

Natalija van Well

# Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung

Materialien mit abstimmbarem  
quantenkritischem Verhalten



Springer Spektrum

---

# Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung

---

Natalija van Well

# Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung

Materialien mit abstimmbarem  
quantenkritischem Verhalten

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Wolf Aßmus

 **Springer** Spektrum

Dr. Natalija van Well  
Frankfurt am Main, Deutschland

zugl.: Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2014

ISBN 978-3-658-11762-7                      ISBN 978-3-658-11763-4 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-658-11763-4

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Fachmedien Wiesbaden ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media ([www.springer.com](http://www.springer.com))

# Geleitwort

Diese Publikation basiert auf der Dissertation der Autorin, die sie in den vergangenen vier Jahren im Kristall- und Materiallabor des Physikalischen Instituts der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main angefertigt hat. Die Arbeit entstand im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Sonderforschungsbereichs / Transregios SFB/TR 49 „Condensed Matter Systems with Variable Many-Body Interactions“.

Die Publikation behandelt die Kristallzüchtung und die Charakterisierung der frustrierten triangularen Magneten  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  und des  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  Mischsystems. Bei  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  handelt es sich um einen 2-dimensionalen Spin  $\frac{1}{2}$ -Antiferromagneten mit anisotropem triangularem Gitter. Durch Substitution von Chlor durch Brom wird die Frustration im triangularen Gitter verstärkt. Die Wechselbeziehung zwischen geometrischer Frustration und Quantenfluktuation dominiert das System: Feld-induzierte Bose-Einstein Kondensation in  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  bis Magnonen-Kristallisation in  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  sind die Folge. Dieses komplexe Verhalten wird gegenwärtig unter Wissenschaftlern stark diskutiert.

Der Schwerpunkt der Publikation liegt im Gebiet der Kristallzüchtung aus Lösungen.  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  kristallisiert wie  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pnma}$  mit  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Randsysteme können sowohl bei Zimmertemperatur also auch bei  $50^\circ\text{C}$  aus wässriger Lösung gezüchtet werden. Beim Chlor-Brom-Mischsystem schiebt sich im Bereich  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$  bis  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  eine tetragonale Zwischenphase bei  $24^\circ\text{C}$  Züchtungstemperatur ein, nicht jedoch bei einer Züchtungstemperatur von  $50^\circ\text{C}$ . Sehr interessant ist auch die nicht-statistische Besetzung der Chlor-Plätze durch Brom bei der Züchtung aus wässriger Lösung. Züchtet man dagegen die Kristalle aus der Schmelze, erfolgt die Substitution statistisch.

Neben vielen Details der Kristallzüchtung und Charakterisierung zeigt diese Publikation, welche Sorgfalt bei der Materialpräparation notwendig ist, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Allen Lesern, die an diesen interessanten Fragestellungen interessiert sind, wünsche ich viel Freude bei der Lektüre.

Frankfurt am Main

Prof. Dr. Wolf Abmus  
(Ehem. Leiter des Kristall- und Materiallabors)

## **Danksagung**

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Wolf Aßmus für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit unter seiner Obhut zu schreiben und die Entwicklung von Materialien mit abstimmbarem quantenkritischem Verhalten innerhalb des Sonderforschungsbereiches/Transregio 49 "Condensed Matter Systems with Variable Many-Body Interactions" durchführen zu können.

Desweiteren möchte ich den Kolleginnen und Kollegen des Kristall- und Materiallabors der Goethe Universität Frankfurt am Main unter der neuen Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Krellner für die Unterstützung meiner Ideen und für die vielen fachlichen Gespräche und Diskussionen danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank für die stets gute, vertrauensvolle und vor allem erfolgreiche Zusammenarbeit den Arbeitsgruppen: „Korrelierte Elektronen und Spins“, „Condensed Matter Theory Group“, „Metallorganische Chemie“ und „Kristallographie“ und ihren jeweiligen Arbeitsgruppenleitern Prof. Dr. M. Lang, Prof. Dr. R. Valenti, Prof. Dr. M. Wagner und Prof. Dr. B. Winkler.

Natalija van Well

# Inhaltsverzeichnis

Geleitwort.....	V
Danksagung.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XIII
Tabellenverzeichnis.....	XXIII
Abkürzungsverzeichnis.....	XXV
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung.....</b>	<b>3</b>
2.1 Strukturelle Übersicht und physikalische Eigenschaften von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ und dem Mischsystem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ .....	3
2.2 Strukturell-chemische Aspekte von Kronenether-Verbindungen.....	11
<b>3 Grundlagen.....</b>	<b>17</b>
3.1 Grundlagen der Kristallisation.....	17
3.2 Züchtungsmethoden.....	20
3.2.1 Kristallzüchtung aus Lösung.....	20
3.2.2 Kristallisation aus einer Schmelze.....	22
3.3 Grundlagen des Magnetismus.....	25
3.4 Thermische Ausdehnung.....	29
<b>4 Charakterisierungsmethoden.....</b>	<b>31</b>
4.1 Differenzthermoanalyse (DTA).....	31
4.2 Röntgendiffraktometrie.....	37
4.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Analyse (EDX).....	41
4.4 Polarisationsmikroskopie.....	44
Das Polarisationsmikroskop.....	47
4.5 Messung magnetischer Eigenschaften.....	47

<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Züchtung für das Mischsystem</b>	
	<b>Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> .....</b>	<b>51</b>
5.1	Ergebnisse der Züchtung von Einkristallen	
	aus wässriger Lösung und deren Charakterisierung .....	51
5.1.1	Randsysteme Cs <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> und Cs <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> .....	51
5.1.2	Mischsystem Cs <sub>2</sub> CuCl <sub>4-x</sub> Br <sub>x</sub> .....	62
5.2	Charakterisierung der Ergebnisse aus wässriger Lösung .....	64
5.2.1	EDX-Untersuchungen verschiedener Phasen .....	64
5.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie-Untersuchung .....	67
5.2.3	Strukturelle Untersuchung der neuen Phase Cs <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> OH... ..	81
5.3	Diskussion der Kristallzüchtung aus wässriger Lösung .....	84
5.4	Ergebnisse der Züchtung aus der Schmelze .....	91
5.4.1	Untersuchungen zum Cs <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> -Cs <sub>2</sub> CuBr <sub>4</sub> Phasendiagramm... ..	91
5.4.2	Einfluss des Züchtungsverfahrens (Lösung oder Schmelze)	
	auf die Kristallstruktur .....	97
5.4.3	Bridgmanzüchtung .....	101
5.4.4	Substitution mit Rb und K .....	106
5.4.4.1	Züchtung von Cs <sub>2-x</sub> Rb <sub>x</sub> CuBr <sub>4</sub> mit der	
	Bridgmanmethode .....	107
5.4.4.2	Charakterisierung von Cs <sub>2-x</sub> Rb <sub>x</sub> CuBr <sub>4</sub> .....	108
5.5	Zusammenfassung .....	110
<b>6</b>	<b>Röntgenpulverdiffraktometrie bei tiefen Temperaturen.</b>	<b>113</b>
<b>7</b>	<b>Physikalische Eigenschaften der orthorhombischen</b>	
	<b>und tetragonalen Phase des Mischsystems .....</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>Einkristalle mit Kronenethermolekülen: Züchtung und</b>	
	<b>Eigenschaften .....</b>	<b>133</b>
8.1	Substitution mit Kronenethermolekülen .....	133
8.1.1	Kristallzüchtung aus wässriger Lösung von	
	Cs <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sub>2,2</sub> H <sub>2</sub> O und	
	Cs(C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )(H <sub>2</sub> O)BrH <sub>2</sub> O .....	137
8.1.2	Kristallisationszüchtung aus wässriger Lösung des Systems	
	CsBr-[C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> ]-CuBr <sub>2</sub> .....	141
8.1.3	Kristallisationszüchtung der Systeme CsBr-[C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> ]-	
	CuBr <sub>2</sub> und CsCl-[C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> ]-CuCl <sub>2</sub> aus einer	
	Lösungsmischung aus 1-Propanol und 2-Propanol .....	144



8.2	Idee eines „Baukastensystems“ für die Modellierung von Einflussparametern auf die Kristallzüchtung .....	149
8.2.1	Kristallzüchtung und Charakterisierung von Kupferchlorid und Kupferbromid mit $C_{10}H_{20}O_5$ .....	149
8.2.2	Kristallzüchtung und Charakterisierung von Kupferchlorid mit $C_8H_{16}O_4$ .....	155
8.2.3	Kristallzüchtung und Charakterisierung von Kupferchlorid und Kaliumchlorid mit $C_8H_{16}O_4$ .....	165
8.3	Diskussion und Ausblick .....	175
8.4	Zusammenfassung .....	176
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>179</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>181</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>189</b>
Anlage 5.1:	Die Messergebnisse der EDX-Untersuchung verschiedene Phasen der Kristallzüchtung bei 8°C .....	189
Anlage 5.2:	Verfeinerungsdaten für die orthorhombische Modifikation bei Zimmertemperatur .....	190
Anlage 5.3:	Ergebnisse der Verfeinerung für die orthorhombische Modifikation – Ergebnisse der Untersuchungen mittels Neutronenstreuung .....	191
Anlage 5.4:	Verfeinerungsdaten für die tetragonale Modifikation bei Zimmertemperatur .....	192
Anlage 5.5:	Verfeinerungsdaten für die Zusammensetzung $Cs_3Cu_3Cl_8OH$ bei 173K .....	193
Anlage 6.1:	Verfeinerungsdaten für die orthorhombische Modifikation von $Cs_2CuCl_4$ , $Cs_2CuCl_3Br_1$ , $Cs_2CuCl_2Br_2$ , $Cs_2CuBr_4$ bei 20K .....	194
Anlage 8.1:	Das Strukturbild der asymmetrischen Einheit für die beiden Zusammensetzungen: (1) $Cs_2(C_{12}H_{24}O_6)(H_2O)2Cl_2 \cdot 2H_2O$ und (2) $Cs(C_{12}H_{24}O_6)(H_2O)Br \cdot H_2O$ .....	195
Anlage 8.2:	Das Strukturbild der asymmetrischen Einheit für die $C_{36}H_{72}Cs_2O_{18}, 2(C_{24}H_{48}Br_4Cs_2CuO_{12}), Br_6Cu_2$ Zusammensetzung .....	196
Anlage 8.3:	Die Zusammensetzung $[CuCl_2(H_2O)_2]C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2H_2O$ .....	197
Anlage 8.4:	Verfeinerungsdaten für die Zusammensetzung $K(C_8H_{16}O_4)_2CuCl_3 \cdot H_2O$ bei 173K .....	198
	<b>Verwendete Chemikalien.....</b>	<b>199</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2.1:</b>	Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ .....	3
<b>Abbildung 2.2:</b>	Angaben zur Kristallisation bei einer Temperatur von $25^\circ\text{C}$ und zu den kristallisierten Phasen [Vas76].....	4
<b>Abbildung 2.3:</b>	Die Anordnung der $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ Tetraeder in der bc-Ebene und die Kopplungskonstanten $J$ und $J'$ : a) für das 2D Gitter und b) für das quasi 2D Gitter. In grau ist die nächste Nachbarebene in Richtung der a-Achse eingezeichnet. $J''$ ist die Kopplungskonstante mit dieser Ebene.....	6
<b>Abbildung 2.4:</b>	Schematisches magnetisches Phasendiagramm von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ [Col03] .....	7
<b>Abbildung 2.5:</b>	Messung der spezifischen Wärme von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ : a) im Null-Feld, b) in der Nähe des kritischen Feldes in Abhängigkeit von der Feldstärke [Rad05] .....	8
<b>Abbildung 2.6:</b>	Die Anordnung der $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ Tetraeder in der bc-Ebene und die Kopplungskonstanten $J$ und $J'$ .....	9
<b>Abbildung 2.7:</b>	Messungen der spezifischen Wärme von $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_4$ mit $x \leq 0.097$ : a) im Null-Feld in Abhängigkeit von der Temperatur und der Cl Dotierung und b) für einen Wert der Cl Dotierung ( $x = 0.03$ ) entlang der a-Achse in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld [Ono05] .....	10
<b>Abbildung 2.8:</b>	Beispiele für Makrocyclen mit verschiedenen Donoratomen: Sauerstoff (links), Amino-NH-Gruppen (Mitte) und Schwefel (rechts) [Chr74].....	11
<b>Abbildung 2.9:</b>	Komplexbildungskonstanten $K$ (logarithmisch aufgetragen) für Reaktion in Methanol für die verschiedenen cyclischen Polyether (Abhängigkeit von der Ringgröße) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Donoratoms ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cs}^+$ ) [Chr74].....	12
<b>Abbildung 2.10:</b>	Drei Beispiele von Kronenether-Komplexen mit $\text{Li}^+$ : Sandwichkomplex mit zwei [12]krone-4 (links), Sandwichverbindung mit zwei [12]krone-4 (Mitte), Komplex $\text{Li}^+$ und [15]krone-5 (rechts) [Ste01] .....	13

<b>Abbildung 2.11:</b>	Struktur vom Komplex [(LiCl)([12]krone-4)]. Die Li-O Abstände betragen 2.128 Å und der Abstand Li-Cl ist 2.290 Å. Durch die Konformationsänderung wird ein kronenartiger Aufbau gebildet [Bel99].....	13
<b>Abbildung 2.12:</b>	Struktur vom Komplex [(CuCl <sub>2</sub> )([12]krone-4)]. Die Cu-O Abstände liegen zwischen 2.113 Å und 2.403 Å und die Abstände Cu-Cl betragen 2.214 Å und 2.228 Å. Durch die Konformationsänderung wird auch hier ein kronenartiger Aufbau gebildet [Rem75].....	14
<b>Abbildung 2.13:</b>	Fragment der Struktur vom Komplex [(CuCl <sub>2</sub> )([15]krone-5)] für ein molares Verhältnis 1 : 1 [Str91].....	14
<b>Abbildung 2.14:</b>	Einheitszelle von [[15]krone-5-CuCl(CH <sub>3</sub> CN)]CuCl <sub>3</sub> [Fen90].....	15
<b>Abbildung 3.1:</b>	Beiträge zur Änderung der freien Enthalpie $\Delta G_K$ (nach Vorlage von W. Kleber [Kle98, S.203]).....	18
<b>Abbildung 3.2:</b>	Konzentration eines gelösten Stoffes in der Nähe der Phasengrenze. $c^S$ ist die Konzentration in der Kristallphase und $\sigma$ ist die Dicke einer Diffusionsgrenzschicht [Wil88, S.192].....	19
<b>Abbildung 3.3:</b>	Löslichkeitsdiagramm nach Vorlage von Mersmann [Mer05, S.449].....	21
<b>Abbildung 3.4:</b>	Ausbreitung von Störungen beim Kristallwachstum aus einer Schmelze: a) bei einer konvexen Wachstumsfront, b) bei einer konkaven Wachstumsfront; I und II Positionen der Wachstumsfront; Initiierung von Störungen bei 1, Herauswachsen bei 2 und Ausbreitung bei 3 [Wil88, S.577].....	23
<b>Abbildung 3.5:</b>	a) Schematische Darstellung des Ofens für die Züchtung mit der Bridgman Methode und b) Temperaturprofil bei 600°C.....	24
<b>Abbildung 3.6:</b>	Vergleich der Aufspaltung der d Orbitale im a) oktaedrischen und b) tetraedrischen Ligandenfeld [Lut98, S.199].....	27
<b>Abbildung 3.7:</b>	Typische Verläufe: a) der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und b) des effektiven magnetischen Moments.....	28
<b>Abbildung 4.1:</b>	Schematische Darstellung der Wärmeströme in einem DTA-Gerät nach Vorlage von Hemminger et al. [Hem89, S.6].....	32

<b>Abbildung 4.2:</b>	Beispiel einer Messkurve für eine endotherme Reaktion [Hem89, S.144] .....	33
<b>Abbildung 4.3:</b>	Anlage „STA 409“ .....	35
<b>Abbildung 4.4:</b>	Anlage „STA 409“– schematische Darstellung [Net].....	35
<b>Abbildung 4.5:</b>	Elemente des Probenträgers und ein Beispiel von zwei Quarzampullen nach dem Versuch .....	36
<b>Abbildung 4.6:</b>	Zweikreisdiffraktometer „D500“ von Siemens .....	38
<b>Abbildung 4.7:</b>	Bragg-Brentano Geometrie [Sie].....	39
<b>Abbildung 4.8:</b>	Entstehende Emissionsprodukte (nach Vorlage von „Physik in unserer Zeit“ [Phy85]) .....	41
<b>Abbildung 4.9:</b>	Schematische Darstellung des Rasterelektronenmikroskops „DSM 940 A“ der Firma Zeiss [Zei].....	43
<b>Abbildung 4.10:</b>	Interferenzfiguren: a) senkrecht zur optischen Achse, b), c) und d) geneigt zur optischen Achse [Fue91] .....	46
<b>Abbildung 4.11:</b>	Schema des Vibrations-Magnetometers nach Vorlage Lueken [Lue99, S. 65] .....	48
<b>Abbildung 4.12:</b>	Verlauf der Magnetisierung von Varnish als Funktion der Temperatur für ein Magnetfeld von 1T .....	49
<b>Abbildung 5.1:</b>	Anlagerung von Teilchen an der Oberfläche eines Festkörpers (Festphase) .....	53
<b>Abbildung 5.2:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ (Züchtungstemperatur $50^\circ\text{C}$ , Züchtungsdauer 3-4 Wochen, Verdunstungsrate $28.55\text{mg/Stunde}$ .....	54
<b>Abbildung 5.3:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ (Züchtungstemperatur $50^\circ\text{C}$ , Züchtungsdauer 15 Monate) .....	55
<b>Abbildung 5.4:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ - Züchtungstemperatur $24^\circ\text{C}$ : a) Züchtungsdauer 4 Wochen, Verdunstungsrate $24.35\text{ mg/Stunde}$ , b) Züchtungsdauer 9 Monate, Verdunstungsrate $9.74\text{ mg/Stunde}$ .....	55
<b>Abbildung 5.5:</b>	a) Spaltfläche der $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ -Probe, b) Laueaufnahme und Bestimmung der (0, 0, 1) Fläche.....	55
<b>Abbildung 5.6:</b>	$\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ (Züchtungstemperatur $24^\circ\text{C}$ ).....	56
<b>Abbildung 5.7:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ (Züchtungstemperatur $8^\circ\text{C}$ ).....	56
<b>Abbildung 5.8:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ (Züchtungstemperatur $8^\circ\text{C}$ ): bei Zimmertemperatur nach dem Phasenübergang .....	56
<b>Abbildung 5.9:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ Kristall (Züchtungstemperatur $8^\circ\text{C}$ ), der unmittelbar nach der Züchtung auf $80\text{ K}$ abgekühlt wurde .....	56
<b>Abbildung 5.10:</b>	Neue Phase $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ in dem Phasendiagramm $\text{CsCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C}$ [Sob81] .....	57

<b>Abbildung 5.11:</b>	Temperaturverlauf im Thermoschrank für 24 Stunden .....	58
<b>Abbildung 5.12:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Züchtungstemperatur $16^\circ\text{C}$ ) .....	60
<b>Abbildung 5.13:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ - Züchtungstemperatur a) $50^\circ\text{C}$ , b) $24^\circ\text{C}$ und c) $8^\circ\text{C}$ .....	60
<b>Abbildung 5.14:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$ (Züchtungstemperatur $24^\circ\text{C}$ , Züchtungsdauer 9 Monate) .....	61
<b>Abbildung 5.15:</b>	$\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,4}\text{Br}_{1,6}$ - Züchtungstemperatur: a) $50^\circ\text{C}$ und b) $24^\circ\text{C}$ .....	61
<b>Abbildung 5.16:</b>	Einkristalle (Züchtungstemperatur $8^\circ\text{C}$ ): a) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$ , b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_{6,6}\text{Br}_{0,4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}?$ und c) $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_{7,3}\text{Br}_{0,7}\text{OH}$ .....	62
<b>Abbildung 5.17:</b>	Pulverdiffraktometrie für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ (Züchtungstemperatur $24^\circ\text{C}$ ). Die orthorhombische Phase (Pnma) wird durch die tetragonale Phase (I4/mmm) im Bereich von $1 \leq x \leq 2$ unterbrochen .....	68
<b>Abbildung 5.18:</b>	Pulverdiffraktometrie für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ (Züchtungs- temperatur $50^\circ\text{C}$ ). Im gesamten Konzentrationsbereich liegt die orthorhombische Phase vor .....	68
<b>Abbildung 5.19:</b>	Normierte Elementarzellvolumina in Abhängigkeit des Br Gehalts: a) Züchtungstemperatur $50^\circ\text{C}$ , b) Züchtungstemperatur $24^\circ\text{C}$ , Existenz eines tetragonalen Strukturtyps .....	69
<b>Abbildung 5.20:</b>	Strukturmodell der orthorhombischen Phase von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ , Raumgruppe Pnma .....	70
<b>Abbildung 5.21:</b>	Rietveld-Verfeinerung für zwei repräsentative Zusammensetzungen: a) orthorhombischer Strukturtyp - Pnma, b) tetragonaler Strukturtyp - I4/mmm. Die gemessenen Daten und das kalkulierte Profil für die verfeinerte Struktur zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Differenz zwischen den simulierten und den gemessenen Daten ist jeweils darunter zu sehen .....	71
<b>Abbildung 5.22:</b>	Strukturmodell der Einheitszelle von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ (tetragonalen Phase, Raumgruppe I4/mmm) .....	73
<b>Abbildung 5.23:</b>	Vergleich dreier Raumgruppen - I4/mmm, I-4c2 und Bbcm, unter der Voraussetzung vergleichbarer Baueinheiten .....	74
<b>Abbildung. 5.24:</b>	a) Tieftemperatur-Pulverdiffraktogramme für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$ bei verschiedenen Temperaturen, b) Ausgewählter Winkelbereich von $31^\circ$ bis $35^\circ$ .....	76

<b>Abbildung 5.25:</b>	a) Pulverdiffraktometrie von drei Zusammen- setzungen der tetragonalen Phase bei 300 K, b) Pulverdiffraktometrie derselben Zusammensetzungen bei 20 K .....	77
<b>Abbildung 5.26:</b>	Pulverdiffraktometrienergebnisse von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$ , gemessen am SLS des PSI Villigen bei 295 K und 4 K und Nahaufnahme des Bereichs von $37^\circ$ bis $39.7^\circ$ .....	78
<b>Abbildung 5.27:</b>	Relative Längenänderung der Gitterkonstanten mit ansteigender Br Konzentration, a) Überblick, b) detaillierte Ansicht der Längenänderungsanisotropie .....	80
<b>Abbildung 5.28:</b>	Strukturmodell von $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ , RG $\text{P2}_1/\text{c}$ in Richtung b-Achse .....	81
<b>Abbildung 5.29:</b>	Oktaedrische $\text{Cu}^{2+}$ Umgebung in $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ .....	82
<b>Abbildung 5.30:</b>	Pulverdiffraktogramme von $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8\text{OH}$ und $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_{7,3}\text{Br}_{0,7}\text{OH}$ a) im Vergleich; beide Zusammen- setzungen gehören zur monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ , b) detaillierte Ansicht, die die charakteristische Verschiebung der Gitterkonstanten zeigt .....	83
<b>Abbildung 5.31:</b>	REM Aufnahme des Kristall mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_7\text{Br}_1\text{OH}$ .....	84
<b>Abbildung 5.32:</b>	Schematisches Phasendiagramm für das Mischsystem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ .....	85
<b>Abbildung 5.33:</b>	Interferenzbild für den optisch einachsigen Kristall $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,4}\text{Br}_{1,6}$ .....	86
<b>Abbildung 5.34:</b>	Interferenzbild für den optisch einachsigen Kristall $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ (Züchtungstemperatur $8^\circ\text{C}$ ) .....	86
<b>Abbildung 5.35:</b>	DTA von einem neu gezüchteten tetragonalen Kristall mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,5}\text{Br}_{1,5}$ .....	87
<b>Abbildung 5.36:</b>	a) DTA von einem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,5}\text{Br}_{1,5}$ Kristall, der bei $24^\circ\text{C}$ gezüchtet und dann ein Jahr lang an der Umgebungsluft gelagert wurde, b) DTA von einem $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$ Kristall, der bei $24^\circ\text{C}$ gezüchtet und dann drei Jahre lang an der Umgebungsluft gelagert wurde .....	89
<b>Abbildung 5.37:</b>	DTA-Verlauf nach dem Mahlen des Kristalls $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{2,2}\text{Br}_{1,8}$ bei tiefen Temperaturen. Dieser Kristall wurde bei $24^\circ\text{C}$ gezüchtet und dann drei Jahre lang an der Umgebungsluft gelagert .....	90
<b>Abbildung 5.38:</b>	Verlauf der Abkühlkurven für das $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystem .....	92
<b>Abbildung 5.39:</b>	Verlauf der Aufheizkurven für das $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystem .....	93

<b>Abbildung 5.40:</b>	Verlauf für $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$ : Aufheizkurve in schwarz (obere Kurve) und Abkühlkurve in grau (untere Kurve).....	94
<b>Abbildung 5.41:</b>	Entwurf eines schematischen Phasendiagramms für das $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$ Mischsystem als quasibinäres System. Die vertikalen Fehlerbalken geben die Unsicherheiten bei der Ermittlung der Solidus- und Liquidustemperatur wieder. In diesem Fall liegt der relative Fehler bei der Ermittlung der Solidus- und Liquidustemperatur zwischen 6 % und 8 %.....	95
<b>Abbildung 5.42:</b>	Röntgenpulverdiffraktometrie-Aufnahmen ausgewählter Zusammensetzungen des Mischsystems aus der durchgeführten DTA-Untersuchung .....	97
<b>Abbildung 5.43:</b>	Röntgenpulverdiffraktometrie-Vergleich für Kristalle: gezüchtet aus wässriger Lösung und aus der Schmelze .....	98
<b>Abbildung 5.44:</b>	Unsicherheit der Besetzung der Atompositionen der Zusammensetzungen: $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{3,2}\text{Br}_{0,8}$ , $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$ , $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ und $\text{Cs}_2\text{CuCl}_1\text{Br}_3$ .....	100
<b>Abbildung 5.45:</b>	Die vorbereiteten Pulverproben von links nach rechts: Vergleichsprobe, $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$ , $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ , $\text{Cs}_2\text{CuCl}_1\text{Br}_3$ und $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ .....	102
<b>Abbildung 5.46:</b>	a) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ Probe in einer Quarzampulle, b) Querschnitt der $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ -Probe, c) $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ Probe in einer Quarzampulle, d) Querschnitt der $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ -Probe .....	102
<b>Abbildung 5.47:</b>	a) Spaltfläche der $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ -Probe, b) Laueaufnahme und Bestimmung der (0, 0, 1) Fläche.....	103
<b>Abbildung 5.48:</b>	Homogener Bereich der Proben a) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$ und b) $\text{Cs}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ .....	103
<b>Abbildung 5.49:</b>	Homogener Bereich der $\text{Cs}_{1,7}\text{Rb}_{0,3}\text{CuBr}_4$ Probe, gezüchtet mit der Bridgmanmethode .....	103
<b>Abbildung 5.50:</b>	REM-Aufnahmen nach der Schmelzzüchtung: a) Übersichtsaufnahme, die einen Hohlraum mit mehreren Kristallen zeigt und b) Nahaufnahme von einem $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ Kristall, der einen morphologischen Aufbau der Flächen und Kanten zeigt.....	104
<b>Abbildung 5.51:</b>	Vergleich der Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie von $\text{Cs}_2\text{CuCl}_3\text{Br}_1$ – Proben aus der Bridgmanzüchtung mit denen aus der Lösungszüchtung ...	105