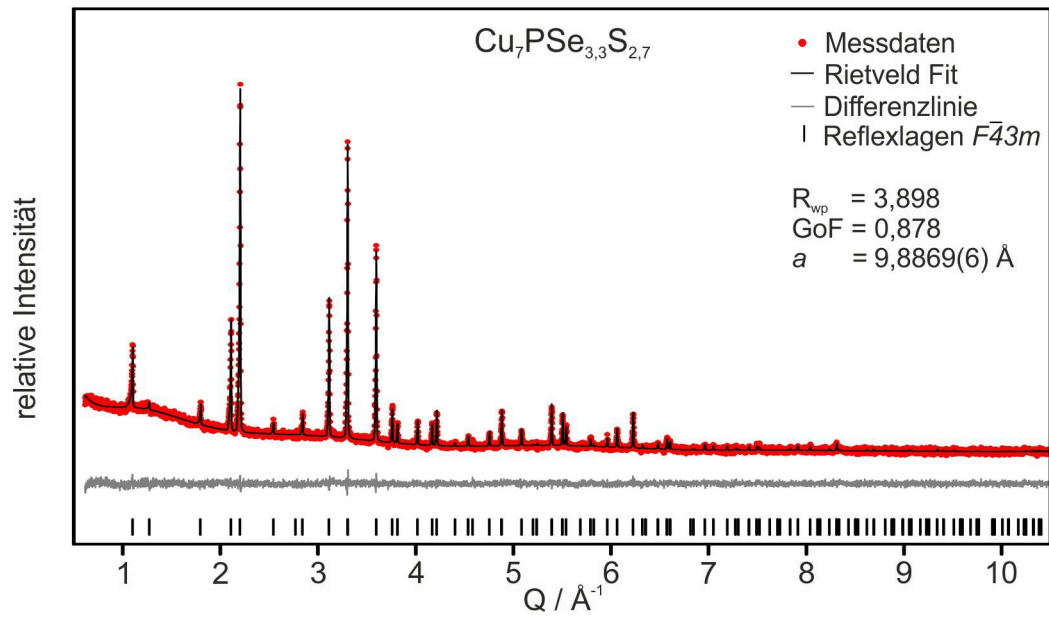


Abb. A.5. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{3,3}\text{S}_{2,7}$.

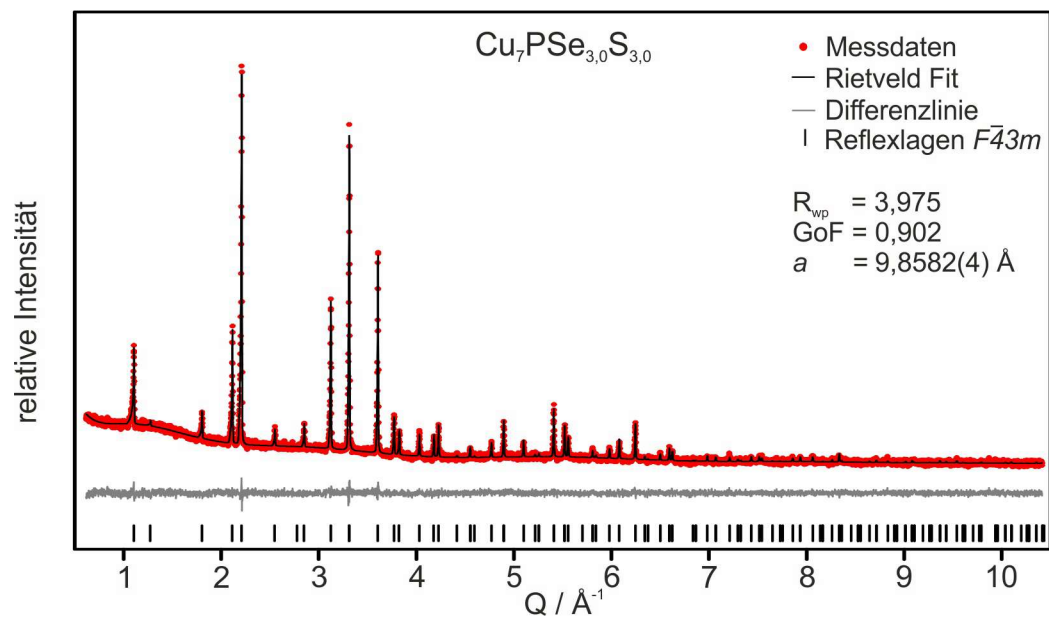


Abb. A.6. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{3,0}\text{S}_{3,0}$.

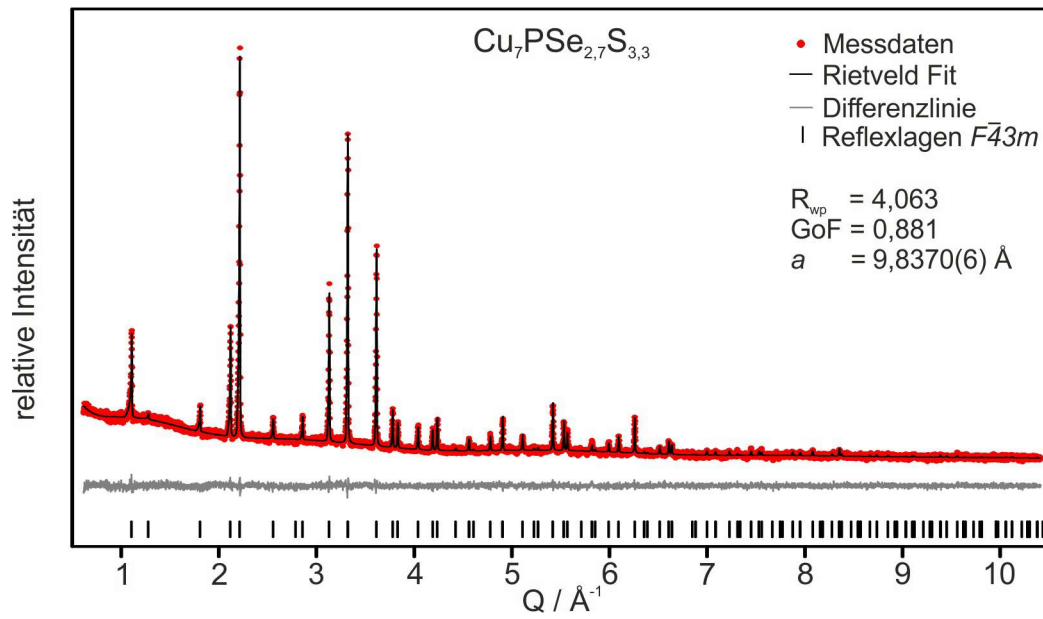


Abb. A.7. Rietveldverfeinerung der Verbindung Cu₇PSe_{2,7}S_{3,3}.

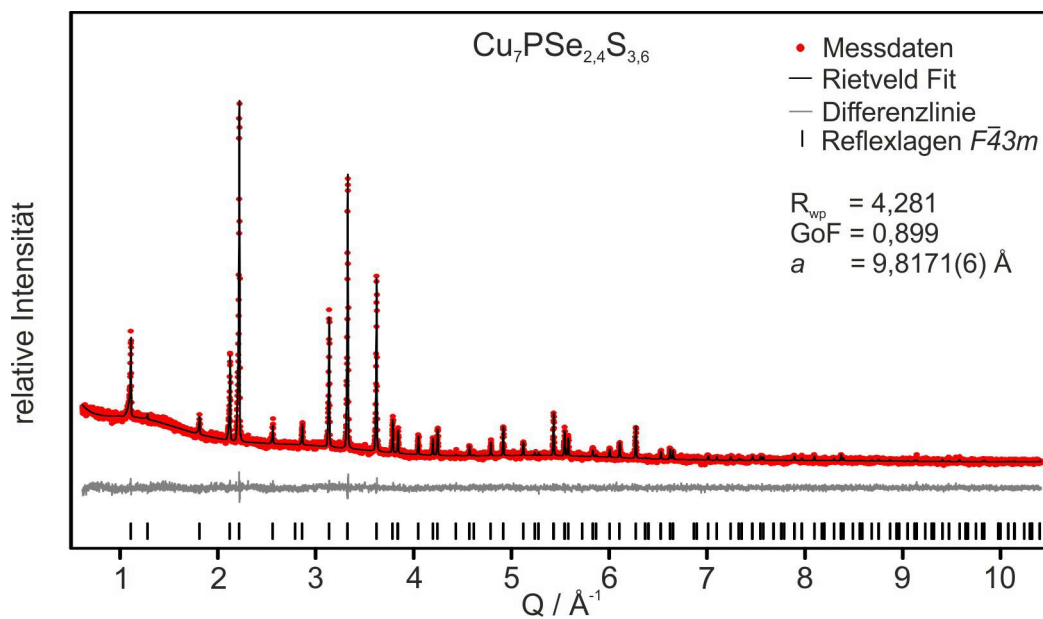


Abb. A.8. Rietveldverfeinerung der Verbindung Cu₇PSe_{2,4}S_{3,6}.

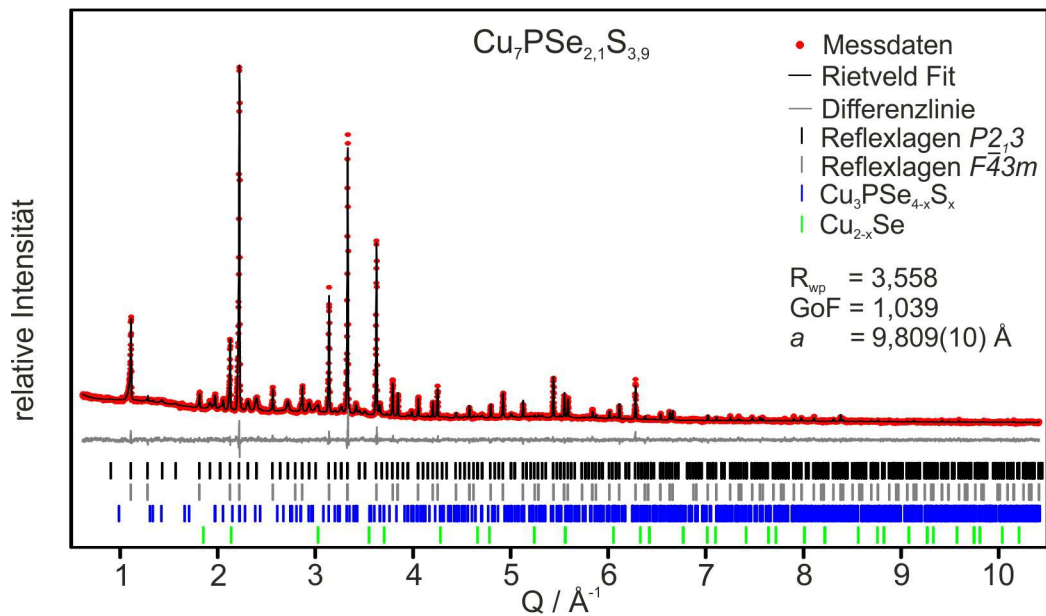


Abb. A.9. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2.1}\text{S}_{3.9}$. Die Verfeinerung wurde hier mit den Strukturmodellen der kubisch-primitiven und der kubisch-flächenzentrierten Zelle durchgeführt ($P2_13$ - und $F\bar{4}3m$ -Strukturtyp).

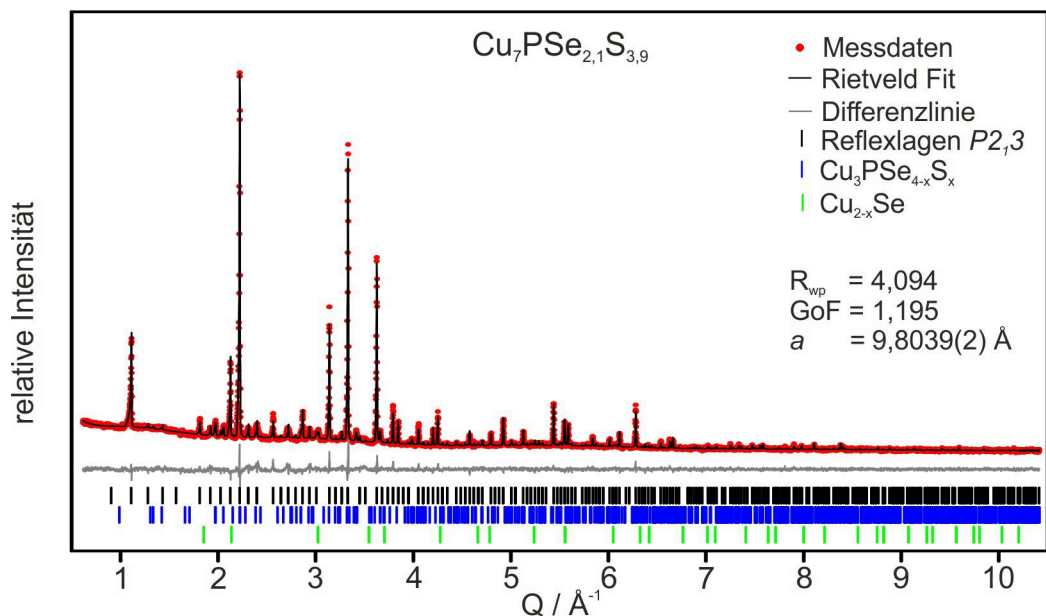


Abb. A.10. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2.1}\text{S}_{3.9}$. Die Verfeinerung wurde hier mit dem Strukturmodell der kubisch-primitiven Zelle durchgeführt ($P2_13$ -Strukturtyp).

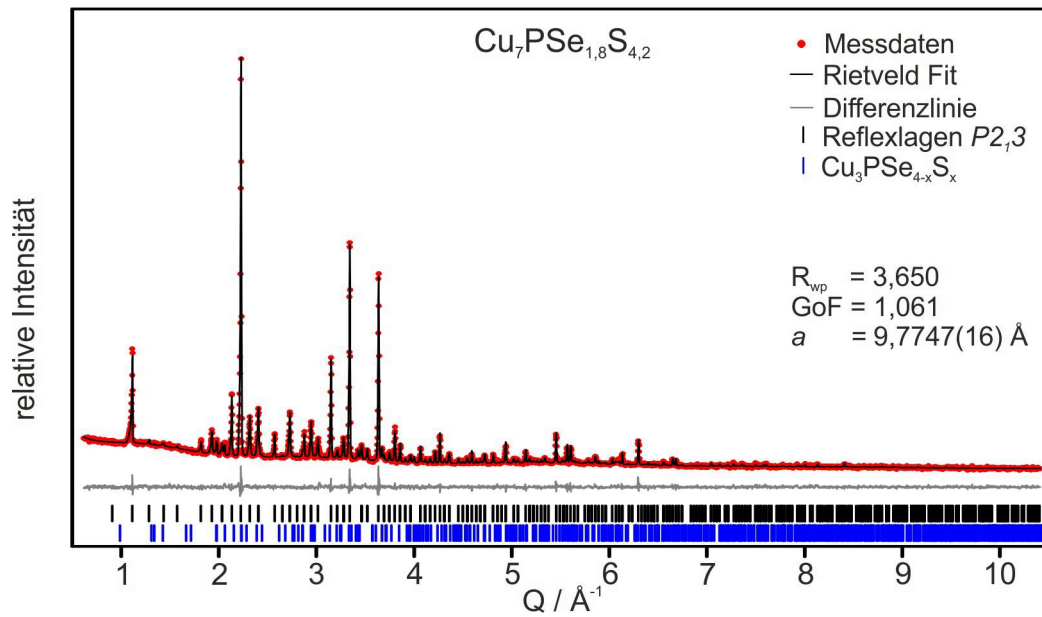


Abb. A.11. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{1,8}\text{S}_{4,2}$.

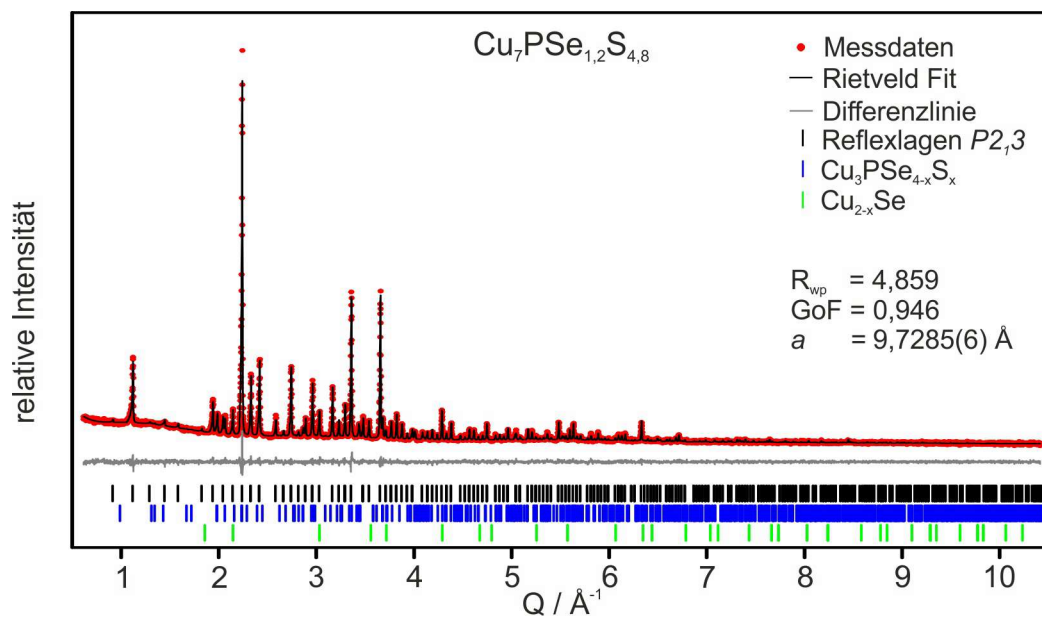


Abb. A.12. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{1,2}\text{S}_{4,8}$.

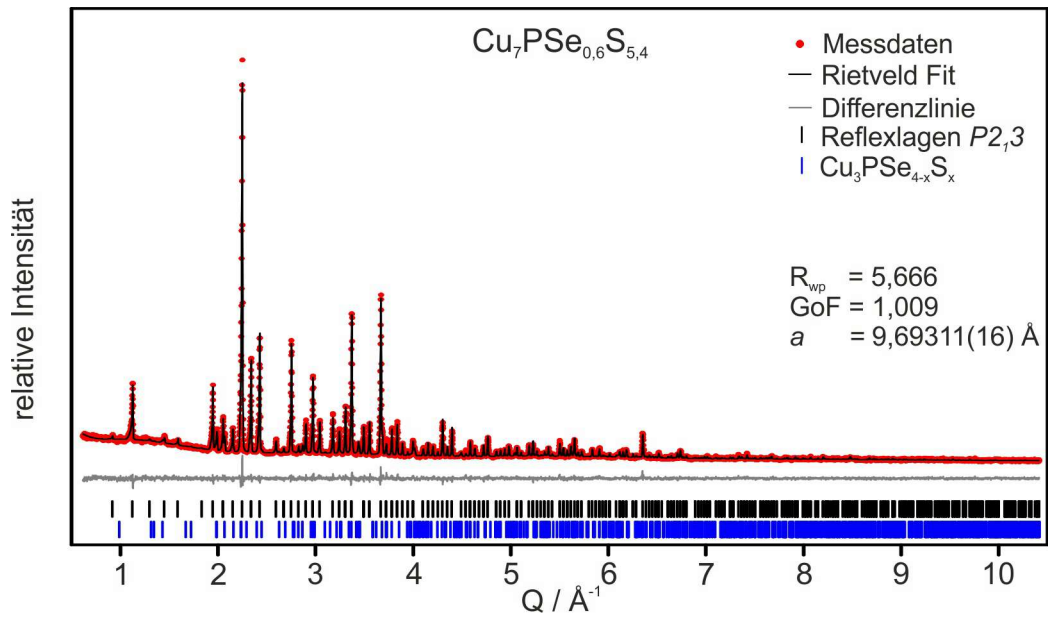


Abb. A.13. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{0,6}\text{S}_{5,4}$.

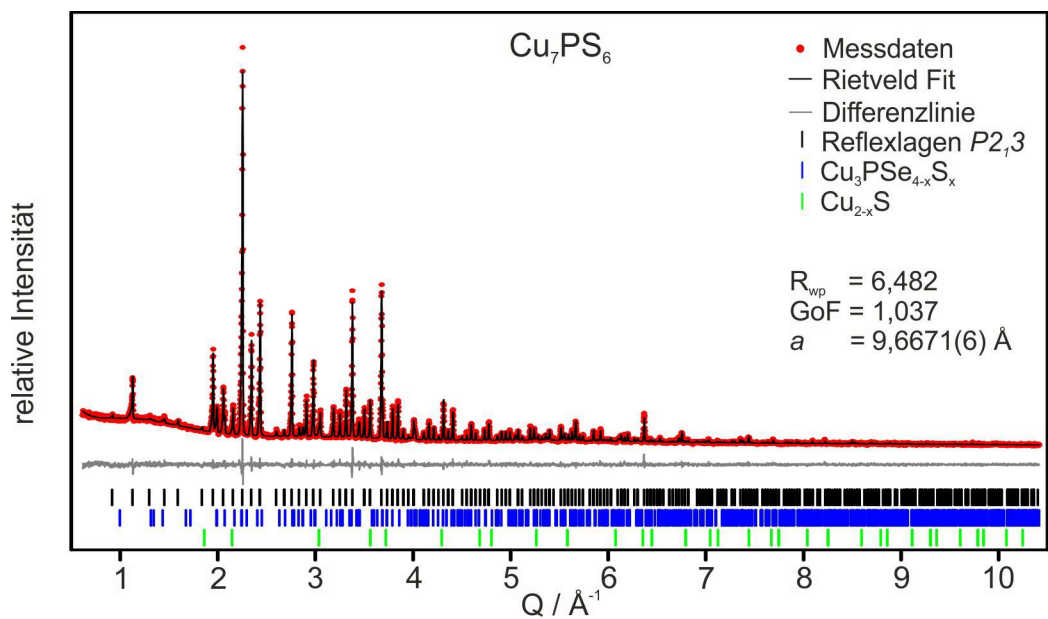


Abb. A.14. Rietveldverfeinerung der Verbindung Cu_7PS_6 .

Tab. A.1. Verfeinerte Zellparameter und -volumina von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$.

$x_{\text{nom.}}$	x_{real}	RG	$a / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	R_{WP}	GoF
0,18 (3sr%)	0,20	$P2_13$	10,0912(1)	1027,61(3)	2,41	1,14
0,3 (5sr%)	0,30	$P2_13$	10,0804(2)	1024,31(6)	4,19	1,05
0,6 (10sr%)	0,50	$F\bar{4}3m$	10,0607(2)	1018,34(4)	2,32	1,09
1,2 (20sr%)	1,20	$F\bar{4}3m$	10,0094(3)	1002,82(8)	2,53	1,16
1,5 (25sr%)	1,50	$F\bar{4}3m$	9,9828(2)	994,85(7)	2,36	1,08
1,8 (30sr%)	1,83	$F\bar{4}3m$	9,9629(1)	988,92(4)	3,11	0,94
2,1 (35sr%)	2,13	$F\bar{4}3m$	9,9416(4)	982,59(1)	3,06	1,04
2,52 (42sr%)	2,57	$F\bar{4}3m$	9,8865(6)	966,34(2)	4,21	0,98
2,7 (45sr%)	2,71	$F\bar{4}3m$	9,8869(6)	966,46(1)	3,89	0,88
3,0 (50sr%)	3,00	$F\bar{4}3m$	9,8582(4)	958,06(1)	3,45	0,89
3,3 (55sr%)	3,34	$F\bar{4}3m$	9,8370(6)	951,90(2)	4,06	0,88
3,6 (60sr%)	3,62	$F\bar{4}3m$	9,8171(6)	946,12(2)	4,28	0,90
3,9 (65sr%)	3,86	$P2_13$	9,8058(2)	942,85(1)	3,56	1,04
4,2 (70sr%)	4,19	$P2_13$	9,7717(3)	933,05(8)	3,65	1,06
4,8 (80sr%)	4,79	$P2_13$	9,7274(2)	920,42(6)	4,85	0,95
5,4 (90sr%)	5,26	$P2_13$	9,6931(2)	910,73(4)	5,67	1,01
6,0 (100sr%)	5,99	$P2_13$	9,6671(6)	903,43(6)	6,48	1,03

Tab. A.2. Anteile an $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ und den Nebenprodukten $\text{Cu}_3\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x$ sowie Cu_{2-x}Se der synthetisierten Verbindungen, erhalten aus den durchgeführten Rietveldverfeinerungen.

$x_{\text{nom.}}$	x_{real}	RG	$\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	$\text{Cu}_3\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x$	Cu_{2-x}Se bzw. Cu_{2-x}S
0,18 (3sr%)	0,20	$P2_13$	100,00%	-	-
0,3 (5sr%)	0,30	$P2_13$	92,13%	7,36%	0,51%
0,6 (10sr%)	0,50	$F\bar{4}3m$	100,00%	-	-
1,2 (20sr%)	1,20	$F\bar{4}3m$	100,00%	-	-
1,5 (25sr%)	1,50	$F\bar{4}3m$	100,00%	-	-
1,8 (30sr%)	1,83	$F\bar{4}3m$	95,19%	4,42%	0,39%
2,1 (35sr%)	2,13	$F\bar{4}3m$	96,16%	2,93%	0,91%
2,52 (42sr%)	2,57	$F\bar{4}3m$	90,64%	6,46%	2,90%
2,7 (45sr%)	2,71	$F\bar{4}3m$	100,00%	-	-
3,0 (50sr%)	3,00	$F\bar{4}3m$	100,00%	-	-
3,3 (55sr%)	3,34	$F\bar{4}3m$	100,00%	-	-
3,6 (60sr%)	3,62	$F\bar{4}3m$	100,00%	-	-
3,9 (65sr%)	3,86	$P2_13$	94,94%	4,08%	0,98%
4,2 (70sr%)	4,19	$P2_13$	97,2%	2,80%	-
4,8 (80sr%)	4,79	$P2_13$	93,06%	6,57%	0,37%
5,4 (90sr%)	5,26	$P2_13$	91,57%	8,43%	-
6,0 (100sr%)	5,99	$P2_13$	86,26%	12,49%	1,25%

A.2.1 Hamilton-Signifikanztest für die Rietveldverfeinerungen von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,1}\text{S}_{3,9}$

Um eine qualitative Aussage darüber treffen zu können, ob $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,1}\text{S}_{3,9}$ durch ein oder zwei Strukturmodelle beschrieben werden muss, wurde ein Signifikanztest nach Hamilton durchgeführt.⁸⁶

Hypothese: Die Rietveldverfeinerung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,1}\text{S}_{3,9}$ mit dem Strukturmodell des kubisch-primitiven Strukturtyps ($P2_13$) beschreibt die Daten korrekt und vollständig. Diese Hypothese soll mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,5% richtig sein.

Verfeinerung mit einem Strukturmodell (Raumgruppentyp $P2_13$):

Anzahl der Parameter m_P :	36
Anzahl der beobachteten Reflexe n_P :	74
	$R_{\text{WP}}(P2_13) = 4,0939$

Verfeinerung mit zwei Strukturmodellen (Raumgruppentyp $P2_13$ und $F\bar{4}3m$):

Anzahl der Parameter m_{PF} :	58
Anzahl der beobachteten Reflexe n_{PF} :	74
	$R_{\text{WP}}(P2_13+F\bar{4}3m) = 3,6015$

Differenz Anzahl der verfeinerten Parameter: $m_{PF} - m_P = 22$

Differenz aus Anzahl der Reflexe und der Anzahl Parameter: $n_{PF} - m_{PF} = 16$

Verhältnis beider R_{WP} -Werte zueinander: $\frac{R_{\text{WP}}(P2_13)}{R_{\text{WP}}(P2_13+F\bar{4}3m)} = 1,1367$

Es ergibt sich also: $R_{16, 22, 0,005} = 1,1367$. Der zugehörige Vergleichswert liegt bei $R_{15, 22, 0,005} = 1,814$ (vgl. Abbildung A.15). Da das Verhältnis beider R_{WP} -Werte unterhalb des Vergleichswertes liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die obige Hypothese mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,5% korrekt ist.

SIGNIFICANCE TESTS ON THE CRYSTALLOGRAPHIC R FACTOR

Table I (cont.)

TABLES FOR TESTING THE R FACTOR AT SIGNIFICANCE LEVEL 0.005

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
1	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999
2	10.012	14.142	17.323	19.987	22.344	24.474	26.434	28.257	29.971	31.591	34.605	38.688	44.671	48.934	54.709	63.170	77.365	99.999
3	4.418	5.848	6.922	7.912	8.755	9.522	10.231	10.894	11.517	12.109	13.212	14.711	16.917	18.493	20.632	23.772	29.051	40.995
4	2.972	3.761	4.381	4.915	5.392	5.828	6.232	6.611	6.969	7.309	7.944	8.811	10.091	11.008	12.255	14.090	17.180	24.188
5	2.357	2.885	3.304	3.667	3.992	4.291	4.569	4.831	5.078	5.314	5.755	6.359	7.253	7.896	8.771	10.062	12.260	17.192
6	2.026	2.418	2.731	3.003	3.249	3.475	3.686	3.884	4.073	4.252	4.590	5.053	5.741	6.237	6.913	7.912	9.603	13.455
7	1.822	2.132	2.380	2.597	2.793	2.974	3.144	3.304	3.456	3.602	3.875	4.251	4.812	5.216	5.770	6.589	7.978	11.150
8	1.684	1.935	2.144	2.324	2.488	2.635	2.781	2.915	3.042	3.164	3.394	3.712	4.186	4.529	4.999	5.695	6.880	9.590
9	1.585	1.802	1.976	2.130	2.269	2.399	2.521	2.636	2.746	2.851	3.050	3.325	3.736	4.035	4.444	5.052	6.088	8.466
10	1.511	1.695	1.850	1.984	2.106	2.222	2.326	2.427	2.524	2.617	2.792	3.034	3.398	3.663	4.026	4.568	5.491	7.616
11	1.453	1.615	1.753	1.871	1.980	2.080	2.175	2.265	2.352	2.434	2.591	2.808	3.135	3.373	3.700	4.189	5.024	6.951
12	1.407	1.555	1.675	1.781	1.879	1.965	2.055	2.136	2.214	2.289	2.430	2.627	2.924	3.141	3.439	3.885	4.649	6.415
13	1.369	1.503	1.612	1.708	1.796	1.875	1.957	2.031	2.102	2.170	2.299	2.479	2.751	2.950	3.225	3.635	4.341	5.974
14	1.338	1.460	1.559	1.647	1.728	1.804	1.875	1.943	2.008	2.071	2.190	2.356	2.607	2.791	3.046	3.427	4.082	5.604
15	1.311	1.424	1.515	1.596	1.671	1.740	1.806	1.869	1.929	1.987	2.098	2.252	2.485	2.657	2.894	3.250	3.863	5.289
16	1.289	1.393	1.477	1.552	1.621	1.686	1.747	1.806	1.862	1.916	2.019	2.162	2.381	2.541	2.763	3.097	3.674	5.018
17	1.269	1.366	1.444	1.514	1.579	1.635	1.696	1.751	1.803	1.854	1.950	2.085	2.290	2.441	2.650	2.965	3.509	4.781
18	1.252	1.342	1.416	1.481	1.542	1.598	1.652	1.703	1.752	1.800	1.890	2.017	2.211	2.353	2.550	2.849	3.365	4.573
19	1.237	1.322	1.391	1.452	1.509	1.562	1.613	1.661	1.707	1.752	1.838	1.957	2.140	2.275	2.463	2.746	3.237	4.388
20	1.224	1.303	1.368	1.426	1.480	1.530	1.578	1.624	1.667	1.710	1.791	1.904	2.078	2.206	2.384	2.654	3.122	4.223
21	1.212	1.287	1.349	1.403	1.454	1.502	1.547	1.590	1.632	1.672	1.749	1.865	2.022	2.144	2.314	2.572	3.019	4.074
22	1.201	1.272	1.331	1.383	1.431	1.476	1.519	1.560	1.600	1.638	1.711	1.814	1.972	2.088	2.251	2.497	2.926	3.940
23	1.191	1.255	1.315	1.364	1.410	1.453	1.494	1.533	1.571	1.607	1.677	1.775	1.926	2.038	2.193	2.430	2.842	3.818
24	1.182	1.247	1.300	1.347	1.391	1.432	1.471	1.508	1.545	1.579	1.646	1.740	1.885	1.992	2.141	2.368	2.765	3.706
25	1.174	1.236	1.287	1.332	1.374	1.413	1.450	1.486	1.521	1.554	1.618	1.708	1.847	1.950	2.093	2.312	2.695	3.603
26	1.167	1.226	1.274	1.318	1.358	1.395	1.431	1.465	1.499	1.531	1.592	1.679	1.812	1.911	2.050	2.260	2.630	3.508
27	1.160	1.217	1.263	1.305	1.343	1.375	1.414	1.447	1.478	1.509	1.568	1.652	1.780	1.875	2.009	2.213	2.570	3.421
28	1.154	1.208	1.253	1.293	1.330	1.364	1.397	1.429	1.460	1.489	1.546	1.627	1.750	1.843	1.972	2.168	2.514	3.340
29	1.148	1.200	1.243	1.282	1.317	1.351	1.382	1.413	1.443	1.471	1.526	1.604	1.723	1.812	1.937	2.127	2.463	3.264
30	1.143	1.193	1.234	1.271	1.306	1.338	1.369	1.398	1.427	1.454	1.507	1.582	1.698	1.784	1.905	2.089	2.415	3.194
40	1.105	1.142	1.172	1.199	1.224	1.248	1.270	1.292	1.313	1.334	1.373	1.429	1.516	1.582	1.674	1.815	2.068	2.682
60	1.068	1.092	1.112	1.130	1.146	1.162	1.176	1.191	1.205	1.218	1.244	1.282	1.340	1.384	1.447	1.545	1.721	2.161
120	1.034	1.045	1.055	1.063	1.071	1.075	1.086	1.093	1.100	1.107	1.120	1.139	1.168	1.191	1.223	1.274	1.369	1.614
INF	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Abb. A.15. Vergleichstabelle des Hamilton-Signifikanztests. Auszug der Originalliteratur.⁸⁶

A.3 Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$

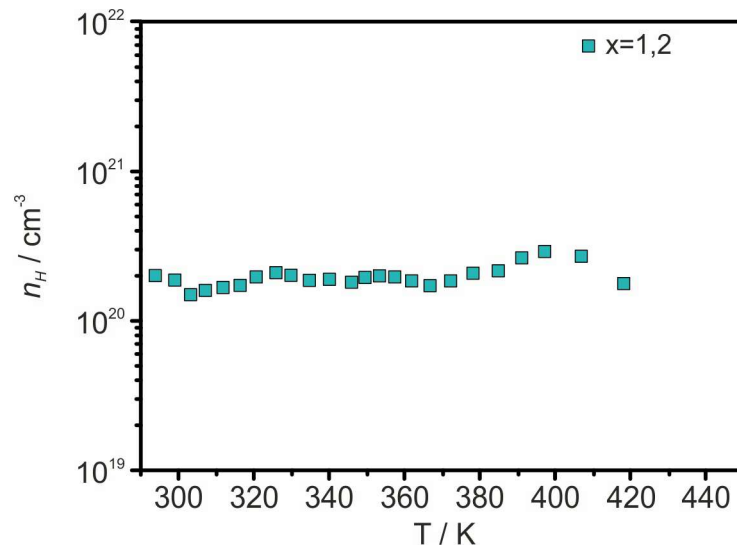


Abb. A.16. Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration n_H von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$.

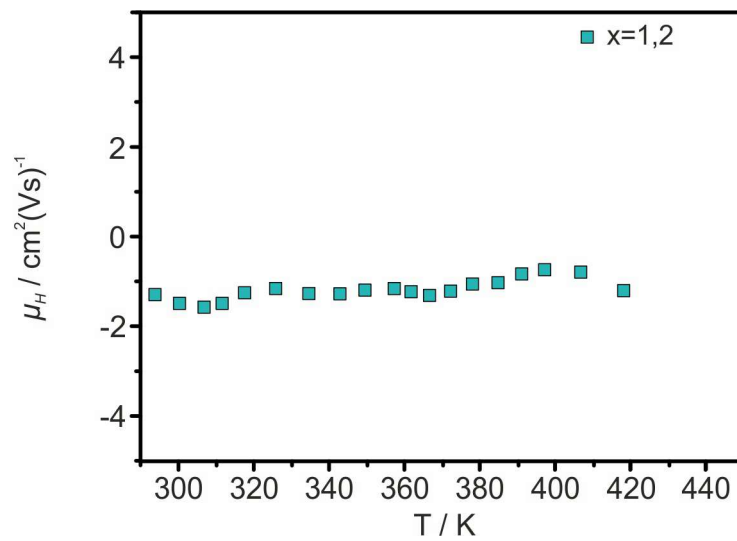


Abb. A.17. Temperaturabhängige Ladungsträgermobilität μ_H von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$.

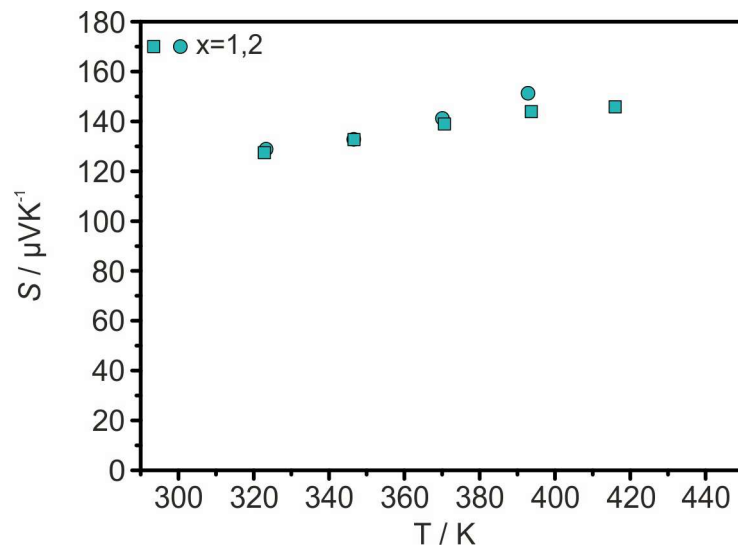


Abb. A.18. Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient S von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

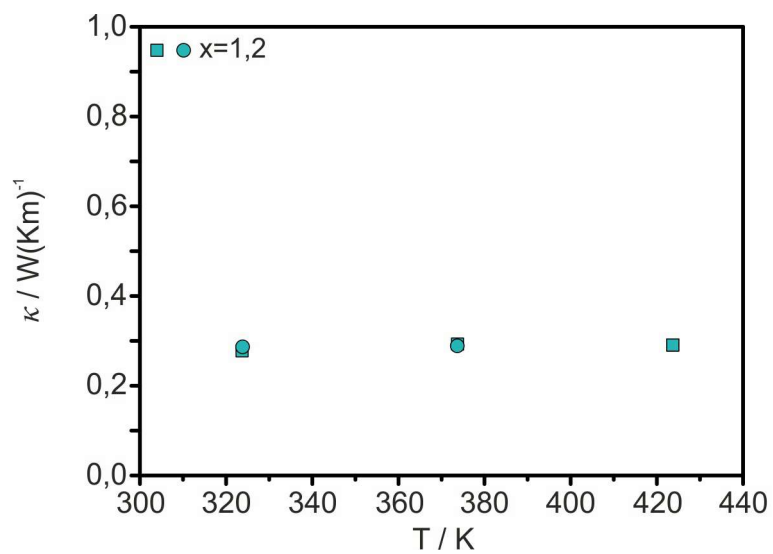


Abb. A.19. Temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$. Aufheizkurven werden als Quadrate, Abkühlkurven als Kreise dargestellt.

A.4 Ergänzende Daten zum thermoelektrischen Transport in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$

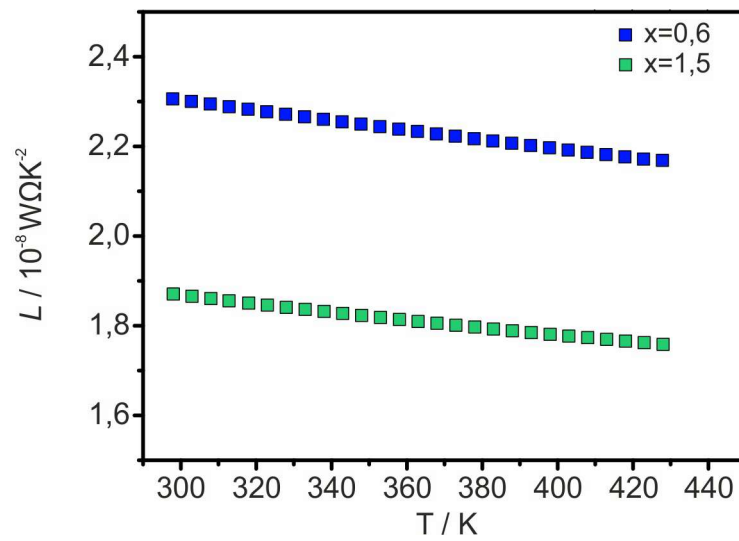


Abb. A.20. Temperaturabhängige Lorenzzahlen L von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$.

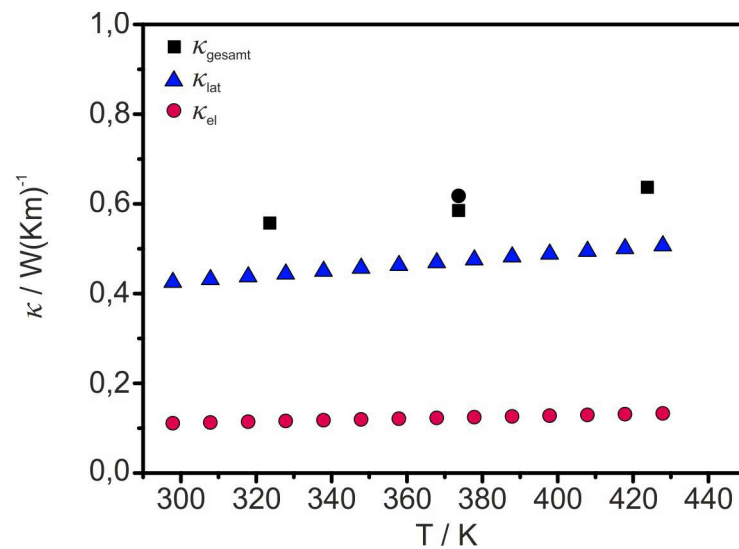


Abb. A.21. Elektronischer (κ_{el}) und Gitterbeitrag (κ_{lat}) zur thermischen Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$.

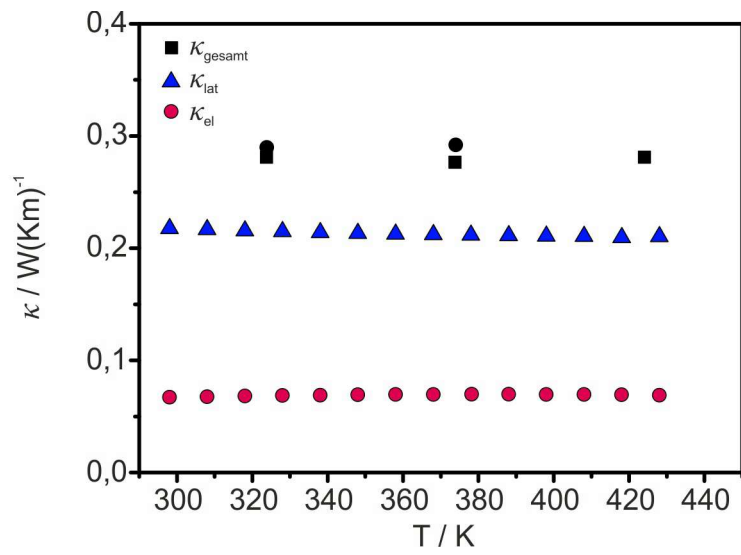


Abb. A.22. Elektronischer (κ_{el}) und Gitterbeitrag (κ_{lat}) zur thermischen Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4.5}\text{S}_{1.5}$.

A.5 Rietveldverfeinerungen von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$

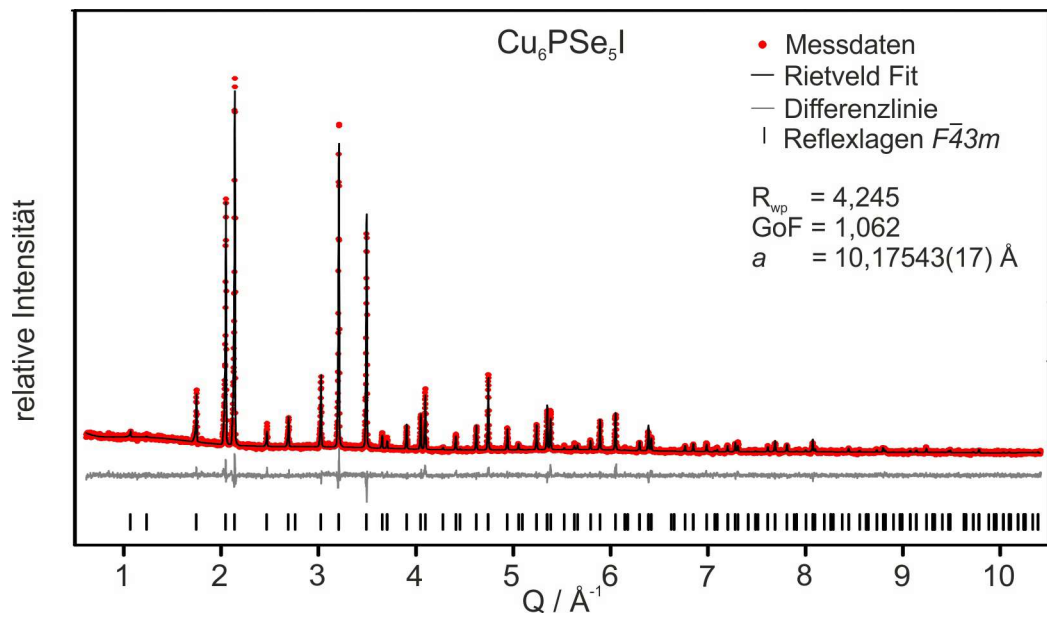


Abb. A.23. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ (Modell 2, Seite 55).

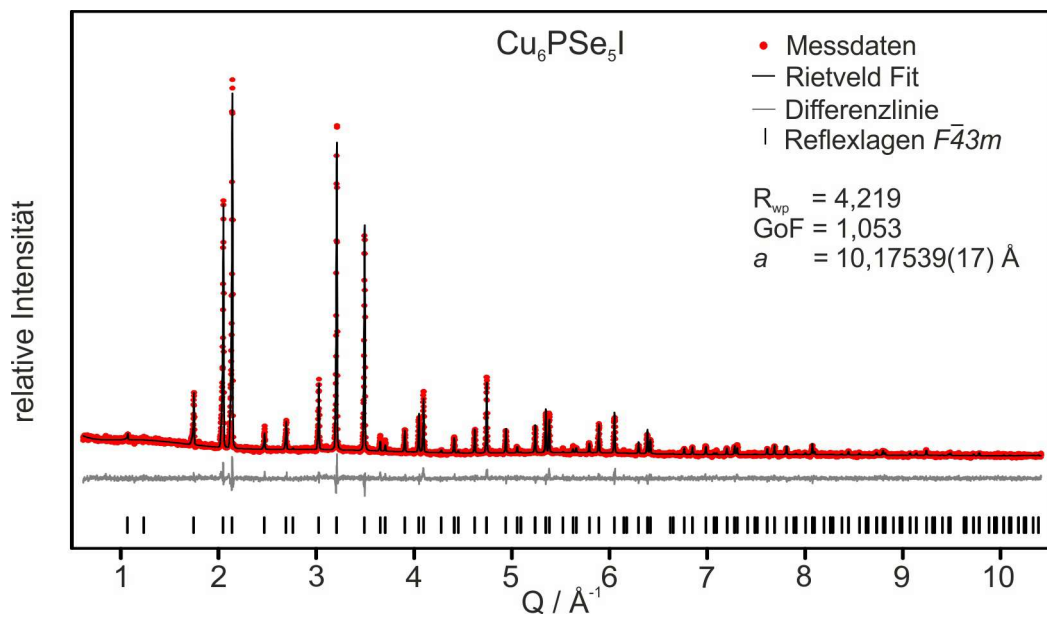


Abb. A.24. Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ (Modell 3, Seite 55).

A.6 Ergänzende Daten zum thermoelektrischen Transport in Ag_8GeSe_6

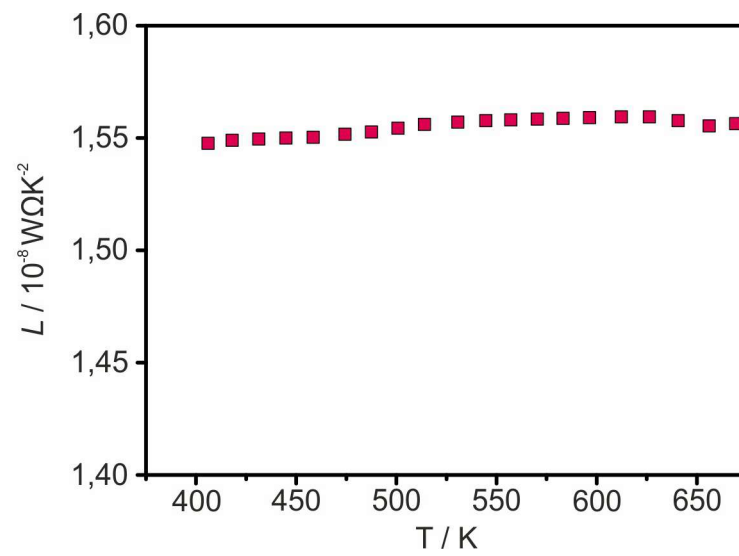


Abb. A.25. Temperaturabhängige Lorenz-Zahl von Ag_8GeSe_6 .

Literatur

- (1) BP Distribution Services, *BP Statistical Review of World Energy 2017*; BP p.l.c.: London, 2017.
- (2) International Energy Agency, *World Energy Outlook 2017*; OECD Publishing: Paris, 2017.
- (3) DiSalvo, F. J. *Science* **1999**, *285*, 703–706.
- (4) Bell, L. E. *Science (New York, N.Y.)* **2008**, *321*, 1457–1461.
- (5) Kaibe, H., Kajihara, T., Fujimoto, S., Makino, K., Hachiuma, H. *Komatsu Technical Report* **2011**, *57*, 26–30.
- (6) Rowe, D. M., *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, Fla., 2006.
- (7) Fujikane, M.; Kurosaki, K.; Muta, H.; Yamanaka, S. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *396*, 280–282.
- (8) Weldert, K.; Zeier, W.; Day, T.; Panthöfer, M.; Snyder, J.; Tremel, W. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 12035–12040.
- (9) Li, L. et al. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 5806–5813.
- (10) Heep, B.; Weldert, K.; Krysiak, Y.; Day, T.; Zeier, W.; Kolb, U.; Snyder, J.; Tremel, W. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 4833–4839.
- (11) Jiang, B. et al. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 943–952.
- (12) Jiang, B.; Qiu, P.; Chen, H.; Zhang, Q.; Zhao, K.; Ren, D.; Shi, X.; Chen, L. *Chemical Communications* **2017**, *85*, 11658–11661.
- (13) Li, W.; Lin, S.; Weiss, M.; Chen, Z.; Li, J.; Xu, Y.; Zeier, W. G.; Pei, Y. *Advanced Energy Materials* **2018**, *473*, 1800030.
- (14) Baumer, F., Nilges, T. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**.
- (15) Snyder, G. J.; Toberer, E. S. *Nature materials* **2008**, *7*, 105–114.
- (16) Zeier, W.; Panthöfer, M.; Janek, J.; Tremel, W. *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 188–200.
- (17) Seebeck, T. J. *Annalen der Physik* **1826**, *82*, 133–160.
- (18) Goldsmid, H. J., *Introduction to Thermoelectricity*; Springer Series in Materials Science, Bd. 121; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 2010.
- (19) Altenkirch, E. *Physikalische Zeitschrift* **1911**, *12*, 920–924.
- (20) Peltier, J. *Annales de Chimie et de Physique* **1834**, *56*, 371.
- (21) Thomson, A. *Royal Society of Edinburgh: Earth Science* **1851**, *3*, 91–98.

- (22) Drude, P. *Annalen der Physik* **1900**, 306, 566–613.
- (23) Drude, P. *Physikalische Zeitschrift* **1900**, 1, 161–165.
- (24) Sommerfeld, A. *Zeitschrift für Physik* **1928**, 47, 43–60.
- (25) Bloch, F. *Zeitschrift für Physik* **1929**, 52, 555–600.
- (26) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D., *Solid state physics*, 30. Auflage; Thomson Learning: South Melbourne Victoria, 2003.
- (27) Toberer, E. S.; Baranowski, L. L.; Dames, C. *Annual Review of Materials Research* **2012**, 42, 179–209.
- (28) Lorenz, L. *Annalen der Physik* **1872**, 223, 429–452.
- (29) Franz, R.; Wiedemann, G. *Annalen der Physik* **1853**, 165, 497–531.
- (30) Sommerfeld, A.; Bethe, H. in *Handbuch der Physik*, Geiger, Scheel, Hrsg.; Heidelberger Taschenbücher; Springer Verlag: Heidelberg, 1933.
- (31) Kim, H.-S.; Gibbs, Z. M.; Tang, Y.; Wang, H.; Snyder, G. J. *APL Materials* **2015**, 3, 041506.
- (32) Toberer, E. S.; Zevalkink, A.; Snyder, G. J. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 15843.
- (33) Callaway, J. *Physical Review* **1959**, 113, 1046–1051.
- (34) Holland, M. G. *Physical Review* **1963**, 132, 2461–2471.
- (35) Slack, G. A. in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Rowe, D. M., Hrsg.; CRC Press: Boca Raton, S. 407–440.
- (36) Slack, G. A. in *Solid state physics*, Seitz, F., Ehrenreich, H., Hrsg.; Solid State Physics, Bd. 34; Academic Press: New York, NY, 1979, S. 1–71.
- (37) Sootsman, J. R.; Chung, D. Y.; Kanatzidis, M. G. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2009**, 48, 8616–8639.
- (38) Tammann, G.; Schönert, K. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1922**, 122, 27–43.
- (39) Coelho, A. TOPAS-Academic V6., hrsg. von Coelho Software, Brisbane, Australien, 2016.
- (40) Borup, K. A.; Toberer, E. S.; Zoltan, L. D.; Nakatsukasa, G.; Errico, M.; Fleurial, J.-P.; Iversen, B. B.; Snyder, G. J. *Review of Scientific Instruments* **2012**, 83, 123902.
- (41) van der Pauw, L. J. *Philips Research Reports* **1958**, 1–9.
- (42) Weldert, K. Private Mitteilung: Email., 11.11.2017.
- (43) Iwanaga, S.; Toberer, E. S.; LaLonde, A.; Snyder, G. J. *Review of Scientific Instruments* **2011**, 82, 063905.
- (44) Parker, W. J.; Jenkins, R. J.; Butler, C. P.; Abbott, G. L. *Journal of Applied Physics* **1961**, 32, 1679–1684.
- (45) *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie: Argyrodit, ein neues Silbererz*; Bauer, M., Dames, W., Liebisch, T., Hrsg.; E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung: Stuttgart, 1886; Bd. II.
- (46) Winkler, C. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1886**, 19, 210–211.
- (47) Goldschmidt, V. M. *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie* **1909**, 45, 548–554.
- (48) *Dana's system of Mineralogy*, 7th Edition; Dana, J. D., Hrsg.; John Wiley & Sons: New York, 1944.

- (49) Hahn, H.; Schulze, H.; Sechser, L. *Naturwissenschaften* **1965**, *52*.
- (50) Gorochoy, O. *Bulletin de la Société Chimique de France* **1968**, 2263–2275.
- (51) Krebs, B.; Mandt, J. *Zeitschrift für Naturforschung* **1977**, *32b*, 373–379.
- (52) Kuhs, W. F.; Nitsche, R.; Scheunemann, K. *Acta Crystallographica B Structural Science* **1978**, *34*, 64–70.
- (53) Kuhs, W.; Nitsche, R.; Scheunemann, K. *Materials Research Bulletin* **1979**, *14*, 241–248.
- (54) Carré, P.; Ollitrault-Fichet, R.; Flahaut, J. *Acta Crystallographica B Structural Science* **1980**, *36*, 245–249.
- (55) Hellstrom, E. E.; Huggins, R. A. *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, *35*, 207–214.
- (56) Blachnik, R.; Wickel, U. *Zeitschrift für Naturforschung* **1980**, *35*, 1268–1271.
- (57) Blachnik, R.; Gather, B. *Zeitschrift für Naturforschung* **1983**, *38b*, 786–787.
- (58) Boucher, F.; Evain, M.; Brec, R. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *107*, 332–346.
- (59) Wada, H.; Ishii, M.; Onoda, M.; Tansho, M.; Sato, A. *Solid State Ionics* **1996**, 86–88, 159–163.
- (60) Evain, M.; Gaudin, E.; Boucher, F.; Petricek, V.; Taulelle, F. *Acta Crystallographica* **1998**, *54b*, 376–383.
- (61) Gaudin, E.; Boucher, F.; Petricek, V.; Taulelle, F.; Evain, M. *Acta Crystallographica B Structural Science* **2000**, *56*, 402–408.
- (62) Gaudin, E.; Petricek, V.; Boucher, F.; Taulelle, F.; Evain, M. *Acta Crystallographica* **2000**, *56b*, 972–979.
- (63) Gaudin, E.; Deiseroth, H.; Zaiss, T. *Zeitschrift für Kristallographie* **2001**, *216*, 39–44.
- (64) Belin, R.; Aldon, L.; Zerouale, A.; Belin, C.; Ribes, M. *Solid State Sciences* **2001**, *3*, 251–265.
- (65) Beeken, R. B.; Garbe, J. J.; Petersen, N. R.; Stoneman, M. R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 1011–1014.
- (66) Nilges, T.; Pfitzner, A. *Zeitschrift für Kristallographie* **2005**, *220*, 281–294.
- (67) Gagor, A.; Pietraszko, A.; Kaynts, D. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 3366–3375.
- (68) Zaiss, T.; Deiseroth, H. *Zeitschrift für Kristallographie* **2006**, *221*, 119–120.
- (69) Studenyak, I. P.; Izai, V.; Pogodin, A. I.; Kokhan, O. P.; Sidey, V. I.; Sabov, M.; Kežionis, A.; Šalkus, T.; Banys, J. *Lithuanian Journal of Physics* **2018**, *57*.
- (70) Deiseroth, H.; Kong, S.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiss, T.; Schlosser, M. *Angewandte Chemie (International Ed.)* **2008**, *47*, 755–758.
- (71) Kong, S.-T.; Deiseroth, H.-J.; Maier, J.; Nickel, V.; Weichert, K.; Reiner, C. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 1920–1924.
- (72) Rao, R. P.; Adams, S. *Physica Status Solidi A* **2011**, *208*, 1804–1807.
- (73) Chen, M.; Adams, S. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2015**, *19*, 697–702.
- (74) Chen, H. M.; Maohua, C.; Adams, S. *Physical chemistry chemical physics* **2015**, *17*, 16494–16506.
- (75) Schneider, H. et al. *Journal of Power Sources* **2017**, *366*, 151–160.
- (76) Yu, C.; Ganapathy, S.; van Eck, E. R. H.; van Eijck, L.; Basak, S.; Liu, Y.; Zhang, L.; Zandbergen, H. W.; Wagemaker, M. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 21178–21188.

- (77) Kuhs, W.; Schulte-Kellinghaus, M.; Krämer, V.; Nitsche, R. *Zeitschrift für Naturforschung* **1977**, *32b*, 1100–1101.
- (78) Andrae, H.; Blachnik, R. *Journal of Alloys and Compounds* **1992**, *189*, 209–215.
- (79) Beeken, R. B.; Hinaus, B. M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, *72*, 1081–1084.
- (80) Fiechter, S.; Gmelin, E. *Thermochimica Acta* **1985**, *85*, 155–158.
- (81) Beeken, R. B.; Garbe, J. J.; Petersen, N. R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, *64*, 1261–1264.
- (82) Gagor, A.; Pietraszko, A.; Kaynts, D. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181*, 777–782.
- (83) Kranjčec, M.; Studenyak, I.; Kovacs, G.; Desnica Franković, I.; Panko, V.; Guranich, P.; Slivka, V. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2001**, *62*, 665–672.
- (84) Beeken, R. B.; Lintereur, A. T. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 033522.
- (85) Reissig, F., *Syntheseoptimierung von kupferhaltigen Argyroditen für thermoelektrische Studien*; Bachelorarbeit: Mainz, 2017.
- (86) Hamilton, W. C. *Acta Crystallographica* **1965**, *18*, 502–510.
- (87) Vegard, L. *Zeitschrift für Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- (88) Pearson, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533–3539.
- (89) Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751–767.
- (90) Mortimer, C. E.; Müller, U., *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 8., komplett überarb. u. erw. Aufl.; Thieme: Stuttgart, 2003.
- (91) Klemens, P. G. *Solid State Physics* **1958**, *7*, 1–98.
- (92) Albert, S.; Haines, J.; Granier, D.; Pradel, A.; Ribes, M. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, 93–100.
- (93) Miglio, A.; Heinrich, C. P.; Tremel, W.; Hautier, G.; Zeier, W. G. *Advanced science* **2017**, *4*, 1700080.
- (94) Ferhat, M.; Nagao, J. *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*, 813–816.
- (95) Mi, W.; Qiu, P.; Zhang, T.; Lv, Y.; Shi, X.; Chen, L. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 133903.
- (96) Taylor, P. F.; Wood, C. *Advanced Energy Conversion* **1961**, *1*, 141–145.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Seebeck-Effekts.	4
2.2	Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Moduls zur Stromerzeugung.	4
2.3	Schematische Darstellung der Besetzung von Energiebändern durch Elektronen für verschiedene Materialien.	8
2.4	Abhängigkeiten von spezifischem Widerstand ρ , Seebeck-Koeffizient S , thermischer Leitfähigkeit κ und thermoelektrischer Gütefaktor zT von der Ladungsträgerkonzentration.	11
3.1	a) Hydraulische Weber Laborpresse, b) nach dem Pressen erhaltene Presslinge.	14
3.2	Schematische Darstellung der Van-der-Pauw-Messeinrichtung. Die Graphik wurde freundlicherweise von Kai Weldert zur Verfügung gestellt. ⁴²	15
3.3	a) Messprinzip zur Bestimmung des elektrischen Widerstands, b) Messprinzip zur Bestimmung des Hall-Koeffizienten.	16
3.4	Schematische Darstellung einer Seebeck-Messeinrichtung. Die Graphik wurde freundlicherweise von Kai Weldert zur Verfügung gestellt. ⁴² . . .	17
3.5	Schematische Darstellung des LFA-Messprinzips. Die Graphik wurde freundlicherweise von Kai Weldert zur Verfügung gestellt. ⁴²	18
4.1	Allgemeine Zusammensetzung der Argyrodite und Elementauswahl für die einzelnen Positionen	19
4.2	Kristallstruktur der $P2_13$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (β -Modifikation). . .	21
4.3	Kristallstruktur von $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (γ -Modifikation). .	21
4.4	Vergleich der Kristallstrukturen der $P2_13$ - und $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6	22
5.1	Darstellung der unterschiedlichen Anionenpositionen Q in Cu_7PQ_6 mit Q=S, Se.	29
5.2	Röntgendiffraktogramme der Verbindungsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	30
5.3	Verlauf des verfeinerten Gitterparameters a in Abhängigkeit des Substitutionsgehaltes x von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ ($x=0,18-6$) und Trend nach der Vegardschen Regel.	31
5.4	Verfeinerte Besetzung der Anionenpositionen Q in $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ durch Schwefel.	32
6.1	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,82}\text{S}_{0,18}$	40
6.2	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$	41
6.3	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$	41

6.4	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$	42
6.5	Verlauf der verfeinerten Gitterparameter a in Abhängigkeit des Substitutionsgehaltes x von 0,18 bis 1,5 und Trend nach der Vegardschen Regel.	42
6.6	Temperaturabhängige elektrische Widerstandswerte ρ der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	43
6.7	Elektrischer Widerstand ρ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ bei Raumtemperatur im Zusammenhang mit dem verfeinerten Kupfergehalt pro Elementarzelle ($Z=4$). 44	
6.8	Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentrationen n_H der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	45
6.9	Temperaturabhängige Ladungsträgermobilitäten μ_H der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	46
6.10	Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient S von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	47
6.11	Temperaturabhängige thermische Leitfähigkeiten κ der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	48
6.12	Gitterbeitrag und elektronischer Beitrag zur thermischen Leitfähigkeit κ der Substitutionsreihe $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	49
6.13	Thermoelektrischer Gütefaktor zT von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	50
7.1	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	52
8.1	Rietveldverfeinerung der Verbindung Ag_8GeSe_6	58
8.2	DTA-TG-Messung der Verbindung Ag_8GeSe_6	59
8.3	Elektrischer Widerstand ρ von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur.	60
8.4	Ladungsträgerkonzentration n_H von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur.	61
8.5	Hall-Mobilität der Ladungsträger μ_H von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur.	61
8.6	Seebeck-Koeffizient S von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur. 63	
8.7	Thermische Leitfähigkeit κ von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur.	64
8.8	Thermoelektrischer Gütefaktor zT von Ag_8GeSe_6 in Abhängigkeit von der Temperatur.	65
A.1	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,7}\text{S}_{0,3}$	73
A.2	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,2}\text{S}_{1,8}$	73
A.3	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{3,9}\text{S}_{2,1}$	74
A.4	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{3,48}\text{S}_{2,52}$	74
A.5	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{3,3}\text{S}_{2,7}$	75
A.6	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{3,0}\text{S}_{3,0}$	75
A.7	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,7}\text{S}_{3,3}$	76
A.8	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,4}\text{S}_{3,6}$	76
A.9	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,1}\text{S}_{3,9}$ (Verfeinerung mit den Strukturmodellen der $P2_13-$ und $F\bar{4}3m$ -Strukturtypen).	77

A.10	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{2,1}\text{S}_{3,9}$ (Verfeinerung mit dem Strukturmodell des $P2_13$ -Strukturtyps).	77
A.11	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{1,8}\text{S}_{4,2}$	78
A.12	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{1,2}\text{S}_{4,8}$	78
A.13	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_7\text{PSe}_{0,6}\text{S}_{5,4}$	79
A.14	Rietveldverfeinerung der Verbindung Cu_7PS_6	79
A.15	Vergleichstabelle des Hamilton-Signifikanztests.	82
A.16	Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration n_H von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$	83
A.17	Temperaturabhängige Ladungsträgermobilität μ_H von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$	83
A.18	Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient S von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$	84
A.19	Temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,8}\text{S}_{1,2}$	84
A.20	Temperaturabhängige Lorenzzahlen L von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	85
A.21	Elektronischer und Gitterbeitrag zur thermischen Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{5,4}\text{S}_{0,6}$	85
A.22	Elektronischer und Gitterbeitrag zur thermischen Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{4,5}\text{S}_{1,5}$	86
A.23	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	87
A.24	Rietveldverfeinerung der Verbindung $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	87
A.25	Temperaturabhängige Lorenz-Zahl von Ag_8GeSe_6	89

Tabellenverzeichnis

4.1	Kristallographische Daten der $P2_13$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (Raumtemperaturmodifikation).	20
4.2	Kristallographische Daten der $F\bar{4}3m$ -Modifikation von Cu_7PSe_6 (Hochtemperaturmodifikation).	22
4.3	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ (Hochtemperaturmodifikation).	24
4.4	Kristallographische Daten von Ag_8GeSe_6 ($Pmn2_1$ -Modifikation).	25
5.1	Verfeinerte Besetzung der Anionenpositionen mit Schwefel für $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	33
7.1	Elektrischer Widerstand ρ von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ bei Raumtemperatur.	53
7.2	Temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizient S von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	53
7.3	Thermische Leitfähigkeit κ von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	54
7.4	Verfeinerte Besetzung der Anionenpositionen von $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	55
A.1	Verfeinerte Zellparameter und -volumina von $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$	80
A.2	Anteile an $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$ und den Nebenprodukten $\text{Cu}_3\text{PSe}_{4-x}\text{S}_x$ sowie Cu_{2-x}Se der synthetisierten Verbindungen, erhalten aus den durchgeführten Rietveldverfeinerungen.	80

Curriculum Vitae

Barbara Katharina Heep

geboren am [REDACTED] in [REDACTED]

Beruflicher Werdegang

[REDACTED]

Akademische Ausbildung

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Schulische Ausbildung

[REDACTED]

[REDACTED]

