

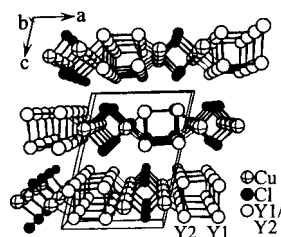
## Strukturchemische und spektroskopische Untersuchungen an $\text{CuClSe}_{2-x}\text{Te}_x$ Phasen

Tom Nilges, Stefan Zimmerer, Arno Pfitzner\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg  
Universitätsstr. 31, D-93040 Regensburg

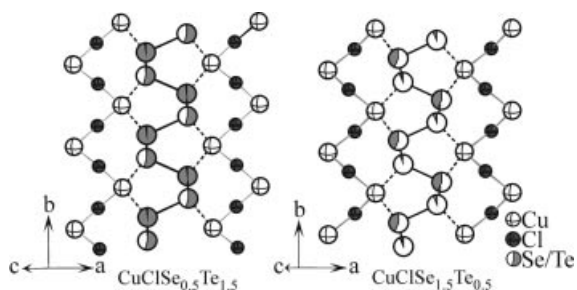
**Keywords:** Copper(I) chalcogen halogenides, Vibrational spectroscopy, Crystal structure

Addukte aus Cu(I)-halogeniden und polymeren Chalkogeneinheiten sind seit Jahren Gegenstand systematischer strukturchemischer Untersuchungen. Phasen der Zusammensetzung  $\text{CuXY}_2$  kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Darin liegen  $\frac{1}{2}[\text{YY}']$ -Chalkogenketten entlang [010] vor, die durch Cu-X (X = Cl, Br, I) separiert werden (Abb. 1). Für Y = Se existieren Verbindungen mit X = Cl, Br [1, 2]. Für Y, Y' = Te konnte nur das Fluorid bisher nicht dargestellt werden [3, 4]. Ausgehend von  $\text{CuClTe}_2$  lässt sich



**Abb. 1** Strukturausschnitt von  $\text{CuClSe}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.5, 1.5$ ) Blick entlang der b Achse.

Te im Verhältnis 1:1 durch Se bzw. S ersetzen [5, 6]. Man beobachtet eine geordnete Verteilung der Chalkogenatome auf die beiden kristallographisch unterschiedlichen Lagen. Durch Kombination einer Besetzungsfaktoranalyse auf Basis von Einkristallstrukturdaten an  $\text{CuClSe}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.5, 1.5$ ) [7] und einer Analyse der Schwingungsmoden der Chalkogenketten werden die Ordnungsprinzipien innerhalb der Ketten bei unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht. Die Phasen zeigen eine geordnete Chalkogenverteilung in den heteroatomaren Ketten unter weitgehender Vermeidung homonuklearer Bindungen (Abb. 2) des im Unterschuss vorhandenen Chalkogens.



**Abb. 2** Verteilung von Se und Te innerhalb der  $\frac{1}{2}[\text{YY}']$ -Ketten von  $\text{CuClSe}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0.5, 1.5$ ).

- [1] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 243.
- [2] A. Pfitzner, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 201.
- [3] J. Fenner, A. Rabenau, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 3084.
- [4] W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 990.
- [5] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 969.
- [6] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 853.
- [7] T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner, in Vorbereitung.

## Defect Structure of the Copper-Substituted Lanthanum Cobaltite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ )

D. V. Pankov<sup>a</sup>, A. Yu. Zuev<sup>a,b</sup>, E. S. Buyanova<sup>a</sup>,  
A. N. Petrov<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Ural State University, Lenin Av. 51,  
Ekaterinburg, 620083, Russia

<sup>b</sup>Institute for Materials and Processes in Energy Systems  
(IWW-2), Research Centre in Jülich, Leo Brandt Strasse, D-52425,  
Jülich, Germany

**Keywords:** Lanthanum cobaltite; Oxygen non-stoichiometry; Defect structure

The oxygen non-stoichiometry of the partially substituted lanthanum cobaltite  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) has been studied as a function of temperature (923 to 1373 K) and partial oxygen pressure ( $10^{-3} \leq p(\text{O}_2)/\text{atm} \leq 1$ ) using both TG method and coulometric titration in a solid electrolyte cell. It was found that this complex oxide has an oxygen deficient non-stoichiometry under the experimental conditions.

The modeling of the defect structure of the Cu-substituted cobaltite is implemented. It was shown that the oxygen vacancies formation is described by large-polaron model based on delocalized electrons and electron holes in the case of  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Unlike the cobaltite with  $x = 0.1$ , the small-polaron model based on two oxidation states of copper ions, 2+ and 3+, describes completely the oxygen non-stoichiometry data for  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  over the whole range of  $p(\text{O}_2)$  investigated below 1023 K. Above this temperature, the process of copper reduction to the divalent state is caused by both the small-polaron model reaction of oxygen vacancy formation and the disproportionation reaction,  $\text{Co}^{+3} + \text{Cu}^{+3} = \text{Co}^{+4} + \text{Cu}^{+2}$ . The equilibrium constants, required to calculate all defect concentrations, are determined by fitting of the defect models to the measured values of oxygen non-stoichiometry. The observed stability limit of  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  seems to be in agreement with the value of Goldschmidt's tolerance factor,  $t$ , which was computed by using the calculated B-site species concentrations.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects N 00-03-32070, 01-03-96453, 01-03-96458) and the CRDF foundation USA (N REC-005).