

Ternäre Telluride mit W_5Si_3 -Typ-Struktur: $M_xK_4Te_3$ ($M = Ca, Sr$)*

I. Schewe-Miller

Ames Laboratory, DOE, Iowa State University, Ames, IA (USA)

P. Böttcher

Anorganische Chemie II, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf (FRG)

(Eingegangen am 20. Juni 1991)

Abstract

Single crystals of $M_xK_4Te_3$ ($M = Ca, Sr$; $x = 0.6 \pm 0.1$) have been synthesized from mixtures of MTe , K_2Te and tellurium. The black products are semiconducting compounds ($E_g = 1.0 \pm 0.2$ eV). Depending on the particular details of the syntheses the single crystals either show superstructure reflections or they do not. The substructure of both compounds is of the W_5Si_3 type (space group $I4/mcm$). The cell constants of $Ca_xK_4Te_3$ [$Sr_xK_4Te_3$] are: $a = 13.662(1)$ Å [$13.672(1)$ Å]; $c = 6.273(2)$ Å [$6.313(1)$ Å]. The alkaline earth metals M are situated in the centers of tellurium tetrahedra which are interconnected via common edges along c : $\frac{1}{\infty}[M_xTe_{4/2}]$. Very short $M-M$ distances are found ($d_{M-M} = c/2$). Therefore the M atom sites are only partly occupied and some of the M atoms are displaced out of the centers of the tetrahedra. We show that this displacement is responsible for the observed incommensurate superstructure.

Zusammenfassung

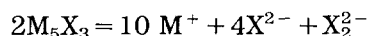
Einkristalle von $M_xK_4Te_3$ ($M = Ca, Sr$; $x = 0.6 \pm 0.1$) wurden aus Gemengen von MTe , K_2Te und Te dargestellt. Die schwarzen Produkte sind halbleitend ($E_g = 1.0 \pm 0.2$ eV). Abhängig von den Darstellungsbedingungen können an einigen Kristallen Überstrukturreflexe beobachtet werden. Die Substruktur beider Verbindungen ist vom W_5Si_3 -typ (Raumgruppe $I4/mcm$). Die Gitterkonstanten von $Ca_xK_4Te_3$ [$Sr_xK_4Te_3$] sind: $a = 13.662(1)$ Å [$13.672(1)$ Å]; $c = 6.273(2)$ Å [$6.313(1)$ Å]. Die Erdalkalimetallatome befinden sich in Tellur-Tetraedern, welche über gemeinsame Kanten längs c verknüpft sind: $\frac{1}{\infty}[M_xTe_{4/2}]$. Sehr kurze $M-M$ Abstände werden beobachtet ($d_{M-M} = c/2$). Deswegen sind die M -Atomlagen unterbesetzt und einige der M -Atome sind aus den Zentren der Tetraeder verschoben. Wir zeigen, daß diese Verschiebungen für die beobachteten Überstrukturreflexe verantwortlich sind.

1. Einleitung

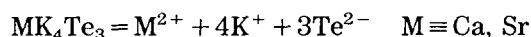
Kürzlich sind von uns eine Reihe von Hauptgruppenmetallchalkogeniden der Zusammensetzung M_5X_3 dargestellt und erstmalig bzw. erneut untersucht

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. I. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

worden. Ihre Strukturen leiten sich von denen bestimmter intermetallischer Phasen ab: Tl_5Te_3 und Tl_5Se_{3-x} bilden zusammen mit In_5Bi_3 eine Untergruppe der Cr_5B_3 -Typ-Familie [1–3], während K_5Te_3 , Rb_5Te_3 , Cs_5Te_3 und K_5Se_3 niedersymmetrische Varianten des W_5Si_3 -Typs sind [4–6]. Der wesentliche Unterschied der zuletzt genannten Verbindungen zum W_5Si_3 -Typ besteht darin, daß bei ihnen keine äquidistanten linearen Ketten der Minderheitskomponente, z.B. $\cdots Si \cdots Si \cdots Si \cdots$, sondern Ketten von Dichalkogenid-Hanteln, z.B. $\cdots Te_2 \cdots Te_2 \cdots Te_2 \cdots$, vorliegen, deren Auftreten mit der Notwendigkeit zum internen Ladungsausgleich begründet werden kann:



Daher liegt der Gedanke nahe, nach teilweiseem Ersatz des einwertigen Alkalimetalls durch geeignete zweiwertige Metalle die Hanteln aufzulösen. Man könnte dann vermuten, dass solche Derivate im W_5Si_3 -Typ kristallisieren:



Über derartige Versuche an Kaliumtellurid K_5Te_3 soll in dieser Arbeit berichtet werden.

2. Experimentelles

Die beiden Telluride MK_4Te_3 ($M \equiv Ca, Sr$) sind aus Gemengen von $CaTe$ bzw. $SrTe$, K_2Te und Tellur dargestellt worden, wobei die drei binären Ausgangstelluride in flüssigem Ammoniak aus den jeweiligen Elementen synthetisiert worden sind (Calcium, $\geq 98,5\%$, Merck; Strontium, 99% , Aldrich; Kalium, aus KCl und Calcium [7], doppelt destilliert; Tellur, $99,999\%$, Preussag. Einzelheiten zur Arbeitstechnik vgl. Lit. 2 und dort zitierte Literatur). Die feingepulverten Gemenge werden in Korundtiegel überführt, die sich ihrerseits in Quarzampullen befinden, die nach Beschickung unter dynamischem Hochvakuum abgeschmolzen werden. Die Gemenge werden dann zunächst in senkrecht stehenden Röhrenöfen während etwa 10–12 Stunden bei $850^\circ C$ durch Aufschmelzen homogenisiert, anschliessend langsam bis auf $600^\circ C$ mit einer Kühlrate von $6 K h^{-1}$, von da an schneller bis auf Raumtemperatur mit $20 K h^{-1}$ abgekühlt. Man erhält kompakte, schwarze, oberflächlich violett schimmernde Schmelzkuchen.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen bilden sich allerdings in keinem Falle Phasen der Zusammensetzung $M_{1,0}K_4Te_3$, sondern stets erdalkalimetallärmere Produkte $M_xK_4Te_3$. In Tabelle 1 sind die durch Ausgleichsrechnungen [8] ermittelten Gitterparameter aufgeführt. Die Volumina der aus den erdalkalimetallärmsten Ansätzen (1(a) und 2(a)) erhaltenen Proben sind geringfügig kleiner als die derjenigen aus den erdalkalimetallreicheren Ansätzen (1(b) und 2(b)). Die erdalkalimetallreicheren Ansätze enthalten geringe Mengen hellgelber Fremdschubstanz, die erdalkalimetallärmeren Ansätze nicht. Nach Ausweis der Einkristallstrukturuntersuchungen liegt der Erdalkalimetallgehalt M der ternären Verbindungen $M_xK_4Te_3$ bei $x = 0,6 \pm 0,1$.

TABELLE 1

Synthesebedingungen und Gitterparameter^a

Probe ^b	M:K (Edukte)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
1(a)	Ca _{0,5} K ₄ Te ₃	13,662(1)	6,273(2)	1170,9(4)
1(b)	Ca _{1,0} K ₄ Te ₃	13,627(1)	6,320(1)	1173,4(2)
2(a)	Sr _{0,5} K ₄ Te ₃	13,710(1)	6,272(1)	1179,0(2)
2(b)	Sr _{1,0} K ₄ Te ₃	13,672(1)	6,313(1)	1180,0(2)
z. Vgl.	K ₁ K ₄ Te ₃	13,728(2)	6,385(2)	1203,3(5)

^aSimon–Guinier Technik [9]; Raumtemperatur; Cu K α ; Graphit-Monochromator; Silizium Standard; Markröhrchen-Durchmesser 0,2 mm.

^b1(a) und 2(a): Proben haften extrem fest im Tiegel; keine Fremdschubstanz; Überstrukturreflexe; 1(b) und 2(b): Proben lösen sich leicht aus dem Tiegel; hellgelbe Fremdschubstanz; keine Überstrukturreflexe.

Alle Proben sind halbleitend. Aus Leitfähigkeitsmessungen erhält man $E_g = 1,2$ eV; aus Messungen der diffusen Reflektivität, bei denen störende extrinsische Anteile nicht auftreten, erhält man $E_g = 0,8$ eV.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Die Simon–Guinier Pulverdiagramme und die Listen der F_o/F_c -Werte sind zusätzlich zu den veröffentlichten Daten beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein–Leopoldshafen 2, hinterlegt und können bei Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats dort angefordert werden (CSD 55465).

Die Beugungsmuster der Einkristalle hängen davon ab, aus welchen Ansätzen die Kristalle stammen: solche aus den erdalkalimetallärmeren Ansätzen zeigen ausgeprägte Überstrukturreflexe, diejenigen aus den erdalkalimetallreicheren Ansätzen zeigen keinerlei Überstrukturreflexe. Zur Bestimmung der Substruktur wurde sowohl ein Ca_{*x*}K₄Te₃-Kristall aus dem erdalkalimetallärmeren Ansatz (1(a); mit Überstrukturreflexen) als auch ein Sr_{*x*}K₄Te₃-Kristall aus dem erdalkalimetallreicheren Ansatz (2(b); ohne Überstrukturreflexe) herangezogen.

3.1. Die Substruktur $M_xK_4Te_3$

Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung der Einkristalle sind in den Tabellen 2 und 3, ausgewählte interatomare Abstände in Tabelle 4 aufgeführt. Die Verfeinerungen konvergieren bei gewichteten *R*-Werten von 0,068 (Ca_{*x*}K₄Te₃; *x* = 0,67) und 0,070 (Sr_{*x*}K₄Te₃; *x* = 0,50). Beide Verbindungen kristallisieren bezüglich ihrer Substruktur isotyp im W₅Si₃-Typ (Raumgruppe *I4/mcm*) und nicht wie die Muttersubstanz K₅Te₃ in einer niedersymmetrischen Variante (Raumgruppe *I4/m* [4]).

Abbildung 1 (Mitte) hebt die wesentlichen Strukturmerkmale des W₅Si₃-Typs hervor. In Richtung der tetragonalen *c*-Achse verlaufen sowohl Stränge

TABELLE 2

Kristallographische Daten von $\text{Ca}_{2/3}\text{K}_4\text{Te}_3$ und $\text{Sr}_{1/2}\text{K}_4\text{Te}_3$

	$\text{Ca}_{2/3}\text{K}_4\text{Te}_3$	$\text{Sr}_{1/2}\text{K}_4\text{Te}_3$
Molmasse	565,91 g mol ⁻¹	583,00 g mol ⁻¹
Gitterkonstanten (Einkristall)	$a = 13,649(3)$ Å $c = 6,2777(1)$ Å	$a = 13,677(2)$ Å $c = 6,310(2)$ Å
Gitterkonstanten (Pulver)	$a = 13,662(1)$ Å $c = 6,273(2)$ Å	$a = 13,672(1)$ Å $c = 6,313(1)$ Å
Raumgruppe	$I4/mcm$ (Nr. 140)	$I4/mcm$ (Nr. 140)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$	$Z = 4$
Röntgen. Dichte	3,216 g cm ⁻³	3,280 g cm ⁻³
Kristallgröße	$0,1 \times 0,03 \times 0,01$ mm ³	$0,1 \times 0,03 \times 0,01$ mm ³
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer (CAD4); Graphitmonochromator; Mo K α ; $1,5^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$; $0 \leq h \leq 25$; $-25 \leq k \leq 25$; $-15 \leq l \leq 15$;	Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2 ₁); Graphitmonochromator; Ag K α ; $1,75^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$; $0 \leq h, k \leq 17$; $-8 \leq l \leq 8$;
Absorptionskorrektur	3417 Reflexe gemessen; Raumtemperatur	1246 Reflexe gemessen; Raumtemperatur
Strukturlösung	Empirisch: ψ -scan mit 11 Reflexen; $\mu = 91,0$ cm ⁻¹ ; $R_m = 0,025$	Empirisch: ψ -scan mit 9 Reflexen; $\mu = 57,1$ cm ⁻¹ ; $R_m = 0,050$
Verfeinerung	Direkte Methoden Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; 482 $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; 15 Parameter; Wichtung $w = (\sigma^2 + gF^2)^{-1}$; $g = 0,00008$	Direkte Methoden Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; 261 $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; 24 Parameter, Wichtung $w = (\sigma^2 + gF^2)^{-1}$; $g = 0,00016$
Ohne Splitatome	$R(\text{aniso}) = 0,063$ $R(\text{gewichtet, aniso}) = 0,0068$	$R(\text{aniso}) = 0,102$ $R(\text{gewichtet, aniso}) = 0,070$
Mit Splitatomen	$R(\text{gewichtet, aniso}) = 0,0052$	

TABELLE 3
 Atomare Lageparameter, isotrope und anisotrope Temperaturparameter^a (pm²); Substruktur ohne Split-Atome

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	SOF ^b	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
<i>Ca_{0,67}K₄Te₃</i>												
Te(1)	4e	0	0	1/4	409(4)	1,00	348(5)	<i>U</i> ₁₁	529(9)	0	0	0
Te(2)	8h	0,1520(1)	0,6520(1)	0	710(5)	1,00	776(8)	<i>U</i> ₁₁	578(8)	431(8)	0	0
K	16k	0,0878(2)	0,2218(2)	0	488(8)	1,00	514(14)	437(13)	513(14)	-43(11)	0	0
Ca	4d	0	1/2	1/4	2202(149)	0,67	361(26)	<i>U</i> ₁₁	5885(445)	0	0	0
<i>Sr_{0,5}K₄Te₃</i>												
Te(1)	4e	0	0	1/4	418(12)	1,00	335(16)	<i>U</i> ₁₁	585(27)	0	0	0
Te(2)	8h	0,1555(2)	0,3445(2)	0	568(11)	0,94	513(15)	<i>U</i> ₁₁	678(24)	118(18)	0	0
K	16k	0,2209(4)	0,0877(5)	0	471(22)	1,00	364(37)	485(40)	565(40)	-23(30)	0	0
Sr	4d	0	1/2	1/4	2026(162)	0,48	621(82)	<i>U</i> ₁₁	4836(472)	0	0	0

^aFür den Temperaturfaktor gilt: $\exp[-2\pi^2\{U_{11}h^2(\alpha^*)^2 + \dots + 2U_{23}kb^*c^*\}]$.

^bSite occupation factor (Besetzungsfaktor).

TABELLE 4
Ausgewählte interatomare Abstände (Å); Substruktur ohne Split-Atome

$\text{Ca}_{0,87}\text{K}_4\text{Te}_3$		$\text{Sr}_{0,5}\text{K}_4\text{Te}_3$	
<i>Quadr.-antiprism. Säulen</i>		<i>Quadr.-antiprism. Säulen</i>	
Te(1)-Te(1)	3,138(1)	Te(1)-Te(1)	3,155(1)
Te(1)-K	3,616(3)	Te(1)-K	3,613(5)
K-K	3,953(4)	K-K	3,963(8)
K-K	4,065(4)	K-K	4,073(3)
K-K	4,608(5)	K-K	4,597(8)
<i>Zwischen den Motiven</i>		<i>Zwischen den Motiven</i>	
Te(2)-K	3,673(4)	Te(2)-K	3,673(4)
Te(2)-K	3,684(2)	Te(2)-K	3,684(2)
Te(2)-K	3,701(4)	Te(2)-K	3,701(4)
Te(2)-Te(2)	4,915(3)	Te(2)-Te(2)	4,915(3)
K-K	3,668(6)	K-K	3,668(6)
K-Ca	4,280(3)	K-Ca	4,280(3)
<i>Tetraeder-Ketten</i>		<i>Tetraeder-Ketten</i>	
Ca-Ca	3,138(1)	Sr-Sr	3,155(1)
Ca-Te(2)	3,328(2)	Sr-Te(2)	3,397(2)
Te(2)-Te(2)	5,203(2)	Te(2)-Te(2)	5,297(4)
		Te(2)-K	3,624(7)
		Te(2)-K	3,698(3)
		Te(2)-K	3,731(7)
		Te(2)-Te(2)	4,828(4)
		K-K	3,70(1)
		K-Sr	4,301(5)

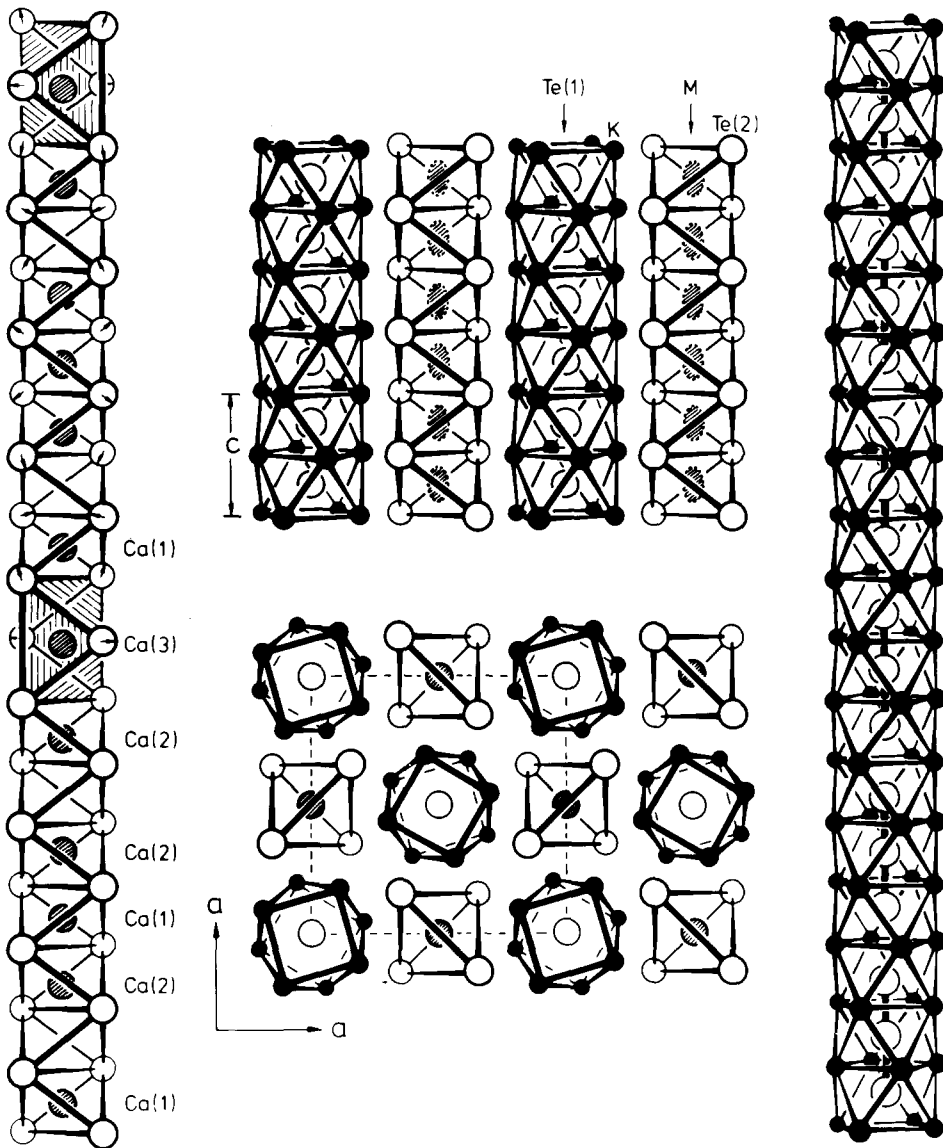


Abb. 1. (Mitte) Schematische Darstellung der Substruktur der Verbindungen $M_xK_4Te_3$: grosse offene Kreise, Tellur; kleine schwarze Kreise, Kalium; schraffierte Kreise bzw. Ellipsen, M-Atome (M=Ca, Sr); im unteren Teil ist eine Projektion auf die tetragonale $a-a$ -Ebene im oberen Teil eine Projektion auf die $a-c$ -Ebene dargestellt. (Links) Am Beispiel einer $^{1/2}[M_xTe_{4/2}]$ -Tetraeder-Kette sind die Ergebnisse des Split-Atom-Modells skizziert: man erkennt zwei verschiedene Ca-Atom-Dreiergruppen, die durch leere Tetraeder getrennt sind; die verzerrt oktaedrische Umgebung der Ca(3)-Atome ist durch Schraffur hervorgehoben; die Pfeile in den Te-Atomen symbolisieren die Deformation der Te-Tetraeder. (Rechts) Am Beispiel einer $^{1/2}(TeK_{8/2})$ -Antiprismen-Säule ist diejenige Te(1)-Anordnung wiedergegeben, die mit dem Halbleiter-Verhalten der Substanzen verträglich ist.

kantenverknüpfter Te(2)-Tetraeder, die durch die Erdalkalimetallatome M zentriert werden, als auch Säulen flächenverknüpfter Kalium-Antiprismen, die durch Te(1)-Atome zentriert werden. Diese Te(1)-Atome bilden die linearen Abfolgen $\cdots\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(1)\cdots\text{Te}(1)\cdots$ mit einem Abstand von der Länge der halben c -Achse: 3,14 Å ($\text{Ca}_x\text{K}_4\text{Te}_3$) bzw. 3,16 Å ($\text{Sr}_x\text{K}_4\text{Te}_3$). Derartige Te-Te-Abstände sind charakteristisch für viele Telluride; sie werden immer dann angestrebt, wenn die Telluratome Bindungswinkel von 90° oder 180° einschließen (lineare Ketten, 4⁴-Netze oder quasimolekulare Ausschnitte aus solchen Baugruppen [10]).

Die Erdalkalimetall-Abstände in den Tetraedersträngen aus Te(2)-Atomen entsprechen ebenfalls der Länge der halben c -Achse (Ca-Ca, 3,14 Å; Sr-Sr, 3,16 Å) und sind als extrem kurz einzustufen. Die sehr grossen U_{33} -Werte der Erdalkalimetall-Atome weisen auf die dadurch hervorgerufenen Passungsprobleme in der Struktur hin, die aber durch die Unterbesetzung der Erdalkalimetall-Atomlage gemildert werden, weil unmittelbar benachbarte M-Atome dann in Richtung auf unbesetzte Tetraederlücken ausweichen können.

3.2. Zur Deutung der Überstruktur

Die Deutung der Überstruktur wird an Hand des Beugungsmusters desjenigen $\text{Ca}_x\text{K}_4\text{Te}_3$ -Kristalls aus dem erdalkalimetallärmeren Ansatz (1(a)) vorgenommen, der auch schon zur Bestimmung der Substruktur herangezogen worden ist.

Präzessionsaufnahmen der Schichten ($h0l$) und ($h1l$) zeigen Überstruktureflexe, die zu einer Verneunfachung der tetragonalen c -Achse zwingen. Bis auf ganz wenige Ausnahmen sind von den acht möglichen Überstruktureflexen $l' = 1, 2, \dots, 8$ nur jene mit $l' = 9n \pm 4$ beobachtbar, die als Satelliten um systematisch ausgelöschte Hauptstruktureflexe interpretiert werden. Aus der Aufspaltung $\Delta = 4/9$ ergibt sich die Modulationsperiode parallel [001] zu $1/\Delta = 2,25c$. Es existiert also ein inkommensurabel eingepaßtes Strukturelement, das für sich allein die Translationsperiode $2,25c = 14,123$ Å besitzt und das erst nach viermaliger Wiederholung ($4 \times 2,25 = 9c = 56,493$ Å) mit der Hauptstruktur eine identische Anordnung wiederergibt. Der beobachteten Modulationsperiode $M = 2,25c$ entsprechen 4,5 Tetraederlücken, in denen maximal 4,5 Ca-Atome, bei dem experimentell ermittelten Besetzungsgrad von 0,67 aber nur $0,67 \times 4,5 = 3$ Ca-Atome untergebracht werden können; oder, anders ausgedrückt: erst nach $M = 2,25c$ kommt man auf eine ganzzahlige Menge von Ca-Atomen. In welcher Art und Weise diese drei Ca-Atome auf die viereinhalb Tetraederlücken verteilt sind und wie sie und die umgebenden Te(2)-Atome je nach Besetzung der Lücken aus ihren idealen Atompositionen ausgelenkt werden, kann aus dem Satellitenmuster nicht ohne Weiteres abgelesen werden (vgl. dazu U_{33} der Ca-Atome und U_{11} der Te(2)-Atome in Tabelle 3). Deshalb sind mit Hilfe eines Split-Atom-Modells verschiedene Verteilungsmuster berechnet worden. Von zwanzig verschiedenen berechneten Modellen konvergieren vier prinzipiell vergleichbare bei R -Werten unter 0,06, die das experimentell ermittelte Überstrukturmuster bis auf Feinheiten korrekt beschreiben.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren (vgl. Tabelle 5 und Abb. 1 (links)): die z -Parameter der Ca-Split-Atome bewirken längs [001] die Ausbildung von zwei unterschiedlichen, abwechselnd im Rhythmus von $\dots - 2,20c - 2,30c - 2,20c - \dots$ (im Mittel: $2,25c = M$) aufeinanderfolgenden Ca-Atom-Dreiergruppen, die durch leere Tetraederlücken getrennt sind:

—□—Ca(2)/Ca(1)/Ca(2)—□—Ca(1)/Ca(3)□/Ca(2)—□—Ca(2)/Ca(1)/Ca(2)—□—. Sie stellen das inkommensurabel eingepaßte Strukturelement dar. (Das zentrale Ca(3)-Atom der Ca(1)/Ca(3)□/Ca(2)-Dreiergruppe liegt nahezu auf der gemeinsamen Verbindungskante zweier Tetraeder und ist etwa gleichweit von beiden Tetraederzentren entfernt. Deshalb muß in dieser Dreiergruppe ein Lückensymbol mitangegeben werden, weil man anderenfalls den Besetzungsgrad von 0,67 nicht nachvollziehen kann. Es erreicht auf Grund seiner Lage eine verzerrt oktaedrische Te-Umgebung: Ca(3)—Te(2): 4,31 Å ($2\times$), 4,34 Å ($2\times$), 3,27 Å ($2\times$)).

In jedem der vier besten Modelle wird das gleiche Verteilungsmuster der Ca-Split-Atome erhalten: Ca(1):Ca(2):Ca(3) = 0,22:0,33:0,11 = 2:3:1, d.h., zwei Ca(1)-Atome werden gar nicht, drei Ca(2)-Atome werden um $\delta = 0,1c$, ein Ca(3)-Atom wird um $2\delta = 0,2c$ aus den Tetraederzentren herausgerückt. Man braucht sechs Ca-Split-Atome zur Wiedergabe des Besetzungsmusters. Bei einem Besetzungsgrad von 0,67 sind dazu neun Tetraederlücken nötig. Das entspricht $4,5c = 2M$ (Abb. 1 (links)). Die Lage des zehnten Tetraeders, mit dem das Besetzungsmuster von neuem beginnt, ist jedoch nicht identisch zu der des ersten Tetraeders; erst nach $9c = 4M$ folgt mit dem neunzehnten Tetraeder eines, dessen Lage mit der des ersten identisch ist (Abb. 1 (links)).

Die Te(2)-Atome der Tetraederkette werden von der Ca-Modulation beeinflusst. Detaillierte Überlegungen zeigen, daß sowohl eine longitudinale als auch eine transversale Modulation gleicher Amplitude und Phasengeschwindigkeit sich der Te(2)-Anordnung überlagert, die bewirkt, dass der Tetraederstrang rhythmisch zusammengeschnürt und aufgeweitet wird. Diese Wellenbewegung ist in Abb. 1 (links) durch kleine Pfeile in den Symbolen der Te(2)-Atome skizziert.

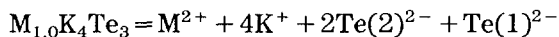
TABELLE 5
Split-Atom-Modell

Substruktur				Split-Atom-Modell ^a				
Ca in 4d	0	1/2	1/4	Ca(1)	0	1/2	1/4	S.O.F: 0,22
S.O.F: 0,67				Ca(2)	0	1/2	$1/4 \pm \delta$	S.O.F: 0,33
				Ca(3)	0	1/2	$1/4 \pm 2\delta$	S.O.F: 0,11
Te(2) in 8 h	x	$x + 1/2$	z	Te(2a)	x_a	$x_a + 1/2$	z_a	$(x_a = 0,17; z_a = 0)$
$(x \approx 0,15; z = 0)$				Te(2b)	x_b	$x_b + 1/2$	z_b	$(x_b = 0,15; z_b = 0,03)$
				Te(2c)	x_c	$x_c + 1/2$	z_c	$(x_c = 0,13; z_c = 0)$

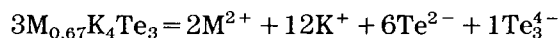
^a δ beschreibt die Auslenkung der Ca-Atome aus dem Schwerpunkt der Te(2)-Tetraeder ($\delta = 0,1c$). Te(2a) und Te(2c) beschreiben die Te-Auslenkungen senkrecht zur Richtung der Tetraederkette, Te(2b) solche parallel zur Richtung der Tetraederkette.

4. Anmerkung zur Elektronenbilanz

Da beide Verbindungen $M_xK_4Te_3$ Halbleiter sind, sollten sie als normale Valenzverbindungen formulierbar sein. Dies gelingt in Übereinstimmung mit der ermittelten Struktur nur dann, wenn $x=1,0$ ist:



Bei jedem Erdalkalimetall-Defizit muß die negative Überschlußladung an mindestens einigen der Tellur-Atome kleiner als 2^- sein. Durch die Substitution mit Erdalkalimetallen werden nur die Te(1)-Atome beeinflusst: in der Mutterstruktur K_5Te_3 bilden sie Ketten von $[Te(1)]_2$ -Hanteln, in den Derivaten $M_xK_4Te_3$ bilden sie Ketten isolierter Te(1)-Atome. Deshalb wird den Te(1)-Atomen die geringere negative Überschlußladung zugeordnet; für $x=0,67$ ergibt sich $Te^{1,33-}$. Man erwartet metallische Leitfähigkeit, was im Widerspruch zum Experiment steht. Allein auf Grund der röntgenographischen Daten kann die absolute Äquidistanz der Te(1)-Abstände untereinander aber nicht mit der zu fordernden Genauigkeit bewiesen werden. Aus den U_{33} -Werten der Te(1)-Atome erhält man ein mittleres Amplitudenquadrat $|q|=0,23 \text{ \AA}$. Schon eine Auslenkung einiger Te(1)-Atome um nur ein Drittel dieses Wertes ($0,08 \text{ \AA}$) bewirkt, dass Abfolgen von Te_3^{4-} -Fragmenten entstehen, innerhalb derer der Te(1)-Te(1)-Abstand auf $3,06 \text{ \AA}$ schrumpft, während er zwischen ihnen auf $3,30 \text{ \AA}$ aufgeweitet ist (Abb. 1 (rechts)). Beide Abstände sind charakteristisch für Telluride, die quasimolekulare Te_n^{m-} -Fragmente enthalten. Solche Fragmente sind oft isoelektronisch zu stabilen Spezies, die aus der Molekülchemie bekannt sind [10]. Das Te_3^{4-} -Fragment ist isoelektronisch und isostrukturell zu XeF_2 . Es erscheint also sinnvoll und begründet, statt streng äquidistanter Abfolgen $\cdots Te(1) \cdots Te(1) \cdots Te(1) \cdots$ längs [001] eine Sequenz aufeinanderfolgender Te_3^{4-} -Fragmente anzunehmen, um das gemessene Halbleiterverhalten zu interpretieren:



Dank

Wir danken A. Simon, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für die Unterstützung unserer Arbeiten; I. S.-M. dankt außerdem der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums. Für die Anfertigung der Abbildung haben wir Herrn K. Kruse, Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, recht herzlich zu danken.

Literatur

- 1 I. Schewe, P. Böttcher und H. G. v. Schnering, The crystal structure of Tl_5Te_3 and its relationship to the Cr_5B_3 type, *Z. Kristallogr.*, 188 (1989) 287–298.

- 2 I. Schewe-Müller, Metallreiche Hauptgruppenmetall-Chalkogenverbindungen: Synthesen, Strukturen und Eigenschaften, *Dissertation*, Stuttgart, 1990.
- 3 S. Höffkes, Privatmitteilung, Düsseldorf, 1990.
- 4 I. Schewe und P. Böttcher, Darstellung und Kristallstruktur des K_5Te_3 , *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 417–422.
- 5 R. Nesper, Privatmitteilung, Stuttgart, 1989.
- 6 I. Schewe-Müller und P. Böttcher, Synthesis and crystal structures of K_5Se_3 , Cs_5Te_3 and Cs_2Te , *Z. Kristallogr.*, 196 (1991) 137–151.
- 7 L. Hackspill, Sur quelques propriétés des métaux alcalins, *Helv. Chim. Acta*, 11 (1928) 1003.
- 8 K.-F. Tebbe, Programm AUSGL, *Dissertation*, Münster, 1970.
- 9 A. Simon, Eine Methode zur Untersuchung extrem luftempfindlicher Substanzen mit der Guinier-Methode, *J. Appl. Crystallogr.*, 3 (1970) 11–18.
- 10 P. Böttcher, Tellurreiche Telluride, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 781–794; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 759–772.