

Untersuchungen an ternären und quaternären Kupfer-, Lithium-, und Silbersulfiden mit Diamantstruktur



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Universität Regensburg

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sebastian Greil

aus Regensburg

Regensburg, Januar 2015

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Arno Pfitzner.

Einreichung des Promotionsgesuchs: 27.01.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 9.04.2015

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof Dr. Henri Brunner

1.Gutachter: Prof. Dr. Arno Pfitzner

2.Gutachter: PD Dr. Richard Weihrich

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde während und nach meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Zeit von Februar 2010 bis Januar 2015 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angefertigt.

Danksagung

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Bereitstellung des Themas, den kollegialen Umgang, und die stete Bereitschaft bei offenen Fragen und Problemen hilfreich zur Seite zu stehen.

Weiterer Dank gebührt:

- Frau Dr. Martina Andratschke für die Anfertigung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme
- Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber für die Messzeit am IPDS sowie die weitere Unterstützung während der Messungen
- Herrn Dr. Michael Bodensteiner für die Messzeit an den Agilent Einkristallgeräten, die Einführung in die Crysalis-Software und das neue Messsystem sowie die Unterstützung rund um die Messungen
- Herrn Franz Rau für zahlreiche Ratschläge, Hilfestellungen und Laborutensilien
- Herrn Florian Truksa für die stete und engagierte Hilfe bei zahlreichen Labortätigkeiten, für viele hilfreiche, praktische Ratschläge sowie die gute Freundschaft
- Frau Ulrike Schießl und Herrn Manuele Avola für die thermischen Analysen und die Unterstützung während der Betreuung der zahlreichen Praktika
- Herrn PD Dr. habil. Richard Weihrich für hilfreiche Hinweise und die stete Diskussionsbereitschaft
- Herrn Prof. Dr. Josef Zweck für die EDX-Messungen und die freundliche und ausführliche Erklärung dazu
- Herrn Dr. Matthias Sperl für die SQUID-Messungen
- Frau Daniela Garcia für die Raman/IR-Messungen
- Den Herren Dr. Dominik Frank, Dr. Alois Lecker, Dr. Stefan Dankesreiter, Alexander Spengler und Dominik Gigl für die angenehme und anregende Laborpartnerschaft
- Den Herren Dr. Thomas Rödl und Dr. Patrick Pohla für die Einführung am IPDS sowie zahlreiche Ratschläge und Hilfestellungen bei der Einkristallstrukturanalyse
- Frau Anne-Kathrin Wiegel sowie Herrn Christoph Vitzthumecker für das große Engagement während dem Anfertigen ihrer Bachelorarbeit

- Frau Nadia Rück für zahlreiche Kaffees und Kuchen, das stets offene Ohr für Probleme, die angenehme Zusammenarbeit während des Praktikums sowie die gute Freundschaft
- Den Frauen Heike Hack, Verena Winkler, Andrea Furtner und Dr. Sharareh Arab-Bagheri sowie den Herren Sebastian Huber, Constantin Pompe, Max Vilsmeier, Daniel Fiedler, Dr. Stefan Seidlmeier, Dr. Sven Bauernfeind, Dr. Jan Rothballer, Sebastian Maderlehner, Daniel Friedrich und Philipp Peter für die entspannte Zusammenarbeit und den freundlichen Umgang
- Herrn Dr. Marc Schlosser und Frau Freya von Krziwanek für den (fast) reibungslosen Ablauf der zahlreichen Praktika
- Herrn Dr. Florian Pielnhöfer für die anregenden Diskussionen, die entspannte Zusammenarbeit während der Praktika und für die gute Freundschaft
- Herrn Wenjie Yan für die Messungen am neuen Röntgenpulvermessgerät, fürs Ausleihen von Chemikalien und die gute Zusammenarbeit während des Praktikums
- Frau Katharina Trögl für die Hilfe in bürokratischen Fragen, die Organisation zahlreicher Events und die stets freundlichen Worte
- Der ganzen MTG-Truppe für viele unterhaltsame Abende

Nochmals besonderer Dank geht an:

- Meine Freundin Stefanie Beer für viel Geduld, aufmunternde Worte, viel abgenommene Arbeit, zahlreiche physiotherapeutische Behandlungen und der großen Unterstützung während meiner gesamten Promotion
- Meiner Familie für die finanzielle, moralische und kulinarische Unterstützung während meiner Promotion sowie die zahlreichen Stunden fürs Korrekturlesen und Festplatte reparieren

*„Man merkt nie, was schon getan wurde, man
sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.“*

Marie Curie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
1.1	Theorie Tetraederverbindungen	3
1.2	Regeln zur Strukturvorhersage von Tetraederverbindungen.....	8
1.3	Physikalische Eigenschaften und Anwendungen von Tetraederverbindungen.....	11
1.3.1	Magnetische Eigenschaften.....	11
1.3.2	„Multiferroics“ oder „magnetoelektrische“ Materialien	13
1.3.3	Tetraederverbindungen in Solarzellen	14
1.3.4	Tetraederverbindungen als Topologische Isolatoren	15
1.3.5	Photokatalyse	16
2	Experimentelles.....	17
2.1	Verwendete Chemikalien	17
2.2	Präparation und Einwaage	18
2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	18
2.4	Einkristallstrukturanalyse	19
2.5	Differential-Thermo-Analyse	19
2.6	Magnetische Messungen.....	20
3	Quaternäre Silbersulfide	21
3.1	Einleitung und Literaturübersicht.....	21
3.1.1	Das System $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$	23
3.1.2	$\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$	32
3.1.3	$\text{Ag}_2\text{CoGeS}_4$	37
3.1.4	Einordnung und Diskussion	38
4	Quaternäre Lithiumsulfide	40
4.1	Einleitung und Literaturübersicht.....	40
4.2	Die Verbindungen $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$	42
4.3	Diskussion	50
5	Die Verbindung Cu_2ZrS_3	53
5.1	Einleitung.....	53
5.2	Experimentelles	55
5.3	Ergebnisse und Diskussion	56
6	Die Systeme Li_2ZrS_3 und Li_2HfS_3	65

6.1	Einleitung.....	65
6.2	Praktische Arbeiten.....	65
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	66
7	Quaternäre Kupfersulfide.....	68
7.1	Allgemeine Einleitung und Literaturübersicht	68
7.2	$\text{CuM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Q}_3$	69
7.2.1	Einleitung	69
7.2.2	Experimentelles.....	70
7.2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	70
7.3	$\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_4$	77
7.3.1	Einleitung	77
7.3.2	Experimentelles.....	77
7.3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	78
8	Einordnung und Literaturübersicht der Tetraedervolumina	82
9	Zusammenfassung und Ausblick	89
10	Literaturübersicht	91
11	Anhang	102
11.1	Kristallographische Daten von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$	102
11.2	Röntgenographische Daten von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$	105
11.3	Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$	107
11.4	Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$	109
11.5	Kristallographische Daten von Cu_2ZrS_3	111
11.6	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$	113
11.7	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$	115
11.8	Röntgenpulverdiagramme	117
11.8.1	TiS_2	117
11.8.2	$\text{Cu}_2\text{CdTiS}_4$	118
11.8.3	$\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe, Ni})\text{TiS}_4$	119

1 Einleitung

1.1 Theorie Tetraederverbindungen

Um zu wissen, wovon genau die Rede ist, wenn im weiteren Verlauf dieser Arbeit von Tetraederstrukturen die Rede ist, muss zunächst einmal der Begriff definiert werden. Tetraederverbindungen sind Verbindungen, deren Struktur hauptsächlich oder ausschließlich von Tetraedern aufgebaut ist. Solche Verbindungen kennt man beispielsweise aus der Molekülchemie, z.B. vom Methan, in dem ein Kohlenstoffatom tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben ist. Möglich ist das ganze dadurch, dass die s-Orbitale des Kohlenstoffs energetisch angehoben und die p-Orbitale des Kohlenstoffatoms energetisch abgesenkt werden um sogenannte sp^3 -Mischorbitale zu bilden. Dadurch ist es möglich die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs in vier gleichwertige Orbitale um das Kohlenstoffatom herum anzuordnen. Um die Edelgaskonfiguration von acht Elektronen zu erreichen, geben die Wasserstoffatome ihre Valenzelektronen in die vier sp^3 -Hybridorbitale des Kohlenstoffs ab und bilden somit eine kovalente Bindung. Die acht Elektronen ordnen sich also nach der Pauli-Regel in Zweierpaaren in den Orbitalen an, und bilden dann die energetisch stabilste, räumliche Form des Tetraeders. In der Festkörperchemie bilden zwei Kohlenstoffmodifikationen den Aristotyp der Zinksulfidvarianten, der Diamant und der Lonsdaleit, weswegen die Verbindungen auch diamantartige Verbindungen genannt werden. Bei beiden Verbindungen ist jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch von vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben. Der Unterschied zeigt sich lediglich in der Stapelung. Der Diamant ist kubisch gestapelt, während der Lonsdaleit hexagonale Stapelung zeigt. Die Abbildungen 1.1 und 1.2 zeigen die beiden Strukturen im Vergleich.

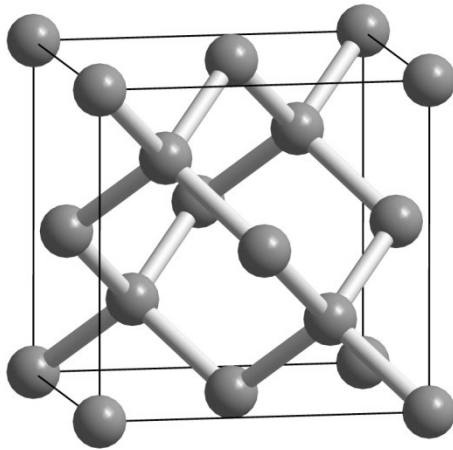


Abbildung 1.1: Struktur von Diamant

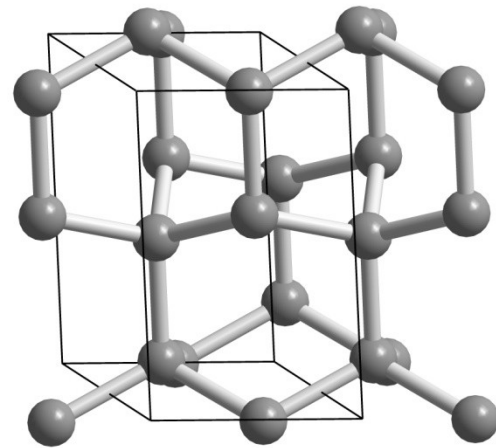


Abbildung 1.2: Struktur von Lonsdaleit

Ersetzt man nun die Kohlenstoffatome im Diamant jeweils zur Hälfte systematisch durch Zinkkationen und Schwefelanionen, so dass jedes Ion von jeweils vier seiner Gegenionen umgeben ist, kommt man zum Sphalerit, dem kubischen Überstrukturtyp der ionischen Tetraederverbindungen. Mit der hexagonalen Variante von Zinksulfid bildet Wurtzit den zweiten Überstrukturtyp. Ersetzt man jetzt die Zinkkationen durch andere Kationen kommt man zu ternären und quaternären Tetraederverbindungen. Die Erhaltung der Tetraederstruktur ist allerdings nur möglich, falls pro Atom durchschnittlich genau vier Valenzelektronen (vgl. Diamant) zugeordnet werden können. Dies lässt sich durch ein sog. Splitting-Diagramm (Abb. 1.3) darstellen.

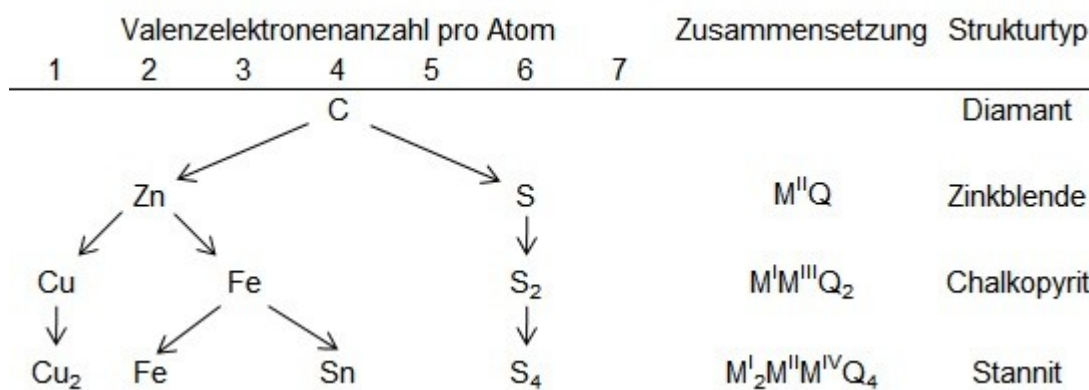


Abbildung 1.3: Splitting-Diagramm für Tetraederverbindungen

Parthé [Parthé2000] bezeichnet diese Tetraederverbindungen auch als Adamantanverbindungen. Als solche bezeichnet man normalvalente Tetraederstrukturen, bei denen die Schwefel- bzw. die Zinkgitterplätze von Sphalerit oder Wurtzit durch andere Anionen bzw. Kationen besetzt sind. Um zu ermitteln ob eine solche Adamantanverbindung für eine gewisse Zusam-

mensetzung existiert, müssen bei normalen Adamantanverbindungen, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich behandelt werden, genauso viele Anionen wie Kationen vorliegen. Weiterhin muss die durchschnittliche Valenzelektronenzahl pro Atom bei vier liegen. Im Sphalerit sind das zwei Valenzelektronen für Zink und sechs für Schwefel, so dass im Durchschnitt vier erreicht werden. Ersetzt man nun die Zinkkationen durch Kupfer und Eisen, muss zunächst die Zelle verdoppelt werden (zu Zn_2S_2), da die Elementarzelle von ZnS nicht genug Atompositionen für die systematische Besetzung mit unterschiedlichen Kationen hat. Kupfer(I) und Eisen(III) haben zusammen vier Valenzelektronen; die Schwefelanionen liefern jeweils sechs Valenzelektronen, so dass die resultierende Verbindung die Zusammensetzung CuFeS_2 haben muss, die auch als Chalkopyrit bekannt ist. Will man nun weitere Kationen einbringen, muss die Zelle nochmals verdoppelt werden und man kommt zu der Zusammensetzung $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ wie Brockway sie 1934 [Brockway1934] für Stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) ermittelt hat.

Bezüglich der Symmetrie verliert man durch die Besetzung des Kohlenstoffs durch Kationen und Anionen ein Inversionszentrum, welches genau in der Mitte der Verbindungsachse zwischen zwei Kohlenstoffatomen sitzt. Man verliert also die Hälfte aller Symmetrieelemente und muss aus einer Kohlenstofflage nun zwei Atomlagen machen, welche durch Anionen und Kationen besetzt sind. Die Erniedrigung der Symmetrie zeigt sich in den unterschiedlichen Raumgruppen. Der Diamant hat die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ der niedersymmetrische Sphalerit die Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Es besteht eine sogenannte Gruppe-Untergruppe Beziehung. Besetzt man nun die Zink-Kationen im Sphalerit durch beispielsweise Kupfer-, Zinn- und Eisenkationen, so ist dies nur möglich, wenn die Zelle vergrößert und die Symmetrie erniedrigt wird. Die resultierende Raumgruppe für Stannit ist $I\bar{4}2m$, also eine tetragonale Raumgruppe. Solche Strukturverwandtschaften lassen sich am besten mit einem sogenannten Bärnighausen Stammbaum [Bärnighausen1983] darstellen. Hier steht der Aristotyp, also z.B. der Diamant ganz oben. Von dort aus zeigen Pfeile den Übergang in die jeweilige Untergruppe. Die Art des Übergangs steht auf dem Pfeil und unterscheidet translationsgleiche und klassengleiche Übergänge. Translationengleiche Übergänge bezeichnen Übergänge in eine Untergruppe, bei der das Translationsgitter erhalten bleibt. Klassengleiche Übergänge beziehen sich auf Untergruppen, bei denen die Kristallklasse gleich bleibt. Zusätzlich gibt es auch noch isomorphe Übergänge, bei denen die Raumgruppe erhalten bleibt, die Größe der Elementarzelle sich aber verändert. Unter der Art des Übergangs stehen mögliche Ursprungsverschiebungen oder Zelltransformationen. Rechts neben dem Gruppe-Untergruppe-Schema stehen die Wyckoff-Positionen der einzelnen Atomlagen. Zwischen den einzelnen Lagen sind, falls nötig, Veränderungen der Lagekoordinaten vermerkt. Die nachfolgenden zwei Bärnighausen-

Stammbäume zeigen die Symmetrieverwandtschaften zwischen den höhersymmetrischen Raumgruppen, wie sie in den beiden Zinksulfidvarianten vorkommen und den davon abgeleiteten Untergruppen, wie sie in verschiedenen Tetraederstrukturen vorkommen. Abbildung 1.4 zeigt den Abstieg vom kubischen Diamanten in die tetragonalen Varianten, Abbildung 1.5 den vom Lonsdaleit bis in die monoklinen Varianten. Von den beiden Kohlenstoffmodifikationen und den Zinksulfidvarianten stehen die jeweiligen Elemente dabei, welche die Idealkoordinaten besetzen. Bei den niedersymmetrischen Raumgruppen sind nur die Idealkoordinaten gezeigt.

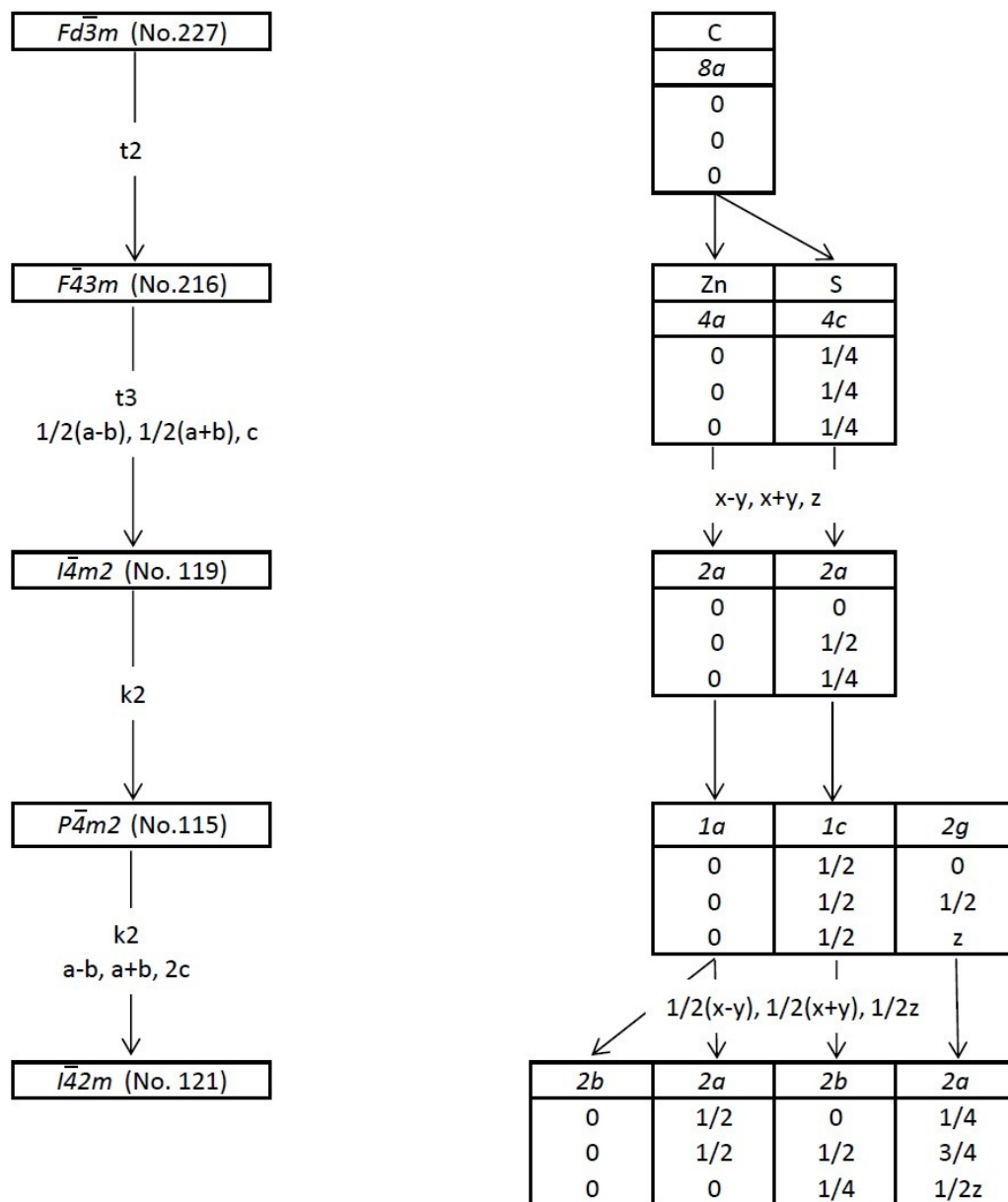


Abbildung 1.4: Bärnighausen-Stammbaum zur Darstellung der Ableitung vom Diamant über Sphalerit zu den jeweiligen Untergruppen bis ins Tetragonale.

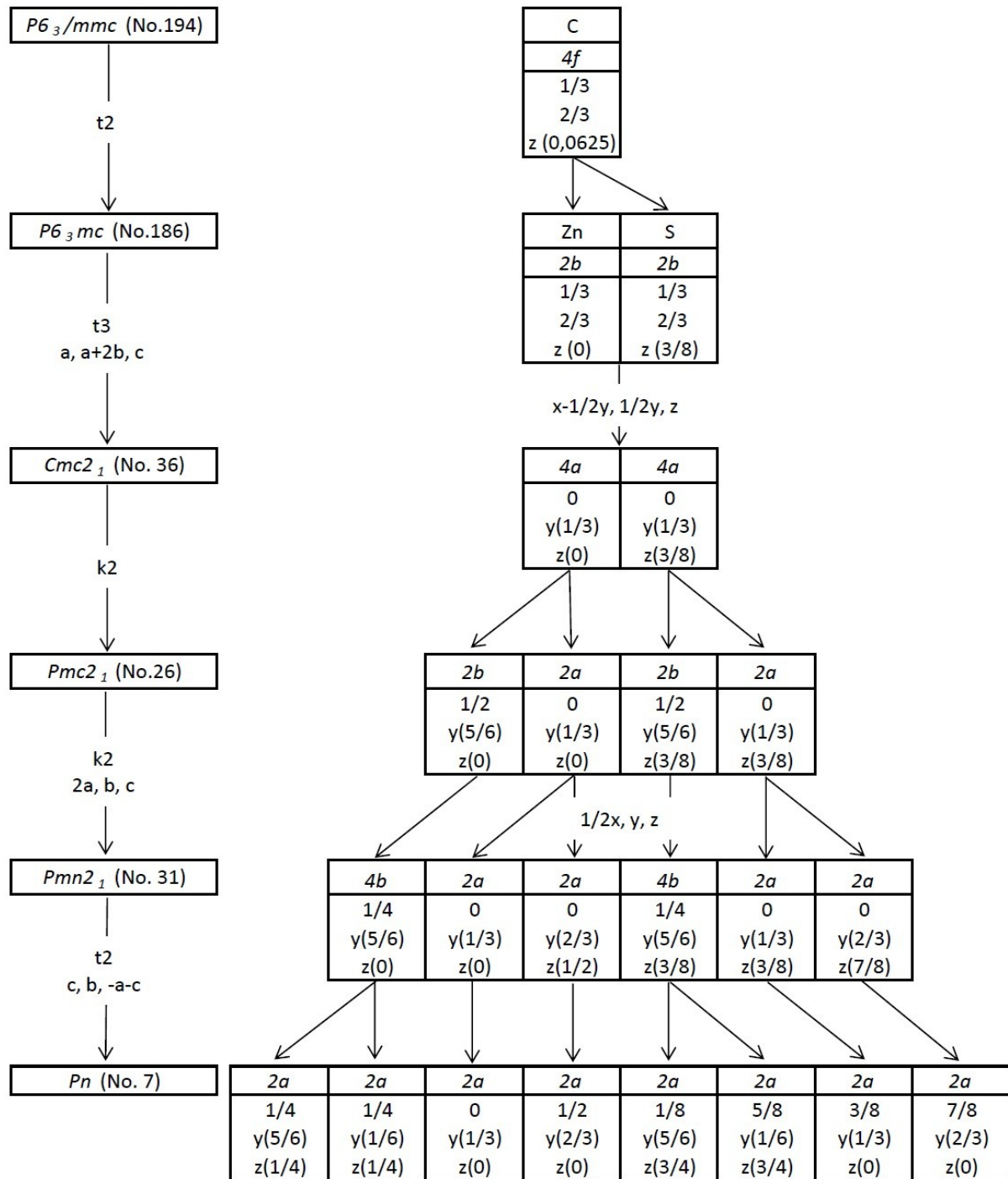


Abbildung 1.5: Bärnighausen-Stammbaum zur Darstellung der Ableitung vom Lonsdaleit über Wurtzit zu den jeweiligen Untergruppen bis ins Monokline.

1.2 Regeln zur Strukturvorhersage von Tetraederverbindungen

Nachdem Parthé 1969 [Parthé1969] die erste quaternäre Tetraederverbindung mit hexagonalem Überstrukturtyp synthetisierte und ihn in Anlehnung an den 1934 von Brockway [Brockway1934] synthetisierten Stannit, Wurtzstannit nannte, wurden in der darauffolgenden Zeit mehrere neue Verbindungen dieses Typs synthetisiert, welche entweder vom Stannit- oder vom Wurtzstannit-Typ abgeleitet waren. Seitdem wurden mehrere Versuche unternommen vorherzusagen, in welchem der beiden neue Tetraederverbindungen wahrscheinlich kristallisieren werden.

1972 [Robbins1972] untersuchte Robbins mehrere pseudo-binäre Systeme der Zusammensetzung $M^I M^{III} S_2 - ZnS$ ($M^I = Cu, Ag$; $M^{III} = Al, In, Ga$). Er ermittelte, bei welchen Zusammensetzungen und welchen Temperaturen Chalkopyrit-, Sphalerit- und Wurtzitphasen zu beobachten sind. Aus den Beobachtungen schlug er Phasendiagramme für diese Systeme vor. Dabei beschreibt er nur vereinzelt, um welche Verbindungen es sich aufgrund der stöchiometrischen Zusammensetzung hierbei handeln müsste. Durch seine Beobachtungen schlägt er vor, dass die Verbindungen, welche Silber als einwertiges Kation enthalten vom Wurtzit abgeleitete Strukturen bevorzugen im Gegensatz zu denen, die Kupfer enthalten. Begründet wird das mit dem größeren Ionenradius des Silbers und der etwas größeren Elektronegativität.

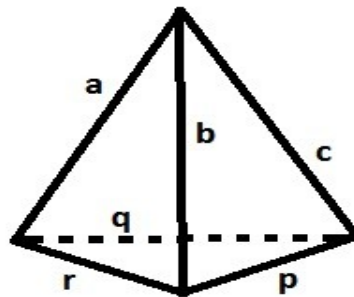
1976 veröffentlichte Fleet [Fleet1976] ein Modell, das wesentlich genauer beschreibt, welche Einflussfaktoren für die Bevorzugung einer Sphalerit- oder Wurtzitstruktur verantwortlich sind. Dazu untersuchte er 21 binäre Tetraederverbindungen, die entweder in Wurtzit- oder in Sphaleritstruktur vorliegen oder auch beide Strukturtypen bilden. Der wichtigste Faktor ist für ihn das c/a -Verhältnis der hexagonalen Elementarzelle, welches idealerweise bei 1.6330 liegt. Verbindungen, deren Wurtzitstruktur ein c/a -Verhältnis oberhalb dieses idealen Wertes besitzen, sind thermodynamisch stabiler in einer Sphaleritmodifikation. Verbindungen mit einem c/a -Verhältnis unter 1.6330 bilden eine Wurtzitstruktur aus. Weiterhin berichten die Autoren, dass das ideale c/a -Verhältnis bei Erhöhung der Temperatur ansteigt. Damit wird erklärt, warum bei gewissen Sphaleritmodifikationen bei höherer Temperatur Wurtzitstrukturen gebildet werden. ZnS geht beispielsweise bei 1020 °C in die Wurtzitstruktur über. Das heißt Wurtzit ist nach den Autoren bei höheren Temperaturen die thermodynamisch stabilere Form. Dieses Modell beschreibt bis auf zwei Ausnahmen, welche genau an der Grenze des idealen c/a -Verhältnisses liegen, die binären Tetraedersysteme sehr gut und ist teilweise auch ganz gut auf multinäre Tetraederverbindungen anwendbar. Auch dass sich vom Wurtzit abgeleitete Strukturen bei höheren Temperaturen eher bilden, wird durch dieses Modell ganz gut

erklärt. Allerdings ist das Modell nur bedingt zur Vorhersage geeignet, da sich die theoretische hexagonale Elementarzelle kaum vorhersagen lässt und die bei einer neuen Verbindung beteiligten Elemente nicht berücksichtigt werden. Das Modell eignet sich also mehr zur Nachbetrachtung einer gebildeten Verbindung.

Einen genaueren Ansatz zur Strukturvorhersage beschreibt Bernert [Bernert2005]: Dazu werden zunächst die Tetraedervolumina der einzelnen Kationentetraeder nach folgender Matrix [Bronstein1969] berechnet:

$$V = \left(\left(\frac{1}{288} \right) \times \begin{vmatrix} 0 & r^2 & q^2 & a^2 & 1 \\ r^2 & 0 & p^2 & b^2 & 1 \\ q^2 & p^2 & 0 & c^2 & 1 \\ a^2 & b^2 & c^2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} \right)^{1/2}$$

Hierbei stellen a, b, c, r, p und q die Kanten eines Tetraeders dar, die folgendermaßen angeordnet sind:



Anschließend wird das mittlere Volumen der Tetraeder um jedes Kation folgendermaßen berechnet:

$$\bar{V} = \frac{\sum_1^n V_i}{n}$$

Danach berechnet man die Abweichungen der einzelnen Tetraeder vom Mittelwert aller Tetraeder nach:

$$\Delta V_i = \left| \frac{V_i - \bar{V}}{\bar{V}} \right|$$

Aus den Abweichungen der einzelnen Tetraeder wird am Ende die durchschnittliche Abweichung vom mittleren Volumen der Tetraeder berechnet:

$$\overline{\Delta V_i} = \frac{\sum_i |\Delta V_i|}{i}$$

Laut Bernert bevorzugen Verbindungen mit einem $\overline{\Delta V_i}$ -Wert unter 5%, also Verbindungen deren Tetraeder relativ ähnliche Volumina besitzen, Sphaleritstruktur, während Verbindungen mit einem Wert größer als 10% zu einer Wurtzitstruktur tendieren. Dazwischen existiert ein Überlappbereich, in welchem beide Strukturtypen existieren. Dieses Modell sagt die Struktur multinärer Tetraederverbindungen relativ gut voraus, wenn die Tetraedervolumina in einer Verbindung entweder sehr ähnlich oder sehr unterschiedlich sind. Für den Überlappbereich ist eine Vorhersage schwierig.

Die in dieser Arbeit vorgestellten quaternären Kupfer-, Silber-, und Lithium-Tetraederverbindungen sowie neuere Verbindungen der Literatur sollen mit Hilfe der beschriebenen Modelle untersucht werden, um so die Modelle zu verifizieren und möglicherweise zu verfeinern.

1.3 Physikalische Eigenschaften und Anwendungen von Tetraederverbindungen

Neben den strukturellen und grundlegenden Erkenntnissen, welche neue Verbindungen ermöglichen, sind es besonders die technischen Anwendungen, welche den längerfristigen Blick von Forschung und Industrie auf spezielle Verbindungen gewährleisten. Im Bereich der Tetraederverbindungen eröffnet sich, auch aus den zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten, ein sehr breites Spektrum an möglichen Anwendungen, welche im Folgenden aufgezeigt werden sollen.

1.3.1 Magnetische Eigenschaften

Zunächst sollen die in der Literatur untersuchten magnetischen Eigenschaften von Tetraederverbindungen gezeigt werden. Magnetismus resultiert aus der unterschiedlichen Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen. Besitzt eine Verbindung ausschließlich gepaarte Elektronen, bezeichnet man sie als diamagnetisch. Verbindungen die ungepaarte Elektronen besitzen, bezeichnet man als paramagnetisch. Die magnetischen Momente sind bei Paramagneten zufällig angeordnet und richten sich nur dann aus, wenn ein äußeres Magnetfeld auf den Paramagneten wirkt. Entfernt man dieses äußere Magnetfeld, bricht der induzierte Magnetismus wieder zusammen. Sind die magnetischen Momente auch ohne äußeres Feld parallel angeordnet, bezeichnet man dies als Ferromagnetismus. Die in der Umgangssprache als „Magnet“ bezeichneten Verbindungen sind ferromagnetisch. Sie magnetisieren andere Gegenstände und ziehen diese an bzw. stoßen sie ab. Antiferromagnetismus tritt dann auf, wenn die magnetischen Momente antiparallel angeordnet sind und sich somit genau aufheben. Dies ist allerdings nur bis zu einer bestimmten Ordnungstemperatur, der Neél-Temperatur der Fall, oberhalb derer die Verbindungen paramagnetisch werden. Die physikalische Größe, mit der man die Magnetisierbarkeit von Verbindungen angibt, ist die Suszeptibilität χ . Diese ist allgemein definiert als

$$\chi_{i,j} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}$$

$\chi_{i,j}$ bezeichnet hierbei die Änderung der Magnetisierung bei gleichzeitiger Änderung der magnetischen Feldstärke. Die Suszeptibilität wird für diamagnetische Substanzen negativ, da diese versuchen, das äußere Magnetfeld zu verdrängen und ihre magn. Momente diesem Feld entgegen auszurichten. Bei Paramagneten ist die Suszeptibilität positiv, d.h. diese verstärken

durch Ausrichten ihrer magn. Momente das äußere magn. Feld. Ferromagneten zeigen dasselbe Verhalten bis zu einem Sättigungswert, an dem alle magn. Momente ausgerichtet sind. Bei Antiferromagneten nimmt die Suszeptibilität bis zur Néel-Temperatur zu und sinkt dann wieder, da sich die magn. Momente dann zunehmend zufällig anordnen.

Allemand [Allemand1970] publizierte 1970 eine Reihe von quaternären Kupfersulfiden der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ und $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn}$ und untersuchten diese auf ihr magnetisches Moment. Dabei geben sie für alle Verbindungen antiferromagnetisches Verhalten an, wobei bei $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ auch Spuren von Ferromagnetismus auftraten. Die höchste Néel-Temperatur zeigte dabei $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ mit 36 K.

Guen [Guen1980] untersuchte Verbindungen des Typs $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_4$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$, $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ und $\text{Q} = \text{S, Se}$ unter anderem auf deren magnetische Eigenschaften und Suszeptibilitäten. Dabei wurde ermittelt, dass vor allem die zweiwertigen Kationen die magnetischen Eigenschaften bestimmen. Verbindungen, welche Zink als zweiwertiges Kation besitzen, sind diamagnetisch, während in Verbindungen mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ die antiferromagnetische Momente dominant sind. Wird Schwefel jedoch gegen Selen ausgetauscht, nehmen die ferromagnetischen Anteile zu.

Shapira [Shapira1988] und McCabe [McCabe1997] untersuchten Mischkristallreihen, bei denen Mangan gegen Zink substituiert wurde. Dabei fanden sie heraus, dass mit steigendem Zinkgehalt die antiferromagnetische Kopplung aufgrund der Mangankationen schwächer wird, dass also diamagnetische Eigenschaften die antiferromagnetischen verdrängen.

Chen et al. [Chen1992] untersuchten mehrere Verbindungen auf ihren Magnetismus, wobei hier erstmals auch Verbindungen betrachtet wurden, welche Silber als einwertiges Kation und Tellur als Anion enthielten. Das zweiwertige Kation war bei allen Verbindungen Mangan. Dabei zeigten die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Si, Ge, Sn})\text{Se}_4$ und $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Si, Ge})\text{Te}_4$ antiferromagnetisches Verhalten und die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{MnSnTe}_4$, $\text{Ag}_2\text{MnSiSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{MnGeSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{MnSiTe}_4$, $\text{Ag}_2\text{MnGeTe}_4$ und $\text{Ag}_2\text{MnSnTe}_4$ ferrimagnetisches Verhalten. Für $\text{Cu}_2\text{MnGeTe}_4$ sowie $\text{Ag}_2\text{MnSnSe}_4$ wurden zwei Phasen gefunden, von denen je eine antiferromagnetisch und die andere ferrimagnetisch war. Jedoch enthielten fast alle Ansätze Nebenphasen, so dass schwer abzuschätzen ist, wie groß der Anteil der Nebenphasen am magnetischen Moment ist.

Wooley [Wooley2003] untersuchte die Verbindung $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ und fand dafür eine Néel-Temperatur von 240 K. Auch diese Verbindung zeigt hauptsächlich antiferromagnetisches Verhalten mit einem geringen ferromagnetischen Anteil bis 60 K. Unterhalb dieser Tempera-

tur nimmt das ferromagnetische Verhalten stark zu. Die Autoren begründen dies mit einer nicht-konstanten Änderung des Winkels in dem die magnetischen Spins ausgerichtet sind.

Bernardini [Bernardini2000] und Caneschi [Caneschi2004] untersuchten beide die magnetischen Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ und fanden beide einen antiferromagnetischen Übergang unterhalb der Néel-Temperatur.

2010 fand Quintero [Quintero2010] für $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ ebenfalls einen antiferromagnetischen Übergang unterhalb der Néel-Temperatur.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass bei den quaternären Tetraederverbindungen, die zweiwertige Kationen mit ungerader Elektronenanzahl besitzen, antiferromagnetische Momente dominieren. Allerdings werden bei fast allen Veröffentlichungen geringe Mengen an Nebenphasen erwähnt, welche die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen können. Die Verbindungen, die nur gepaarte Elektronen besitzen, bilden Diamagnetismus aus.

1.3.2 „Multiferroics“ oder „magnetoelektrische“ Materialien

Seit einiger Zeit wird vermehrt an der Kombination von elektrischen und magnetischen Eigenschaften geforscht. Materialien, in denen die beiden Eigenschaften gekoppelt miteinander vorliegen, werden in der Literatur als „Multiferroics“ bezeichnet. Eigentlich beschreibt der Begriff die Kombination mehrerer Ferrozustände, also Ferroelastizität, Ferroelektrizität und Ferromagnetismus. Am interessantesten hat sich jedoch in letzter Zeit die Kombination von Ferroelektrizität und Ferromagnetismus herausgestellt. Weitere Forschungen beschreiben den sogenannten „Magnetoelektrischen Effekt“. Dieser beschreibt die Möglichkeit, in einer Verbindung durch Anlegen eines magnetischen Feldes eine Polarisierung zu erzeugen oder entgegengesetzt durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine magnetische Ordnung hervorzurufen. Dies wird als linearer Effekt bezeichnet. Als nicht-linearen Effekt bezeichnet man, wenn eine Polarisierung oder eine magnetische Ordnung durch Anlegen eines elektrischen Feldes zusammen mit einem magnetischen Feld erzeugt wird. Dies wird von Eerenstein [Eerenstein2006] beschrieben. Hervorgerufen wird diese Polarisierung durch die kooperative Auslenkung der Atompositionen. Diese tritt nur bei nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen auf. Das ist der Grund, warum Adamantanverbindungen besonders interessant für diese Anwendung sind, da bei diesen die Tetraederspitzen üblicherweise alle in eine Richtung zeigen, was zu einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe führt. 2009 veröffentlicht Nénert [Nénert2009] dann einen

Artikel, in dem er durch Symmetrieargumente darlegt, dass ternäre und quaternäre Tetraederverbindungen interessante Kandidaten für „Multiferroics“ sind. Dabei zitiert er die aus der Literatur bekannten Umwandlungstemperaturen für $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$, also die Temperaturen, bei denen die Verbindungen eine langreichweitige magnetische Ordnung zeigen. Diese liegen bei sehr niedrigen Temperaturen. Dann untersucht er die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ auf den Zusammenhang zwischen kristallographischer Raumgruppe und magnetischer Raumgruppe und zeigt dabei durch theoretische Betrachtungen, dass generell die quaternären Kupfer-Tetraederverbindungen interessante Kandidaten für Multiferroics sind. Im Speziellen zeigt er, dass $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ein magnetisch induziertes Ferroelektrika sein müsste. Weiterhin erklärt er, dass $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ beide gute Kandidaten für Magnetoelektrika sind, also dass man bei beiden Verbindungen mit Hilfe eines magnetischen Feldes die Polarisation spontan verändern kann. Hier hofft er Experimente voran zu bringen, welche die Theorie experimentell bestätigen sollen. In diesem Bezug sind natürlich auch die in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen, insbesondere $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$, interessante Kandidaten für diese Eigenschaften.

1.3.3 Tetraederverbindungen in Solarzellen

Die elektrischen und optischen Eigenschaften der quaternären Tetraederverbindungen in Kombination werden in letzter Zeit sehr häufig und genau untersucht, da sich diese Verbindungen hervorragend für Solarzellen eignen und das Potential besitzen, bereits etablierte Systeme vom Markt zu verdrängen. Die ternäre Adamantanverbindung CuInS_2 wurde bereits weitreichend untersucht und gilt als sehr vielversprechender Kandidat für Solarzellen, der bereits technisch angewandt wird. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit CuInS_2 und CuInSe_2 , deren Eigenschaften und Effizienz in Solarzellen bekannt sind und bis in die aktuelle Zeit immer wieder optimiert werden [Panthani2013]. 2005 verglich Klenk [Klenk2005] mehrere Solarzellen mit CuInS_2 als Absorbermaterial und verschiedenen anderen Schichten und kam bei den verschiedenen Ansätzen auf einen Maximalwert von 12,3 % Effizienz. Dies ist so hoch, dass CuInS_2 bereits mit den etablierten Materialien konkurrieren kann. Anhand dieses Artikels lässt sich gut ermessen, wie stark man ein Absorbermaterial „tunen“ kann, um es für die Anwendung deutlich effizienter zu machen. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) wurde von Katagiri [Katagiri2001] als Absorbermaterial in Solarzellen verwendet und kam auf eine Umwandlungseffizienz von 2,62 %, was noch relativ niedrig ist. 2013 berichtet Shin [Shin2013] bereits von einer Solarzelle mit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ als Absorber, die 8,4 % Effizienz besitzt. In einem

Patent vom 2013 [Kenkyushu2013] wird eine Solarzelle gezeigt, welche mit Zinn dotiertes Cu_2GeS_3 enthält. Die Effizienz liegt hier bei etwa 8 %. Die Wellenlänge lässt sich durch die unterschiedlichen Verhältnisse von Sn zu Ge von 0,9 eV bis 1,55 eV variieren.

Die hier erwähnten Zitate bilden nur einen kleinen Ausschnitt aus der Literatur ab. Die Nutzung von Tetraederverbindungen in Solarzellen ist aktuell sehr stark im Fokus der Wissenschaft und wäre Thema einer eigenen Arbeit zu diesem Thema. Entscheidend für die potentielle Nutzung in Solarzellen ist eine Bandlücke zwischen 1,0 und 2,0 eV [Hovel1975], am besten in der Nähe von 1,5 eV. Dies ist für die in dieser Arbeit vorgestellten Silber- und Kupferverbindungen meist erfüllt, so dass diese hier ein potentielles Anwendungsgebiet besitzen.

1.3.4 Tetraederverbindungen als Topologische Isolatoren

Die neueste Anwendung von ternären und quaternären Tetraederverbindungen sind topologische Isolatoren, wie sie 2005 von Kane [Kane2005] vorhergesagt wurden und die 2007 schließlich von Molenkamp [Molenkamp2007] entdeckt wurden. 2010 veröffentlichte Moore [Moore2010] dann einen Übersichtsartikel, der die verstärkte Forschung auf diesem Gebiet einleitete. Unter einem topologischen Isolator versteht man einen Stoff, bei dem sich der Bulk wie ein gewöhnlicher Isolator verhält. Allerdings befinden sich auf dessen Oberfläche Zustände, die innerhalb der Bandlücke liegen und somit einen Ladungstransport ermöglichen können. Für jede Energie gibt es jeweils nur einen einzigen Zustand der Ladungstransport ermöglicht, so dass kaum Streuung stattfindet. Üblicherweise konnte dies bisher bei Verbindungen wie Bi_2Te_3 beobachtet werden. 2010 veröffentlichte Chen [Chen2010] einen Artikel in dem er diese Eigenschaft auch für quaternäre Tetraederverbindungen postuliert. Entscheidend dafür sind die Spin-Bahn-Kopplung am oberen Ende des Valenzbands sowie die Bandlücke zwischen s- und p-Orbitalen. Dies wird bei den Tetraederverbindungen dadurch erreicht, dass relativ schwere Elemente beteiligt sind, die eine starke Spin-Bahn-Kopplung ermöglichen. Chen konnte dies für die quaternären Tetraederverbindungen $\text{Cu}_2\text{HgPbSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdPbSe}_4$, $\text{Ag}_2\text{HgPbSe}_4$ und $\text{Ag}_2\text{CdPbTe}_4$ feststellen, wobei $\text{Ag}_2\text{HgPbSe}_4$ mit 47 meV die größte Bandlücke besitzt. Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen eignen sich zwar höchstwahrscheinlich nicht als topologische Isolatoren, dennoch bilden sie möglicherweise die Grundlage zur Synthese der höheren Homologen, die durchaus für diese Anwendung interessant sein könnten. Außerdem ist die Forschung auf diesem Gebiet generell erst am Anfang,

so dass in nächster Zeit womöglich mehrere Tetraederverbindungen als topologische Isolatoren identifiziert werden können.

1.3.5 Photokatalyse

Als weiteres Anwendungsgebiet soll hier noch die Photokatalyse genannt werden, also die Umwandlung eines Stoffes in einen anderen mittels Licht und eines Katalysators. Die Photokatalyse stellt zwar kein typisches Anwendungsgebiet für Tetraederverbindungen dar, soll hier aber aufgrund der neueren Entwicklung dennoch genannt werden, da sie möglicherweise für einige der bekannten Verbindungen Anwendung finden könnte. Tsuji [Tsuji2006] schreibt in seinem 2006 veröffentlichten Artikel, dass mit Ni^{2+} , Cu^{2+} und Pb^{2+} dotiertes ZnS einen guten Katalysator für die Aufspaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff darstellt. Deswegen untersuchte er die Wirksamkeit von „festen Lösungen“ aus ZnS, AgInS_2 und CuInS_2 mit verschiedenen Anteilen der drei Verbindungen in der festen Lösung. Diese lieferten eine höhere Aktivität als die zuvor untersuchten Lösungen [Tsuji2005] aus ZnS und jeweils einer der beiden Verbindungen CuInS_2 und AgInS_2 . Die Autoren vermuten, dass dies an der Wechselwirkung der Cu-3d-Orbitale mit den 4d-Orbitalen des Silbers im Valenzband zusammenhängt. Die Verbindung $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{ZnS}_2$ mit der Bandlücke 1.77 eV produzierte hierbei $7.9 \frac{\text{L}}{\text{h} \cdot \text{m}^2} \text{H}_2$ aus Wasser.

2010 untersuchte Tsuji [Tsuji2010] dann die quaternären Tetraederverbindungen $\text{M}^{\text{I}}_2\text{ZnM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag, Cu}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn, Ge}$) im Zusammenspiel mit Ruthenium oder Platin als Co-Katalysator auf die Wasserstoffentwicklung unter sichtbarem Licht. Die Untersuchungen zeigen, dass die Umwandlungsaktivität auch von den Synthesebedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) abhängt. $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ($323 \frac{\text{L}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$) und $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ ($482 \frac{\text{L}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$) lieferten hier die größten Aktivitäten. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass bei $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ($2 \frac{\text{L}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$) die Aktivität extrem ansteigt, wenn man die Hälfte der Kupfer-Plätze mit Silber besetzt ($304 \frac{\text{L}}{\text{h} \cdot \text{m}^2}$). Es wird sich zeigen, ob in den nächsten Jahren die Photokatalyse auch verstärkt bei Tetraederverbindungen untersucht wird. Aufgrund der vielen Variationsmöglichkeiten ist dies auf jeden Fall wahrscheinlich.

2 Experimentelles

2.1 Verwendete Chemikalien

Zur Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die in Tabelle 2.1 aufgezählten Verbindungen verwendet.

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien zur Synthese

Substanz	Hersteller	Form	Reinheit
Arsen	sublimiert	Shots	Röntgen. phasenrein
Cadmium	Chempur	Pulver	99,5 %
Eisen	Riedel-de Haën	Pulver	99 %
Eisensulfid	Chempur	Pulver	99,9 %
Germanium	Heraeus	Pulver	99,999 %
Hafnium	Heraeus	Pulver	99,8 %
Indium	Chempur	Shots	99,999 %
Kobalt	Ventron	Pulver	99 %
Kupfer	Alfa-Aesar	Stückchen	99,999 %
Lithiumsulfid	Alfa-Aesar	Pulver	99,9 %
Mangan	Alfa-Aesar	Pulver	99,3 %
Nickel	Chempur	Pulver	99 %
Schwefel	ChemPur	Shots	99,999 %
Silber	ChemPur	Pulver	99,9 %
Silicium	Alfa-Aesar	Pulver	99,9 %
Titan	Dr. Theodor Schuchardt	Pulver	98,5 % - 99,5 %
Zink	Merck	Pulver	95 %
Zinn	Alfa-Aesar	Pulver	99,9 %
Zirkonium	Heraeus	Pulver	99,8 %

Das verwendete Arsen wurde in einer evakuierten Duranglasampulle (25cm) durch Sublimation in einem Temperaturgradienten (300°C bis RT) von Arsenoxiden gereinigt und anschließend in einem Schlenkgefäß unter Argon aufbewahrt. Lithiumsulfid wurde in der Glovebox

aufbewahrt um eine Reaktion mit Wasser zu vermeiden. Die restlichen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2.2 Präparation und Einwaage

Üblicherweise wurden alle in dieser Arbeit besprochenen Ansätze in evakuierte Quarzglasampullen eingewogen. Diese wurden mindestens dreimal bei einem Vakuum von etwa 10^{-3} mbar evakuiert und anschließend mit reinem Argon gespült. Dann wurde unter Vakuum abgeschmolzen und die Ampullen in einem Röhrenofen dem in den jeweiligen Kapiteln erwähnten Temperaturprogramm unterworfen.

Falls die jeweiligen Ansätze luftempfindliche Verbindungen enthielten, wurde entweder in Graphit- oder in Sigradur®-Tiegel [Dübken1984] eingewogen, die dann ebenfalls in Quarzglasampullen eingeschlossen wurden. Aufgrund der Größe waren die Ampullen für die Sigradur-Tiegel deutlich größer. Bei den Sigradur-Tiegeln handelt es sich um Glaskohlenstoff, welcher relativ inert gegenüber den in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen und Temperaturen ist. Die Tiegel wurden nach jeder Verwendung vollständig gereinigt. Außerdem wurden teilweise normale Quarzglasampullen verwendet, an deren Innenseite durch Pyrolyse von Aceton eine dünne Graphitschicht aufgebracht wurde.

Die Einwaage der Verbindungen wurde auf einer Analysenwaage der Firma Kern (Genauigkeit = 0,1 mg) entsprechend der Zusammensetzung des gewünschten Produkts eingewogen.

Die genaueren Angaben zu den jeweiligen Ansätzen sind den jeweiligen Kapiteln zu entnehmen.

2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Bis auf die Messung von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ wurden alle Pulveraufnahmen mit einem Stadi P Pulverdiffraktometer der Firma Stoe durchgeführt. Verwendet wurde $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ mit einem Germanium-Einkristall als Monochromator. Die luftstabilen Verbindungen wurden auf Flachbettträgern gemessen, die luftempfindlichen Verbindungen mittels Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Alle Messungen fanden in Transmissionsstellung statt. Detektiert wurde mittels PSD (position sensitive detector), gemessen in einem 2θ -Bereich von 8° - 90° . Die Auswertung wurde mit WinXPow [WinXPow] durchgeführt.

2.4 Einkristallstrukturanalyse

Für die Einkristallmessungen und -auswertungen kamen drei verschiedene Mess-Systeme und zwei verschiedene Auswertungsprogramme zum Einsatz. Der größte Teil der Arbeit wurde auf einem Stoe IPDS I (imaging plate detection system) mit Molybän-Strahlung der Wellenlänge 0,71073 Å (mit Graphitmonochromator) gemessen. Bei den IPDS-Messungen wurden zur Optimierung der Kristallform das Programm X-SHAPE [X-SHAPE] verwendet, die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit dem Programm X-RED [X-RED]. Teilweise wurde auch auf einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) Gemini R Ultra Diffraktometer mit Mo-Strahlung aus einer sealed-tube-Röhre und einem Ruby CCD-Detektor gemessen. Vor allem die Lithiumverbindungen wurden außerdem auf einem SuperNova-Gerät mit Atlas CCD-Detektor gemessen (Mo-Strahlung), welches eine microfocus-Cu-Quelle besaß, die die Bestimmung sehr kleiner Kristalle ermöglichte. Die luftempfindlichen Kristalle wurden dabei auf einem „loop“ aufgebracht, mit dem die Kristalle aus einer Schale mit Mineralöl gefischt wurden. Dann wurden sie im Röntgenstrahl in einem 120 K kalten Stickstoffstrom gekühlt. Bei beiden Systemen von Agilent Technologies wurde zur Datensammlung, Reduktion und zur Absorptionskorrektur (analytisch) die CrysAlis software [CrysAlis] verwendet. Zur Strukturlösung kamen die Programme SIR-2004 [SIR2004] und Superflip [Superflip] zum Einsatz, die Verfeinerung wurde mit Shelxs [SHELXL] gemacht. Weiterhin wurde X-Prep [X-Prep] zur Bestimmung der wahrscheinlichsten Elementarzelle benutzt.

2.5 Differential-Thermo-Analyse

Die in dieser Arbeit durchgeführten Differential-Thermo-Analysen (DTA) wurden auf einem TMA 92-16 der Firma Setaram durchgeführt. Dafür wurde etwas Pulver der Probensubstanz in ein Quarzröhrchen (3mm Außendurchmesser) überführt und dann unter Vakuum abgeschmolzen. Als chemisch inerte Vergleichssubstanz wurde Al_2O_3 verwendet. Üblicherweise wurden zwei Aufwärm- und zwei Abkühlkurven erstellt, um Hinweise über das Schmelzverhalten zu erhalten. Die Aufheizrate betrug, wenn in den einzelnen Kapiteln nichts anderes erwähnt wird, während des ersten Aufheizvorgangs 5 K pro Minute, während des zweiten Aufheizvorgangs 10 K pro Minute.

2.6 Magnetische Messungen

Die SQUID-Messungen wurden alle von Dr. Matthias Sperl am Institut für Physik der Universität Regensburg durchgeführt. Gemessen wurde auf einem MPMS (Magnetic Property Measurement System) XL von QuantumDesign.

Die Messungen des magnetischen Moments gegen die magnetische Feldstärke fand bei einer Temperatur von 2K und einer Amplitude von 0.5 cm statt. Es wurden 10 Zyklen mit 10 Scans pro Messung bei einer Frequenz von 2.5 Hz durchgeführt.

Die Messungen des magnetischen Moments gegen die Temperatur fand bei 100 Oe mit einer Amplitude von 3 cm statt. Es wurden 15 Zyklen mit 10 Scans pro Messung bei einer Frequenz von 0.5 Hz durchgeführt.

3 Quaternäre Silbersulfide

3.1 Einleitung und Literaturübersicht

Von den quaternären Silbersulfiden der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_4$, sind wie in [Greil2010] gezeigt, deutlich weniger bekannt als bei den analogen Kupfersulfiden. Die Synthese ist hier deutlich schwieriger und die Stabilität der Verbindungen deutlich geringer. In Folge dessen sind in der Literatur nur in relativ großen Abständen neue Verbindungen dieses Typs erschienen. In den 45 Jahren, die seit der Ersten dargestellten quaternären Silberverbindungen bis jetzt vergangen sind konnten erst acht weitere dargestellt werden.

Caye [Caye1968] synthetisierte 1968 die zum Stannit analoge Silberverbindung $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ und beschreibt sie als tetragonal. 1968 konnten dann von Parthé [Parthé1968] zusammen mit einigen Kupferverbindungen vier quaternäre Silberverbindungen, $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{CdSnSe}_4$ und $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ hergestellt werden.

1990 konnte Himmrich [Himmrich1991] in ihrer Dissertation zusammen mit einigen quaternären Seleniden auch die beiden Verbindungen $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ und $\text{Ag}_2\text{HgSiS}_4$ darstellen, die jedoch nur für kurze Zeit stabil sind. Himmrich beschreibt die Synthese der Verbindungen als äußerst schwierig. Es werden immer binäre und ternäre Nebenprodukte beobachtet, zudem zersetzen sich die Verbindungen schon nach kurzer Zeit. Es konnten zwar durch Röntgenbeugung Gitterkonstanten ermittelt werden, jedoch war keine dieser Proben phasenrein. Ebenso konnte keine Struktur bestimmt werden, da die Verbindungen extrem luftempfindlich sind.

2005 untersuchten Parasyuk et al. [Parasyuk2005a] das Ag_2S - HgS - SnS_2 -System. Sie konnten zeigen, dass die Verbindung $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ nur in einem sehr kleinen Stöchiometrie- und Temperaturintervall existiert. Außerhalb des Intervalls liegen die Phasen Ag_2SnS_3 und HgS vor. Auch die Bildung des Argyrodits Ag_8SnS_6 , sowie der Verbindung $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ muss vermieden werden. Diese Beobachtungen stützen die Vermutung, dass die Synthese quaternärer Silbersulfide relativ schwierig ist.

1991 berichten Lamarche et al. [Lamarche1991] dann von zwei weiteren Silbersulfiden. Diese wurden in einer ganzen Reihe von Synthesen erhalten, welche alle Mn^{2+} enthielten. Ziel war hier, die Proben auf ihren Magnetismus hin zu untersuchen. Im Gegensatz zu den analogen Verbindungen mit Kupfer als einwertigem Kation, beobachten die Autoren bei den Silbersul-

fiden im Pulverdiagramm meist Fremdreﬂexe. Statt der Verbindung $\text{Ag}_2\text{MnSiS}_4$ erhielten sie bei mehreren Temperaturen stets nur Mehrphasengemische. Die Verbindungen $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Ag}_2\text{MnGeS}_4$ konnten laut Autoren einphasig erhalten werden, wobei sie bei der Zinnverbindung oberhalb von 625°C eine kubische und bei 550°C eine orthorhombische Modifikation beobachteten. Die Germaniumverbindung kristallisiert orthorhombisch. Die quaternären Silbersulfide zeigen laut Lamarche antiferromagnetisches Verhalten.

2010 untersuchte Parasyuk [Parasyuk2010] das System $\text{Ag}_2\text{S-ZnS-GeS}_2$. Dabei konnte die Verbindung $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ entdeckt werden, die laut Autoren mit den Verbindungen Ag_8GeS_6 , Ag_4GeS_4 und Ag_2GeS_3 neben ZnS im Gleichgewicht steht. Es konnte ein Pulverdiagramm aufgenommen werden und unter der Annahme dass die Verbindung isostrukturell zu $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ kristallisiert, eine Rietveldverfeinerung durchgeführt werden. Die ermittelte Struktur ist hier tetragonal, was jedoch zu erwarten ist, da Stannit als Indizierungsgrundlage verwendet wurde.

Brunetta [Brunetta2012b] konnte 2012 die Verbindung, $\text{Ag}_2\text{ZnSiS}_4$ darstellen und fügte $\text{Ag}_2\text{FeSiS}_4$ 2013 [Brunetta2013] hinzu. Somit stellte er die beiden ersten quaternären Silbersulfide dar, die Silizium als vierwertiges Kation enthielten. Die Synthese fand im Graphittiegel und in der Glovebox statt, so dass die Stabilität gewährleistet werden konnte.

Die Synthese von quaternären Silbersulfiden ist im Vergleich zu den analogen Kupferverbindungen in den meisten Fällen deutlich schwieriger. Das erklärt auch, warum bisher in der Literatur deutlich weniger erwähnt werden. Die Gründe dafür liegen mit Sicherheit an den Ionenleitenden Eigenschaften, die durch das mobile Silber-Ion auftreten. Ein weiterer Grund ist auch, dass die ternären Silbersulfide zusammen mit den binären Nebengruppenmetallsulfiden unter Normaldruck einfach stabiler sind als die jeweiligen quaternären Silbersulfide. Die oben erwähnten Studien von Himmrich [Himmrich1991] und auch die von Parasyuk meist studierten Phasendiagramme (z.B. [Parasyuk2003]) belegen dieses Verhalten. Auch während der dieser Arbeit vorrangegangenen Diplomarbeit konnte dieser Trend schon bestätigt werden, da sich auch in den dort durchgeführten Versuchen bevorzugt Argyrodite oder andere ternäre Nebenprodukte bildeten.

3.1.1 Das System $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Die Verbindung $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ wurde bereits während der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit [Greil2010] untersucht. Dort gelang es, die Verbindung im Pulver phasenrein darzustellen. Zu der damaligen Zeit konnte im Pulverdiagramm eine orthorhombische Zelle mit den Gitterparametern $a = 8.171 \text{ \AA}$, $b = 6.943 \text{ \AA}$, $c = 6.652 \text{ \AA}$ indiziert werden. Als Raumgruppe wurde $Pmn2_1$ gewählt, da das gemessene Pulverdiagramm eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus der Struktur von $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ ($Pmn2_1$) berechneten theoretischen Pulverdiagramm lieferte. Es konnte jedoch während der Diplomarbeit kein passender Einkristall gefunden werden, so dass die Bestimmung der Kristallstruktur sowie die weitere Untersuchung der Verbindung in dieser Arbeit durchgeführt werden sollte.

In der Literatur erwähnt Lamarche et al. [Lamarche1991] die Verbindung unter mehreren anderen Mn^{2+} -haltigen Tetraederverbindungen. Dort wird die Verbindung als orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 8.019 \text{ \AA}$, $b = 6.964 \text{ \AA}$ und $c = 6.527 \text{ \AA}$ beschrieben und zeigt somit eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen. Desweiteren beobachteten die Autoren bei 625°C eine kubische Phase, die noch etwas orthorhombische Phase enthält. Allerdings wurden keine Pulverdaten angegeben, so dass sich diese Beobachtung nicht wirklich nachvollziehen lässt. Auch wird keine Kristallstruktur erwähnt. Die Autoren haben in diesem Artikel außerdem die magnetischen Eigenschaften untersucht und geben für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ antiferromagnetisches Verhalten an.

Die magnetischen Eigenschaften sowie das Verhalten der Verbindung bei höheren Temperaturen, wurden auch während dieser Arbeit untersucht. In Kooperation mit G. Nénert sollte die Eignung der Verbindung als „multiferroic“ untersucht werden. „Multiferroics“ sind Verbindungen, die gleichzeitig ferromagnetische und ferroelektrische Eigenschaften zeigen, wodurch es zu einer Wechselwirkung zwischen Magnetisierung und elektrischer Polarisierung kommt (s. Kapitel 1.3.2). G. Nénert hat diesen Effekt bereits theoretisch an Verbindungen des Typs $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ untersucht [Nénert2009]. Dabei fand er heraus, dass nicht zentrosymmetrische quaternäre Tetraederverbindungen insbesondere mit der Raumgruppe $Pmn2_1$ eine starke spontane Polarisierung hervorrufen müssten. Dies wollte er nun praktisch unter anderem bei $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ untersuchen, weswegen die Verbindung in hoher Reinheit dargestellt wurde, um SQUID-Messungen bei niedrigen Temperaturen durchzuführen.

J. Lekse erwähnt die Verbindung ebenfalls in seiner Dissertation [Lekse2009a]. Er synthetisierte die Verbindung aus den Elementen, berichtet aber von Problemen, ein phasenreines

Pulver sowie gute Einkristalle zu erhalten. Daraufhin versuchte er Iod als Transportmittel zu verwenden und erhielt auch Einkristalle deren Zusammensetzung mittels SEM/EDS ungefähr zu $\text{Ag}_{13}\text{Mn}_{9,5}\text{Sn}_{28,5}\text{S}_{48}$ bestimmt wurde. Mehrere Versuche, die Verbindung bei verschiedenen Temperaturen herzustellen wurden durchgeführt, bis ein „nahezu phasenreines Produkt“ das noch etwas SnS enthielt erhalten wurde, welches auch akzeptable Einkristalle enthielt. Die Strukturlösung zeigte an, dass alle Atome tetraedrisch umgeben sind. Es wurde eine orthorhombische Symmetrie gewählt, die jedoch keine zufriedenstellenden Güteparameter lieferte. Lekse erwähnt, dass der resultierende R1-Wert von 6,28 % auf ein mögliches Symmetrieproblem hindeutet. Spuren von SnS im Pulver verhinderten außerdem laut dem Autor, dass magnetische Messungen durchgeführt werden konnten.

Zur Synthese von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ wurden die Elemente in einer Quarzglasampulle stöchiometrisch eingewogen und unter Vakuum bei ca. 10^{-3} hPa abgeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle mit $1^\circ/\text{min}$ auf 400°C aufgeheizt und dort einen Tag belassen, um ein Bersten der Ampulle durch verdampfenden Schwefel zu vermeiden. Bei 850°C wurde die Ampulle dann aufgeschmolzen, um eine komplette Umsetzung der Elemente zu gewährleisten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die Ampulle geöffnet und die erkaltete Schmelze gemörsert, homogenisiert und erneut in eine Ampulle eingeschlossen. Der Tempervorgang fand bei 550°C für 7 Tage statt. Nach dieser Zeit konnten im Pulverdiagramm bereits keine Fremdreﬂexe mehr beobachtet werden, zur Sicherheit wurde aber noch ein weiteres Mal homogenisiert und getempert.

Bei der Synthese der Verbindung zur Messung der magnetischen Eigenschaften wurde zusätzlich darauf geachtet, dass keine Fremdmetalle in geringsten Spuren in die Ampulle verschleppt werden konnten. So sind die eingewogenen Elemente ausschließlich mit Plastik- oder Teflon-Spatel eingewogen worden. Dann wurde das magnetische Moment abhängig von einem äußeren magnetischen Feld bei 2K und abhängig von der Temperatur mittels eines SQUID-Sensors gemessen. Die Messung wurde von Matthias Sperl am Lehrstuhl Physik der Uni Regensburg durchgeführt.

Die Röntgenpulveraufnahmen wurden auf einem STOE Stadi P, die Einkristallstrukturanalyse auf einem STOE IPDS I durchgeführt. Zur numerischen Absorptionskorrektur kamen X-Shape [X-SHAPE] und X-Red [X-RED] zur Anwendung, die Strukturlösung wurde mit Sir2004 [SIR2004] gemacht. Zur Verfeinerung diente ShelXL [SHELXL].

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ konnte mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn mit den Gitterkonstanten $a = 6.651(1) \text{ \AA}$, $b = 6.943(1) \text{ \AA}$, $c = 8.171(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,00(3)^\circ$. Pn ist eine nicht-standardisierte Raumgruppe, die aber hier verwendet wurde um die Symmetrieverwandtschaft zur orthorhombischen Obergruppe $Pmn2_1$ aufzuzeigen. $Pmn2_1$ wurde zunächst, wie auch bei Lekse [Lekse2009a] als Strukturlösung verwendet, lieferte allerdings relativ hohe R -Werte. Deswegen kam ein Symmetrie-Abbau in Betracht. Die Struktur wurde darum nochmal in der monoklinen Untergruppe Pn gelöst und die resultierenden R -Werte fielen dadurch von $R_{ortho} = 0.049$ auf $R_{monoc} = 0.035$. Die Verbindung zeigt einen β -Winkel von 90° und somit eine orthorhombische Metrik an. Diese Tatsache erklärt die Probleme bei der Strukturlösung, die in dieser Arbeit sowie auch bei Lekse [Lekse2008] auftraten. Zusätzlich wurde eine zweizählige Achse eingeführt, um die pseudo-Symmetrie zu berücksichtigen. Durch das entsprechende Zwillingsgesetz $1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ -1$ fielen die R -Werte nochmals auf $R_I(\text{all}) = 0.0281$ und $wR_2(\text{all}) = 0.0517$. Die kristallographischen Daten zur Strukturlösung, sowie experimentelle Details befinden sich in Tabelle 3.1, die Atomkoordinaten in Tabelle 3.2. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sowie die anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang. Abbildung 3.1 zeigt die Elementarzelle von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$, Abbildung 3.2 einen Strukturausschnitt entlang a . Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, handelt es sich bei $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ um eine normalvalente Adamantanverbindung. Jedes Schwefel Atom ist konsequent von vier Kationen entsprechend der Zusammensetzung umgeben. Die Anion-Kation-Abstände liegen alle in dem für sie typischen Bereich. Die $d(\text{Sn-S})$ -Abstände unterscheiden sich fast gar nicht und liegen zwischen 2.399 \AA und 2.405 \AA . Die $d(\text{Ag1-S})$ -Abstände variieren zwischen 2.530 und 2.568 \AA , die $d(\text{Ag2-S})$ -Abstände zwischen 2.535 und 2.594 \AA und unterscheiden sich somit kaum. Die $d(\text{Mn-S})$ -Abstände liegen schließlich zwischen 2.408 und 2.454 \AA . Betrachtet man die Tetraederwinkel zwischen zwei Eckatomen und dem Zentralatom, sind natürlich alle etwas verzerrt, liegen aber relativ nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.5° . Lediglich der Winkel S1-Ag1-S4 ist mit 105.1° relativ klein. Der größte beobachtete Winkel S1-Ag1-S3 liegt bei 111.5° . Bei den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sind keine Auffälligkeiten zu beobachten. Sie liegen alle in dem zu erwartenden Bereich.

Betrachtet man die Tetraedervolumina, erhält man 8.286 \AA^3 für Ag1S_4 , 8.380 \AA^3 für Ag2S_4 , 7.265 \AA^3 für SnS_4 und 7.613 für MnS_4 . Daraus resultiert ein durchschnittliches Tetraedervolumen \bar{V} von 7.886 \AA^3 . Die Unterschiede der einzelnen Tetraedervolumina zum Durchschnittsvolumen errechnen sich zu 5.07% für Ag1, 6.26% für Ag2, 7.87% für Sn und 3.5%

für Mn. Aus diesen Werten ergibt sich dann eine durchschnittliche Abweichung der einzelnen Tetraedervolumina zum Durchschnittsvolumen ΔV_i von 5.7 %. Dieser Wert befindet sich etwas oberhalb des Wertes von 5 %, indem typischerweise Sphaleritstrukturen liegen. Er liegt in dem von Bernert [Bernert2005] benannten Überlappbereich, in dem sowohl Sphalerit- als auch Wurtzitüberstrukturen existieren können. $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ passt also noch zu dem von Bernert [Bernert2005] präsentierten Modell, liegt aber im unteren Bereich, in dem Tetraederstrukturen mit hexagonaler Stapelung existieren können.

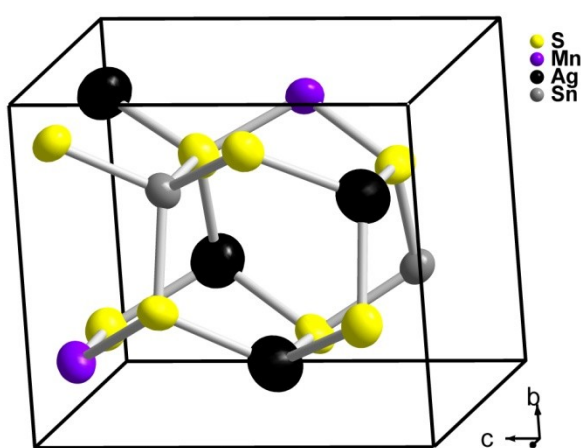
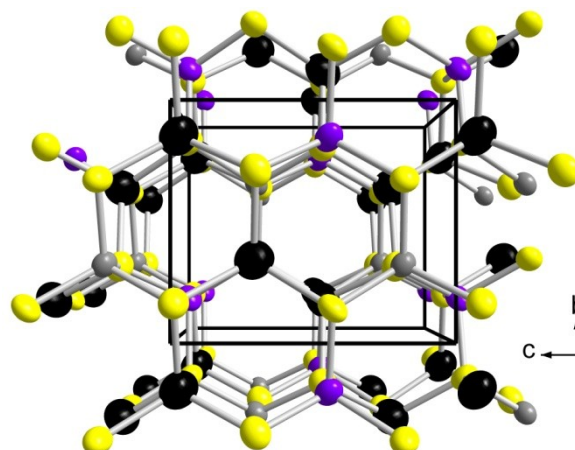
Tabelle 3.1: Kristallographische Daten von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Verbindung	$\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$
Formelgewicht /g* mol^{-1}	517.61
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Pn (No.7)
Gitterkonstanten (Pulver)	
$a/\text{\AA}$	6.651(1)
$b/\text{\AA}$	6.943(1)
$c/\text{\AA}$	8.171(2)
$\beta/^\circ$	90.00(3)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	377.3
Anzahl Formeleinheiten, Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.556
Temperatur T/K	293(2)
Farbe	schwarz
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	11.014
Θ -Bereich / $^\circ$	2.93 – 25.18
Indizierungsbereich	$-7 \leq h \leq 7$, $-8 \leq k \leq 8$, $-9 \leq l \leq 9$
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape ^[X-SHAPE]
Gesammelte/einzigartige Reflexe	3366/1356
$R_{\text{int}}/R_{\text{Sigma}}$	0.0250/0.0248
Verfeinerung	SHELXL ₁ ^[SHELXL] full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit	0.987
$R1/(I > 2\sigma; \text{all data})$	0.0244; 0.0281
$wR2/(I > 2\sigma; \text{all data})$	0.0504; 0.0517
Zwillingsmatrix	1 0 0 0 -1 0 0 0 -1
BASF	0.23
Flack Parameter	-0.03(4)

Tabelle 3.1: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Sn	$2a$	0.2526(2)	0.3258 (1)	0.2543(3)	0.020(1)
Ag1	$2a$	0.7478(4)	0.1677(2)	0.5039(3)	0.046(1)
Ag2	$2a$	0.7510(4)	0.6566(1)	0.2543(3)	0.046(1)
Mn	$2a$	0.7546(6)	0.1748(2)	0.0001(5)	0.024(1)
S1	$2a$	0.8922(4)	0.3140(4)	0.2457(4)	0.026(1)
S2	$2a$	0.3699(3)	0.6532(3)	0.2600(4)	0.025(1)
S3	$2a$	0.3650(3)	0.1579(4)	0.4949(3)	0.024(1)
S4	$2a$	0.3859(4)	0.1776(4)	0.0119(4)	0.027(1)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .


Abbildung 3.1: Elementarzelle von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Abbildung 3.2: Strukturausschnitt von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ entlang a

Das Problem, röntgenographisch nicht einfach zwischen $Pmn2_1$ und Pn unterscheiden zu können, wurde bereits 1969 von Parthé [Parthé1969] beschrieben. Darin erläutert Parthé, dass bei der Verbindung $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ nicht genau bestimmt werden kann, um welche der beiden Raumgruppen es sich handelt, da beide identische Beugungsbilder aufweisen. Dasselbe gilt auch für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$. Mit Hilfe des Pulverdiagramms lässt sich nicht bestimmen, ob die Verbindung orthorhombisch oder monoklin kristallisiert. Die Strukturverwandtschaft der beiden möglichen Raumgruppen zum Wurtzit lässt sich am besten in einem Bärnighausen-Stammbaum [Bärnighausen1980] darstellen, wie er in Abbildung 3.3 abgebildet ist. Hier sind bis zum letzten Übergang die idealisierten Atomkoordinaten aufgeführt, für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ in der Raumgruppe Pn sind die tatsächlichen Atomkoordinaten gezeigt. Beim Übergang $Pmn2_1 \rightarrow Pn$ wird die $4b$ -Lage in zwei $2b$ -Lagen aufgespalten. Auffällig ist, dass die $4b$ -Lage, welche bei $Pmn2_1$ üblicherweise von zwei einwertigen Kationen besetzt wird, bei Pn in zwei $2a$ -

Lagen mit verschiedenen geladenen Kationen (Ag1 und Mn) aufspaltet. Dies ist somit der Grund für den Symmetrieabbau, der nicht nötig wäre, wenn auf beiden Positionen weiterhin ein Silber-Atom sitzen würde.

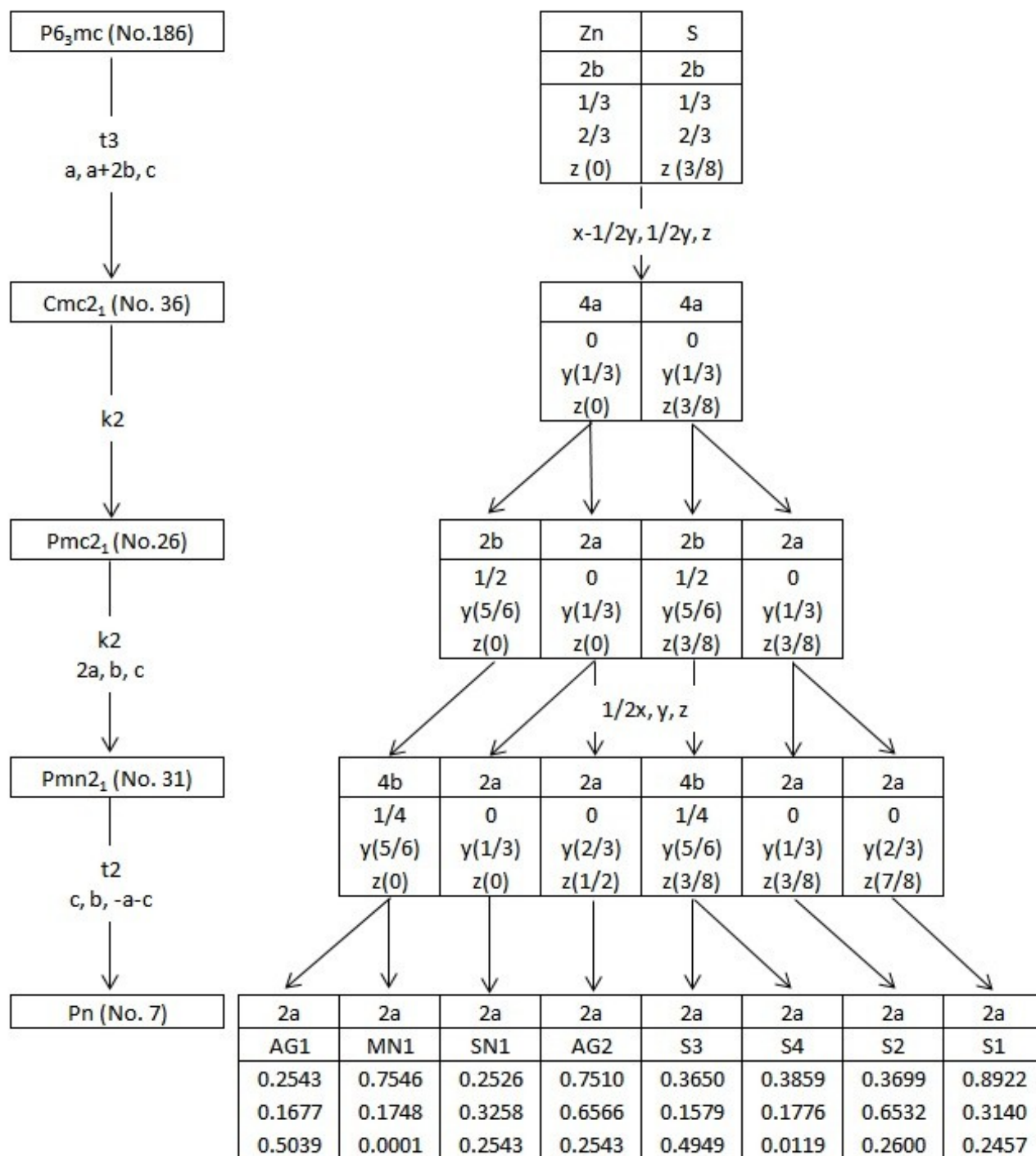


Abbildung 3.3: Bärnighausen-Stammbaum von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Abbildung 3.4 zeigt das Röntgenpulverdiagramm von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$. Wie zu sehen ist, wurde die Verbindung röntgenographisch phasenrein erhalten. Das gemessene Pulverdiagramm stimmt sehr gut mit dem theoretisch aus den Einkristalldaten berechneten Pulverdiagramm überein. Allerdings würde das auch für die Einkristallstrukturlösung in $Pmn2_1$ gelten, da beide Raumgruppen, wie oben schon genannt, nahezu identische Beugungsbilder aufweisen (sh. Abb. 3.4). Die monokline Lösung passt auch optisch etwas besser, was die Strukturlösung bestätigt, allerdings wären hier für zukünftige Untersuchungen Synchrotron- bzw. Neutronenmessungen hilfreich, um die sehr kleinen Verzerrungen sichtbar machen zu können.

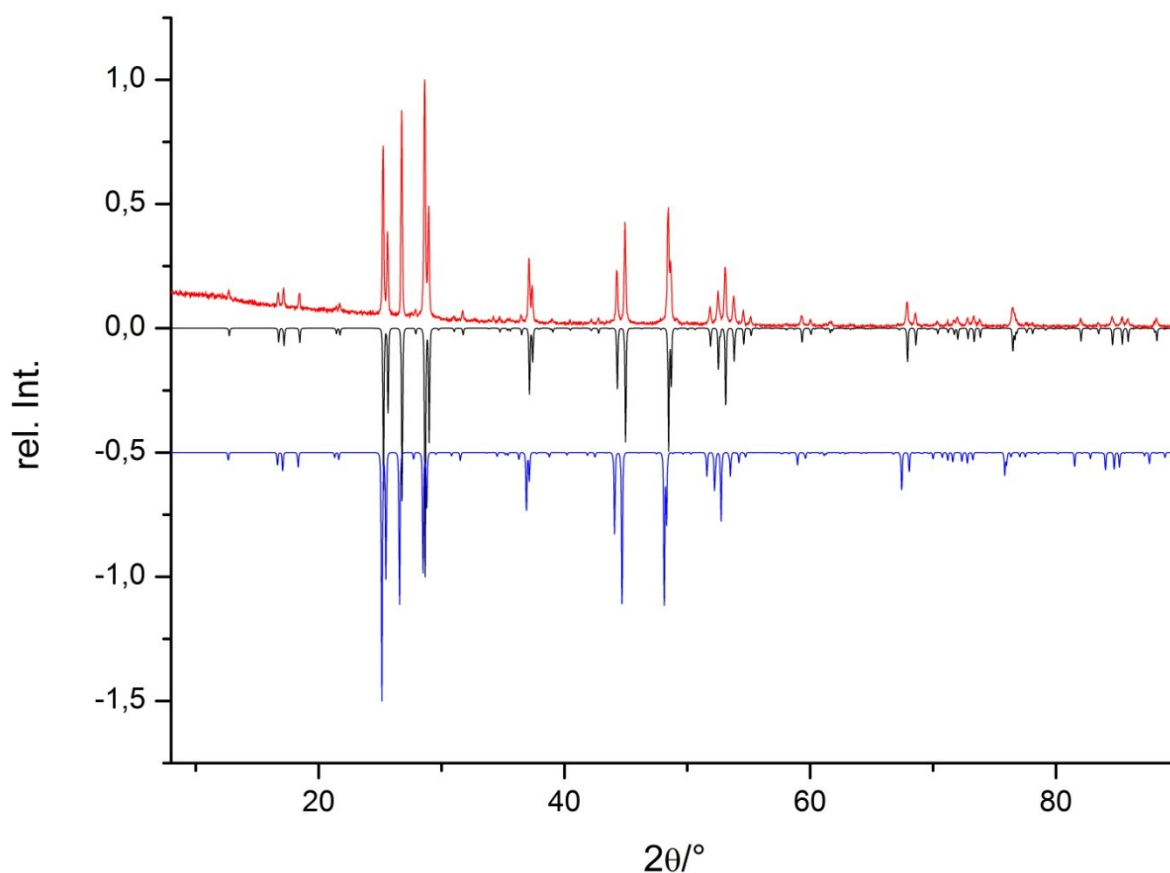


Abbildung 3.4: Röntgenpulverdiagramm von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$; oben in rot das Gemessene, darunter die aus Einkristalldaten berechneten Verläufe; in schwarz die Lösung in Pn , in blau die Lösung in $Pmn2_1$ mit leicht abweichenden Gitterkonstanten

Abbildung 3.5 zeigt die DTA-Aufnahme von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$. Die ermittelten Umwandlungstemperaturen wurden aus den Mittelwerten der jeweiligen Onset-Punkte der ersten und zweiten Aufheiz-Kurve bestimmt. Dabei kann der Schmelzpunkt der Verbindung auf etwa 707 °C ermittelt werden. Davor bei 649 °C lässt sich ebenfalls ein endothermer Punkt beobachten, bei dem allerdings nicht genau gesagt werden kann, wodurch dieser zustande kommt. Mögliche

Strukturumwandlungen ließen sich bisher durch Röntgenpulvermessungen bei höherer Temperatur allerdings nicht bestätigen. Eine Änderung der Symmetrie von Pn in $Pmn2_1$, also von monoklin in orthorhombisch, wäre theoretisch möglich, konnte aber experimentell nicht nachgewiesen werden. Die zwei ermittelten Peaks traten auch bei den DTA-Aufnahmen auf, welche Lekse [Lekse2009a] durchgeführt hat. Er ermittelte für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ eine Schmelztemperatur von 711 °C und eine Umwandlungstemperatur von 652 °C , die etwas höher ist, als die in dieser Arbeit ermittelten Temperaturen. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit lässt sich aber eine gute Übereinstimmung feststellen. Auch Lekse geht für den ersten Punkt bei 652 °C von einer Phasenumwandlung aus, konnte allerdings nicht für beide Phasen ermitteln, um welche es sich dabei handelt. Interessant ist, dass bei etwa 180 °C auch ein kleiner Peak auftritt, bei dem allerdings unklar ist, worum es sich handeln könnte.

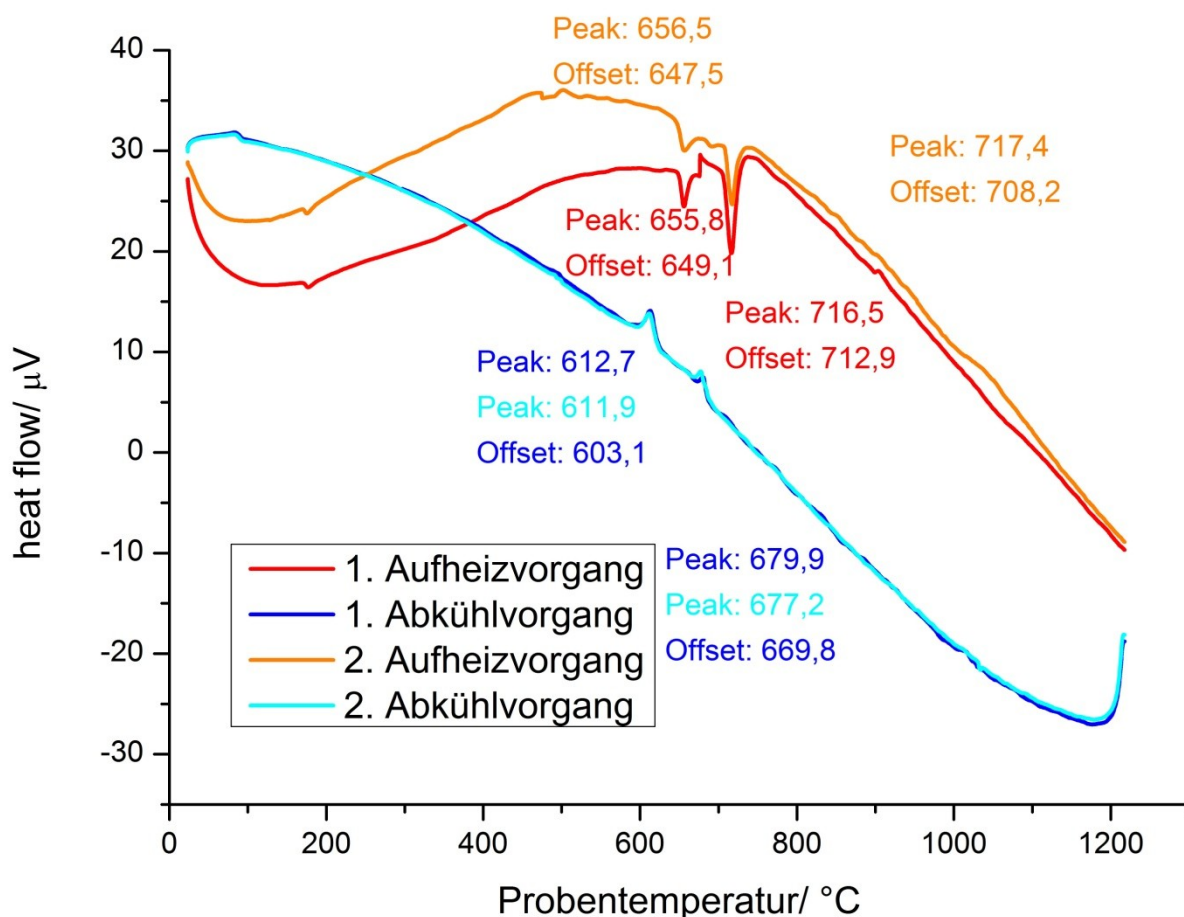


Abbildung 3.5: DTA-Aufnahme von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Um die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden eine SQUID-Messung bei 2 K , sowie eine temperaturabhängige Messung des magn. Moments bei 100 Oe durchgeführt. Diese sind in Abbildung 3.6 zusammengefasst. Dabei lassen sich die antiferromagnetischen Eigenschaften, die von Lamarche [Lamarche1991] beschrieben werden, leider nicht bestätigen.

Betrachtet man das magn. Moment bei 2K, lässt sich lediglich eine Nullpunktschwingung bei 0 kOe beobachten. Die Verbindung zeigt demnach paramagnetisches Verhalten. Es lässt sich allerdings nicht mit Sicherheit sagen, dass nicht geringste Spuren von Fremdphasen, welche röntgenographisch nicht nachgewiesen werden können, die Messung beeinflussen, da die SQUID-Messungen sehr empfindlich sind. Bei zukünftigen Messungen müsste deswegen nach der Synthese ein Trennverfahren angewendet werden, bei dem Fremdphasen definitiv ausgeschlossen werden können. Die gezeigten SQUID-Messungen wurden von Matthias Sperl vom Institut für Physik an der Universität Regensburg durchgeführt.

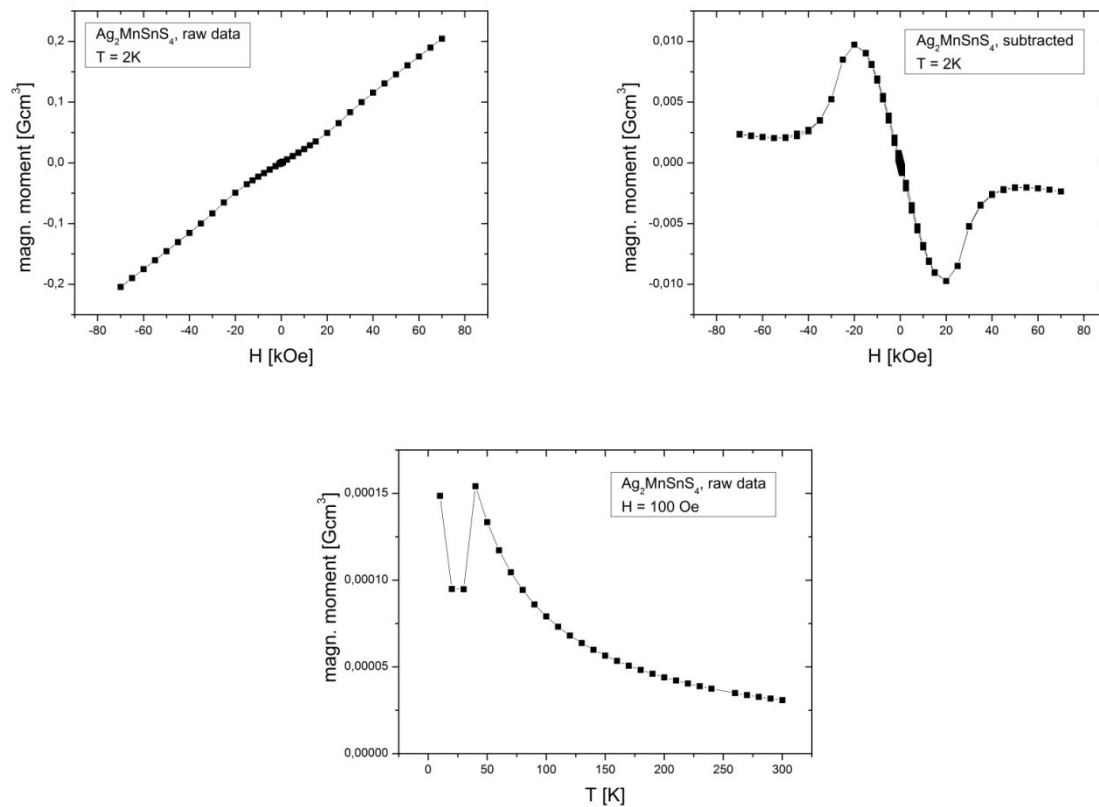


Abbildung 3.6: SQUID-Messungen von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$; links oben das magn. Moment gegen das magn. Feld, rechts dieselbe Auftragung mit starker Vergrößerung des mittleren Bereichs; unten die Auftragung des magn. Moments gegen die Temperatur

3.1.2 $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

Die Verbindung $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ ist in der Literatur noch unbekannt. 2013 wurde die Verbindung $\text{Ag}_2\text{FeSiS}_4$ von Brunetta [Brunetta2013] entdeckt, die monoklin bzw. pseudo-orthorhombisch in der Raumgruppe Pn kristallisiert. 1999 berichtete Wooley [Wooley1999] über die analoge Selenverbindung $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ zusammen mit einer Reihe anderer Tetraederverbindungen und beschreibt die Verbindung als orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 7.658 \text{ \AA}$, $b = 6.515 \text{ \AA}$ und $c = 6.434 \text{ \AA}$. Weiterhin existieren in der Literatur nur noch zwei weitere quaternäre Silbersulfide mit Germanium als vierwertigem Kation. $\text{Ag}_2\text{MnGeS}_4$ wurde 1991 von Lamarche [Lamarche1991] untersucht und als orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 0.7947 \text{ \AA}$, $b = 0.6892 \text{ \AA}$ und $c = 0.6527 \text{ \AA}$ angegeben. $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ wurde 2010 von Parasyuk [Parasyuk2010] untersucht und kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.74996(9) \text{ \AA}$ und $c = 10.3434(3) \text{ \AA}$.

Zur Synthese von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ wurden die Elemente in einer Quarzglasampulle stöchiometrisch eingewogen und unter Vakuum bei ca. 10^{-3} hPa abgeschmolzen. Dann wurde die Ampulle mit $1^\circ/\text{min}$ auf 550°C aufgeheizt und dort für 14 Tage getempert. Das aus dem erhaltenen Pulver aufgenommene Pulverdiagramm enthielt allerdings noch Spuren von Fremdphasen. Ein weiterer Tempervorgang änderte daran nichts. Auch Versuche, Einkristalle zu züchten, was jedoch nicht gelang. Allerdings konnte mittels Rietveldanalyse [Rietveld1969] die Struktur von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ aus den Pulverdaten ermittelt werden. Die Daten der Strukturanalyse sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt und wurden mit Jana2006 [Jana2006] erhalten. Darunter sind in Tabelle 3.4 die Atompositionen der Verbindung zusammengestellt. Die restlichen Daten befinden sich im Anhang (Kapitel 11.2).

Tabelle 3.2: Rietveld-Analyse von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

Verbindung	$\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	472.42
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I\bar{4}2m$ (No.121)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	5.7032
$b/\text{\AA}$	5.7032
$c/\text{\AA}$	10.5376
Volumen $V/\text{\AA}^3$	342.7
Anzahl Formeleinheiten, Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.556
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54051 (Cu- $K_{\alpha 1}$)/ 1.54433 (Cu- $K_{\alpha 2}$)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})/\text{mm}^{-1}$	77.335
2θ -Bereich/ $^\circ$	8 - 90
Profil R-Werte	4100/15+1
R_p / wR_p	4.71/6.57
R-Faktoren	85 = 41+44/23
Verfeinerung	JANA2006 [Jana2006]
Goodness-of-fit	1.31

Tabelle 3.3: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Ag1	$2a$	0	0	0	0.045(6)
Ge1	$4d$	0	0.5	0.25	0.015(6)
Fe1	$2b$	0.5	0.5	0	0.09 (1)
S1	$8i$	0.274(1)	0.274 (1)	0.133(3)	0.053(6)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Abbildung 3.8 zeigt die Elementarzelle und einen Strukturausschnitt von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$. Man erkennt relativ starke Auslenkungen der Eisen- und Schwefel-Atome entlang der a/b -Ebene, was möglicherweise auf eine Verzwillingung oder auf eine nicht ganz korrekte Strukturlösung hindeutet. Die gute Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiagramm (Abb. 3.9) ist jedoch ein Indiz, dass Raumgruppe korrekt ist. Eine Verzwillingung oder eine Über- oder Unterstruktur konnte mit Platon nicht ermittelt werden.

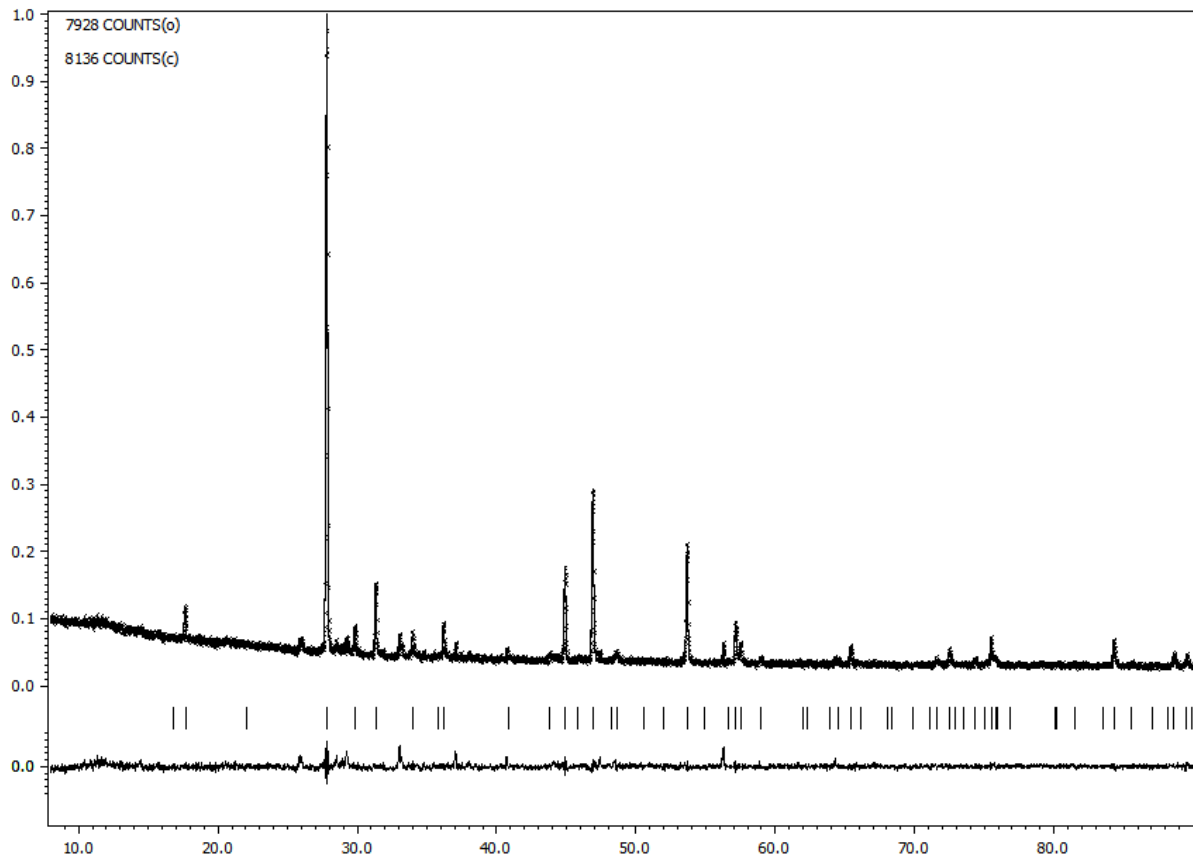


Abbildung 3.7: Röntgenpulverdiagramm von $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ mit Rietveldanpassung. Die untere Linie zeigt die Restintensität. Die nicht indizierten Peaks können Ag_2S zugeordnet werden.

Die Struktur ist isotyp zu $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ bzw. zu $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ das oben erwähnt ist. Die Ag-S- und die Fe-S-Abstände sind mit 2,691 Å (für Ag-S), bzw. 2,314 Å (für Fe-S) im üblichen Bereich. Die Ge-S-Abstände sind mit 2,338 Å relativ groß, aber noch nicht im außergewöhnlichen Bereich. Der Ag-S-Winkel liegt bei 107,5° bzw. 113,5°, der Fe-S-Winkel zwischen 100,8° bzw. 114,0° und der Ge-S-Winkel bei 104,2° bzw. 120,5°. Der Ag-S-Winkel liegt relativ nahe am idealen Tetraederwinkel, der Winkel bei Fe-S ist mit etwas über 100° schon relativ klein, der Ge-S-Winkel mit über 120° sehr groß. Man muss allerdings beachten, dass die Struktur mittels Rietveldanalyse berechnet wurde, so dass die Abstände und Winkel im Einkristall möglicherweise kleinere Divergenzen liefern.

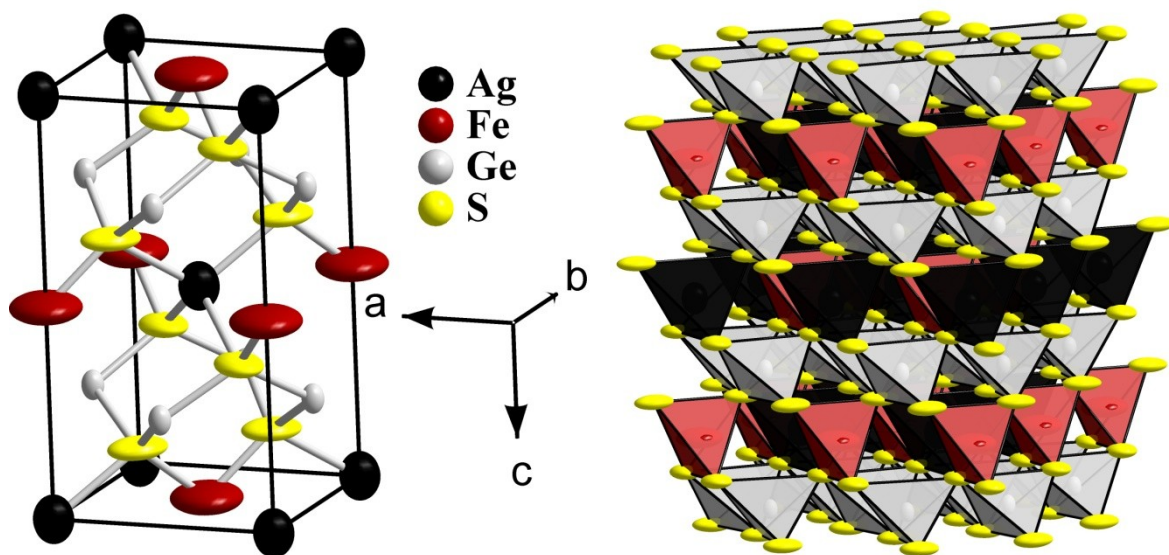


Abbildung 3.8: Elementarzelle (links) und Strukturausschnitt (rechts) von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

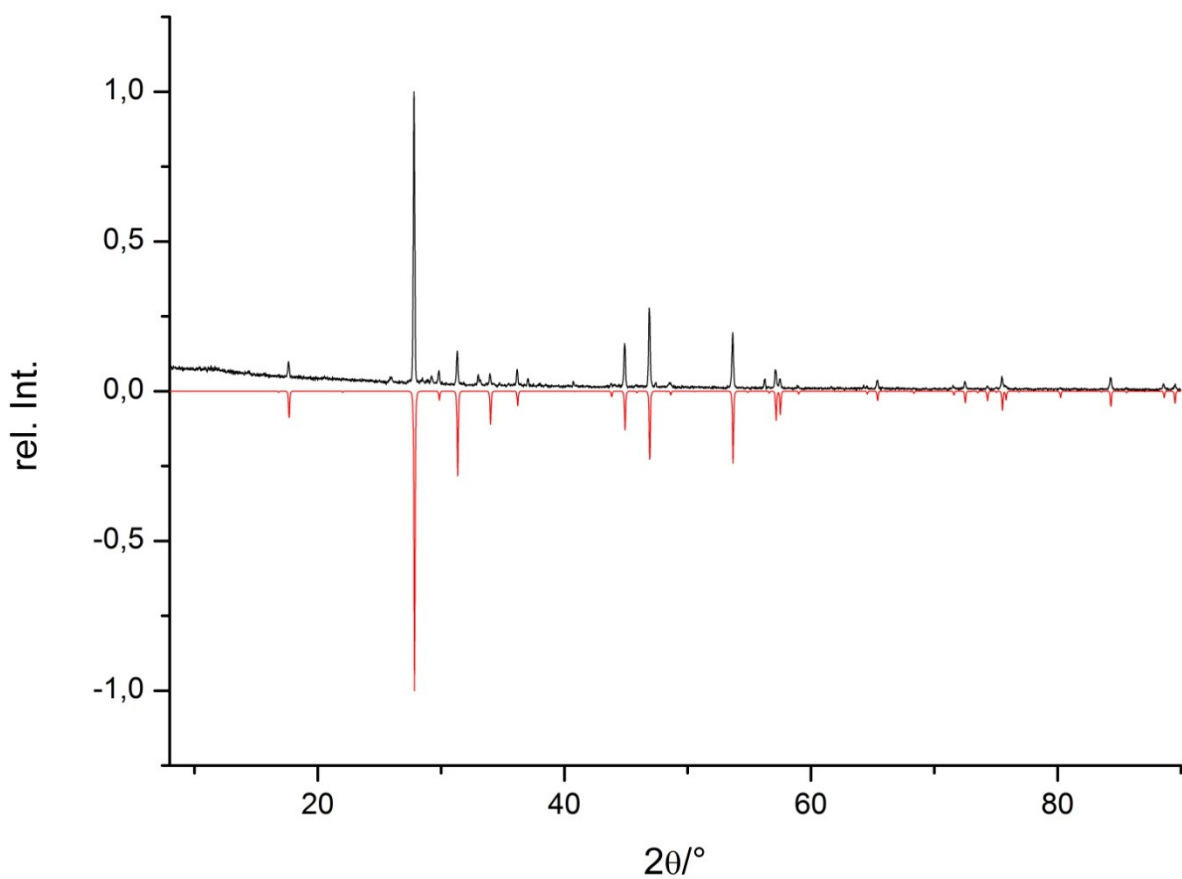


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiagramm von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$; oben (schwarz) das gemessene, darunter (rot) das aus der Rietveld-Strukturanalyse berechnete.

In Abbildung 3.9 ist das Pulverdiagramm von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ gezeigt. Wie zu erkennen ist, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen von theoretischem und tatsächlichem Pulver. Außerdem kann man sehen, dass zusätzliche Reflexe enthalten sind, die Ag_2S zugeordnet werden können.

Die Verbindung konnte also erfolgreich synthetisiert, jedoch nicht phasenrein erhalten werden. Auch Einkristalle konnten keine mit ausreichender Qualität gezüchtet werden, die Rietveld-Analyse lieferte jedoch eine tetragonale Symmetrie für $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$. Die Auslenkungen der Eisen- und Schwefel-Atome sind auffällig, so dass die Struktur möglicherweise noch nicht ganz geklärt ist. Dazu müsste zukünftig eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die Klarheit verschafft.

3.1.3 $\text{Ag}_2\text{CoGeS}_4$

Aufgrund der möglichen magnetischen Eigenschaften wurden mehrere stöchiometrische Ansätze von $\text{Ag}_2\text{CoGeS}_4$ in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen und getempert. $\text{Ag}_2\text{CoGeS}_4$ wurde mehrmals eingewogen, da der Ansatz immer Kristalle lieferte. Die Ansätze wurden bei 550 °C- 900 °C in 50°-Schritten getempert, lieferten aber immer mehrphasige Pulverdiagramme. Es wurden auch mehrere Einkristallstrukturanalysen angefertigt, die jedoch anstelle der gewünschten Verbindung als Co_3S_4 , Ag_2S und $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ identifiziert werden konnten. $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ist erst seit 2013 bekannt [Fedorchuk2013]. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Cc mit den Gitterkonstanten $a = 26.244 \text{ \AA}$, $b = 6.502 \text{ \AA}$ und $c = 25.083 \text{ \AA}$. Die Autoren beschreiben 27 Silber-Lagen, bei denen 15 nicht voll besetzt sind. Ansonsten treten 6 Germanium- und 22 Schwefel-Lagen auf. Das heißt die Verbindung müsste eigentlich als $\text{Ag}_{20}\text{Ge}_6\text{S}_{22}$ bezeichnet werden. Die Struktur besteht aus GeS_4 -Tetraedern und Ge_2S_7 -Clustern. Die teilbesetzten Silber-Positionen können eigentlich so nicht auftreten, da sonst Kationenlöcher in der Verbindung, also lokale Ladungsungleichgewichte auftreten würden. Prinzipiell könnte man auch Frenkel-Defekte vermuten, allerdings sind die beschriebenen Positionen keine Zwischengitterplätze sondern einfach teilbesetzte $4b$ -Lagen in der Struktur, wodurch dann Lücken in den einzelnen Tetraedern auftreten würden. Die eigene Strukturlösung stagnierte allerdings bei etwa $R_I = 9 \%$. Setzt man die von Fedorchuk beschriebenen Lagen ein, steigt der R-Wert auf über 30 % und die Strukturlösung scheitert. Die Gitterkonstanten stimmen jedoch ziemlich genau überein, so dass davon auszugehen ist, dass der gemessene Einkristall identisch mit der Struktur von Fedorchuk ist. Die gewünschte quaternäre Tetraederverbindung konnte jedoch nicht erhalten werden.

3.1.4 Einordnung und Diskussion

Es wurden mehrere Versuche unternommen, neue quaternäre Silbersulfide mit Tetraederstruktur zu synthetisieren. Dabei gelang es die Verbindung $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$, die allerdings zuvor in der Literatur bereits erwähnt wurde, phasenrein darzustellen und die richtige Struktur erstmals aufzuklären. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn und bildet somit nach den beiden siliziumhaltigen Silbersulfiden $\text{Ag}_2\text{ZnSiS}_4$ und $\text{Ag}_2\text{FeSiS}_4$ die erste mit Germanium als vierwertigem Kation, bei der eine monokline Aufspaltung sichtbar wird.

$\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ konnte ebenfalls zum ersten Mal aufgeklärt werden und war bisher unbekannt. Allerdings konnte kein phasenreines Pulver erhalten werden und leider auch kein Einkristall zur Strukturbestimmung. Die Struktur wurde deshalb mittels Rietveldverfeinerung aufgeklärt. $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ kristallisiert tetragonal in der für Tetraederverbindungen üblichen Raumgruppe $I\bar{4}2m$.

Versuche $\text{Ag}_2\text{CoGeS}_4$ darzustellen scheiterten. Hier bildeten sich stets bevorzugt binäre und ternäre Produkte, die unter den gewählten Bedingungen stabiler sind als die quaternäre Phase. Dieses Problem ist aus der Literatur für quaternäre Silbersulfide bekannt.

$\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ liegt im nach Bernert beschriebenen Überlappbereich für Tetraederverbindungen, tendiert aber nach Bernert mit 5,7 % eigentlich eher zur Sphalerit-Überstruktur. Umgekehrt verhält es sich bei $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$, welches nach den Tetraedervolumina mit 23 % eindeutig zu einer Wurtzit-Überstruktur tendiert. Der Grund dafür ist das deutlich größere Volumen der Silbersulfid-Tetraeder im Vergleich zu den restlichen Tetraedervolumina. Tatsächlich kristallisiert die Verbindung aber tetragonal mit Sphaleritüberstruktur. Allerdings empfiehlt es sich, die Struktur noch mittels Einkristallstrukturanalyse vollständig aufzuklären, um diese große Divergenz zu bestätigen und möglicherweise zu erklären.

$\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ und auch $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ sollten interessante magnetische Eigenschaften besitzen. Die SQUID-Messung von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ zeigte leider nur Paramagnetismus an, für $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ konnten noch keine Messungen durchgeführt werden, da die Verbindung nicht phasenrein erhalten werden konnte. Weiterhin sind beide Verbindungen augenscheinlich schwarz, werden aber beim Mörsern dunkelrot, so dass sie möglicherweise nicht-lineare Optik ermöglichen.

Andere Versuche quaternäre Silbersulfide mit Tetraederstruktur darzustellen scheiterten leider daran, dass aus den Ansätzen inhomogene Schmelzreguli erhalten wurden, die auch nach mehrfachem Tempern immer noch mehrphasig waren. Bis auf die beschriebenen Verbindungen wurden immer binäre und ternäre Produkte erhalten, bei Ansätzen mit Silizium waren

diese meist nicht stabil und zersetzten sich an Luft. Auch das Arbeiten in der Glovebox lieferte keine phasenreinen Produkte.

In den nächsten Jahren bilden die Silber-Tetraederverbindungen ein interessantes Forschungsgebiet, da es noch viele mögliche Verbindungen gibt, die bisher noch nicht dargestellt werden konnten und die für diverse physikalische Eigenschaften potente Kandidaten darstellen.

4 Quaternäre Lithiumsulfide

4.1 Einleitung und Literaturübersicht

Aufgrund der ionenleitenden Eigenschaften, welche Lithium als einwertiges und sehr kleines Kation ermöglicht, sind Tetraederverbindungen die Lithium enthielten interessant für eine Anwendung z.B. in Akkumulatoren als Kathode oder Elektrolyt. Ein hoher Lithium-Anteil ist hierbei von Vorteil um möglichst viele bewegliche Ionen zu liefern. Bei Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ wären immerhin die Hälfte aller Kationen Lithium-Ionen und somit theoretisch für einen Ionentransport verfügbar. Vergleicht man diesen Wert mit bereits für Akkus benutzten Verbindungen wie LiFePO_4 oder Li_2CoO_2 sieht man, dass der Wert mindestens genauso gut wie bei bereits eingesetzten Verbindungen ist. Eine mögliche Verknüpfung der bereits von Tetraederverbindungen bekannten physikalischen Eigenschaften mit einer Ionenleitung wäre besonders interessant.

In der Literatur sind bereits sechs quaternäre Lithiumsulfide der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ bekannt. Verbindungen mit Sauerstoff als Anion kennt man schon seit längerer Zeit. 2002 veröffentlichte Devi [Devi2002] die Verbindung $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. Devi berichtet, dass die löslichen Nebenprodukte des Produktansatzes durch Auswaschen mit Wasser entfernt wurden, um so das phasenreine Produkt zu erhalten. Dies weist auf eine hohe Stabilität der Verbindung hin. Die Autoren geben die Raumgruppe mit $Pmmn$ an, also eine zentrosymmetrischen Raumgruppe. Bei reinen Tetraederverbindungen zeigen die Tetraeder jedoch alle in eine Richtung, was in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen resultiert. Es ist also anzunehmen, dass es sich bei der tatsächlichen Raumgruppe um $Pmn2_1$ oder eine monokline Untergruppe handelt. Lekse synthetisierte die anderen in der Literatur bekannten quaternären Lithium-Sulfide. 2008 [Lekse2008] konnte er $\text{Li}_2\text{ZnSnS}_4$ darstellen und dessen Struktur aufklären. Die Probe wurde an Luft untersucht, was auf eine gewisse Stabilität gegenüber Wasser hindeutet. Die Autoren erhielten zunächst $Pmn2_1$ aus der Strukturlösung, mit einer partiellen Unordnung von Lithium- und Zinkkationen. Schließlich ermittelten sie jedoch, dass die Verbindung tatsächlich monoklin in der Raumgruppe Pn kristallisiert und systematisch verzwillingt ist. 2009 veröffentlichte Lekse [Lekse2009] die Struktur von $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$, und somit die erste quaternäre Lithium-Verbindung mit Germanium als vierwertigem Kation, sowie die von Devi [Devi2002] bereits untersuchten Struktur von $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, und korrigierten

dessen Raumgruppe auf $Pmn2_1$. 2013 veröffentlichte Brunetta [Brunetta2013] während des Anfertigens dieser Arbeit zwei weitere Lithium-Verbindungen, $\text{Li}_2\text{FeGeS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$, von denen eine auch während dieser Arbeit erfolgreich synthetisiert wurde. Beide Verbindungen besitzen monokline Symmetrie und kristallisieren in der Raumgruppe Pn .

Die bisher in der Literatur bekannten Verbindungen sind also alle vom Wurtzit-Typ abgeleitet. Es scheint außerdem eine Konkurrenz zwischen einer orthorhombischen und einer monoklinen Symmetrie vorzuliegen.

Es wurde versucht, neue quaternäre Lithium-Verbindungen darzustellen und diese zusammen mit den bisher in der Literatur bekannten in die bestehenden Systeme zur Vorhersage des Aristotyps einzuordnen.

Nachdem die Verbindung $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ phasenrein dargestellt werden konnte, wurde versucht die analoge Lithium-Verbindung ebenfalls darzustellen. Die Synthese gestaltete sich hier deutlich schwieriger, da verhindert werden musste, dass Edukte und Produkte der Luft ausgesetzt waren. Außerdem musste darauf geachtet werden, dass das Lithium nicht mit der Glaswand reagieren konnte. Hinweise auf die Existenz der Verbindung lieferte eine Pulveraufnahme, die in dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit angefertigt wurde. Die Strukturbestimmung am Einkristall konnte dann erst während der Dissertation durchgeführt werden. Die Verbindung ist durch ihren hohen Lithium-Anteil interessant für die Anwendung in Ionenleitern. Das enthaltene Mangan könnte magnetische Eigenschaften induzieren. Besonders interessant ist auch, wie die Verbindung sich in die bisherigen Vorhersage-Theorien für Tetraederverbindungen einfügen lässt. Durch das im Vergleich zu Kupfer und Silber deutlich kleinere Lithiumion sollten die Unterschiede in den Tetraedervolumina relativ groß werden. Dies müsste nach der Theorie von Bernert [Bernert2005] eine Bevorzugung der Wurtzitstruktur zur Folge haben.

4.2 Die Verbindungen $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

Die erfolgreiche Synthese der im Folgenden gezeigten Lithium-Verbindungen gestaltete sich zu Beginn relativ schwierig. Zunächst wurde versucht, die Verbindungen herzustellen, indem man die Elemente zusammen in einem Graphittiegel einwiegt, der in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen wurde (vgl. [Preitschaft2004]). Hier bestand das Problem, dass das Lithium sehr stark mit dem Graphittiegel reagierte, so dass man diesen dann zerbrechen musste und dadurch sehr viel Graphit mit in die Probe verschleppte. Es wurde auch mittels Graphitierung aus pyrolysiertem Aceton versucht, die Ampullen mit einer Graphitschicht auszukleiden, um eine Reaktion mit der Glaswand zu vermeiden. Da das sehr mobile Lithium allerdings meist unten aus der Ampulle „herausgelaufen“ ist und diese somit zerstört hat, wurde anstelle von elementarem Lithium Lithiumsulfid verwendet, welches deutlich einfach zu handhaben war. Getempert wurde teilweise auch in Sigradur ©-Tiegeln.

Die erfolgreiche Synthese von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ wurde schließlich aus der stöchiometrischen Einwaage der Elemente sowie Li_2S in einer graphitierten Quarzglas-Ampulle durchgeführt. Getempert wurde für die ersten Ansätze in graphitierten Ampullen, für spätere Ansätze kamen Sigradur©-Tiegel zum Einsatz. $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ wurde zum Aufschmelzen zunächst auf 730 °C mit 0.3°/min aufgeheizt. Anschließend wurde zweimal homogenisiert und bei 550 °C getempert. Dabei entstanden sehr kleine gelbe Kristalle. Das Pulver hatte eine grünlichgelbe Farbe. Eine erfolgreiche Strukturbestimmung wurde auf einer „Agilent MOFA“ durchgeführt. Diese hatte eine sog. Mikrofokusröhre, welche die Bestimmung des sehr kleinen Kristalls ermöglichte (s. Abb. 4.1).



Abbildung 4.1: $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ -Kristall auf Loop in Mineralöl eingebettet

$\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ wurde zunächst auch in einer graphitierten Quarzglasampulle aufgeschmolzen. Dabei löste sich die Graphitschicht allerdings jedes Mal komplett ab, das Quarzglas war je-

doch kaum angegriffen. Deswegen wurde die Verbindung in einer normalen Quarzglasampulle ohne Schutzschicht aufgeschmolzen und dann in einem Sigradur-Tiegel getempert. $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ wurde bei 800°C aufgeschmolzen, wobei mit $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt worden ist. Nach drei Tagen wurde die Verbindung auf 550°C abgekühlt und dann für zwei Wochen getempert. Dabei entstand ein dunkelrotes Pulver, welches sehr kleine rote Kristalle enthielt, die ebenfalls mittels Mikrofokusröhre gemessen wurden.

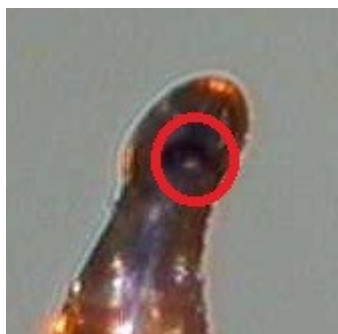


Abbildung 4.2: $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ -Kristall auf Loop in Mineralöl eingebettet

In Tabelle 4.1 sind die kristallographischen Daten von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ gezeigt. Im Anschluss befinden sich in Tabelle 4.2 die Atomkoordinaten mit den isotropen Auslenkungsparametern sowie in Tabelle 4.3 ausgewählte Atomabstände. Die restlichen Daten sind im Anhang (Kapitel 11.3 und Kapitel 11.4) zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

Verbindung	$\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$	$\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$
Formelgewicht /g* mol^{-1}	315.75	316.66
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pmn2_1$ (No.31)	monoklin, Pn (No.7)
Gitterkonstanten		
$a/\text{\AA}$	8.0126(2)	6.3622(2)
$b/\text{\AA}$	6.8497(2)	6.7677(3)
$c/\text{\AA}$	6.4210(2)	7.9001(5)
$\beta/^\circ$	90	90.00(0)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	352.41	340.2
Anzahl Formeleinheiten Z	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.976	3.091
Temperatur T/K	120	120
Farbe	hellgelb	dunkelrot
Diffraktometer	Agilent MOFA I	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	6.392	6.897
Θ -Bereich / $^\circ$	3.91 - 34.39	3.96 - 29.05
Indizierungsbereich	$-12 \leq h \leq 12, -10 \leq k \leq 10, -10 \leq l \leq 9$	$-8 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -10 \leq l \leq 10$
Absorptionskorrektur	analytisch, Crysalis[Crysalis]	
Gesammelte/einzigartige Reflexe	5989 / 1487	2363 / 1459
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0378/0.0394	0.0242/0.0356
Verfeinerung	SHELXL, [SHELXL] full-matrix least-squares on F^2	
GooF	0.900	1.245
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0216/ 0.0289	0.0255 / 0.0275
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0332/ 0.0341	0.0556 / 0.0570
Flack-Parameter	-0.0054	0.08 (3)

Tabelle 4.2: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Li1/Mn (1/1)	4b	0.7552(1)	0.11693(1)	0.8326(7)	0.008(1)
Li2	2a	0.0000	0.3399(7)	0.315(4)	0.011(2)
Sn1	2a	0.0000	0.6706(1)	0.8309(2)	0.007(1)
S1	4b	0.7540(1)	0.8321(1)	0.7099(1)	0.008(1)
S2	2a	0.0000	0.6761(1)	0.12040(1)	0.008(1)
S3	2a	0.0000	0.3417(1)	0.7075(1)	0.008(1)

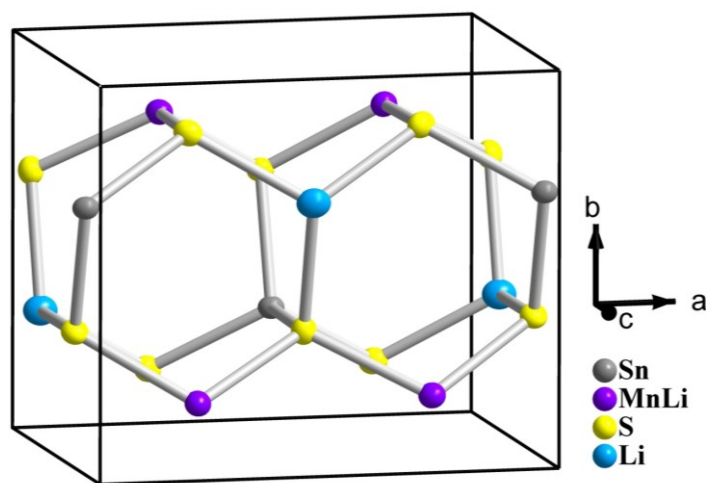
(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 4.3: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Li1	2a	0.218(7)	0.333(2)	0.509(5)	0.006(4)
Li2	2a	0.719(7)	0.148(4)	0.746(6)	0.020(8)
Fe1	2a	0.2083(4)	0.8275(2)	0.7564(3)	0.006(1)
Sn1	2a	0.2083(2)	0.3261(1)	0.0019(2)	0.005(1)
S1	2a	0.3324(3)	0.1601(3)	0.7561(2)	0.007(1)
S2	2a	0.3344(3)	0.1695(3)	0.2503(2)	0.008(1)
S3	2a	0.3278(3)	0.6593(3)	0.0025(3)	0.008(1)
S4	2a	0.8343(3)	0.3205(3)	0.0041(2)	0.007(1)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Wie man sehen kann, sind die Raumgruppen der beiden Verbindungen verschieden. Die monokline Raumgruppe Pn bei $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ passt zu den bereits in der Literatur bekannten Lithiumverbindungen, die Auslenkungsparameter am Li2 sind im Vergleich mit den Übrigen etwas erhöht. Die Verbindung $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ kristallisiert nach dieser Messung orthorhombisch mit einer Mischbesetzung von Lithium und Mangan auf einer Position. Die Besetzung von genau der Hälfte der Positionen mit Lithium bzw. Mangan legt nahe, dass sich diese Lage vielleicht doch auf zwei Lagen aufspalten lässt. Die Raumgruppe würde dann monoklin. Der Versuch, die Verbindung monoklin zu rechnen, liefert jedoch mit 0.042 deutlich schlechtere R -Werte als die orthorhombische Lösung. Auch das Einsetzen in die Atomkoordinaten von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ in die Strukturlösung lieferte eine schlechtere Lösung.


Abbildung 4.3: Elementarzelle von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

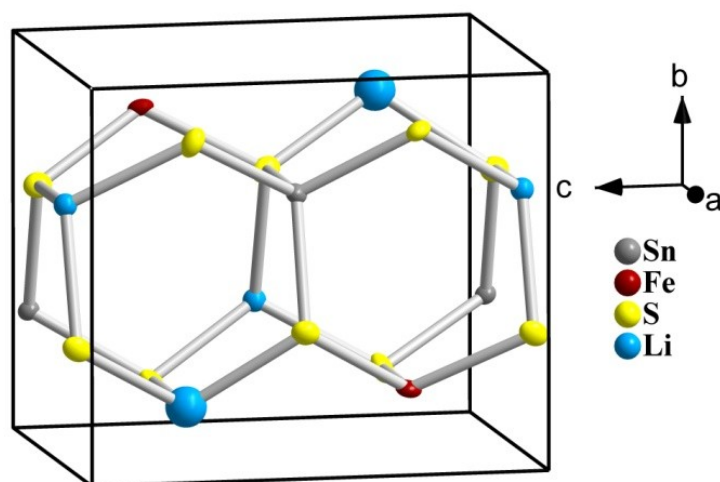


Abbildung 4.4: Elementarzelle von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die Elementarzellen der beiden Verbindungen $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$. Sieht man sich die zwei Lithium-Positionen bei $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ an, stellt man fest, dass die Auslenkungsparameter sich relativ stark unterscheiden. Dies hängt aber wohl auch damit zusammen, dass das Lithium-Kation mit zwei Elektronen eine relativ schwer zu lokalisierende Elektronendichte besitzt. Vergleicht man nun die beiden Elementarzellen in Pn bzw. $Pmn2_1$ sieht man, dass die Zinn- und Lithium-Positionen gleich bleiben, die beiden Elemente jedoch bei $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ die Positionen tauschen. Interessant ist bei $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ die dritte Kationen-Lage (4b), die nach der Einkristallstrukturanalyse zu jeweils 50% von Lithium und Mangan besetzt wird. Diese Lage ist bei $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ in Pn nun aufgespalten in die Eisen- und die zweite Lithium-Position. Diese zweite Lithium-Position ist nun auch die, welche stärker ausgelenkt ist, was etwas darauf hindeutet, dass das Lithium-Atom auf dieser Position etwas flexibler ist. Bei $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ scheint es so zu sein, dass die Lithium- sowie die Manganatome nicht exakt sondern zufällig ausordnen, was der Grund für die Mischbesetzung der Lage ist.

Die Abstände $d(\text{Li-S})$ liegen bei $2,41 \text{ \AA} - 2,52 \text{ \AA}$ für $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und bei $2,24 - 2,48 \text{ \AA}$ für $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$, wobei hier $d(\text{Li2-S2})$ etwas kleiner ist als die restlichen Abstände. Ansonsten sind die Abstände in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten. Allerdings muss man beachten, dass die Li2-Position mit Mangan mischbesetzt ist. Die $d(\text{Li-Sn})$ -Abstände liegen bei $2,371 - 2,380 \text{ \AA}$ bei $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ und bei $2,388 - 2,396 \text{ \AA}$ bei $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$. Die etwas größeren Abstände bei der Manganverbindung passen zu dem etwas größeren Zellvolumen von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ gegenüber $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$. Beide Werte liegen im üblichen Bereich. Die $d(\text{Mn-S})$ -Abstände in $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ liegen bei $2,423 - 2,464$. Dabei sind jeweils zwei Mn-S-Abstände

etwas kleiner als die anderen zwei. Dies hängt evtl. damit zusammen dass die Mangan-Position mit Lithium mischbesetzt ist. Dennoch sind die Abstände im üblichen Bereich für Mn-S und passen auch auf Li-S-Abstände. d(Fe-S)-Abstände bei $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ liegt zwischen 2,370 Å - 2,385 Å, was in guter Übereinstimmung mit anderen in der Literatur bekannten Abständen steht.

Die Tetraederwinkel liegen für $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ zwischen 106,2 ° und 113,41 ° und für $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ zwischen 104,9 ° und 114,9 °. Der maximale sowie der minimale Winkel finden sich hierbei immer an der Li2-Position, die stark ausgelenkt ist. Ansonsten steht die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel in Einklang mit den bereits bekannten quaternären Lithiumsulfiden.

Abbildung 4.5 zeigt das gemessene Pulverdiagramm von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ zusammen mit dem theoretisch aus der Einkristallstrukturanalyse berechneten (unten). Es ist eine gute Übereinstimmung zu sehen. Im Rahmen der Auflösung lassen sich keine signifikanten Fremdreflexe ausmachen. Die leichte Verschiebung bei hohen 2θ -Werten resultiert aus den leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten im Pulver im Vergleich zum gemessenen Einkristall.

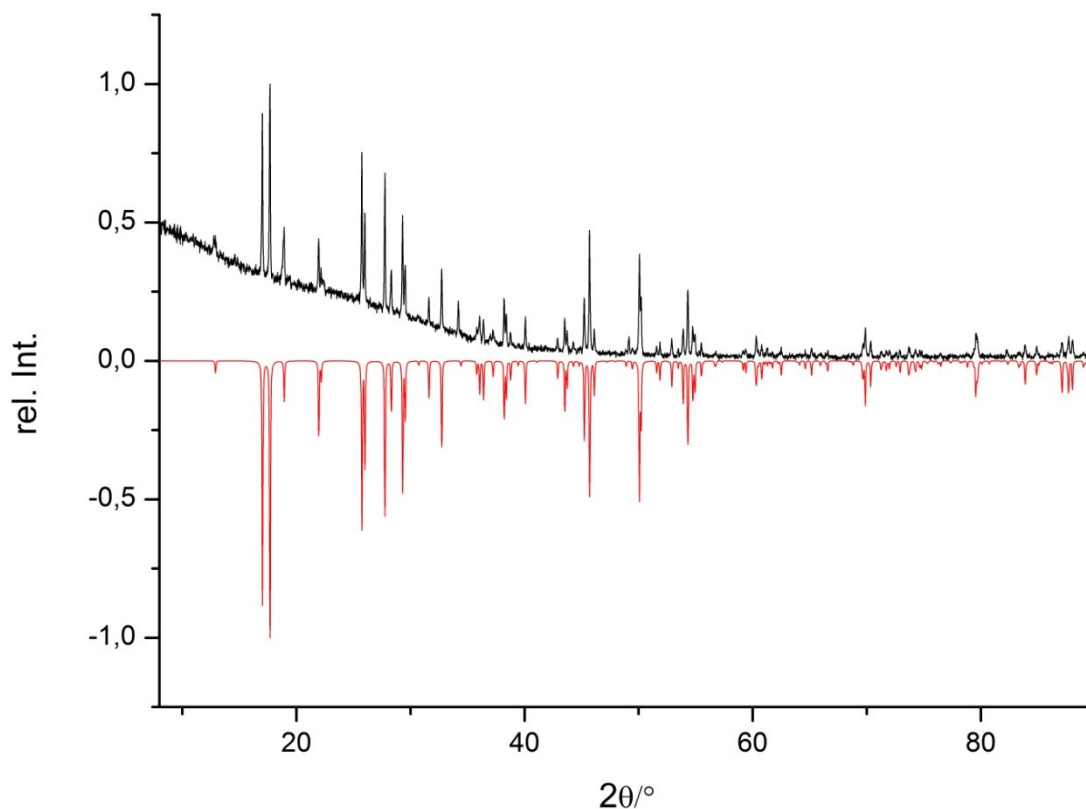


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$. Oben das fünfmal gemessene und integrierte, darunter in Rot das aus Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm

Abbildung 4.6 zeigt das gemessene Pulverdiagramm von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ zusammen mit dem aus Einkristalldaten berechneten (unten). Zu beachten ist hier, dass die Pulveraufnahmen von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ unter Verwendung von Molybdänstrahlung gemacht wurden, da bei Verwendung von Kupferstrahlung Fluoreszenz auftritt. Die Messungen wurden von der Firma STOE auf einem STOE Stadi P durchgeführt, welches MYTHEN-Detektor besitzt.

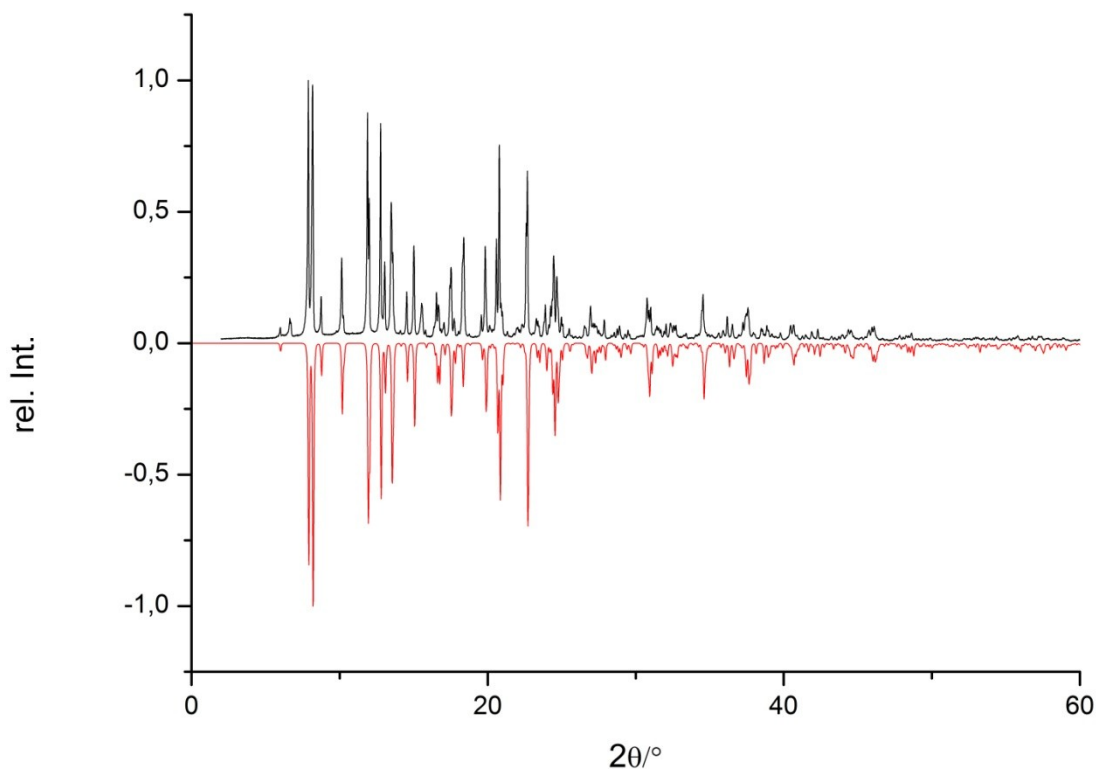


Abbildung 4.6: Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$. Oben (schwarz) das gemessene und integrierte Diagramm darunter (rot) das aus Einkristalldaten berechnete

Im Diffraktogramm ist zu sehen, dass sich neben der gewünschten Verbindung noch einzelne Fremdreflexe mit geringer Intensität befinden. Aufgrund der wenigen und schwach intensiven Reflexe konnte nicht ermittelt werden, um welche Verunreinigungen es sich handelt. Aus Einkristalldaten berechnete Diffraktogramme für mögliche Nebenphasen deuten aber auf Li_2FeS_2 hin. Das Pulver wird nur bis 60° angezeigt, da danach bedingt durch die verwendete Molybdänstrahlung keine Reflexe mehr auftreten.

Abbildung 4.7 zeigt die DTA-Aufnahme von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$, mit der sich der Schmelzpunkt der Verbindung auf etwa 807°C festlegen lässt. Ansonsten kann man im Rahmen des Signal/Rauschen-Verhältnisses keine weiteren Peaks zuordnen. Lediglich bei ca. 300°C lässt sich noch die Andeutung eines Peaks erkennen, die man möglicherweise einer Phasenumwandlung zuordnen kann.

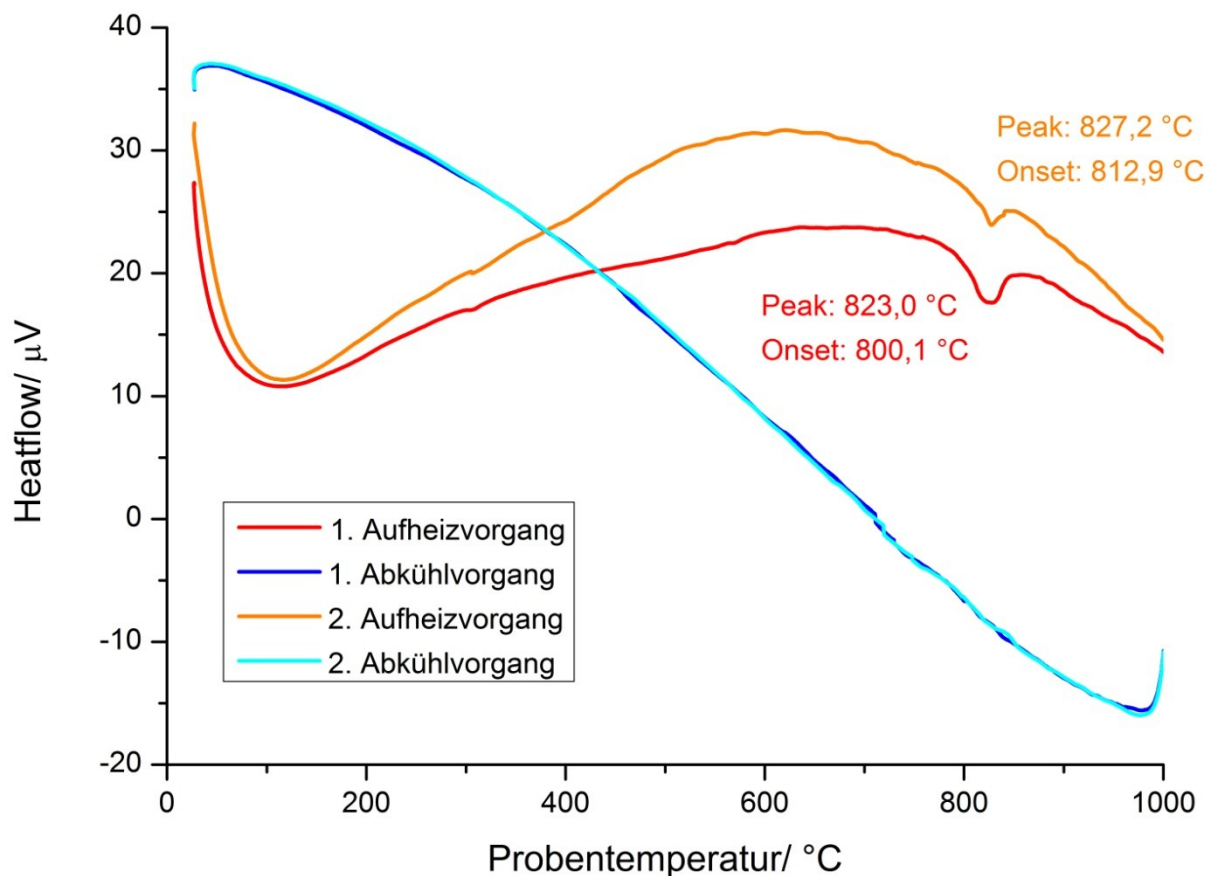


Abbildung 4.7: DTA-Aufnahme von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$. In Rot ist der erste, in Orange der zweite Aufheizvorgang gezeigt. Die erste Abkühlkurve ist dunkelblau, die zweite hellblau.

4.3 Diskussion

$\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ kristallisieren beide in einer Wurtzitüberstruktur. Sie kristallisieren sehr ähnlich, wenn man sich die Elementarzellen ansieht, wobei bei $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ die $4b$ -Lage mit Mangan und Lithium zu 50% mischbesetzt ist. Diese Mischbesetzung ist bisher bei quaternären Lithium-Tetraederverbindungen nicht aufgetreten. $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ kristallisiert in Pn mit relativ hohen Auslenkungsparametern in der zweiten Lithium-Lage, welche sich aus der $4b$ -Lage der Übergruppe $Pmn2_1$ ableitet. Diese Lage scheint die zu sein, welche schließlich für die exakte Symmetrie entscheidend ist. Tabelle 4.4 zeigt die in der Literatur bekannten quaternären Lithium-Tetraederverbindungen. Zwecks Übersichtlichkeit sind die a - und c -Gitterkonstanten bei der Raumgruppe Pn vertauscht angegeben und eingeklammert um dies anzuzeigen, da $Pmn2_1$ genau andersrum als Pn aufgestellt ist.

Tabelle 4.4: Vergleich der Gitterkonstanten der bisher bekannten quaternären Lithiumtetraederverbindungen. Bei den monoklinen Raumgruppen sind a- und c-Gitterkonstante vertauscht zur besseren Vergleichbarkeit

Verbindung	Raumgruppe	a	b	c	a/b	a/c	b/c	Lit.
$\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$	$Pmn2_1$	7.7374	6.8498	6.3688	1.13	1.21	1.08	[Lekse2009]
$\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$	$Pmn2_1$	7.9555	6.9684	6.4886	1.14	1.23	1.07	[Lekse2009]
$\text{Li}_2\text{FeGeS}_4$	Pn	(7.7938)	6.6029	(6.2286)	1.18	1.25	1.06	[Brunetta2013]
$\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$	Pn	(7.9001)	6.7677	(6.3622)	1.17	1.24	1.06	Diese Arbeit
$\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$	$Pmn2_1$	8.0126	6.8497	6.4210	1.17	1.25	1.07	Diese Arbeit
$\text{Li}_2\text{ZnSnS}_4$	Pn	(7.9621)	6.7286	(6.3728)	1.18	1.25	1.06	[Lekse2008]

Vergleicht man die bisher bekannten Lithium-Verbindungen sieht man, dass die Germanium-Verbindungen wie zu erwarten etwas kleinere Gitterkonstanten haben, was sich vor allem an der $a(c)$ -Gitterkonstante zeigt. Sieht man sich dazu im Vergleich die Zinn-Verbindungen an, sticht $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ etwas heraus, welches von den vier bekannten Verbindungen in allen drei Richtungen die kleinsten Gitterkonstanten besitzt. Die GröÖte liegt hier bei $7,90 \text{ \AA}$, die Kleinste bei $6,36 \text{ \AA}$. Im Vergleich dazu liegen die Werte bei $\text{Li}_2\text{ZnSnS}_4$ mit $7,96 \text{ \AA}$ und $6,37 \text{ \AA}$ weiter auseinander. Ansonsten fällt auf, dass die GröÖe der Elementarzelle nicht einhergeht mit der GröÖe der beteiligten Nebengruppenmetallatome. $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ besitzt eine gröÖere Elementarzelle als $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ und dieses wiederum eine gröÖere als $\text{Li}_2\text{ZnSnS}_4$, was eigentlich aufgrund der niedrigeren Ordnungszahl von Mangan andersherum sein sollte. Es zeigt sich, dass es keine bevorzugte Richtung gibt, in der die Elementarzelle gröÖer oder kleiner wird. Möglicherweise hat also die Elektronenkonfiguration einen Einfluss auf die GröÖe der Zelle, da die beiden Verbindungen auÖer dem beteiligten zweiwertigen Metallatom nichts unterscheidet. Sieht man sich das a/b-Verhältnis an, ist $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ mit 1,18 eher mit den Verbindungen, die in Pn kristallisieren zu vergleichen. Die Verbindungen, die orthorhombisch kristallisieren, haben ein etwas kleineres a/b-Verhältnis. Allerdings gibt es dafür bisher zu wenige Verbindungen zum Vergleich, um eine Regel ableiten zu können.

Da alle bekannten Verbindungen erst in den letzten Jahren gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass noch weitere Verbindungen mit den noch fehlenden zweiwertigen Metallkationen (Ni, Co, Hg) existieren. AuÖerdem sollten die analogen Germaniumverbindungen existieren. Der Versuch $\text{Li}_2\text{MnGeS}_4$ zu synthetisieren, gelang in der dieser Arbeit vorgegangen Diplomarbeit [Greil2010]. Dort konnte eine Zelle mit $a = 8.0112 \text{ \AA}$, $b = 6.8482 \text{ \AA}$ und $c = 6.4223 \text{ \AA}$ indiziert werden, welche sich gut in die oben gezeigte Tabelle einreicht. Allerdings wurde kein Einkristall gefunden und das Pulver enthielt zudem noch einen Anteil einer oder mehrerer

Nebenphasen. Spannend ist, ob zudem die analogen Silizium-Verbindungen existieren. Auch hier wurde der Versuch unternommen, $\text{Li}_2\text{MnSiS}_4$ zu synthetisieren. Aus diesem Ansatz wurde jedoch nur ein inhomogenes weißes Pulver erhalten, welches ein stark verrauschtes Pulverdiagramm lieferte, das mehrere Phasen enthielt. Auch ist interessant, wann die orthorhombische und wann die monokline Variante bevorzugt wird, bzw. wie groß die monokline Verzerrung tatsächlich ist und wie sie sich bei unterschiedlichen zwei- und vierwertigen Metallkationen verändert. Hierzu sind Messungen mit Neutronen- bzw. Synchrotronstrahlung nötig, um die sehr kleinen Unterschiede zwischen orthorhombischer und monokliner Symmetrie sichtbar zu machen, die allerdings im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden konnten.

5 Die Verbindung Cu_2ZrS_3

5.1 Einleitung

Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_3$ sollten theoretisch Tetraederverbindungen bilden. Tatsächlich sind auch einige solcher Verbindungen in der Literatur bekannt. Besonders interessant an diesen Verbindungen sind ihre Eigenschaften, die vor allem in letzter Zeit vermehrt untersucht werden und inzwischen auch tatsächliche Anwendung finden.

Die ersten Verbindungen wurden 1961 untersucht. Palatnik [Palatnik1961a] präparierte Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$ mit $\text{A} = \text{Cu}$, $\text{B} = \text{Ge}$, Sn , Pb und $\text{C} = \text{S}$, Se . Wie zu erwarten, kristallisieren alle Verbindungen mit Ausnahme der Bleiverbindungen in einer Diamant-(also Sphalerit-)Überstruktur. Blei bevorzugt im Gegensatz zu den anderen Elementen der vierten Hauptgruppe eine zweifach positive Ladung, so dass es nicht verwundert, dass die Bleiverbindungen anders kristallisieren. Im gleichen Jahr [Palatnik1961b] untersuchte der Autor auch die Eigenschaften dieser Verbindungen. Hahn [Hahn1965] veröffentlichte 1965 dann ebenfalls Untersuchungen der Verbindungen $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_3$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}$, Ge , Sn ; $\text{Q} = \text{S}$, Se , Te). Sie beziehen sich auf den Artikel von Palatnik [Palatnik1961a] und Rivet [Rivet1963] und berichten, dass diese leider keine genauen Angaben der Struktur machten, weswegen diese von Hahn präsentiert werden. Die Zinn- und Germaniumverbindungen sind alle isotyp und kristallisieren tetragonal mit einer Chalkopyritüberstruktur. Die Siliziumverbindungen ließen sich monoklin indizieren, es wurden jedoch auch Kristalle mit orthorhombischer Symmetrie gefunden. Beide lassen sich laut der Autoren ebenfalls von Zinkblende ableiten. Interessanterweise wurde 1998 [Wada1998] die Verbindung Cu_2HfS_3 beschrieben, welche in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1c$ kristallisiert. Aufgrund der relativ großen Ähnlichkeit zwischen Zirkonium und Hafnium ist davon auszugehen, dass sich Cu_2ZrS_3 und Cu_2HfS_3 strukturell sehr ähnlich sind. Cu_2HfS_3 ist in Abb. 5.1 dargestellt.

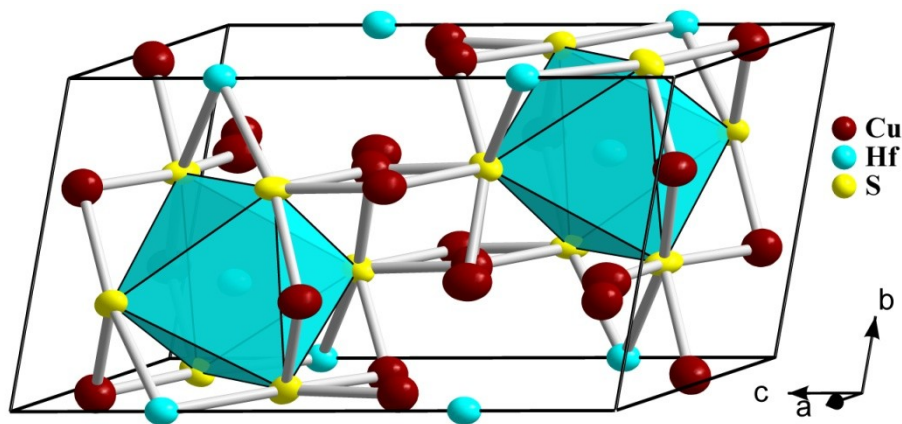


Abbildung 5.1: Elementarzelle von Cu_2HfS_3

Wie zu sehen ist, bildet Hafnium in dieser Struktur keine Tetraeder sondern Oktaeder aus, so dass die Verbindung keine Adamantanstruktur hat. Interessant ist jedoch, dass Kupfer neben der tetraedrischen Koordination ebenfalls noch quadratisch trigonal planar vorliegt, was möglicherweise entscheidend für thermoelektrische oder ionenleitende Eigenschaften sein könnte.

Die Anwendung derartiger Verbindungen wird seit einiger Zeit vermehrt untersucht. Vor allem in den letzten Jahren haben Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_3$ sehr starke Aufmerksamkeit bekommen. Besonders die Eignung als Photoelement in Solarzellen und die Verwendung als Thermoelektrika sind sehr erfolgsversprechend.

Wichtig für ein gutes Thermoelektrikum ist ein hoher Seebeck-Koeffizient S oder α , eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ sowie eine möglichst geringe thermische Leitfähigkeit κ oder λ . Der Zusammenhang zeigt sich in folgender Formel:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T$$

ZT stellt hierbei das Gütekriterium für gute Thermoelektrika dar.

Hirono [Hirono1967] untersucht 1967 die Seebeck-Koeffizienten und die thermische Leitfähigkeit mehrerer Verbindungen, unter anderem von $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_3$ mit $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Dabei wird zunächst festgestellt, dass alle Verbindungen einen positiven Seebeck-Koeffizienten besitzen. Die Verbindungen mit Schwefel besitzen einen relativ hohen Seebeck-Koeffizienten aber eine geringe elektrische Leitfähigkeit, bei den Tellurverbindungen verhält es sich entgegengesetzt. Für die Selenide liegen beide Werte im Zwischenbereich der beiden Homologen. Wichtig ist festzuhalten, dass es sich bei den gemessenen

nen Systemen noch nicht um für Thermoelektrika optimierte Zusammensetzungen handelte. So kann nur festgestellt werden, dass solche Verbindungen sich als mögliche Thermoelektrika eignen, nicht jedoch wie gut dies möglich sein wird. Die Werte liegen allerdings in einem ähnlichen Bereich wie bei nichtoptimiertem Bi_2Te_3 , welches mehr oder weniger das Referenzmaterial für Thermoelektrika darstellt und einen Wert für ZT von knapp unter 1 besitzt. 2010 gibt Shi [Shi2010] für Indium-dotiertes Cu_2SnSe_3 einen ZT -Wert von 1.14 bei 850 K an. 2013 [Fan2013] gibt Fan für eine neu gefundene monokline Modifikation von Cu_2SnSe_3 einen ZT -Wert von 0.33 bei 650 K an, was relativ hoch für ein nicht-optimiertes System ist.

Die erste Untersuchung zur Nutzung in der Photovoltaik lieferte Kuku [Kuku1986] 1986. Es wurden indirekte Bandlücken von 1.065 eV und 1.500 eV und direkte Bandlücken von 1.658 eV und 1.770 eV gefunden. Ideal sind Werte zwischen 1.2 eV und 1.8 eV. Man sieht, dass diese Verbindungen damit sehr gut in diesen Bereich fallen. Die Anwendung in Solarzellen ist in den letzten Jahren sehr weit fortgeschritten, so dass 2013 bereits ein Patent [Kenkyusho2013] veröffentlicht wurde, in der Zinn-dotiertes Cu_2GeS_3 als lichtabsorbierende Schicht in einer Solarzelle verwendet wird. 2013 wurden zwei Artikel veröffentlicht, um Cu_2SnSe_3 präparativ zugänglich für Solarzellen zu machen. Ahmadi [Ahmadi2013] synthetisierte Cu_2SnSe_3 -Nanokristalle die eine Bandlücke von 1,3 eV besitzen und somit im idealen Bereich liegen. Kim [Kim2013] synthetisierte Cu_2SnSe_3 mittels Dünnschichtmethode und benennt den optischen Absorptionskoeffizient mit über 10^4 cm^{-1} , die p-Typ Leitfähigkeit mit Träger-Konzentrationen von $10^{17} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und die Loch-Mobilität zwischen 6,3 und $14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Diese Verbindungen sind, wie man sehen kann, aktuell also hochinteressant im Bezug auf die technische Anwendung. Es wurde deswegen versucht, auf diesem Gebiet neue Verbindungen zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren, um die Grundlagen für eine mögliche technische Anwendung zu schaffen.

5.2 Experimentelles

Ein Kristall der Verbindung Cu_2ZrS_3 wurde zunächst aus einem Ansatz genommen worden, welcher $\text{Cu}_2\text{CoZrS}_4$ als Ziel hatte. Im Pulver konnte jedoch CoS sowie eine weitere Verbindung gefunden werden, welche ähnliche Reflexe wie die von Wada [Wada1998] synthetisierte Verbindung Cu_2HfS_3 lieferte. Es wurde deswegen von Cu_2ZrS_3 ausgegangen, das bisher in der Literatur unbekannt war. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte diese

Vermutung. Anschließend sind von der Verbindung weitere Ansätze durchgeführt worden, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden, um die beste Synthesetemperatur, sowie mögliche Phasenumwandlungen zu finden. Beim ersten Ansatz wurde $\text{Cu}_2\text{CoZrS}_4$ stöchiometrisch eingewogen und bei 900 °C getempert. Dieser Ansatz lieferte dann den Einkristall für die Messung. Weitere Ansätze wurden bei 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C und 900 °C getempert. Alle Ansätze wurden in evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt und zwei bis drei Mal getempert, bis sie homogen erschienen oder keine Änderung mehr festzustellen war. Dann ist von allen Ansätzen ein Pulverdiagramm aufgenommen worden. Außerdem wurden zwei DTA-Aufnahmen von Cu_2ZrS_3 gemacht, um Umwandlungstemperaturen und Schmelzpunkte zu bestimmen. Zur Strukturverfeinerung wurde JANA2006 verwendet, da eine anharmonische Verfeinerung den $R(\text{all})$ -Wert von 0.0675 auf 0.0584 und den $wR(\text{all})$ -Wert von 0.0914 auf 0.0454 absenkte.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst zeigt Tabelle 5.1 die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse von Cu_2ZrS_3 . Im Anschluss befinden sich in Tabelle 5.2 die Atomkoordinaten mit den isotropen Auslenkungsparametern. Ausgewählte Atomabstände und -winkel, und die Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang. Die Abbildung 5.2 zeigt die Elementarzelle von Cu_2ZrS_3 , daneben in Abbildung 5.3 nochmals die Elementarzelle von Cu_2HfS_3 . Die R-Werte sind verhältnismäßig hoch, allerdings ist auch bei Wada der $R(\text{all})$ -Wert mit 0.065 relativ hoch, so dass anzunehmen ist, dass es sich um ein systematisches Problem und nicht um eine schlechte Messung handelt. Versuche, die Struktur niedersymmetrischer zu lösen, lieferten kein befriedigendes Ergebnis. Eine mögliche Erklärung sind die in der Struktur enthaltenen trigonal-planar mit Schwefel umgebenen Kupferatome, die deutlich größere Auslenkungsparameter als die tetraedrisch mit Schwefel umgebenen haben. Aufgrund der Lage in der Mitte eines Zirkonium-Oktaeder-Sechsrings haben die Kupferatome wahrscheinlich einen relativ großen Bewegungsspielraum, so dass die Elektronendichte nicht ganz exakt lokalisiert werden kann. Dadurch dass Kupfer auch planar vorkommt, wäre es theoretisch möglich, dass die Kupferatome mobil sind und somit auch Ionenleitung ermöglichen könnten.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von Cu₂ZrS₃

Verbindung	Cu ₂ ZrS ₃
Formelgewicht/g*mol ⁻¹	314.48
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, <i>P31c</i> (No.159)
Gitterkonstanten	
<i>a</i> /Å	6.5224(9)
<i>c</i> /Å	12.260(3)
Volumen <i>V</i> /Å ³	451.7(1)
Anzahl Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.624
Temperatur <i>T</i> /K	293(2)
Farbe	schwarz
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge λ /Å	0.71073 (Mo-K α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	12.775
Θ - Bereich /°	3.32 bis 27.59
Indizierungsbereich	-4≤ <i>h</i> ≤4, 0≤ <i>k</i> ≤8, -15≤ <i>l</i> ≤15
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape ^[X-SHAPE]
gesammelte/einzigartige Reflexe	6136/703
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> (sigma)	0.0443/0.0222
Verfeinerung	SHELXL ^[SHELXL]
GooF	0.838
<i>R</i> 1/(<i>I</i> >2sigma; all data)	0.0386; 0.0675
w <i>R</i> 2/(<i>I</i> >2sigma; all data)	0.0859; 0.0914
Zwilligsgesetzt	-1 0 0; 0 -1 0: 0 0 -1
BASF	0.52
Flack-Parameter	0.0(9)

Tabelle 5.2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter *U*_{eq} (a) (in Å²) für Cu₂ZrS₃

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
Zr1	2 <i>a</i>	1	0	0.0556(4)	0.022(1)
Zr2	2 <i>b</i>	1.3333	-0.3333	0.0567(3)	0.019(1)
Cu1	6 <i>c</i>	0.9968(3)	-0.3296(4)	-0.2518(1)	0.024(1)
Cu2	2 <i>b</i>	0.6667	-0.6667	-0.0561(3)	0.038(1)
S1	6 <i>c</i>	0.6678(9)	-0.3360(9)	-0.3241(1)	0.018(1)
S2	6 <i>c</i>	1.0161(7)	-0.3170(9)	-0.0643(2)	0.017(1)

(a) *U*_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors *U*_{*ij*}.

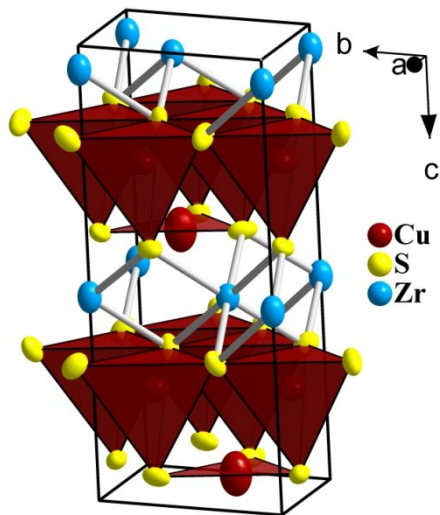


Abbildung 5.2: Elementarzelle von Cu_2ZrS_3 mit eingezeichneten Kupfer-Polyedern

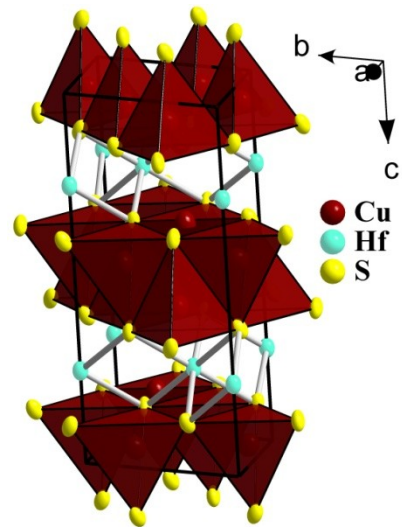


Abbildung 5.3: Elementarzelle von Cu_2HfS_3

Der direkte Vergleich zeigt deutlich den Unterschied zwischen den verschiedenen Raumgruppen. Links bei Cu_2ZrS_3 sind die Kupfertetraeder alle in dieselbe Richtung orientiert und eckenverknüpft. Daraus resultiert die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P31c$. Rechts bei Cu_2HfS_3 in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{3}1c$ sind die Kupfertetraeder in c -Richtung alternierend angeordnet, so dass sich Schichten aus kantenverknüpften Tetraedern bilden. Hier ist anzunehmen, dass die zentrosymmetrische Lösung für Cu_2HfS_3 falsch ist, da sich die Kupferatome sonst zu nahe kommen und in Tetraederverbindungen üblicherweise die Tetraederecken alle in eine Richtung ausgerichtet sind. Zwei Kupferatome pro Elementarzelle sind trigonal planar umgeben und befinden sich an der Spitze dreier Tetraeder-Ecken.

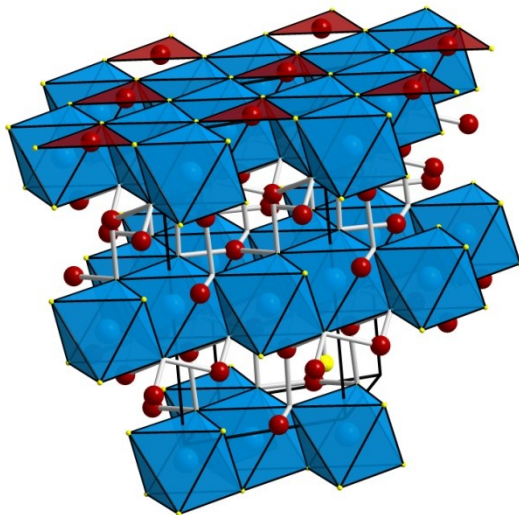


Abbildung 5.4: Zirkonium-Oktaederschichten in Cu_2ZrS_3

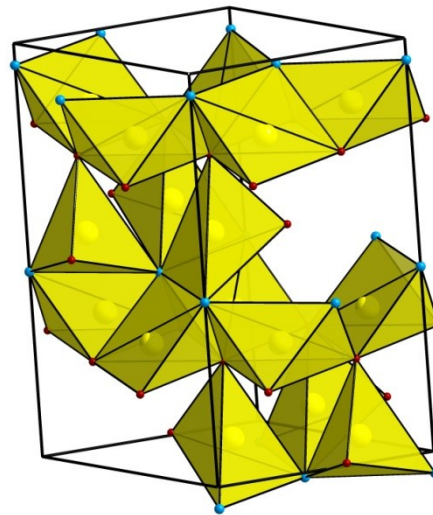


Abbildung 5.5: Polyeder um Schwefel in Cu_2ZrS_3

Sieht man sich die Zirkoniumatome und ihre Umgebung an, stellt man fest, dass diese Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern bilden. Die Zr-S-Teilstruktur ist hierbei vergleichbar mit der BiI_3 -Struktur. Zudem bilden sechs Oktaeder jeweils einen Sechsring mit Hohlraum, der von den trigonal-planar umgebenen Kupfer-Atomen ausgefüllt wird. Auch die Kupfer-Schwefel-Dreiecke sind mit den Ecken alle in dieselbe Richtung ausgerichtet. Schwefel ist teilweise von vier Kationen verzerrt tetraedrisch umgeben, teilweise auch von fünf Kationen, wobei sich die Schwefel-Atome hier zwischen zwei flächenverknüpften Tetraedern befinden. Die Schichtstruktur macht die Verbindung auch interessant für die Nutzung in Thermoelektrika, da durch diese Gitterschwingungen nicht gut übertragen werden, was sich in einer schlechten Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt. Eine schlechte Wärmeleitfähigkeit und eine gute elektrische Leitfähigkeit sind Kriterien für ein gutes Thermoelektrika. Abbildung 5.6 zeigt die gemessene Pulveraufnahme von Cu_2ZrS_3 zusammen mit der aus Cu_2HfS_3 berechneten. Wie zu sehen ist, stimmen die Lagen sehr gut überein, die Intensitäten unterscheiden sich jedoch bei einigen Reflexen. Das deutet darauf hin, dass die Gitterkonstanten und die Zellsymmetrie zwar stimmen, aber bei den Lagen Unterschiede bestehen. Nimmt man nun das aus der Einkristall-Lösung in $P31c$ berechnete Pulverdiagramm und vergleicht es mit dem tatsächlich gemessenen, wird die Übereinstimmung auch bei den Intensitäten deutlich besser. Abbildung 5.7 zeigt dieses aus der Strukturlösung erhaltene Pulverdiagramm. Das tatsächlich gemessene (schwarz) besitzt bei niedrigen 2θ -Werten einen etwas erhöhten Untergrund, was daran liegt, dass die Messung in einem Mark-Röhrchen durchgeführt wurde, um eventuelle durch die Schichtstruktur hervorgerufene Textureffekte zu unterdrücken. Das deutlich besser

übereinstimmende Pulverdiagramm zeigt auch, dass zumindest für Cu_2ZrS_3 die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe zu bevorzugen ist. Sieht man sich dann die 2001 [Wada2001] veröffentlichte Modifikation von Cu_2HfS_3 an, welche laut Autor in $P2/n$ kristallisiert, stellt man fest, dass die Kupferatome anders angeordnet sind. Die Kupferpositionen sind bei Wada halbbesetzt und bilden zusammen mit Schwefel Tetraeder, deren Spitzen in entgegengesetzter Richtung angeordnet sind. Es wird deswegen vermutet, dass aufgrund der großen Ähnlichkeit von Zirkonium und Hafnium auch Cu_2HfS_3 nicht-zentrosymmetrisch kristallisiert und die Autoren in ihrem Artikel möglicherweise die falsche Raumgruppe ausgewählt haben.

Die Zirkonium-Schwefel-Abstände liegen für beide Zirkonium-Lagen zwischen 2,582 Å und 2,631 Å und sind somit im üblichen Bereich. Die Winkel im Oktaeder liegen zwischen 87,03° und 90,78° und bilden so einen fast perfekten Oktaeder. Für die Cu1-Position, also die Kupfer-Schwefel-Tetraeder, liegen die Abstände zwischen 2,301 Å und 2,376 Å und befinden sich ebenfalls im üblichen Bereich. Die Tetraeder-Winkel liegen zwischen 105,7° und 114,78° und bilden eine Spanne, in der die Winkel vom idealen Tetraeder-Winkel abweichen. Für das planar umgebene Kupfer liegen die Abstände zum Schwefel bei 2,282 Å und sind somit etwas kürzer als im Tetraeder. Der Winkel zwischen zwei Schwefelatomen und Kupfer beträgt 119,81° und liegt somit bei nahezu 120°, was durch die Geometrie bedingt der Fall sein muss.

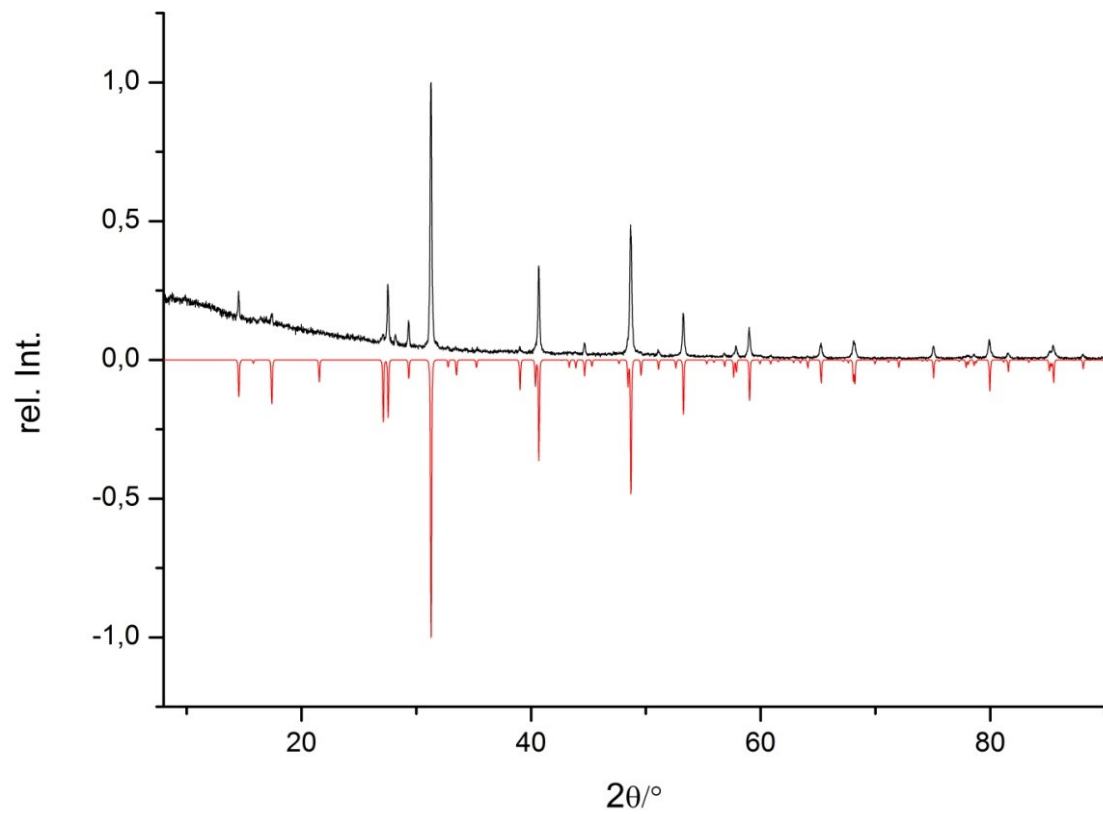


Abbildung 5.6: Röntgenpulverdiagramm von Cu_2ZrS_3 ; in Schwarz das gemessene Pulverdiagramm, in Rot das aus Cu_2HfS_3 [Wada1998] berechnete

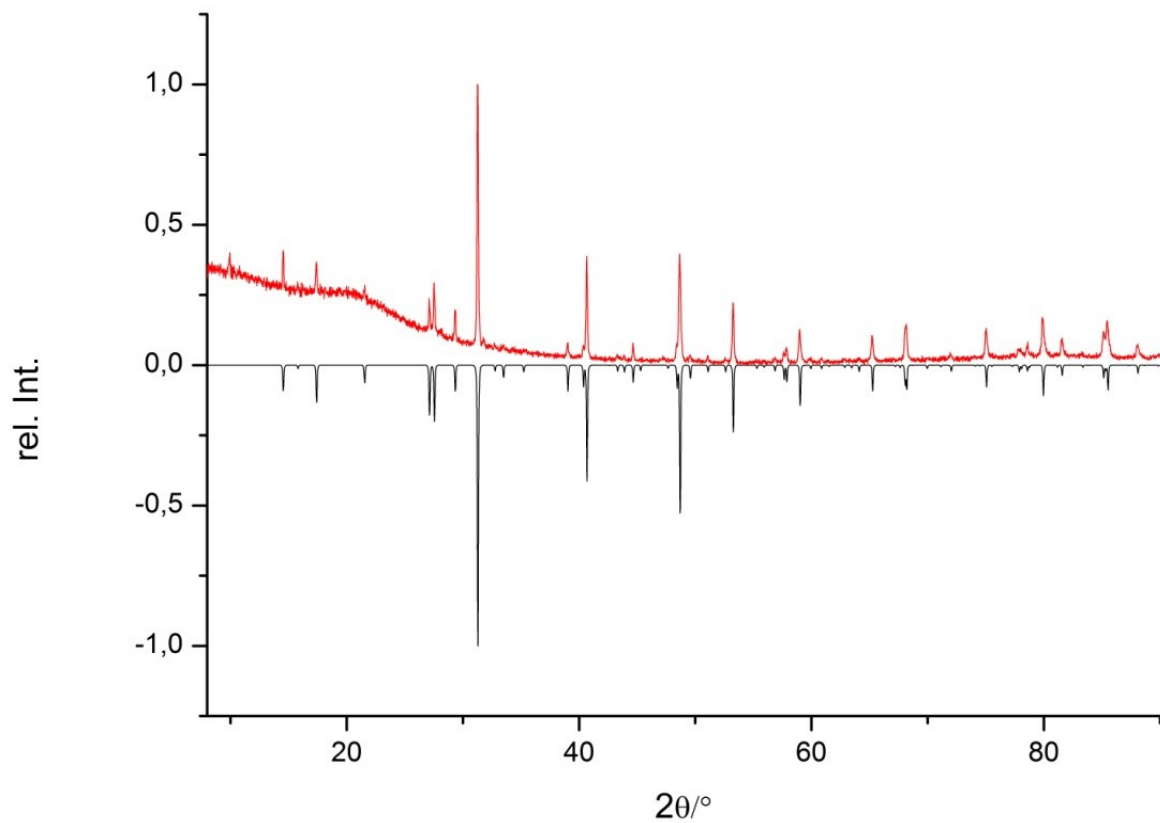


Abbildung 5.7: Röntgenpulverdiagramm von Cu_2ZrS_3 ; in Schwarz, das aus der Einkristallstrukturanalyse berechnete, in Rot das in Mark-Röhrchen gemessene und 15-fach integrierte Pulverdiagramm

Um zu überprüfen, ob die Verbindung Strukturumwandlungen durchlaufen, wurde eine DTA-Aufnahme angefertigt und außerdem mehrere Ansätze bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, von denen die Pulverdiagramme in Abbildung 5.8 gezeigt werden. Darunter ist die DTA-Aufnahme von Cu_2ZrS_3 in Abbildung 5.9 zu sehen.

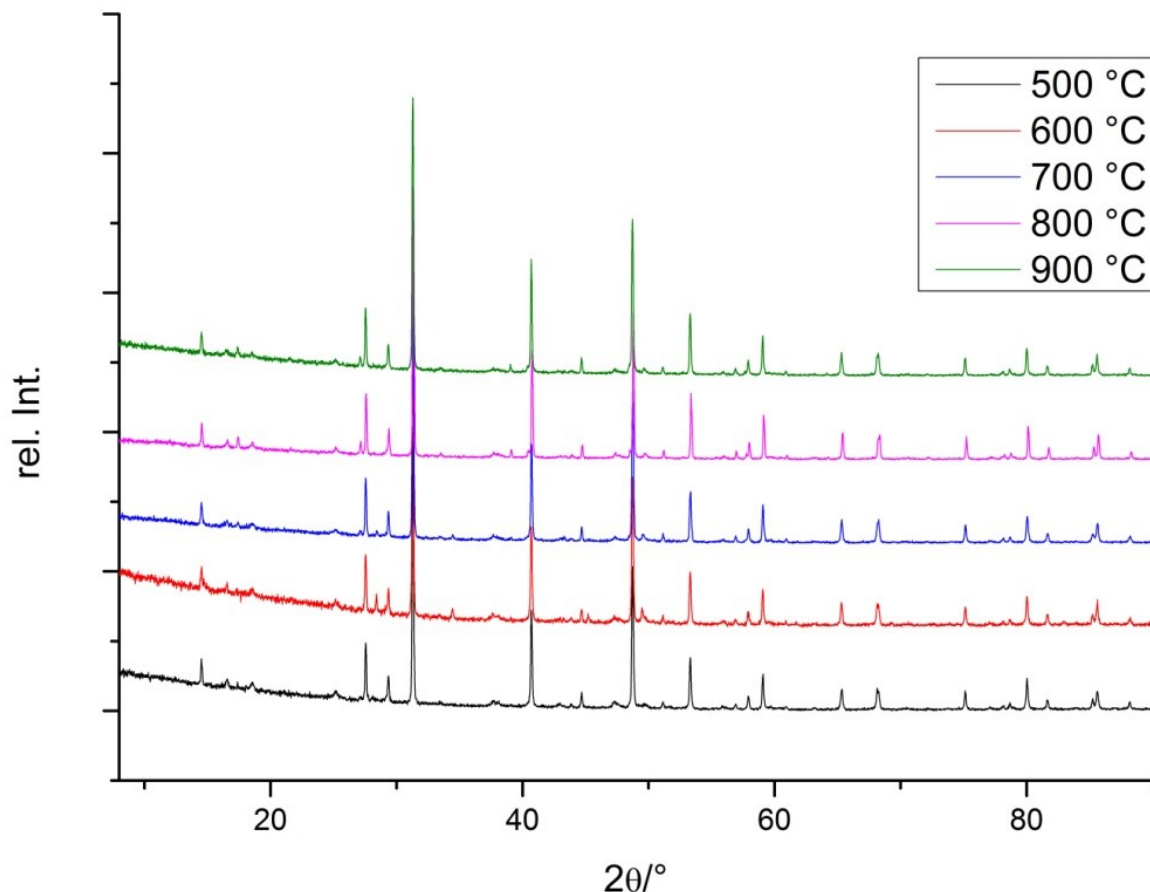


Abbildung 5.8: Röntgenpulverdiagramm von Cu_2ZrS_3 bei verschiedenen Temperaturen

Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die Pulverdiagramme von Cu_2ZrS_3 bei verschiedenen Temperaturen kaum. Es gibt kleine Intensitätsunterschiede vor allem bei 600 °C, wobei hier auch zusätzliche Reflexe mit geringer Intensität auftreten. Da keine anderen Zellen zugeordnet werden können und auch keine Einkristalle mit anderer Elementarzelle gefunden werden konnten, wird jedoch davon ausgegangen, dass es sich bei den Intensitätsunterschieden entweder um durch die Schichtstruktur hervorgerufene Textureffekte oder um Nebenphasen mit sehr geringem Anteil handelt. Die DTA-Aufnahme von Cu_2ZrS_3 zeigt bis 1200 °C auch keine richtigen Peaks, was diese These unterstützt. Lediglich in den Aufheizkurven lässt sich bei ca. 500 °C die Andeutung eines Peaks erkennen, allerdings zeigen die Abkühlkurven in dieser Region keine Peaks. Eine mögliche Umwandlung beim Abkühlen müsste dann sehr langsam und stetig stattfinden. Allerdings zeigte ein Röntgenpulverdiagramm von Cu_2ZrS_3 , welches bei 440 °C getempert wurde, keine Unterschiede zu dem bei 500 °C getemperten, so dass Strukturumwandlungen bei Cu_2ZrS_3 ausgeschlossen werden können.

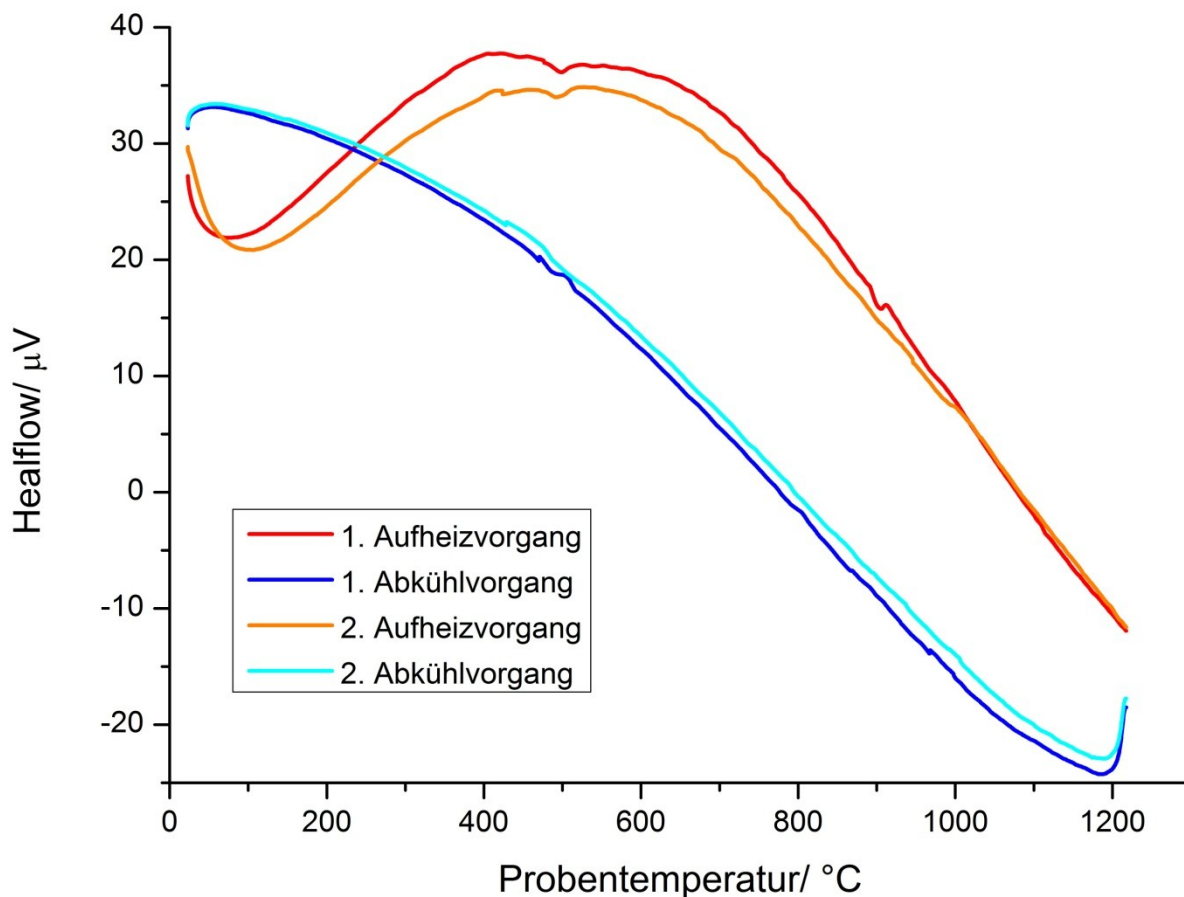


Abbildung 5.9: DTA-Aufnahme von Cu_2ZrS_3

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Cu_2ZrS_3 als neue Verbindung dargestellt werden konnte. Die Verbindung scheint thermodynamisch sehr stabil zu sein, da sie sich in einem Ansatz für $\text{Cu}_2\text{CoZrS}_4$ statt der erhofften Adamantanverbindung bildete und in der DTA-Aufnahme bis 1200 $^\circ\text{C}$ keine Zersetzungen oder Umwandlungen zu sehen sind. Die Verbindung kristallisiert trigonal in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P31c$. Vergleiche mit der von Wada 1998 [Wada1998] veröffentlichten Verbindung Cu_2HfS_3 zeigen, dass statt $P31c$ die zentrosymmetrische Lösung in $P\bar{3}1c$ bevorzugt wurde. Eigentlich ist davon auszugehen, dass die Verbindungen aufgrund der großen Ähnlichkeit der Eigenschaften von Zirkonium und Hafnium eigentlich isotyp sein sollten. Aufgrund der Erfahrung, dass Tetraederverbindungen üblicherweise nicht-zentrosymmetrisch kristallisieren, sowie des etwas besseren R -Wertes und des besser passenden Pulverdiagramms ist es wahrscheinlich dass die Raumgruppe für Cu_2HfS_3 falsch ist und die Verbindung tatsächlich in $P31c$ kristallisiert.

6 Die Systeme Li_2ZrS_3 und Li_2HfS_3

6.1 Einleitung

Nachdem die Verbindung Cu_2ZrS_3 erfolgreich dargestellt wurde, lag es nahe, auch die analoge Lithiumverbindung zu synthetisieren. Außerdem sollte die analoge Lithiumverbindung zu der von Wada [Wada2001] hergestellten Verbindung Cu_2HfS_3 dargestellt werden. Es wurde überlegt, ob dieses Kapitel überhaupt mit aufgenommen werden soll, da zum Zeitpunkt des Anfertigens dieser Arbeit zu wenig Messdaten vorlagen, um konkrete Aussagen machen zu können. Um zukünftigen Arbeiten jedoch einen leichteren Zugang zu ermöglichen, werden die durchgeführten Synthesen und Messungen dennoch kurz aufgeführt. Die Verbindungen Li_2GeS_3 und Li_2SnS_3 sind in der Literatur bereits bekannt. Li_2SnS_3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ und ist somit isotyp zu Li_2SnO_3 . Sowohl Lithium als auch Zinn sind dabei oktaedrisch von sechs Schwefelatomen umgeben. Eine isotype oder ähnliche Verbindung zu Cu_2ZrS_3 konnte mit Lithium als einwertigem Kation nicht gefunden werden.

6.2 Praktische Arbeiten

Li_2ZrS_3 und Li_2HfS_3 wurden stöchiometrisch in evakuierte Quarzglasampullen eingewogen, in die zusätzlich Sigradur-Tiegel eingebracht waren, die eine Reaktion mit der Glaswand verhindern sollten. Die Einwaage fand zudem in der Glovebox statt, um eine Reaktion des Lithiumsulfids mit der Luft zu verhindern. Li_2ZrS_3 wurde dabei zunächst bei $550\text{ }^\circ\text{C}$, dann bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $610\text{ }^\circ\text{C}$ getempert, um Einkristalle zu erhalten. Es konnten zwar gelbe Einkristalle gefunden werden, die allerdings allesamt zu schlecht für eine Messung waren. Die Pulverdiagramme für die verschiedenen Temperaturen unterscheiden sich nicht voneinander. Ähnlich verhielt es sich bei Li_2HfS_3 . Dieser Ansatz wurde bei $610\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Es konnten jedoch wie auch bei Li_2ZrS_3 keine guten Einkristalle gefunden werden. Die Farbe war etwas dunkler als bei Li_2ZrS_3 . Interessant ist, dass beide Pulver an Luft zumindest für einige Zeit stabil waren und sich im Gegensatz zu beispielsweise $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ nicht in Wasser auflösten. Auch der typische H_2S -Geruch blieb aus. Da leider kein phasenreines Pulver und keine Einkristalle gefunden wurden, werden anschließend nur die Pulverdiagramme analysiert.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Wie oben schon erwähnt, konnten während dieser Arbeit keine Einkristalle von ausreichender Qualität gefunden werden. Die Pulverdiagramme der beiden Verbindungen sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

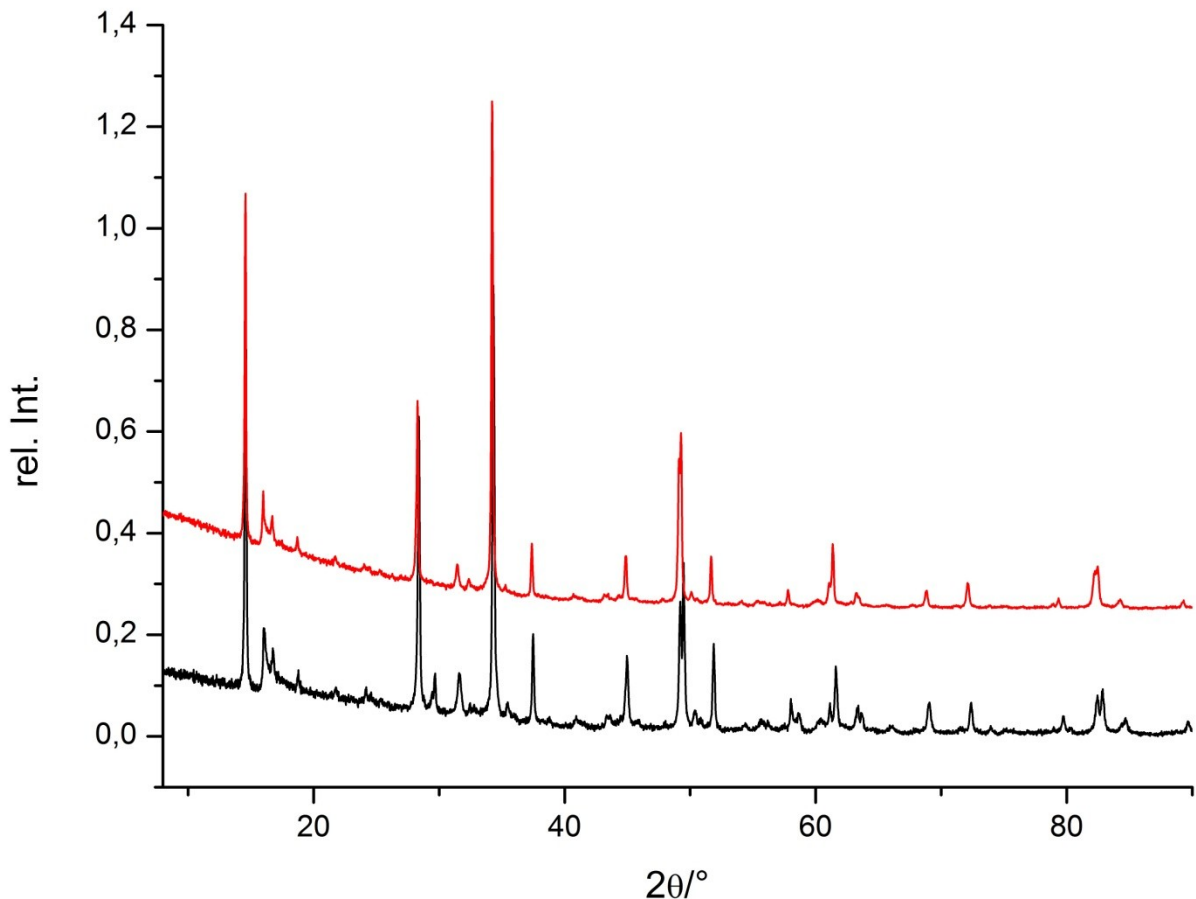


Abbildung 6.1: Pulverdiagramme des Li_2ZrS_3 -Ansatzes (rot) und des Li_2HfS_3 -Ansatzes (schwarz)

Betrachtet man die Pulverdiagramme beider Verbindungen, stellt man zunächst stets eine deutlich höhere Intensität von Li_2ZrS_3 fest. Das liegt wohl daran, dass Hafnium ein stärkerer Absorber für Röntgenstrahlung als Zirkonium ist. In Abb. 6.1 sind die Diagramme normalisiert, um sie besser vergleichen zu können. Die Reflexlagen und Intensitäten sind sich sehr ähnlich, die Hafnium-Reflexe sind leicht zu größeren 2θ -Werten hin verschoben. Es lassen sich mehrere orthorhombische Zellen indizieren, bei denen sich jedoch kaum sagen lässt, welche die Richtige ist. Allen gleich ist eine Achse mit 11,084 Å. Die zweite Achse ist bei allen 6,058 Å bzw. genau doppelt so lang. Die dritte Achse variiert, ist allerdings deutlich kleiner mit 2,84 Å bis 3,90 Å. Da bei beiden Ansätzen nahezu gleiche Reflexlagen zu beobachten sind und Hafnium sowie Zirkonium üblicherweise sehr ähnliches Verhalten zeigen, wird da-

von ausgegangen, dass sich eine neue Verbindung gebildet haben muss. Fremdphasen, auch solche mit Sauerstoff konnten nicht indiziert werden. Es muss daher eigentlich eine Verbindung aus Lithium, Zirkonium bzw. Hafnium und Schwefel entstanden sein. Kristalle für eine Strukturanalyse konnten zwar gefunden werden. Diese waren jedoch immer verwachsen und zu klein und zeigten kaum Intensität. Generell war die Kristallinität der Ansätze relativ schlecht. Es wurden auch Pulverdiagramme angefertigt, nachdem die Verbindung einige Zeit an Luft gelagert wurde. Diese zeigten jedoch keinen Unterschied, so dass auch davon ausgegangen werden kann, dass die gebildeten Produkte luftstabil sind. Weitere Synthesen und Untersuchungen in diesen Systemen wären hilfreich um zu klären, welche Zusammensetzung die gebildete Verbindung dann tatsächlich hat.

7 Quaternäre Kupfersulfide

7.1 Allgemeine Einleitung und Literaturübersicht

Quaternäre Kupfersulfide sind in der Literatur deutlich bekannter als Silber- und Lithiumverbindungen. Die erste quaternäre Tetraederverbindung, der Stannit, wurde bereits 1934 von Brockway [Brockway1934] dargestellt. Erst 1964 beschäftigte sich Parthé [Parthé1964] dann wieder mit den quaternären Tetraederverbindungen. Hahn [Hahn1965] synthetisierte 1965 einige quaternäre Kupfersulfide der Zusammensetzung $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Hg, Fe, Mn, Ni}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$) die allesamt im Stannit-Typ kristallisieren. Über die Synthese schreiben die Autoren nicht viel, außer dass die Verbindungen mittels Hochtemperatursynthese aus den binären Edukten hergestellt wurden. Nitsche [Nitsche1967] synthetisierte 1967 weitere quaternäre Kupfersulfide der Zusammensetzung $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Fe, Mn, Ni}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$). Diese wurden in Quarzampullen hergestellt und mittels Iod-Transportreaktion kristallisiert. Nitsche berichtet hier von den ersten Verbindungen, die Silizium als vierwertiges Kation enthielten. In der Zwischenzeit sind so gut wie alle möglichen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Fe, Co, Mn, Hg, Ni}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$) entdeckt. Eine Übersicht befindet sich beispielsweise in der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit [Greil2010]. Die Synthese der quaternären Kupfersulfide ist vergleichsweise einfach mittels Festkörpersynthese durchzuführen. Die quaternären Tetraederverbindungen sind hier meistens thermodynamisch bevorzugt gegenüber anderen möglichen Verbindungen. Lediglich bei Verbindungen mit Nickel als zweiwertigem Kation scheint mit $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ [Schäfer1980] noch eine weitere thermodynamisch stabile Verbindung vorzuliegen, die sich allerdings durch Verdopplung der Zelle von Cu_2SiS_3 ableiten lässt. Übrig bleibt hier ein Äquivalent NiS .

In dieser Arbeit wurde nun zum Ersten versucht, quaternäre Kupfersulfide anderer Zusammensetzung herzustellen. Außerdem sollte untersucht werden, ob anstelle von Silizium, Germanium und Zinn auch andere vierwertige Kationen eingesetzt werden können, um neue Verbindungen des Typs $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ zu synthetisieren.

7.2 $\text{CuM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Q}_3$

7.2.1 Einleitung

Theoretisch müssten auch Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Q}_3$ Adamantanverbindungen bilden. Verbindungen derartiger Zusammensetzung wurden in der Literatur bereits dargestellt. 1999 berichtet Grima-Gallardo [Grima-Gallardo1999] über die erfolgreiche Synthese von CuFeGaSe_3 und CuFeInSe_3 . In der Folgezeit veröffentlichte die Arbeitsgruppe einige weitere Vertreter dieser Zusammensetzung die in Tabelle 7.1 zusammengestellt sind:

Tabelle 7.1: Verbindungen der Zusammensetzung $\text{CuM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Q}_3$

Verbindung	Raumgruppe /Kristallsystem	Literatur
CuPbAsS_3	$Pn2_1m$	[Edenharter1970]
CuPbSbS_3	$Pn2_1m$	[Edenharter1970]
CuPbYS_3	$P2_12_12_1$	[Gulay2005]
CuFeAlSe_3	$P\bar{4}2c$	[Delgado2009a]
CuFeInSe_3	$P\bar{4}2c$	[Mora2007]
CuFeGaSe_3	$P\bar{4}2c$	[Delgado2009]
CuFeGaTe_3	Tetragonal	[Grima-Gallardo2000]
CuFeInTe_3	Tetragonal	[Grima-Gallardo2000]
CuNiGaSe_3	$P\bar{4}2c$	[Delgado20010]
CuNiInSe_3	$P\bar{4}2c$	[Delgado20010]
CuTaInSe_3	$P\bar{4}2c$	[Delgado2008]
CuZnInS_3	-	[Zhang2011]

Zunächst sind die drei Verbindungen, welche Blei als zweiwertiges Kation enthalten, gezeigt. Diese sind bereits seit längerer Zeit bekannt und kristallisieren in $Pn2_1m$. Sie unterscheiden sich jedoch, da Blei zwar zweiwertig vorliegt, aber kein Nebengruppenmetall ist. Deswegen werden diese zur Betrachtung nicht weiter herangezogen. Weiterhin fällt auf, dass alle Verbindungen der Arbeitsgruppe Grima-Gallardo in derselben Symmetrie vorliegen. $P\bar{4}2c$ leitet sich vom tetragonalen Stannit ab. Es soll überprüft werden, wie die Verbindungen (ohne die Bleiverbindungen) in das Volumen-Konzept für Tetraederverbindungen [Bernert2005] passen. Weiterhin fällt auf, dass bisher nur über eine quaternäre Sulfidverbindung berichtet wur-

de. Zhang [Zhang2011] berichtet 2011 von der Verbindung CuZnInS_3 , die unter anderen Verbindungen bei Beschichtungen und Reaktionen aus Lösung aus CuInS_2 und ZnS hergestellt wurde. Allerdings war die Arbeitsgruppe hier an der Verwendung als Quantum-Dot interessiert, eine Strukturanalyse wird nicht gegeben. In mehreren Artikeln [Lei2012; Jin2012; Chen2012; Renguo2011; Pan2009] wird von CuZnInS_3 berichtet. Allerdings stehen auch hier die Synthese und die photochemischen Eigenschaften im Vordergrund. Es wurde deshalb in dieser Arbeit versucht, Sulfide dieser Zusammensetzung darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Dies wurde mit Ansätzen der Zusammensetzung $\text{CuM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{S}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{In}, \text{As}$) versucht, wobei Arsen hier aufgrund des freien Elektronenpaares keine reine Tetraederstruktur bilden kann.

7.2.2 Experimentelles

Die Ansätze wurden alle in evakuierten Quarzglasampullen stöchiometrisch eingewogen und dann bei 1000 °C aufgeschmolzen. Um ein Explodieren durch siedenden Schwefel zu verhindern, wurden die Ampullen einen Tag bei 400 °C belassen und dann weiter aufgeheizt. Die Verbindungen mit Indium sind bei 700 °C für 31 Tage getempert worden, die mit Arsen bei 600 °C für 31 Tage. Da sämtliche Ansätze nach dem ersten Tempern noch inhomogen waren, wurde gemörstert und dann nochmal für 18 Tage getempert. Dabei ist die Temperatur der Indium-Ansätze auf 650 °C verringert worden, da sich ein Schmelzregulus gebildet hatte. Anschließend wurden Pulverdiffraktogramme der Ansätze aufgenommen und mittels isolierter Einkristalle die Zellkonstanten bestimmt. Von den Ansätzen mit Arsen wurden zudem Einkristallstrukturanalysen durchgeführt.

7.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Beide Arsenverbindungen wiesen unter dem Lichtmikroskop noch Nebenphasen auf. Der Ansatz von CuCdAsS_3 zeigte einen silbrig glänzenden Schmelzregulus mit rötlichen Einschlüssen. Das durch Mörsern erhaltene Pulver war rotbraun. Der Ansatz von CuMnAsS_3 wies einen homogenen grauschwarzen Schmelzregulus auf. Nach dem Mörsern wurde ein braunschwarzes Pulver erhalten. Beide Ansätze zeigten mikroskopisch zahlreiche Kristalle, die für die Einkristallstrukturbestimmung herangezogen wurden. Außerdem sind von beiden Ansätzen Pulverdiagramme aufgenommen worden, welche in Abb. 7.1 und Abb. 7.2 gezeigt sind.

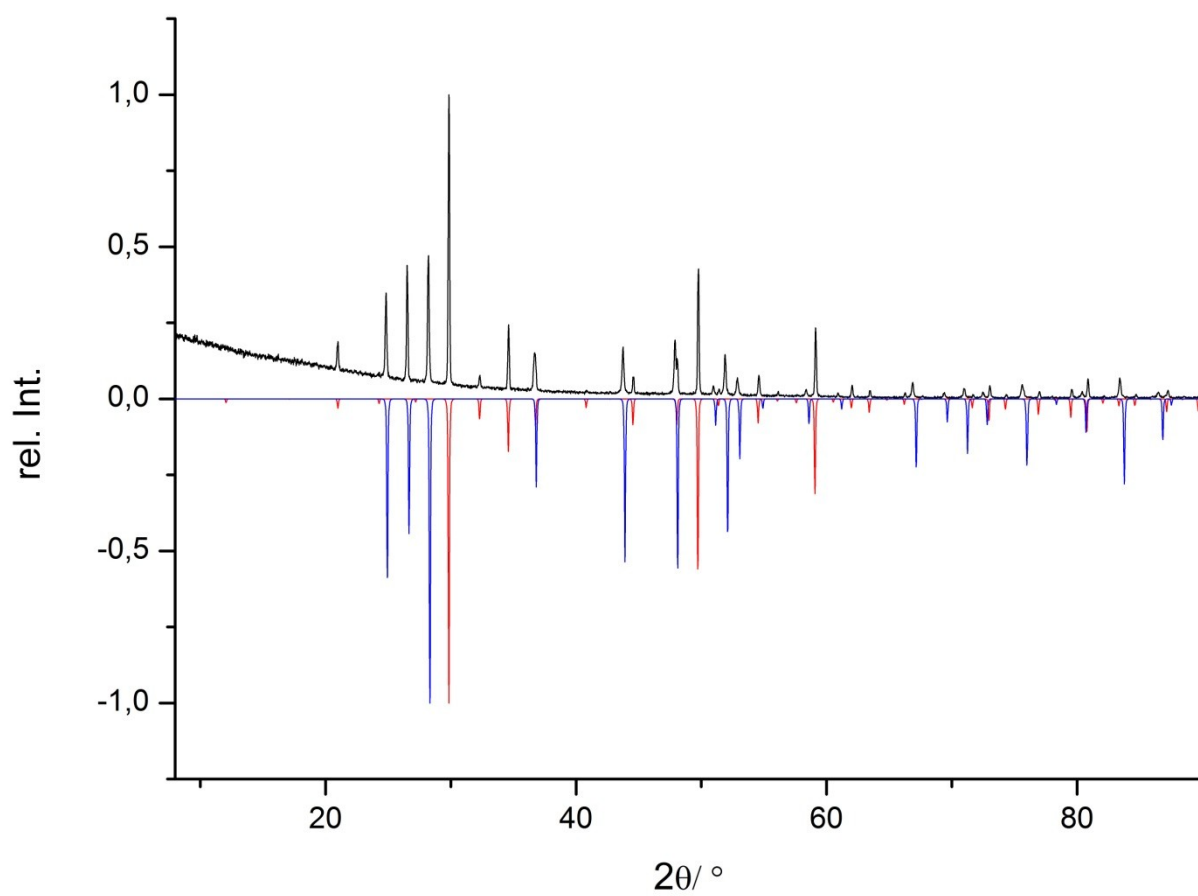


Abbildung 7.1: Röntgenpulverdiagramm des Ansatzes CuCdAsS_3 ; oben das gemessene Diagramm, unten das berechnete von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (blau) und von CdS (rot)

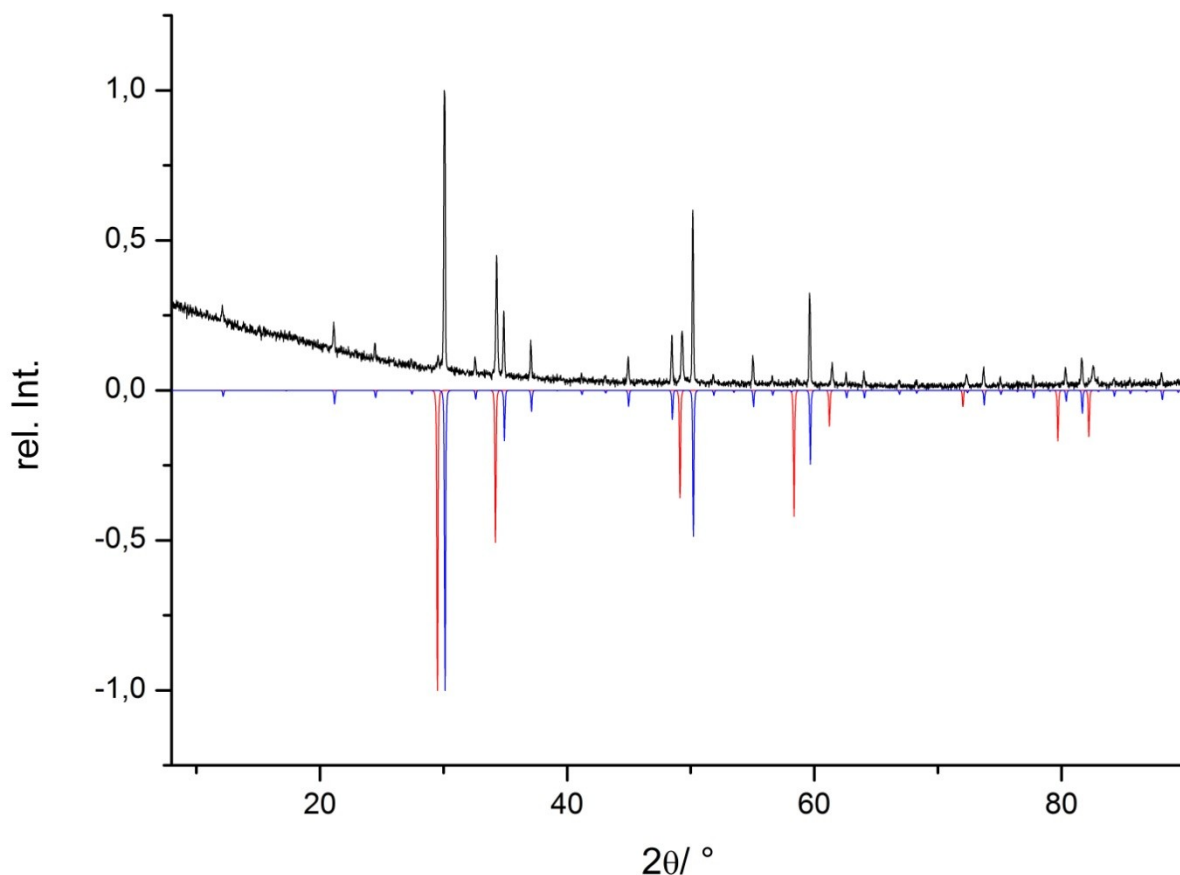


Abbildung 7.2: Röntgenpulverdiagramm des Ansatzes CuMnAsS_3 ; oben das gemessene Diagramm, unten das berechnete von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (blau) und von MnS (rot)

Beide Pulverdiagramme enthalten jeweils zwei Phasen, die $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ sowie den beiden binären Sulfiden CdS und MnS zugeordnet werden konnten. Die Zellbestimmung lieferte bei beiden Kristallen eine dazu passende kubische Zelle der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ mit $a = 10.355 \text{ \AA}$ bzw. $a = 10.269 \text{ \AA}$. Allerdings ergab die Rechnung bei beiden Verbindungen, dass jeweils eine Kupferlage zu wenig Elektronendichte aufweist, so dass für beide Ansätze eine zu $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ isotype Verbindung erhalten wurde, bei der mit Cadmium bzw. Mangan substituiert wurde. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Die Atompositionen für $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ befinden sich in Tabelle 7.3, die für $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ in Tabelle 7.4. Die restlichen Informationen zur Einkristallstrukturanalyse befinden sich im Anhang (Kapitel 11.6 und 11.7).

Tabelle 7.2: Kristallographische Daten von $\text{Cu}_8\text{Cd}_4\text{As}_4\text{S}_{13}$ und $\text{Cu}_8\text{Mn}_4\text{As}_4\text{S}_{13}$

Verbindung	$\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$
Formelgewicht /g* mol^{-1}	1674.38	316.66
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, $I\bar{4}3m$ (No. 217)	kubisch, $I\bar{4}3m$ (No. 217)
Gitterkonstanten		
$a/\text{\AA}$	10.353 (2)	10.269 (2)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1109.77 (3)	1082.9 (4)
Anzahl Formeleinheiten Z	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.011	4.430
Temperatur T/K	293 (2)	293 (2)
Farbe	silbrig grau	silbrig grau
Diffraktometer	Agilent MOFA I	STOE IPDS I
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)	0.71073 (Mo- K_α)
Abs. koeff. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	18.376	16.946
Θ -Bereich /°	2.78 bis 29.20	2.81 bis 25.08
Indizierungsbereich	$-14 \leq h \leq 14$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 12$	$-10 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	analytisch, Crysalis [Crysalis]	numerisch, X-Shape [X-Shape]
Gesammelte/einzigartige Reflexe	4901 / 305	3487 / 209
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0468/0.210	0.0536/0.251
Verfeinerung	SHELXL, [SHELXL] full-matrix least-squares on F^2	
Goodness-of-fit	1.180	0.998
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0296; 0.0305	0.0292/ 0.0367
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0689; 0.0694	0.0495/ 0.0508
Flack-Parameter	0.00 (4)	-0.03(5)

Tabelle 7.3: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Cu1	12d	1/4	1/2	0	0.024(1)
Cd1	12d	1/4	1/2	0	0.024
Cu2	12e	0.2145(2)	0	0	0.049(1)
As1	8c	0.2575(1)	0.2575(1)	0.2575(1)	0.016(1)
S1	24g	0.1180(1)	0.1180(1)	0.3516(2)	0.021(1)
S2	2a	0	0	0	0.019(1)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 7.4: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Cu1	12d	1/4	1/2	0	0.022(1)
Mn1	12d	1/4	1/2	0	0.022
Cu2	12e	0.2156(3)	0	0	0.059(1)
As1	8c	0.2595(2)	0.2595(2)	0.2595(2)	0.016(1)
S1	24g	0.1190(3)	0.1190(3)	0.3539(3)	0.018(1)
S2	2a	0	0	0	0.020(2)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Wie zu sehen, sind die Gitterparameter sehr ähnlich, wobei die Mangan-Verbindung wie zu erwarten eine etwas kleinere a -Achse hat. Hier ist jedoch zu beachten, dass der tatsächliche Unterschied evtl. variieren kann, da die beiden Verbindungen auf verschiedenen Systemen gemessen wurden. Die Zusammensetzung verfeinert sich bei beiden Verbindungen auf etwa eins zu eins für Kupfer zu Cadmium bzw. Mangan. Außerdem ist bei beiden Verbindungen der $R(int)$ -Wert höher als der $R(Sigma)$ -Wert. Diese beiden Tatsachen deuten darauf hin, dass die Mischbesetzung tatsächlich doch ausordnen könnte, was in einem Symmetriestieg resultieren muss. Allerdings konnte in den entsprechenden Untergruppen keine zufriedenstellende Lösung ermittelt werden. Die Raumgruppe $I\bar{4}3m$ bleibt also bei der Besetzung mit anderen Metall-Ionen erhalten und ist identisch der von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ wie sie bereits von L. Pauling 1934 [Pauling1934] ermittelt wurde. Ein Vergleich der beiden Strukturen mit der von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ [Kharbisch2010] wird in Tabelle 7.4 gezeigt, da diese Strukturverfeinerung am Neusten ist und den kleinsten R -Wert besitzt. Zu beachten ist, dass in der ICSD-Datenbank die Gitterkonstanten von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ von 10.21 \AA [Pauling1934] bis 10.269 \AA [Kharbisch2010] variieren.

Tabelle 7.5: Vergleich der mischbesetzten Strukturen mit der von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$

	$\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1082.9 (4)	1082.89	1109.77 (3)
$a/\text{\AA}$	10.269 (2)	10.269(1)	10.353 (2)
Z	2	2	2
Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.356	4.54	5.011
Farbe	Grau glänzend	Grau glänzend	Grau glänzend

Nimmt man die Gitterkonstanten von Kharbish [Kharbish2010] stellt man fest, dass sich die Pulverdiagramme von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ und $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ kaum unterscheiden. Die Lage der Reflexe ist identisch, was aufgrund der fast identischen Gitterparameter aber auch zu erwarten ist. Lediglich leichte Intensitätsunterschiede sind bei genauem Hinsehen zu erkennen. Die Einlagerung von Mangan hat also für die Elementarzelle von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ fast gar keine Konsequenzen. Cadmium hingegen vergrößert die Zelle um etwa 2.4 %, was aber ebenfalls aufgrund der erniedrigten Periode im Periodensystem zu erwarten ist. Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 zeigen die beiden Strukturen im Vergleich. Die Struktur von $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ wird nicht gezeigt, da bei den früheren Verbindungen keine anisotropen Auslenkungsparameter angegeben sind und bei Kharbish [Kharbish2010] eine dritte Kupfer-Lage eingeführt wurde um zu zeigen, dass die Kupfer-Atome die Wahl zwischen zwei kristallographischen, benachbarten Lagen haben. Dies legen auch die großen Auslenkungen des trigonal planar umgebenen Kupfers in den Abbildungen 7.4 und 7.5 nahe, wie sie auch Pfitzner [Pfitzner1997] bei der isotypen Struktur von $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ beschreibt. Die beiden möglichen Lagen liegen zu beiden Seiten des trigonalen-planaren Dreiecks und lassen so die Tendenz des Kupfers, Tetraeder zu bilden erkennen. Die Mischbesetzung findet ausschließlich in der Cu1-Position statt, die völlig normale Auslenkungsparameter besitzt. Die beiden Strukturen sind isotyp und nahezu gleich, die Manganverbindung besitzt etwas größere Auslenkungen der Cu2-Position.

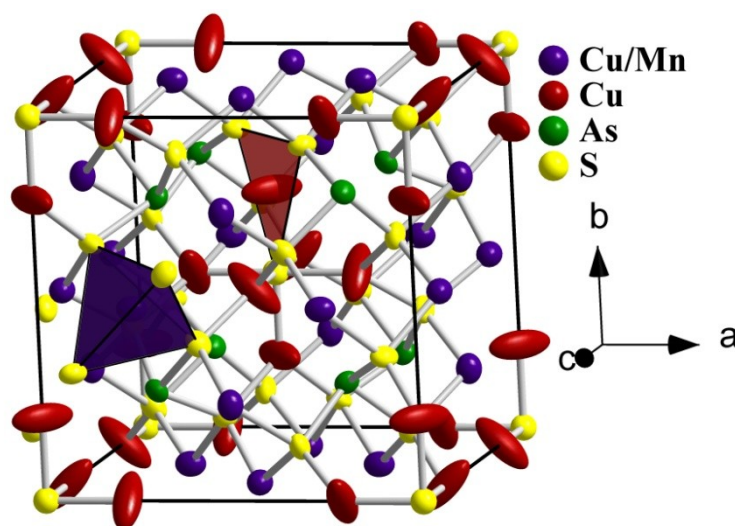


Abbildung 7.3: Die Elementarzelle von $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ dargestellt mit anisotroper Auslenkung

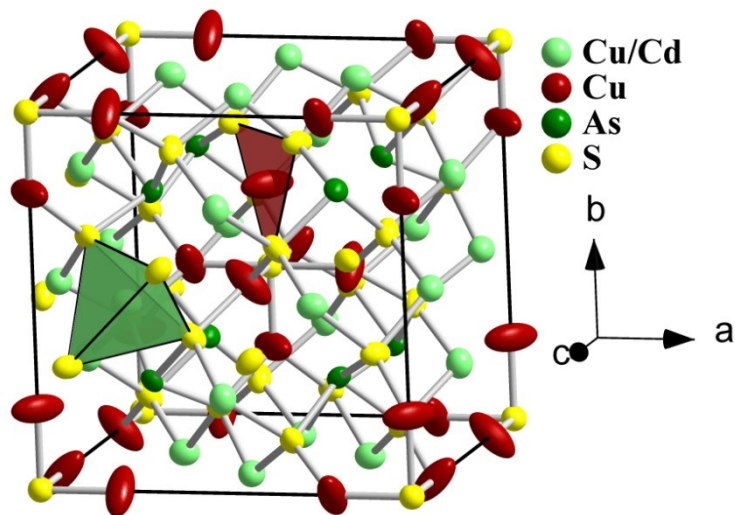


Abbildung 7.4: Die Elementarzelle von $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ dargestellt mit anisotroper Auslenkung

Es liegt nahe, dass außer Mangan und Cadmium auch andere zweiwertige Kationen eingesetzt werden können. Der Gehalt lässt sich vermutlich von Null bis Vier beliebig stöchiometrisch variieren, so dass sich hier die Möglichkeit ergibt Elektronendichte und somit Bandlücken relativ stark zu variieren. Es erschließt sich also ein großes Spektrum an Variationsmöglichkeiten welches ein interessantes neues Forschungsgebiet eröffnet.

7.3 $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{Q}_4$

7.3.1 Einleitung

Wie oben bereits erwähnt sind die meisten dieser Verbindungen bekannt, wobei als vierwertiges Kation ausschließlich die Hauptgruppenelemente der vierten Gruppe auftreten. In dieser Arbeit wird untersucht, ob auch Verbindungen existieren, bei denen als vierwertiges Kation Titan, Zirkonium oder Hafnium dienen. Dies müsste theoretisch möglich sein, da die Verbindungen der vierten Gruppe mit Schwefel auch vierwertig vorliegen. Außerdem sind die Ionenradien ähnlich denen der Hauptgruppenelemente. Der Ionenradius für vierwertiges Titan ist nur minimal größer als der von Germanium, die Radien von Zirkonium und Hafnium sind nur minimal größer als die von Zinn. Allerdings liegt ZrS_2 beispielsweise mit oktaedrischer Koordination am Zirkonium vor, so dass spannend ist, ob die Nebengruppenelemente eine tetraedrische Koordination in Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ eingehen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit von Zirkonium und Hafnium wurden zunächst nur Ansätze mit Zirkonium gemacht.

Parasyuk [Parasyuk2007] berichtet 2007 bereits von den Verbindungen $\text{Cu}_2\text{MnZrS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{MnZrSe}_4$, welche in der trigonalen Raumgruppe $P3m1$ kristallisieren. Die trigonale Symmetrie passt nicht zu Tetraederverbindungen und tatsächlich beschreiben die Autoren die Verbindung auch als eine ZrS_2 - bzw. ZrSe_2 -Struktur ($P\bar{3}m1$), in die Mangan- und Kupferionen auf der $1c$ - und $1a$ -Position eingelagert werden.

Es wurde deshalb versucht, Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$) darzustellen.

7.3.2 Experimentelles

Die Ansätze wurden ebenfalls stöchiometrisch in evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Dabei ist aufgrund des hohen Reaktionspotentials von Titan anstelle von elementarem Titan TiS_2 verwendet worden, welches zuvor mittels Festkörpersynthese aus den Elementen phasenrein hergestellt wurde. Abbildung 11.1 im Anhang bestätigt die Phasenreinheit. Insgesamt sind folgende Ansätze eingewogen worden: $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{TiS}_4$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Zn}$ und $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{ZrS}_4$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Fe}$. Die Verbindungen wurden zunächst mit $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und dort für einen Tag belassen, um ein Explodieren durch zu hohen Schwefeldruck zu verhindern. Anschließend sind die Ansätze aufgeschmolzen und dann ge-

tempert worden. In Tabelle 7.6 sind die Ansätze und die dazugehörigen Temperaturren gezeigt.

Tabelle 7.6: $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{Ti/Zr})\text{S}_4$ -Ansätze mit Temper-Temperatur und -Dauer

Ansatz	Temperatur in °C	Dauer in Tagen
$\text{Cu}_2\text{NiTiS}_4$	650	17
$\text{Cu}_2\text{CdTiS}_4$	550, 800	17
$\text{Cu}_2\text{FeTiS}_4$	550, 650	17 → 50
$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$	550. 800	35
$\text{Cu}_2\text{CoZrS}_4$	800	30
$\text{Cu}_2\text{MnZrS}_4$	800	30
$\text{Cu}_2\text{CdZrS}_4$	800	30
$\text{Cu}_2\text{ZnZrS}_4$	800	30
$\text{Cu}_2\text{FeZrS}_4$	800	30

Die Temperaturen sowie die Dauer wurden erhöht, falls die Ansätze augenscheinlich noch sehr inhomogen waren. Von allen Ansätzen wurden dann Pulverdiffraktogramme gemessen und, falls Kristalle isoliert werden konnten, auch Zellbestimmungen durchgeführt.

7.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Leider gelang die Synthese bei keiner der gewünschten Verbindungen. Bei den gewählten Bedingungen sind stets die binären Nebengruppenmetallsulfide $\text{M}^{\text{II}}\text{S}_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}$) sowie unterschiedliche ternäre Kupfertitansulfide stabiler. Dennoch werden die Ergebnisse so weit möglich präsentiert, um sie zukünftigen Untersuchungen auf diesem Gebiet für Vergleiche zugänglich zu machen.

7.3.3.1 $\text{Cu}_2\text{CdTiS}_4$

Der stöchiometrische Ansatz von $\text{Cu}_2\text{CdTiS}_4$ lieferte ein Pulver, aus dem unter dem Mikroskop orange Kristalle isoliert werden konnten. Das Röntgenpulverdiagramm zeigte CdS an, wobei relativ viele Restreflexe übrig blieben, die allerdings nicht gut genug indiziert werden konnten. Eine Einkristallstrukturanalyse lieferte schließlich Cu_4TiS_4 wie es bereits 1996 von Klepp [Klepp1996] beschrieben wird. Die Struktur ist in Abbildung 7.6 gezeigt.

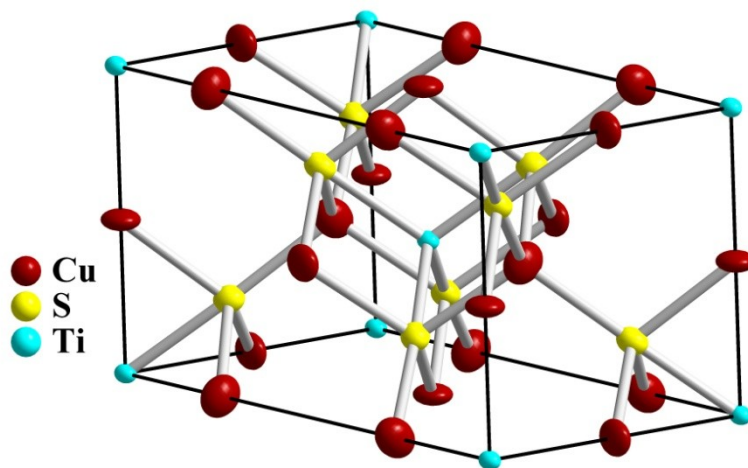


Abbildung 7.5: Elementarzelle von Cu_4TiS_4 nach Klepp [Klepp1996]

Die Verbindung ist insofern interessant, als dass die Struktur eigentlich eine Tetraederstruktur von CuS ausbildet, in die Titan in der Mitte eines Neunerkäfigs aus Kupfersulfid eingelagert wird und somit Schwefel fünffach koordiniert. Die Frage ist, wieso Titan und Kupfer hier obwohl beide von Schwefel tetraedrisch umgeben ist, keine Sphalerit- oder Wurtzitstruktur ausbilden. Schwefel scheint hier die fünffache Koordination gegenüber der tetraedrischen zu bevorzugen. Der Grund dafür liegt wohl in der Ladung von +4 für Titan. Es würde somit zu einem Ladungsungleichgewicht kommen, womit Adamantanstrukturen nicht mehr realisierbar sind. Ein weiterer Versuch bei niedrigerer Temperatur zu tempern, lieferte ein identisches Pulverdiagramm. Das Pulverdiagramm befindet sich im Anhang unter 11.2.

7.3.3.2 $\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe, Ni})\text{TiS}_4$

Bei beiden Ansätzen konnten im Röntgenpulverdiagramm ebenfalls nicht die gewünschten Verbindungen erhalten werden. Stattdessen wurden die binären Metallsulfide $\text{M}^{\text{II}}\text{S}$ erhalten, sowie die von Hahn 1956 [Hahn1965] erstmals aufgeklärte Verbindung CuTi_2S_4 in welcher Titan eine Ladung zwischen drei und vier einnimmt, wenn man davon ausgeht, dass Schwefel zweiwertig vorliegt. Die Verbindung hat Spinell-Struktur. Auch bei diesen Verbindungen zeigten die Ansätze bei niedrigerer Temperatur im Pulverdiagramm keinen Unterschied. Die Pulverdiagramme sind im Anhang unter 11.3 gezeigt.

7.3.3.3 $\text{Cu}_2(\text{Co, Fe, Mn, Ni, Zn})\text{ZrS}_4$

In Kapitel 4 wird bereits erwähnt, dass der Ansatz von $\text{Cu}_2\text{CoZrS}_4$ eingehend untersucht worden ist, da in ihm ein Einkristall mit bisher unbekannter Kristallstruktur gefunden wurde. Bei dem Einkristall handelte es sich jedoch um Cu_2ZrS_3 wie es in Kapitel 4 genauer beschrieben ist. Die Verbindung wurde auch bei den anderen Ansätzen mit unterschiedlichem zweiwertigem Nebengruppenmetall gefunden. Daneben liegen hauptsächlich die Nebengruppenmetallsulfide $\text{M}^{\text{II}}\text{S}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co, Fe, Mn, Zn}$) vor, teilweise aber auch CuS und ZrS_2 . Bei den Ansätzen mit Eisen und Nickel liegen zusätzlich noch einige wenige Reflexe vor, die aber mit den möglichen Verbindungen in der ICSD-Datenbank sowie in der PDF2-Datenbank nicht zugeordnet werden konnten. Es verwundert, dass obwohl die Temperaturnoten nicht weit von denen von Parasyuk [Parasyuk2007] abgewichen sind, keinerlei Hinweise auf die von Parasyuk beschriebene Verbindung gefunden werden können. In Übereinstimmung mit der $\text{Cu}_2\text{MnZrS}_4$ -Struktur von Parasyuk zeigt sich aber, dass Zirkonium anscheinend keine tetraedrische Umgebung eingeht und quaternäre Ansätze mit Zirkonium als vierwertiges Kation keine Adamantanverbindungen bilden. Was allerdings auffällt ist, sind die leicht unterschiedlichen Gitterparameter der Cu_2ZrS_3 -Zelle bei den unterschiedlichen Ansätzen. Die Pulverdiagramme sind in Abbildung 7.7 gezeigt.

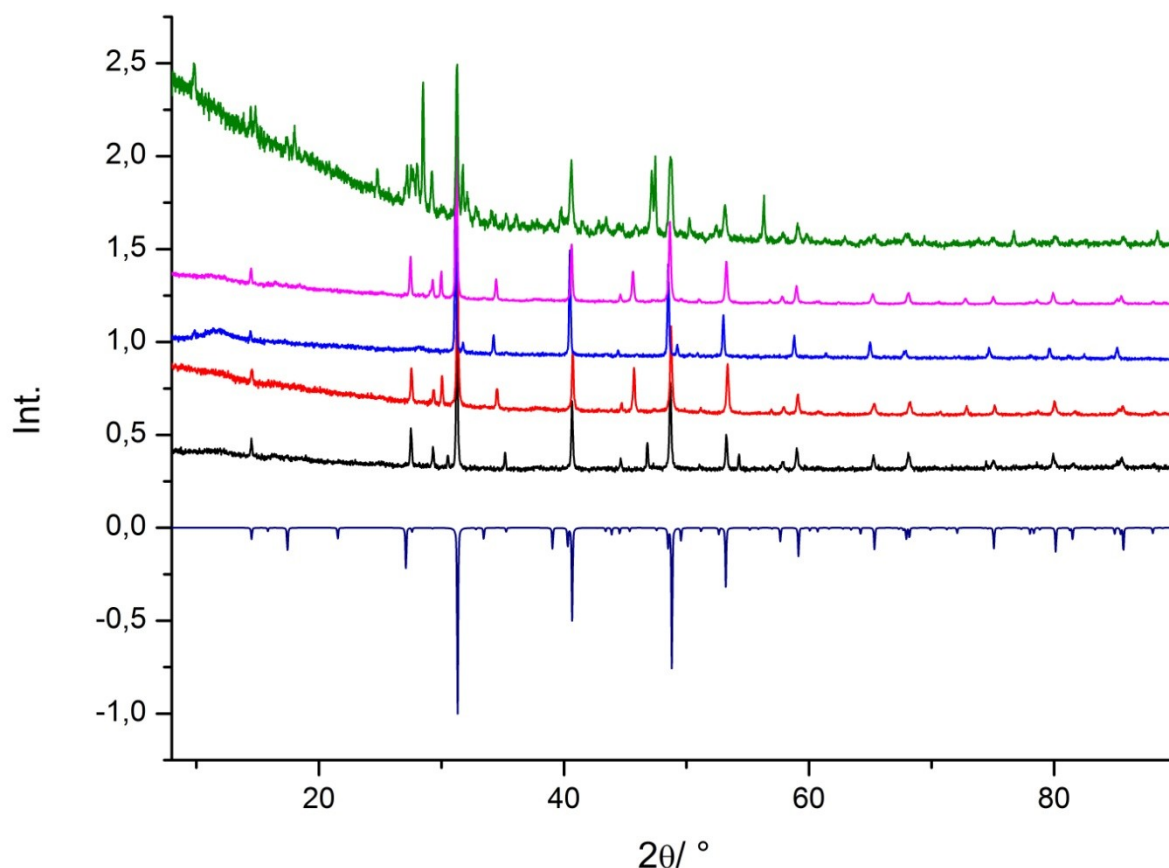


Abbildung 7.6: Röntgenpulveraufnahmen der verschiedenen quaternären $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{ZrS}_4$ -Ansätze. In Blau mit negativer Intensität das berechnete Diagramm von Cu_2ZrS_3 , darüber $\text{Cu}_2\text{ZnZrS}_4$ (grün), $\text{Cu}_2\text{NiZrS}_4$ (rosa), $\text{Cu}_2\text{MnZrS}_4$ (blau), $\text{Cu}_2\text{FeZrS}_4$ (rot) und $\text{Cu}_2\text{CoZrS}_4$ (schwarz)

Es lässt sich also festhalten, dass Ansätze mit Titan und Zirkonium als vierwertige Kationen in Adamantanverbindungen mittels Hochtemperatursynthesemethoden nicht gebildet wurden. Sowohl in dieser Arbeit, als auch bei Parasyuk [Parasyuk2007] nimmt Zirkonium bevorzugt Oktaederpositionen ein. Titan kommt zwar tetraedrisch vor, die Ladung von +4 verhindert hier allerdings auch ein Zustandekommen von Adamantanverbindungen. Bevorzugt bilden sich jedoch unter den hier gewählten Bedingungen eher ternäre und binäre Produkte, die mit Ausnahme von Cu_2ZrS_3 , welches in Kapitel 4 beschrieben wird, alle bereits in der Literatur bekannt sind.

8 Einordnung und Literaturübersicht der Tetraedervolumina

In diesem Kapitel soll versucht werden, die während dieser Arbeit neu gefundenen Verbindungen mit den in der Literatur bekannten zu vergleichen. Außerdem wird untersucht, wie die in der Literatur bekannten und in der Einleitung dieser Arbeit beschriebenen Modelle [Robbins1972, Fleet1976, Bernert2005] sich auch weiterhin anwenden lassen und wo sie scheitern. Brunetta [Brunetta2013] veröffentlichte in seinem Artikel eine Tabelle in der er die Tetraedervolumina der einzelnen Kationentetraeder verschiedener Verbindungen nach Bernert [Bernert2005] berechnet hat. Daraus errechnete er das Verhältnis der Volumina zueinander und leitet daraus ab, dass das Modell von Bernert fehlerhaft sei. Jedoch wird das Modell falsch angewendet und nicht wie es in Kapitel 1.2 beschrieben ist. Die Tabelle von Brunetta wird deswegen korrigiert, um einen tatsächlichen Trend ablesen zu können. Außerdem werden weitere in der Literatur bekannte Verbindungen hinzugefügt und untersucht, um die Gültigkeit des Modells zu überprüfen. Die Tabellen sind nach einwertigen Kationen aufgeteilt, um eine Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Zunächst sind in Tabelle 8.1 die Kupferverbindungen dargestellt:

Tabelle 8.1: Tetraedervolumenberechnung für quaternäre Kupfertetraederverbindungen; grün liegt im nach Bernert definierten Bereich für eine Wurtzitüberstruktur, rot für eine Sphaleritüberstruktur. Gelb liegt im Zwischenbereich, bei dem nach Bernert beide Überstrukturen existieren können.

Verbindung	Zitat	RG.	MX ₄ -Tetr.	$V [Å^3]$	\bar{V}	ΔV_i	$\Delta \bar{V}_i$
Cu ₂ CdGeS ₄	[Parthé1969]	<i>Pmn2₁</i>	CuS ₄	6,397	6,824	0,063	0,168
			CdS ₄	8,546		0,252	
			GeS ₄	5,529		0,190	
Cu ₂ CdGeSe ₄	[Gulay2002]	<i>Pmn2₁</i> (Mischb.)	Cu/CdSe ₄	7,863	7,650	0,028	0,021
			CuSe ₄	7,680		0,004	
			GeSe ₄	7,406		0,032	
Cu ₂ CdGeSe ₄	[Gulay2002]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	CuSe ₄	7,130	7,838	0,090	0,144
			CdSe ₄	9,527		0,215	
			GeSe ₄	6,858		0,125	
Cu ₂ CdGeTe ₄	[Olekseyuk1996]	<i>I$\bar{4}$2m</i>	CuTe ₄	8,545	9,536	0,104	0,091
			CdTe ₄	10,834		0,136	
			GeTe ₄	9,229		0,032	
Cu ₂ CdSiS ₄	[Chapuis1972]	<i>Pmn2₁</i>	CuS ₄	6,491	7,215	0,100	0,123
			CdS ₄	8,542		0,184	
			SiS ₄	6,611		0,084	

Verbindung	Zitat	RG.	MX ₄ - Tetr.	$V [Å^3]$	\bar{V}	ΔV_i	$\Delta \bar{V}_i$
Cu ₂ CdSiS ₄	[Schäfer1974]*	<i>Pmn2₁</i>	CuS ₄	6,653	6,679	0,004	0,182
			CdS ₄	8,506		0,274	
			SiS ₄	4,877		0,270	
Cu ₂ CdSnS ₄	[Schäfer1974]	<i>I$\bar{4}$2m</i>	CuS ₄	6,578	7,258	0,094	0,142
			CdS ₄	8,807		0,213	
			SnS ₄	6,390		0,120	
Cu ₂ CdSnSe ₄	[Olekseyuk2002]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	CuSe ₄	7,284	8,378	0,131	0,112
			CdSe ₄	9,788		0,168	
			SnSe ₄	8,063		0,038	
Cu ₂ CoGeS ₄	[Bernert2006]	<i>I$\bar{4}$2m</i>	CuS ₄	6,036	6,200	0,026	0,040
			CoS ₄	6,574		0,060	
			GeS ₄	5,990		0,034	
Cu ₂ CoSiS ₄	[Gulay2004]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	CuS ₄	6,076	5,973	0,017	0,111
			CoS ₄	6,861		0,149	
			SiS ₄	4,983		0,166	
Cu ₂ CoSnS ₄	[Gulay2004]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	CuS ₄	6,121	6,694	0,086	0,073
			CoS ₄	6,539		0,023	
			SnS ₄	7,423		0,109	
Cu ₂ CoSnSe ₄	[Gulay2004]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	CuSe ₄	7,232	7,704	0,061	0,079
			CoSe ₄	7,268		0,057	
			SnSe ₄	8,611		0,118	
Cu ₂ FeGeS ₄	[Wintenberger 1979]	<i>I$\bar{4}$2m</i>	CuS ₄	6,241	6,208	0,005	0,049
			FeS ₄	6,636		0,069	
			GeS ₄	5,748		0,074	
Cu ₂ FeSnS ₄	[Brockway1934]	<i>I$\bar{4}$2m</i>	CuS ₄	6,290	6,787	0,073	0,052
			FeS ₄	6,755		0,005	
			SnS ₄	7,317		0,078	
Cu ₂ FeSnS ₄	[Bonazzi2003]*	<i>I$\bar{4}$2m</i>	CuS ₄	6,474	6,734	0,039	0,048
			FeS ₄	6,506		0,034	
			SnS ₄	7,222		0,072	
Cu ₂ FeSnSe ₄	[Roque1997]	<i>I$\bar{4}$2m</i>	CuSe ₄	7,225	7,769	0,070	0,072
			FeSe ₄	7,476		0,038	
			SnSe ₄	8,607		0,108	
Cu ₂ HgGeS ₄	[Olekseyuk2005]	<i>Pmn2₁</i> (Pulver)	CuS ₄	6,216	6,915	0,101	0,184
			HgS ₄	8,820		0,276	
			GeS ₄	5,708		0,175	
Cu ₂ HgGeSe ₄	[Olekseyuk2005]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	CuSe ₄	7,143	7,864	0,092	0,153
			HgSe ₄	9,667		0,229	
			GeSe ₄	6,782		0,138	
Cu ₂ HgSnSe ₄	[Olekseyuk2002]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	CuSe ₄	7,238	8,352	0,133	0,093
			HgSe ₄	9,523		0,140	
			SnSe ₄	8,296		0,007	
Cu ₂ MnGeS ₄	[Bernert2005]	<i>Pmn2₁</i>	CuS ₄	6,442	6,625	0,028	0,096
			MnS ₄	7,577		0,144	
			GeS ₄	5,856		0,116	
Cu ₂ MnGeSe ₄	[Guen1980]	<i>Pmn2₁</i>	CuSe ₄	7,216	7,696	0,072	0,171
			MnSe ₄	9,637		0,252	
			GeSe ₄	6,236		0,190	
Cu ₂ MnSiS ₄	[Bernert2005]	<i>Pmn2₁</i>	CuS ₄	6,520	6,445	0,012	0,121
			MnS ₄	7,543		0,170	
			GeS ₄	5,272		0,182	

Verbindung	Zitat	RG.	MX ₄ -Tetr.	$V [Å^3]$	\bar{V}	ΔV_i	$\Delta \bar{V}_i$
Cu ₂ MnSnS ₄	[Bernert2005]	<i>I</i> $\bar{4}2m$	CuS ₄	6,541	7,092	0,078	0,052
			MnS ₄	7,498		0,057	
			SnS ₄	7,237		0,020	
Cu ₂ MnSnS ₄	[Allemand1970]	<i>I</i> $\bar{4}2m$	CuS ₄	6,424	6,833	0,060	0,040
			MnS ₄	7,027		0,028	
			SnS ₄	7,049		0,032	
Cu ₂ MnSnS ₄	[Fries1997]	<i>I</i> $\bar{4}2m$	CuS ₄	6,399	6,979	0,083	0,055
			MnS ₄	7,390		0,059	
			SnS ₄	7,149		0,024	
Cu ₂ MnSnSe ₄	[Sachanyuk2006]	<i>I</i> $\bar{4}2m$ (Pulver)	CuSe ₄	7,592	7,893	0,038	0,039
			MnSe ₄	7,730		0,021	
			SnSe ₄	8,358		0,059	
Cu ₂ ZnGeS ₄	[Moodie1986]	<i>I</i> $\bar{4}2m$	CuS ₄	6,394	6,004	0,065	0,052
			ZnS ₄	6,087		0,014	
			GeS ₄	5,532		0,079	
Cu ₂ ZnGeSe ₄	[Parasyuk2001]	<i>I</i> $\bar{4}2m$ (Pulver)	CuSe ₄	7,131	7,159	0,004	0,032
			ZnSe ₄	7,498		0,047	
			GeSe ₄	6,847		0,044	
Cu ₂ ZnGeTe ₄	[Parasyuk2005]	<i>I</i> $\bar{4}2m$ (Pulver)	CuTe ₄	8,756	8,748	0,001	0,001
			ZnTe ₄	8,735		0,001	
			GeTe ₄	8,752		0,000	
Cu ₂ ZnSiS ₄	[Rosmus2011]	<i>Pmn</i> 2 ₁	CuS ₄	6,458	6,021	0,073	0,112
			ZnS ₄	6,598		0,096	
			SiS ₄	5,006		0,169	
Cu ₂ ZnSnS ₄	[Bonazzi2003]	<i>I</i> $\bar{4}2m$	CuS ₄	6,506	6,737	0,034	0,044
			ZnS ₄	6,527		0,031	
			SnS ₄	7,177		0,065	

* Volumen von Brunetta [Brunetta2013] entnommen und nicht selbst nach Bernert [Bernert2005] berechnet

Zunächst ist zu erkennen, dass das Modell für die quaternären Kupfersulfide grundsätzlich zutrifft. Der Bereich, in dem eine Sphaleritüberstruktur existiert, lässt sich sogar bis mindestens 0,055 erweitern. Bei der Verbindung Cu₂CdGeSe₄ [Gulay2002] tritt eine starke Divergenz auf. Allerdings ist bei der Verbindung eine Mischbesetzung von Kupfer und Cadmium angenommen worden, so dass die Tetraedervolumina hier gemittelt wurden und die Unterschiede zwischen diesen somit deutlich kleiner ausfallen als sie möglicherweise tatsächlich sind. Die Divergenz wird von Bernert [Bernert2005b] in seiner Dissertation aufgeklärt. Er stellt fest, dass die Strukturlösung von Gulay falsch ist und die Kupfer- und Cadmiumatome tatsächlich ausordnen. Der resultierende $\Delta \bar{V}_i$ -Wert liegt dann mit 0,11 in dem Bereich in dem Wurtzitüberstrukturen erwartet werden und fügt sich somit in das Modell ein. Eine weitere Divergenz tritt bei Cu₂CdSnS₄ [Schäfer1974] auf, wobei sich hier nicht genau sagen lässt, woran das liegen könnte. Bei der Kristallstruktur in der ICSD-Datenbank liegen keine anisotropen Auslenkungsparameter vor, aber die Unterschiede sollten nicht so gravierend ausfallen. Ansonsten treten kleinere Divergenzen ausschließlich bei Rietveldauswertungen aus Pulver-

messungen auf. Eine Einkristallstrukturanalyse der gemessenen Strukturen wäre interessant um zu sehen, ob die Werte dann besser in das Modell passen. Wie zu erwarten liegt der ermittelte $\Delta\bar{V}_i$ -Wert tendenziell jeweils dann relativ hoch, wenn entweder besonders leichte (Si) oder besonders schwere Elemente (Hg) beteiligt sind. Das heißt, wenn die beteiligten Elemente der Verbindungen relativ nahe im Periodensystem zusammenstehen, ist eine Sphaleritstruktur zu erwarten, da die resultierenden Tetraedervolumina auch relativ nahe zusammenliegen. Die Tetraeder werden wie zu erwarten, mit wachsender Anionengröße von Schwefel zu Tellur immer größer.

In Tabelle 8.2 sind die quaternären Silberverbindungen zusammengestellt.

Tabelle 8.2: Tetraedervolumenberechnung für quaternäre Silbertetraederverbindungen; grün liegt im nach Bernert definierten Bereich für eine Wurtzitüberstruktur, rot für eine Sphaleritüberstruktur. Gelb liegt im Zwischenbereich, bei dem nach Bernert beide Überstrukturen existieren können

Verbindung	Zitat	RG.	MX ₄ -Tetr.	$V [Å^3]$	\bar{V}	ΔV_i	$\Delta\bar{V}_i$
Ag ₂ CdGeS ₄	[Brunetta2012]	<i>Pna2₁</i>	Ag ₁ S ₄	8,736	7,712	0,133	0,139
			Ag ₂ S ₄	8,334		0,081	
			CdS ₄	8,216		0,065	
			GeS ₄	5,561		0,279	
Ag ₂ CdGeS ₄	[Parasyuk2005b]	<i>Pmn2₁</i> (Pulver)	AgS ₄	8,439	7,424	0,094	0,143
			CdS ₄	8,202		0,064	
			GeS ₄	5,632		0,270	
Ag ₂ FeSiS ₄	[Brunetta2013]*	<i>Pn</i>	Ag ₁ S ₄	8,381	7,140	0,174	0,193
			Ag ₂ S ₄	8,669		0,214	
			CdS ₄	6,501		0,089	
			SiS ₄	5,009		0,298	
Ag ₂ FeGeS ₄	Diese Arbeit	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver)	Ag ₁ S ₄	10,158	7,553	0,345	0,23
			FeS ₄	6,084		0,194	
			GeS ₄	6,416		0,150	
Ag ₂ FeSnS ₄	[Caye1968]	<i>I$\bar{4}$2m</i>	AgS ₄	7,105	7,667	0,073	0,052
			FeS ₄	7,630		0,005	
			SnS ₄	8,265		0,078	
Ag ₂ HgSnSe ₄	[Parasyuk2002]	<i>Pmn2₁</i> (Pulver)	AgSe ₄	9,589	8,795	0,090	0,060
			HgSe ₄	8,758		0,004	
			SnSe ₄	8,037		0,086	
Ag ₂ MnSnS ₄	Diese Arbeit	<i>Pn</i>	Ag ₁ S ₄	8,286	7,886	0,051	0,057
			Ag ₂ S ₄	8,380		0,063	
			MnS ₄	7,613		0,035	
			SnS ₄	7,265		0,079	
Ag ₂ ZnSiS ₄	[Brunetta2012b]	<i>Pn</i>	Ag ₁ S ₄	8,321	7,136	0,166	0,193
			Ag ₂ S ₄	8,707		0,220	
			ZnS ₄	6,576		0,078	
			SiS ₄	4,938		0,308	
Ag ₂ ZnGeS ₄	[Parasyuk2010]	<i>I$\bar{4}$2m</i> (Pulver) (Mischb.)	Ag ₁ S ₄	8,716	7,311	0,168	0,120
			Ag ₂ /ZnS ₄	6,717		0,081	
			GeS ₄	6,501		0,111	

Verbindung	Zitat	RG.	MX ₄ -Tetr.	$V [Å^3]$	\bar{V}	ΔV_i	$\Delta \bar{V}_i$
Ag ₂ ZnSnS ₄	[Johan1982]	<i>I4̄2m</i>	AgS ₄	7,252	7,657	0,065	0,049
			ZnS ₄	7,544		0,015	
			SnS ₄	8,174		0,068	

Bei den quaternären Silberverbindungen stimmt das Modell ebenfalls größtenteils. Drei Verbindungen weisen leichte Divergenzen auf. Zum einen liegt Ag₂HgSnSe₄ [Parasyuk2002] in Wurtzitüberstruktur vor. Das passt zwar noch zum Modell, allerdings liegt der ermittelte Wert mit 6 % am untersten Rand des Bereichs, in dem beide Überstrukturen vorliegen können und sollte somit eher zu einer Sphaleritstruktur tendieren. Die zweite Verbindung mit Divergenz ist Ag₂ZnGeS₄ [Parasyuk2010]. Diese liegt laut Autoren in Sphalerit-Überstruktur vor, obwohl der ermittelte Wert von 12 % eher zu Wurtzit-Überstruktur tendiert. Diese Strukturlösung wurde jedoch ebenfalls aus Rietveldverfeinerung erhalten und zudem liegt eine Zink/Silber-Mischbesetzung vor, so dass die Tetraedervolumina zwischen diesen beiden Kationen gemittelt werden. Die dritte Verbindung mit starker Divergenz ist Ag₂FeGeS₄, das in Kapitel 3.1.2 dieser Arbeit beschrieben wird. Die Struktur wurde ebenfalls aus Pulverdaten ermittelt. Hier sind besonders die Silber-Schwefel-Tetraeder deutlich größer als die restlichen Tetraeder, so dass die durchschnittliche Abweichung 23 % beträgt, was deutlich für eine Wurtzitüberstruktur spricht. Dennoch bildet die Verbindung eine Sphalerit-Überstruktur aus. Ansonsten fällt auf, dass im Gegensatz zu den quaternären Kupferverbindungen die Tetraedervolumina stärker variieren und somit mehrheitlich Wurtzit-Überstrukturen ausgebildet werden. Diese Beobachtung passt in der Tendenz zu dem 1972 von Robbins [Robbins1972] präsentierten Modell, welches in der Einleitung dieser Arbeit kurz präsentiert wird, wenngleich es bei genauerem Hinsehen unzureichend ist. Die in dieser Arbeit präsentierte Verbindung Ag₂MnSnS₄ bildet, verglichen mit den anderen Zinnverbindungen eine Ausnahme, da sie mit Wurtzit-Überstruktur in der Raumgruppe *Pn* kristallisiert. Dies ist insbesondere erstaunlich, da die analoge Eisenverbindung von Caye [Caye1968] tetragonal kristallisiert. *Pn* tritt sonst nur bei quaternären Silbersulfiden mit Silicium auf, Ag₂MnSnS₄ bildet somit die erste quaternäre Silberchalkogenid-Verbindung mit Zinn als vierwertigem Kation, bei welcher die monokline Ausordnung zu beobachten ist. Das Modell von Bernert [Bernert2005] passt für die Germanium- und Siliziumvarianten der quaternären Silbersulfide, bei den Zinnverbindungen lässt es sich nicht mehr anwenden. Eine Regel für die Zinnverbindungen kann man allerdings nicht ableiten.

In Tabelle 8.3 sind die quaternären Lithiumverbindungen zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Tetraedervolumenberechnung für quaternäre Silbertetraederverbindungen; grün liegt im nach Bernert definierten Bereich für eine Wurtzitüberstruktur, rot für eine Sphaleritüberstruktur. Gelb liegt im Zwischenbereich, bei dem nach Bernert beide Überstrukturen existieren können

Verbindung	Zitat	RG.	MX ₄ -Tetr.	$V [Å^3]$	\bar{V}	ΔV_i	$\Delta \bar{V}_i$
Li ₂ CdGeS ₄	[Lekse2009]	<i>Pmn2₁</i>	LiS ₄	7,251	7,088	0,023	0,145
			CdS ₄	8,467		0,195	
			GeS ₄	5,546		0,218	
Li ₂ CdSnS ₄	[Lekse2009]	<i>Pmn2₁</i>	LiS ₄	7,347	7,572	0,030	0,073
			CdS ₄	8,406		0,110	
			SnS ₄	6,964		0,080	
Li ₂ FeGeS ₄	[Brunetta2013]*	<i>Pn</i>	Li1S ₄	7,347	6,710	0,095	0,093
			Li2S ₄	7,317		0,090	
			FeS ₄	6,427		0,042	
			GeS ₄	5,750		0,143	
Li ₂ FeSnS ₄	[Brunetta2013]*	<i>Pn</i>	Li1S ₄	7,353	7,105	0,035	0,036
			Li2S ₄	7,362		0,036	
			FeS ₄	6,698		0,057	
			SnS ₄	7,007		0,014	
Li ₂ FeSnS ₄	Diese Arbeit	<i>Pn</i>	Li1S ₄	7,459	7,089	0,052	0,028
			Li2S ₄	7,112		0,003	
			FeS ₄	6,893		0,028	
			SnS ₄	6,891		0,028	
Li ₂ MnSnS ₄	Diese Arbeit	<i>Pmn2₁</i> (Mischb.)	Li1/MnS ₄	7,315	7,249	0,009	0,029
			Li2S ₄	7,494		0,034	
			SnS ₄	6,939		0,043	
Li ₂ ZnSnS ₄	[Lekse2008]*	<i>Pn</i>	Li1S ₄	7,433	7,108	0,046	0,043
			Li2S ₄	7,392		0,040	
			ZnS ₄	6,673		0,061	
			SnS ₄	6,933		0,025	

Bei den Lithiumverbindungen sind die Verhältnisse nun deutlich unterschiedlicher als bei den analogen Kupfer- und Silberverbindungen. Zunächst liegen alle quaternären Lithiumsulfide in einer Wurtzitüberstruktur vor, auch wenn die ermittelten $\Delta \bar{V}_i$ –Werte zum Großteil deutlich auf eine Sphaleritstruktur hinweisen. Obwohl die Lithiumtetraeder nicht kleiner sind als die Kupfer- oder Silbertetraeder, muss hier das Lithium der entscheidende Faktor sein. Da sich die Lithiumtetraeder in den verschiedenen Verbindungen von der Größe her kaum unterscheiden, muss es sich bei dem Wert von $7,25 - 7,45 \text{ Å}^3$ um das Volumen handeln, das durch den tetraedrischen Aufbau mit dem kleinen Lithiumion vorgegeben wird. Weiterhin fällt auf, dass bei den Lithiumatomen nun sehr oft die Raumgruppe *Pn*, die eine monokline Untergruppe von *Pmn2₁* ist, vorliegt. Dies mag jedoch möglicherweise auch an den verbesserten Mess-

methoden der Einkristallstrukturanalyse liegen, welche eine genauere Unterscheidung ermöglichen, da Pn ausschließlich bei Verbindungen auftritt, welche nach 2008 bestimmt wurden. Verbindungen mit Selen oder Tellur als Anion sind in der Literatur bisher keine bekannt. Hier wäre interessant, ob bei den Lithiumselenid-Tetraedern ebenfalls ein bevorzugtes Volumina wie bei den Lithiumsulfid-Tetraedern vorliegt. Weiterhin ist fraglich, ob quaternäre Lithiumselenide bzw. vor allem quaternäre Lithiumtelluride mit Adamantanstruktur überhaupt existieren, da die Verbindung der kleinen Lithium-Kationen mit den sehr großen Tellur-Anionen in einem Tetraeder wahrscheinlich räumlich ungünstige Verhältnisse hervorruft.

Insgesamt wachsen die Tetraeder mit steigender Größe der beteiligten Anionen und Kationen, wie es auch zu erwarten ist. Das von Bernert formulierte Modell lässt sich auf quaternäre Kupfer- und Silberverbindungen sehr gut anwenden, bei Lithiumverbindungen versagt das Modell, wohl aufgrund der deutlich unterschiedlichen Eigenschaften von Lithium gegenüber Silber und Kupfer (Ionenradius, Ladungsdichte). Hier zeigt sich allerdings, dass ausnahmslos die Zinnverbindungen sehr kleine $\Delta\bar{V}_i$ –Werte liefern, die Tetraedervolumina hier also sehr ähnlich sind. Im Gegensatz dazu stehen die Germaniumverbindungen, bei denen die Germaniumtetraeder doch deutlich kleiner sind, im Vergleich zu den anderen Kationentetraedern. Die Raumgruppen Pn und $Pmn2_1$ stehen bei den Lithiumverbindungen offenbar in sehr starker Konkurrenz, was sich auch bei den schwierigen Strukturlösungen und der bei $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ auftretenden Mischbesetzung zeigt, die nicht monoklin ausordnet. Die in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ passen dennoch gut zu den bisher bekannten Verbindungen dieser Art. Hier wäre es interessant, ob sich eine Lithiumverbindung mit Sphaleritüberstruktur darstellen lässt, welche im Gegensatz zu den quaternären Kupfersulfiden bei den quaternären Lithiumsulfiden nicht sehr stabil zu sein scheint.

Wichtig ist neben den Verhältnissen der Tetraedervolumina zudem auch die Ionizität innerhalb des Adamantangitters. Tritt ein großes Ladungsungleichgewicht auf, scheint die Tendenz, falls Adamantanverbindungen gebildet werden können, in Richtung der Wurtzitstruktur zu liegen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, neue Verbindungen im Gebiet der quaternären Tetraederverbindungen bzw. der diamantartigen Halbleiter darzustellen. Dabei wurden Versuche unternommen die Verbindungen der Zusammensetzung $A^I_2M^{II}M^{IV}S_4$ ($A^I = \text{Ag, Li}$; $M^{II} = \text{Fe, Co, Mn, Hg, Cd, Zn, Pb}$; $M^{IV} = \text{Si, Ge, Sn}$) zu synthetisieren, welche in der Literatur bisher unbekannt sind. Die analogen Kupferverbindungen, von denen die meisten bekannt sind, dienten hier als Anhaltspunkt für neue Ansätze. Dabei gelang es die Verbindungen $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ darzustellen. Bis auf $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ kristallisieren alle Verbindungen in einer Wurtzitüberstruktur, $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ kristallisiert tetragonal.. $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ und $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$ konnten phasenrein erhalten werden, $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$ enthielten neben der Hauptphase noch Fremdreflexe. Der von Lamarche [Lamarche1992] für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$ prognostizierte Antiferromagnetismus konnte nicht bestätigt werden.

Für die Lithiumverbindungen stehen noch einige neue Verbindungen aus. Wie auch bei den analogen Silber-Verbindungen fehlen in der Literatur bisher noch Verbindungen mit $M^{II} = \text{Co, Ni}$. Ansonsten fehlen bei Lithium vor allem noch Verbindungen mit Silizium als vierwertigem Kation. Die Entwicklung weiterer Lithium-Verbindungen der Zusammensetzung $A^I_2M^{II}M^{IV}S_4$ und die Messung der Leitfähigkeit dieser Verbindungen stellen für die Zukunft ein interessantes Forschungsgebiet dar. Potentiell sind diese Verbindungen vor allem für Ionenleitung interessant.

Außerdem wurde versucht quaternäre Verbindungen neuer Zusammensetzung zu synthetisieren. Dabei wurden Titan, Hafnium und Zirkonium als vierwertiges Kation statt der üblichen Hauptgruppenelemente eingesetzt. Hier konnten zwar keine Verbindungen der gewünschten Zusammensetzung $\text{Cu}_2M^{II}M^{IV}S_4$ erhalten werden, allerdings konnte die Verbindung Cu_2ZrS_3 zum ersten Mal dargestellt werden. Diese kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P31c$ in einer Schichtstruktur, die zusammen mit den halbleitenden Eigenschaften eine potentielle Nutzung als Thermoelektrika ermöglichen. Hier müsste die Verbindung auf ihre thermische und ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersucht werden, um die Eignung als Thermoelektrika zu überprüfen. Außerdem sind hier Substitutionen und Dotierungen besonders interessant, um die Leitfähigkeiten zu optimieren.

Zuletzt wurde versucht Verbindungen der Zusammensetzung $\text{CuM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{S}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{In}, \text{As}$) zu synthetisieren. Dies gelang ebenfalls nicht in der gewünschten Zusammensetzung. Jedoch konnten die bisher unbekannten Verbindungen $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ und $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ erhalten werden, die isotyp mit $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ sind, auf der Kupferposition jedoch eine Cd- bzw. Mn-Mischbesetzung ausbilden. Hier liegt natürlich nahe, statt Cadmium und Mangan weitere zweiwertige Kationen einzusetzen. Außerdem ist hier interessant, bis zu welchem Anteil sich die Mischbesetzung durchführen lässt und wie sich dadurch die Eigenschaften der Verbindung gezielt beeinflussen lassen.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Lücken in der Literatur, welche zu den Tetraederverbindungen noch existieren, in letzter Zeit vermehrt untersucht werden und somit auch immer neue Verbindungen dargestellt werden können. Die Synthese neuer Verbindungen mit Silber bzw. Lithium als einwertigem Kation ist deutlich schwerer als bei den analogen Kupfer-Verbindungen. Dies liegt bei Silber vor allem an der hohen Mobilität und der Neigung, bevorzugt ternäre und binäre Verbindungen zu bilden. Bei den Lithiumverbindungen ist vor allem die etwas schwierigere Handhabung (Luftempfindlichkeit) hinderlich. Hier ließ sich aber auch feststellen, dass die Synthesen während dieser Arbeit immer besser wurden, nachdem verschiedene Methoden ausprobiert wurden. Die Synthese in Glaskohlenstoffiegeln zeigte hierbei die besten Resultate. Außerdem ermöglichte vor allem die Mikrofokus-Röntgenquelle eine erfolgreiche Strukturbestimmung der sehr kleinen Einkristalle. Interessant ist, ob bei den Lithiumverbindungen auch solche mit Sphalerit-Überstruktur existieren. Hieraus könnte man dann versuchen Regeln abzuleiten, wann welche Struktur bevorzugt wird. Bisher zeigen alle untersuchten Lithiumverbindungen eine Wurtzitüberstruktur, auch wenn die mittlere Abweichung vom Durchschnittstetraedervolumen sehr klein ist.

Spannend ist auch, ob und wie gut sich die Tetraederverbindungen für die in der Einleitung erwähnten zahlreichen Anwendungen eignen. Einige der schon relativ lange bekannten werden bereits sehr stark untersucht ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), von den neueren Verbindungen sind die Eigenschaften noch nicht so genau untersucht, so dass hier noch ein enormes Potential für die Zukunft verborgen ist.

10 Literaturübersicht

[Ahmadi2013] M. Ahmadi, S. S. Pramana, S. K. Batabyal, C. Boothroyd, S. G. Mhaisalkar, Y. Ming Lam, "Synthesis of Cu_2SnSe_3 Nanocrystals for Solution Processable Photovoltaic Cells", *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 1722-1728.

[Allemand1970] J. Allemand, M. Wintenberger, „Propriétés structurales et magnétiques de quelques composés du type stannit“, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **1970**, 93, 14-17.

[Bärnighausen1980] H. Bärnighausen, "Group, subgroup relations between space groups: A useful tool in crystal chemistry", *Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 139-175.

[Bernardini2000] G. Bernardini, D. Borriani, A. Caneschi, F. Di Benedetto, D. Gatteschi, S. Ristori, M. Romanelli, "EPR and SQUID magnetometry study of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (stannite) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (kesterite)", *Phys. Chem. Minerals*, 27, **2000**, 453-461.

[Bernert2005] Bernert T., A. Pfitzner, " $\text{Cu}_2\text{MnM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$)-analysis of crystal structures and tetrahedra volumes of normal tetrahedral compounds", *Zeitschrift für Kristallographie*, 220.11, **2005**, 968-972.

[Bernert2005b] Bernert T., "Untersuchungen zum Einfluss der Tetraedervolumina auf den Strukturtyp in quaternären Zinkblende- und Wurtzitvarianten", *Dissertation an der Universität Regensburg*, **2005**.

[Bernert2006] Bernert T., A. Pfitzner, "Characterization of Mixed Crystals in the System $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeS}_4$ and Investigations of the Tetrahedra Volumes", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632.7, **2006**, 1213-1218.

[Bonazzi2003] Bonazzi P., Bindi L., Bernardini G. P. Menchetti S, "A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite-kesterite series, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *The Canadian Mineralogist*, 41.3, **2003**, 639-647.

[Brockway1934] L. O. Brockway, "The crystal structure of stannite, $\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe})\text{SnS}_4$ ", *Z. Kristallogr.*, **1934**, 434-441.

[Bronstein1969] I. N. Bronstein, K. A. Semendjaev, „Taschenbuch der Mathematik“, Verlag Harry Deutsch, Zürich, **1969**.

- [Brunetta2012] Brunetta C. D., Minsterman III W. C., Lake C. H., Aitken J. A., "Cation ordering and physicochemical characterization of the quaternary diamond-like semiconductor $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 187, **2012**, 177-185.
- [Brunetta2012b] Brunetta C. D., Karuppannan B., Rosmus K. A., Aitken J. A., "The crystal and electronic band structure of the diamond-like semiconductor $\text{Ag}_2\text{ZnSiS}_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, 516, **2012**, 65-72.
- [Brunetta2013] Brunetta C. D., Brant J. A., Rosmus K. A., Henline K. M., Karey E., MacNeil, J. H., Aitken J. A., "The impact of three new quaternary sulfides on the current predictive tools for structure and composition of diamond-like materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 574, **2013**, 495-503.
- [Caneschi2004] A. Caneschi, C. Cipriani, F. Di Benedetto, "Characterisation of the antiferromagnetic transition of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ", *Phys Chem Minerals*, 31, **2004**, 190 – 193.
- [Caye1968] Caye R., Laurent Y., Picot P., Pierrot R., Levy C., "La hocartite, $\text{Ag}_2\text{SnFeS}_4$, une nouvelle espèce minérale", *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 91, **1968**, 383-387.
- [Chapuis1972] Chapuis G., A. Niggli, "The crystal structure of the normal tetrahedral compound $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ " *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28.5, **1972**, 1626-1628.
- [Chen1992] X.L. Chen, A.-M. Lamarche, G. Lamarche and J.C. Woolley, "Magnetic behaviour of some $1_2\cdot\text{Mn.IV}\cdot\text{VI}_4$ compounds", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 118, **1993**, 119-128.
- [Chen2010] Chen S., Gong X. G., Duan C. G., Zhu Z. Q., Chu J. H., Walsh A., Wei S. H., "Band structure engineering of multinary chalcogenide topological insulators", *Physical Review B*, 83.24, **2011**, 245202.
- [Chen2012] Ye C., Regulacio M. D., Lim S. H., Xu Q. H., Han M. Y., "Alloyed $(\text{ZnS})_x(\text{CuInS}_2)_{1-x}$ Semiconductor Nanorods: Synthesis, Bandgap Tuning and Photocatalytic Properties", *Chemistry-A European Journal*, 18.36, **2012**, 11258-11263.
- [Crysalis] Crysalis, P. R. O. "release 1.171. 36.21.", Agilent Technologies, **2013**.
- [Dahn1980] Dahn J. R., McKinnon W. R., Haering R. R., Buyers W. J. L., Powell B. M., "Structure determination of Li_xTiS_2 by neutron diffraction", *Canadian Journal of Physics*, 58.2, **1980**, 207-213.

- [Delgado2008] Delgado G. E., Mora A. J., Grima-Gallardo P., Durán S., Muñoz M., Quintero M., "Crystal structure of the quaternary alloy CuTaInSe₃", *Crystal Research and Technology*, 43.7, **2008**, 783-785.
- [Delgado2009] Delgado G. E., Mora A. J., Contreras J. E., Grima-Gallardo P., Durán S., Muñoz M., Quintero M., "Crystal structure characterization of the quaternary compounds CuFeAlSe₃ and CuFeGaSe₃", *Crystal Research and Technology*, 44.5, **2009**, 548-552.
- [Delgado20010] Delgado G. E., Mora A. J., Grima-Gallardo P., Durán S., Muñoz M., Quintero M., "Preparation and crystal structure characterization of CuNiGaSe₃ and CuNiInSe₃ quaternary compounds", *Bulletin of Materials Science*, 33.5, **2010**, 637-640.
- [Devi2002] M. Suseela Devia, K. Vidyasagar, "First examples of sulfides in the quaternary A/Cd/Sn/S (A = Li, Na) systems: molten flux synthesis and single crystal X-ray structures of Li₂CdSnS₄, Na₂CdSnS₄ and Na₆CdSn₄S₁₂", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2092-2096.
- [Dübken1984] Dübgen, R., and G. Popp, "Glasartiger Kohlenstoff Sigradur®—ein Werkstoff für Chemie und Technik", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 15.10, **1984**, 331-338.
- [Edenharter1970] Edenharter, A., W. Nowacki and Y. Takéuchi, "Verfeinerung der Kristallstruktur von Bournonit [(SbS₃)₂[Cu₂^{IV}Pb^{VII}Pb^{VIII}]] und von Seligmannit [(AsS₃)₂[Cu₂^{IV}Pb^{VII}Pb^{VIII}]]*", *Zeitschrift für Kristallographie*, 131.1-6, **2010**, 397-417.
- [Eerenstein2006] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, „Multiferroic and magnetoelectric materials”, *Nature*, **2006**, 442, 759-765.
- [Fan2013] Fan J., Carrillo-Cabrera W., Akselrud L., Antonyshyn I., Chen L., Grin Y., "New Monoclinic Phase at the Composition Cu₂SnSe₃ and Its Thermoelectric Properties", *Inorganic chemistry*, 52.19, **2013**, 11067-11074.
- [Fedorchuk2013] Fedorchuk A. O., Lakshminarayana G., Tokaychuk Y. O., Parasyuk O. V., "The crystal structure of novel silver sulphogermanate Ag₁₀Ge₃S₁₁", *Journal of Alloys and Compounds*, 576, **2013**, 134-139.
- [Fleet1976] Fleet M. E., "Axial ratios of MX compounds with the wurtzite structure", *Materials Research Bulletin*, 11.9, **1976**, 1179-1183.
- [Fries1997] Fries T., Shapira Y., Palacio F., Morón M. C., McIntyre G. J., Kershaw R., McNiff E. J., "Magnetic ordering of the antiferromagnet Cu₂MnSnS₄ from magnetization and neutron-scattering measurements", *Physical Review*, B 56.9, **1997**, 5424.
- [Greil2010] Greil S., "Untersuchungen an quaternären Verbindungen mit Tetraederstruktur“, *Diplomarbeit an der Universität Regensburg*, **2010**.

- [Grima-Gallardo1999] Grima Gallardo, P., J. Ruiz. "X-Rays and DTA of CuFeGaSe₃ and CuFeInSe₃ Quaternary Compounds" *physica status solidi* 173.2, **1999**, 283-288.
- [Grima-Gallardo2000] Grima Gallardo P., Cárdenas K., Quintero M., Ruiz J., "X-Rays and D.T.A. of CuFeGaTe₃ and CuFeInTe₃", 2.3, *Adv. Mat. Sci. & Tech.*, **2000**, 1-5.
- [Guen1980] Guen, L., and W. S. Glaunsinger, "Electrical, magnetic, and EPR studies of the quaternary chalcogenides Cu₂A^{II}B^{IV}X₄ prepared by iodine transport", *Journal of Solid State Chemistry*, 35.1, **1980**, 10-21.
- [Gulay2002] Gulay, L. D., Ya E. Romanyuk, O. V. Parasyuk, "Crystal structures of low-and high-temperature modifications of Cu₂CdGeSe₄" *Journal of alloys and compounds*, 347.1, **2002**, 193-197.
- [Gulay2004] Gulay L. D., O. P. Nazarchuk, I. D. Olekseyuk. "Crystal structures of the compounds Cu₂CoSi(Ge, Sn)S₄ and Cu₂CoGe(Sn)Se₄", *Journal of alloys and compounds*, 377.1, **2004**, 306-311.
- [Gulay2005] L.D. Gulay, V.Ya. Shemet, I.D. Olekseyuk, "Crystal structures of the compounds YCuS₂, Y₃CuSnS₇ and YCuPbS₃", *Journal of Alloys and Compounds*, 388, **2005**, 59-64.
- [Hahn1965] Hahn H., H. Schulze. "Über quaternäre Chalkogenide des Germaniums und Zinns" *Naturwissenschaften*, **1965**, 426-426.
- [Himmrich1991] M. M. Himmrich, "Präparative und Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Verbindungen mit Stannit-, Wurtzstannit- und Zinkindiumsulfid-(IIIa)-Struktur", *Dissertation an der Uni Siegen*, **1990**.
- [Hirono1968] Hirono K., Kono M., Irie T., "On the Electrical and Thermal Properties of the Ternary Chalcogenides A₂^IB^{IV}X₃, A^IB^VX₂ and A₃B^VX₄ (A^I= Cu; B^{IV}= Ge, Sb; B^V= Sh; X= S, Se, Te), I. Thermoelectric Properties at Room Temperature", *Japanese Journal of Applied Physics*, 7.1, **1968**.
- [Hovel1975] Hovel, Harold J., "Semiconductors and semimetals", *Solar cells*, 11, **1975**.
- [JANA2006] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L., "Jana2006. The crystallographic computing system", **2006**, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

[Jin2012] "Preparation method for quaternary ZnCuInS_3 quantum dot with high fluorescence", <http://www.google.com/patents/CN102676162A?cl=en>, 2012, Google Patents.

[Johan1982] Johan, Zdnek, and Paul Picot. "La pirquitasite, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, un nouveau membre du groupe de la stannite", *Bulletin Mineralogie*, 105, **1982**, 229-235.

[Kane2005] Kane Charles L., Eugene J. Mele, "Z 2 topological order and the quantum spin Hall effect", *Physical review letters*, 95.14, **2005**, 146802.

[Katagiri2001] Katagiri H., Saitoh K., Washio T., Shinohara H., Kurumadani T., Miyajima S., "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65.1, **2001**, 141-148.

[Kharbush2010] S. Kharbush, G. Giester, A. Beran, "Contribution to the crystal structures of tennantite and bournonite" *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 187.2, **2010**, 159-166.

[Kenkyusho2013] Ogawa, S., Umehara, M., Takeda, Y., "Photovoltaic conversion device and method of manufacturing photovoltaic conversion material", *Google Patents*, <http://www.google.com/patents/WO2013099180A1?cl=en>, **2013**

[Kim2013] Kim K. M., Tampo H., Shibata H., Niki S., "Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications", *Thin Solid Films*, 536, **2013**, 111-114.

[Klenk2005] Klenk R., "Solar cells based on CuInS_2 —an overview", *Thin Solid Films*, 480, **2005**, 509-514.

[Klepp1996] Klepp, K. O., D. Gurtner, "Synthesis and crystal structure of Cu_4TiS_4 : a novel chalcogenide with tetrahedrally coordinated titanium", *Journal of alloys and compounds*, 243.1, **1996**, 19-22.

[Kuku1986] Kuku T. A., Fakolujo O. A., "Photovoltaic Characteristics of Thin Films Of Cu_2SnS_3 " Proc. SPIE 0653, *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion V*, 321, **1986**.

[Lamarche1991] A. M. Lamarche, A. Willsher, L. Chen, G. Lamarche, J.C. Woolley, "Crystal structures of $\text{I}_2 \cdot \text{Mn} \cdot \text{IV} \cdot \text{VI}_4$ compounds", *Journal of Solid State Chemistry*, 94, **1991**, 313-318.

[Lei2012] Qin, Lei, et al., "The determination of extinction coefficient of CuInS_2 , and ZnCuInS_3 multinary nanocrystals", *Nanoscale*, 4.20, **2012**, 6360-6364.

[Lekse2008] Lekse J. W., Leverett B. M., Lake C. H., Aitken J. A., "Synthesis, physicochemical characterization and crystallographic twinning of $\text{Li}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 181.12, **2008**, 3217-3222.

[Lekse2009a] J. W. Lekse, PhD thesis, Duquesne University **2009**.

[Lekse2009b] Lekse J. W., Moreau M. A., McNerny K. L. Yeon, J., Halasyamani P. S., Aitken J. A., "Second-Harmonic Generation and Crystal Structure of the Diamond-like Semiconductors $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ ", *Inorganic chemistry*, **2009**, 7516-7518.

[Máuhl1982] Máuhl D., J. Pickardt, and B. Reuter, "Züchtung und Untersuchung von Einkristallen einiger ternärer und quaternärer Kupferthiospinelle", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 491.1, **1982**, 203-207.

[McCabe] G. McCabe, T. Fries, M. Liu, Y. Shapira, L. Ram-Mohan, R. Kershaw, A. Wold, C. Fau, M. Averous, E. McNiff, "Bound magnetic polarons in p-type $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{SnS}_4$ ", *Condensed Matter*, 56, **1997**, 6673-6680.

[Molenkamp2007] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang, "Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells", *Science*, 318.5851, **2007**, 766-770.

[Moodie1986] Moodie A. F., H. J. Whitfield, "Determination of the structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ polymorphs by lattice imaging and convergent-beam electron diffraction.", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 42.3, **1986**, 236-247.

[Moore2010] Moore Joel E., "The birth of topological insulators", *Nature*, 464.7286, **2010**, 194-198.

[Mora2007] Mora, Asiloé J., Gerzon E. Delgado, and Pedro Grima- Gallardo, "Crystal structure of CuFeInSe_3 from X- ray powder diffraction data", *physica status solidi (a)*, 204.2, **2007**, 547-554.

[Nénert2009] Nénert G., T. T. M. Palstra, "Magnetoelectric and multiferroic properties of ternary copper chalcogenides $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21.17, **2009**, 176002.

[Nitsche1967] Nitsche, R., D. F. Sargent, and P. Wild, "Crystal growth of quaternary $1_22_46_4$ chalcogenides by iodine vapor transport", *Journal of Crystal Growth*, 1.1, **1967**, 52-53.

[Olekseyuk1996] Olekseyuk I. D., L. V. Piskach, L. V. Sysa, "The $\text{Cu}_2\text{Ge}_3\text{-CdTe}$ system and the structure of the compound $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ ", *Russian journal of inorganic chemistry*, 41.9, **1996**, 1356-1358.

[Olekseyuk2002] Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Dydchak I. V., Piskach L. V., Parasyuk O. V., Marchuk O. V., "Single crystal preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{Zn/Cd}$, Hg/SnSe_4 compounds", *Journal of alloys and compounds*, 340, **2002**, 141-145.

[Olekseyuk2005] Olekseyuk I. D., Marchuk O. V., Gulay L. D., Zhbankov O. Y., "Isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$ system at 670 K and crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{HgGeSe}_4$ and HT-modification of $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$ ", *Journal of alloys and compounds*, 398, **2005**, 80-84.

[Palatnik1961a] Palatnik L. S., Komnik I. F., Belova E. K., Koshkin V. M., "A Certain Group of Ternary Semiconducting Compounds", *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 137.1, **1961**, 68.

[Palatnik1961b] Palatnik L. S., Komnik Y. F., Belova E. K., Atroshchenko L. V., "Investigation of the Ternary Semiconductor Compounds Containing Copper and Elements of Groups IV and VI", *Kristallografiya*, 6.6, **1961**, 960-954.

[Pan2009] Pan D., Weng D., Wang X., Xiao Q., Chen W., Xu C., Lu Y., "Alloyed semiconductor nanocrystals with broad tunable band gaps", *Chemical Communications*, 28, **2009**, 4221-4223.

[Panthani2013] M.Panthani, C. Jackson Stolle, Dariya K. Reid, Dong Joon Rhee, Taylor B. Harvey, Vahid A. Akhavan, Yixuan Yu, and Brian A. Korgel, "CuInSe₂ Quantum Dot Solar Cells with High Open-Circuit Voltage", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, **2013**, 2030-2034.

[Parasyuk2001] Parasyuk O. V., Gulay L. D., Romanyuk Y. E., Piskach L. V., "Phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{-ZnSe}$ system and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ compound", *Journal of alloys and compounds*, 329, **2001**, 202-207.

[Parasyuk2002] Olekseyuk I. D., Husak O. A., Gulay L. D., Parasyuk O. V., "Phase diagram of the $\text{AgGaSe}_2\text{CdSe}$ system and crystal structure of the $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ compound", *Journal of alloys and compounds*, 343, **2002**, 125-131.

[Parasyuk2003] Parasyuk O. V., Gulay L. D., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., "The Ag_2Se – HgSe – SiSe_2 system in the 0–60 mol.% SiSe_2 region" *Journal of alloys and compounds*, 348, **2003**, 157-166.

[Parasyuk2005a] Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Pekhnyo V. I., "Phase diagram of the Ag_2S – HgS – SnS_2 system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, 399, **2005**, 32-37.

[Parasyuk2005b] Parasyuk O. V., I. D. Olekseyuk, L. V. Piskach, "X-ray powder diffraction refinement of $\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$ structure and phase diagram of the Cu_2GeTe_3 – ZnTe system", *Journal of alloys and compounds*, 397, **2005**, 169-172.

[Parasyuk2005c] Parasyuk O. V., Piskach L. V., Olekseyuk I. D., Pekhnyo V. I., "The quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{SCdSGeS}_2$ and the crystal structure of $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ ", *Journal of alloys and compounds*, 397, **2005**, 95-98.

[Parasyuk2007] Sachanyuk V. P., Fedorchuk A. O., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., "Crystal structure of the new quaternary copper manganese and zirconium chalcogenides", *physica status solidi (b)*, 244, **2007**, 1288-1295.

[Parasyuk2010] Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Kogut Y. M., Piskach L. V., Olekseyuk I. D. "The Ag_2S – ZnS – GeS_2 system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure of $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, 500, **2010**, 26-29.

[Parthé1964] Parthé, Erwin, Crystal chemistry of tetrahedral structures, CRC Press, **1964**.

[Parthé1969] Parthé E., K. Yvon, R. H. Deitch, "The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and other quaternary normal tetrahedral structure compounds", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25.6, **1969**, 1164-1174.

[Parthé2000] Parthé, E., "Wurtzite and sphalerite structures", *Crystal Structures of Intermetallic Compounds*, Wiley, New York, **2000**.

[Pauling1934] L. Pauling, E. W. Neuman, "The crystal structure of binnite, $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group", *Z. kristallogr.*, 88, **1934**, 54-62.

- [Pfitzner1997] Pfitzner A., M. Evain, V. Petricek, "Cu₁₂Sb₄S₁₃: A temperature-dependent structure investigation" *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53.3, **1997**, 337-345.
- [Preitschaft2004] Pfitzner A., C. Preitschaft, F. Rau, "(LiI)₂Li₃SbS₃: A mixed Alkali Metal Halide Thioantimonate with a novel Tetrahedron Network", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630.1, **2004**, 75-79.
- [Quintero1999] Quintero M., Barreto A., Grima P., Tovar R., Quintero E., Porras G. S., Lamarche A. M., "Crystallographic properties of I₂-Fe-IV-VI₄ magnetic semiconductor compounds", *Materials research bulletin*, 34.14, **1999**, 2263-2270.
- [Quintero2010] E. Quintero, M. Quintero, E. Moreno, L. Lara, M. Morocoima, F. Pineda, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, J. Henao, M. Macias, "Magnetic properties for the Cu₂MnSnSe₄ and Cu₂FeSnSe₄ compounds", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, **2010**, 993-998.
- [Renguo2011] Yang Wensheng, Zhang Jie, Xie Renguo, "I-II-III-VI family quantum dots and preparation method thereof", China Patent 201110094335, **2011**.
- [Rietveld1969] Rietveld H., "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of applied Crystallography*, 2.2, **1969**, 65-71.
- [Rivet1963] Rivet J., J. Flahaut, T. Laruelle, "About a Group of Ternary Compounds with Tetrahedral Structure", *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 257.1, **1963**, 161-164.
- [Robbins1972] Robbins M., M. A. Miksovsky, "Preparation of and phase relationships in systems of the type ZnS · M^IM^{III}S₂ where M^I = Cu, Ag and M^{III} = In, Ga, Al.", *Journal of Solid State Chemistry*, 5.3, **1972**, 462-466.
- [Roque1997] Infante E. Roque, J. M. Delgado, S. A. Rivera, "Synthesis and crystal structure of Cu₂FeSnSe₄, a I₂II IV VI₄ semiconductor.", *Materials Letters*, 33.1, **1997**, 67-70.
- [Rosmus2011] Rosmus K. A., J. A. Aitken, "Cu₂ZnSiS₄." *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67.4, **2011**, i28-i28.
- [Sachanyuk2006] Sachanyuk V. P., I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, "X- ray powder diffraction study of the Cu₂Cd_{1-x}Mn_xSnSe₄ alloys", *physica status solidi (a)*, 203, 2006, 459-465.

[Schäfer1974] Schäfer W., R. Nitsche, "Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{II IV S}_4(\text{Se}_4)$.", *Materials Research Bulletin*, 9.5, **1974**, 645-654.

[Schäfer1980] Schäfer W., K. Scheunemann, and R. Nitsche, "Crystal structure and magnetic properties of $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ ", *Materials Research Bulletin*, 15.7, **1980**, 933-937.

[Shapira1988] Shapira Y., McNiff Jr E. J., Oliveira Jr N. F., Honig E. D., Dwight K., Wold A., "Magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$: Antiferromagnetic interactions in the wurtzstannite structure", *Physical Review B*, 37.1, **1988**, 411.

[SHELXL] Sheldrick, G. M. "SHELXL-97: Crystal Structure Refinement Program." *University of Göttingen, Germany*, **1997**.

[Shi2010] Shi X., Xi L., Fan J., Zhang W., Chen L., "Cu– Se Bond Network and Thermoelectric Compounds with Complex Diamondlike Structure", *Chemistry of Materials*, 22.22, **2010**, 6029-6031.

[Shin2013] Shin B., Gunawa O., Zhu Y., Bojarczuk N. A., Chey S. J., Guha S., "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21.1, **2013**, 72-76.

[SIR2004] Burla M. C., Caliandro R., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G. L., De Caro L., Spagna R., "SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement", *Journal of Applied Crystallography*, 38.2, **2005**, 381-388.

[Superflip] Palatinus, Lukas, and Gervais Chapuis, "SUPERFLIP-a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions", *Journal of Applied Crystallography*, 40.4, **2007**, 786-790.

[Tsuji2005] Tsuji, Issei, Hideki Kato, and Akihiko Kudo, "Visible Light Induced H_2 Evolution from an Aqueous Solution Containing Sulfide and Sulfite over a $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ Solid Solution Photocatalyst", *Angewandte Chemie*, 117.23, **2005**, 3631-3634.

[Tsuji2006] Tsuji, Issei, Hideki Kato, and Akihiko Kudo, "Photocatalytic hydrogen evolution on $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ solid solution photocatalysts with wide visible light absorption bands.", *Chemistry of materials*, 18.7,**2006**, 1969-1975.

[Tsuji2010] Tsuji I., Shimodaira Y., Kato H., Kobayashi H., Kudo A., "Novel Stannite-type Complex Sulfide Photocatalysts $\text{AI}_2\text{-Zn-A}^{\text{IV}}\text{-S}_4$ ($\text{AI} = \text{Cu}$ and Ag ; $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Sn}$ and Ge) for Hydro-

gen Evolution under Visible-Light Irradiation.", *Chemistry of Materials*, 22.4, **2010**, 1402-1409.

[Wada1998] Wada H., A. Sato, "Preparation and crystal structure of a new compound Cu_2HfS_3 ", *Journal of alloys and compounds*, 279.2, **1998**, 215-219.

[Wada2001] Wada H., A. Sato, H. Nozaki, "Preparation and crystal structures of Cu_2HfS_3 ", *Journal of alloys and compounds*, 317, **2001**, 217-221.

[Wintenberger1979] Wintenberger M., "Etude de la structure cristallographique et magnetique de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ et remarque sur la structure magnetique de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$.", *Materials Research Bulletin*, 14.9, **1979**, 1195-1202.

[WinXPow] WinXPow, S. T. O. E., Version 1.08, **2000**, STOE and Cie., GmbH.

[Wooley2003] J. Woolley, G. Lamarche, A. Lamarchea, H. Rakoto, J. Broto, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, J. Gonzalez, R. Tovar, R. Cadenas, P. Bocoranda, J. Ruiz, "High field magnetic properties of $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ in the temperature range 2–300K", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257, **2003**, 87–94.

[X-Prep] "XPREP, X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program.", Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, **1997**.

[X-Red] X-RED, Version 1.19, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.

[X-SHAPE] STOE X-SHAPE, Version 1.02, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1997**.

[Yeh1992] Yeh C. Y., Lu Z. W., Froyen S., Zunger A., "Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors" *Physical Review B*, 46.16, **1992**, 10086.

[Zhang2011] Zhang, Jie, Renguo Xie, and Wensheng Yang, "A simple route for highly luminescent quaternary Cu-Zn-In-S nanocrystal emitters", *Chemistry of Materials*, 23.14, **2011**, 3357-3361.

11 Anhang

11.1 Kristallographische Daten von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Tabelle 11.1: Kristallographische Daten von $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Verbindung	$\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	517.61
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, Pn (No.7)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	6.651(1)
$b/\text{\AA}$	6.943(1)
$c/\text{\AA}$	8.171(2)
$\beta/^\circ$	90.00(3)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	377.3
Anzahl Formeleinheiten Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.556
Temperatur T/K	293(2)
Farbe	Schwarz
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	11.014
Θ -Bereich / $^\circ$	2.93 – 25.18
Indizierungsbereich	$-7 \leq h \leq 7$, $-8 \leq k \leq 8$, $-9 \leq l \leq 9$
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape[X-SHAPE]
Gesammelte/einzigartige Reflexe	3366/1356
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0250/0.0248
Verfeinerung	SHELXL,[SHELXL] ¹ full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit	0.987
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0244; 0.0281
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0504; 0.0517
Zwillingsgesetz	1 0 0, 0 -1 0, 0 0 -1
BASF	0.23
Flack Parameter	-0.03(4)

Tabelle 11.2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Atom	Wyckoff Po- sition	x	y	z	U_{eq}
Sn1	2a	0.2526(2)	0.3258 (1)	0.2543(3)	0.020(1)
Ag1	2a	0.7478(4)	0.1677(2)	0.5039(3)	0.046(1)
Ag2	2a	0.7510(4)	0.6566(1)	0.2543(3)	0.046(1)
Mn1	2a	0.7546(6)	0.1748(2)	0.0001(5)	0.024(1)
S1	2a	0.8922(4)	0.3140(4)	0.2457(4)	0.026(1)
S2	2a	0.3699(3)	0.6532(3)	0.2600(4)	0.025(1)
S3	2a	0.3650(3)	0.1579(4)	0.4949(3)	0.024(1)
S4	2a	0.3859(4)	0.1776(4)	0.0119(4)	0.027(1)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 11.3: Ausgewählte Atomabstände (in \AA) und -winkel (in $^\circ$) für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

Sn(1)-S(4)	2.399(3)	S(4)-Sn(1)-S(1)	109.3(1)
Sn(1)-S(1)	2.401(3)	S(4)-Sn(1)-S(2)	107.5 (1)
Sn(1)-S(2)	2.403(2)	S(1)-Sn(1)-S(2)	110.9 (1)
Sn(1)-S(3)	2.405(3)	S(4)-Sn(1)-S(3)	110.6(1)
		S(1)-Sn(1)-S(3)	108.5 (1)
		S(2)-Sn(1)-S(3)	110.0 (1)
Ag(1)-S(1)	2.530(4)	S(1)-Ag(1)-S(3)	111.5 (1)
Ag(1)-S(3)	2.548(4)	S(1)-Ag(1)-S(2)	111.4 (1)
Ag(1)-S(2)	2.566(4)	S(3)-Ag(1)-S(2)	110.7(1)
Ag(1)-S(4)	2.568(3)	S(1)-Ag(1)-S(4)	105.1 (1)
		S(3) -Ag(1)-S(4)	109.5(1)
		S(2) -Ag(1)-S(4)	108.6 (1)
Ag(2)-S(2)	2.535(4)	S(2) -Ag(2)-S(1)	111.0 (1)
Ag(2)-S(1)	2.559(3)	S(2)-Ag(2)-S(4)	109.8 (1)
Ag(2)-S(4)	2.561(4)	S(1)-Ag(2)-S(4)	108.2(1)
Ag(2)-S(3)	2.594(3)	S(2) -Ag(2)-S(3)	108.2(1)
		S(1)-Ag(2)-S(3)	109.4 (1)
		S(4) -Ag(2)-S(3)	110.3(1)
Mn(1)-S(1)	2.408(5)	S(1)-Mn(1)-S(2)	110.9(2)
Mn(1)-S(2)	2.421(5)	S(1)-Mn(1)-S(3)	106.4 (2)
Mn(1)-S(3)	2.424(4)	S(2) -Mn(1)-S(3)	111.1(2)
Mn(1)-S(4)	2.454(6)	S(1)-Mn(1)-S(4)	110.2(2)
		S(2) -Mn(1)-S(4)	110.1 (2)
		S(3) -Mn(1)-S(4)	108.1 (2)

Tabelle 11.4: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Ag}_2\text{MnSnS}_4$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.019(2)	0.020(1)	0.020(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.002(1)
Ag1	0.044(1)	0.047(1)	0.046(1)	0.010(1)	0.003(1)	0.002(1)
Ag2	0.042(1)	0.047(1)	0.047(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
Mn1	0.025(1)	0.025(1)	0.024(1)	0.008(1)	-0.001(1)	0.004(1)
S1	0.020(1)	0.031(1)	0.027(1)	-0.005(1)	0.000(1)	0.000(1)
S2	0.028(1)	0.021(1)	0.027(1)	-0.002(1)	0.003(1)	-0.004(1)
S3	0.026(1)	0.022(1)	0.025(1)	0.005(1)	-0.004(1)	-0.002(1)
S4	0.024(1)	0.029(1)	0.028(1)	-0.001(1)	0.002(1)	-0.002(1)

11.2 Röntgenographische Daten von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

Tabelle 11.5: Rietveld-Strukturlösungsdaten für $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

Verbindung	$\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	472.42
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $I\bar{4}2m$ (No.121)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	5.7032
$c/\text{\AA}$	10.5376
Volumen $V/\text{\AA}^3$	342.7
Anzahl Formeleinheiten, Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.556
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54051 (Cu- $K_{\alpha 1}$)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})/\text{mm}^{-1}$	77.335
2θ -Bereich / $^\circ$	8 - 90
Profil R-Werte	4100/15+1
R_p / wR_p	4.71/6.57
R-Faktoren	85 = 41+44/23
Verfeinerung	JANA2006 [Jana2006]
Goodness-of-fit	1.31

Tabelle 11.6: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Ag1	$2a$	0	0	0	0.045(6)
Ge1	$4d$	0	0.5	0.25	0.015(6)
Fe1	$2b$	0.5	0.5	0	0.09 (1)
S1	$8i$	0.274(1)	0.274 (1)	0.133(3)	0.053(6)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 11.7: Ausgewählte Bindungsabstände (in \AA) und -Winkel (in $^\circ$) für $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$

Ag(1)-S(1)	2.691(2)	S(1)-Ag(1)-S(1)	113.5(5)
		S(1)-Ag(1)-S(1)	107.5 (6)
Ge(1)-S(1)	2.338(2)	S(1)-Ge(1)-S(1)	120.5(6)
		S(1)-Ge(1)-S(1)	104.2(7)
Fe(1)-S(1)	2.314(2)	S(1) -Fe(1)-S(1)	100.8 (7)
		S(1) -Fe(1)-S(1)	114.0 (8)

Tabelle 11.8: Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{Ag}_2\text{FeGeS}_4$ U_{ij} (in \AA^2) (aus JANA2006)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0.039(6)	0.039(6)	0.06(2)	0	0	0
Ge1	0.011(5)	0.011(5)	0.02 (1)	0	0	0
Fe1	0.13(2)	0.13 (2)	0.02(3)	0	0	0
S1	0.075(8)	0.075(8)	0.01(1)	0.02(2)	0.00(1)	0.00(1)

11.3 Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

Tabelle 11.9: Kristallographische Daten für $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

Verbindung	$\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	315.75
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $Pmn2_1$ (No.31)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	8.0126(2)
$b/\text{\AA}$	6.8497(2)
$c/\text{\AA}$	6.4210(2)
$\beta/^\circ$	90.00
Volumen $V/\text{\AA}^3$	352.41
Anzahl Formeleinheiten Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.976
Temperatur T/K	120
Farbe	hellgelb
Diffraktometer	Agilent SuperNova mit Mo-Microfokusröhre
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	6.392
Θ -Bereich/ $^\circ$	3.91 - 34.39
Indizierungsbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-10 \leq k \leq 10$, $-10 \leq l \leq 9$
Absorptionskorrektur	analytisch, Crysalis[Crysalis]
Gesammelte/einzigartige Reflexe	5989 / 1487
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0378/0.0472
Verfeinerung	SHELXL, [SHELXL] full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit	0.900
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0216/ 0.0289
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0332/ 0.0341
Flack-Parameter	-0.0054

Tabelle 11.10: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) von $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Li1/Mn (0.5/0.5)	4b	0.7552(1)	0.11693(1)	0.8326(7)	0.008(1)
Li2	2a	0.0000	0.3399(7)	0.315(4)	0.011(2)
Sn1	2a	0.0000	0.6706(1)	0.8309(2)	0.007(1)
S1	4b	0.7540(1)	0.8321(1)	0.7099(1)	0.008(1)
S2	2a	0.0000	0.6761(1)	0.12040(1)	0.008(1)
S3	2a	0.0000	0.3417(1)	0.7075(1)	0.008(1)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 11.11: Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -Winkel (in °) für $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

Sn(1)-S(3)	2.388(1)	S(3)-Sn(1)-S(1)	109.20(4)
Sn(1)-S(1)	2.3906(8)	S(1)-Sn(1)-S(1)	111.09(5)
Sn(1)-S(2)	2.396(2)	S(3)-Sn(1)-S(2)	110.28(5)
		S(1)-Sn(1)-S(2)	108.53(4)
Mn(1)-S(1)	2.423(4)	S(1)-Mn(1)-S(3)	110.9(1)
Mn(1)-S(2)	2.446(2)	S(1)-Mn(1)-S(1)	108.6(1)
Mn(1)-S(3)	2.426 (2)	S(3)-Mn(1)-S(1)	110.91(9)
		S(1)-Mn(1)-S(2)	108.28(9)
		S(3)-Mn(1)-S(2)	110.6(1)
Li(2)-S(1)	2.447(8)	S(2)-Li(2)-S(1)	112.2(6)
Li(2)-S(2)	2.411(9)	S(2)-Li(2)-S(3)	106.9(7)
		S(1)-Li(2)-S(3)	106.2(6)

Tabelle 11.12: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in Å²) für $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.008(1)	0.006(1)	0.006(1)	0.001(1)	0	0
Mn/Li1	0.009(1)	0.008(1)	0.009(1)	0.001(1)	0.001(2)	0.000(1)
Li2	0.014(2)	0.011(2)	0.008(6)	-0.001(5)	0	0
S1	0.010(1)	0.009(1)	0.007(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.001(1)
S2	0.008(1)	0.010(1)	0.007(1)	-0.001(1)	0	0
S3	0.009(1)	0.007(1)	0.009(1)	-0.002(1)	0	0

11.4 Kristallographische Daten von $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

Tabelle 11.13: Kristallographische Daten für $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

Verbindung	$\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	316.66
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, Pn (No.7)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	6.6362(2)
$b/\text{\AA}$	6.7677(3)
$c/\text{\AA}$	7.9001(5)
$\beta/^\circ$	90.00(0)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	340.2
Anzahl Formeleinheiten Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.091
Temperatur T/K	120
Farbe	dunkelrot
Diffraktometer	Agilent SuperNova mit Mo-Microfokusröhre
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	6.897
Θ -Bereich / $^\circ$	3.96 - 29.05
Indizierungsbereich	$-8 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-10 \leq l \leq 10$
Absorptionskorrektur	analytisch, Crysalis[Crysalis]
Gesammelte/einzigartige Reflexe	2363 / 1459
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0242/0.0356
Verfeinerung	SHELXL, [SHELXL] full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit	1.245
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0255 / 0.0275
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0556 / 0.0570
Flack-Parameter	0.08 (3)

Tabelle 11.14: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Li1	2a	0.218(7)	0.333(2)	0.509(5)	0.006(4)
Li2	2a	0.719(7)	0.148(4)	0.746(6)	0.020(8)
Fe1	2a	0.2083(4)	-0.1725(2)	0.7564(3)	0.006(1)
Sn1	2a	0.2083(2)	0.3261(1)	0.0019(2)	0.005(1)
S1	2a	0.3324(3)	0.1601(3)	0.7561(2)	0.007(1)
S2	2a	0.3344(3)	0.1695(3)	0.2503(2)	0.008(1)
S3	2a	0.3278(3)	0.6593(3)	0.0025(3)	0.008(1)
S4	2a	0.8343(3)	0.3205(3)	0.0041(2)	0.007(1)

Tabelle 11.15: Ausgewählte Bindungsabstände und (in Å) und -Winkel (in °) für $\text{Li}_2\text{MnSnS}_4$

Sn(1)-S(2)	2.371(2)	S(2)-Sn(1)-S(1)	110.63(8)
Sn(1)-S(1)	2.379(2)	S(2)-Sn(1)-S(4)	108.95(9)
Sn(1)-S(4)	2.379(2)	S(1)-Sn(1)-S(4)	109.29(9)
Sn(1)-S(3)	2.379(2)	S(2)-Sn(1)-S(3)	108.3(1)
		S(1)-Sn(1)-S(3)	110.1(1)
		S(4)-Sn(1)-S(3)	109.56(8)
Fe(1)-S(4)	2.370(3)	S(4)-Fe(1)-S(3)	112.2(1)
Fe(1)-S(3)	2.378(3)	S(4)-Fe(1)-S(2)	109.0(1)
Fe(1)-S(2)	2.380(3)	S(3)-Fe(1)-S(2)	109.9(1)
Fe(1)-S(1)	2.385(2)	S(4)-Fe(1)-S(1)	106.6(1)
		S(3)-Fe(1)-S(1)	110.3(1)
		S(2)-Fe(1)-S(1)	108.8(1)
Li(1)-S(1)	2.39(3)	S(1)-Li(1)-S(2)	111.6(1)
Li(1)-S(2)	2.44(4)	S(1)-Li(1)-S(4)	112.9(1)
Li(1)-S(3)	2.48(4)	S(2)-Li(1)-S(4)	109.2(2)
Li(1)-S(4)	2.45(2)	S(1)-Li(1)-S(3)	109.4(2)
		S(2)-Li(1)-S(3)	107.1(1)
		S(4)-Li(1)-S(3)	106.4(1)
Li(2)-S(1)	2.47(4)	S(2)-Li(2)-S(3)	115.5(17)
Li(2)-S(2)	2.27(3)	S(2)-Li(2)-S(4)	109.8(2)
Li(2)-S(3)	2.42(4)	S(3)-Li(2)-S(4)	108.6(1)
Li(2)-S(4)	2.46(4)	S(2)-Li(2)-S(1)	110.6(1)
		S(3)-Li(2)-S(1)	107.1(2)
		S(4)-Li(2)-S(1)	104.7(2)

Tabelle 11.16: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in Å²) für $\text{Li}_2\text{FeSnS}_4$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.005(1)	0.005(1)	0.005(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
Fe1	0.006(1)	0.004(1)	0.008(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.001(1)
S1	0.008(1)	0.005(1)	0.007(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.000(1)
S2	0.007(1)	0.010(1)	0.007(1)	0.003(1)	0.000(1)	-0.001(1)
S3	0.006(1)	0.007(1)	0.010(1)	-0.001(1)	0.000(1)	-0.001(1)
S4	0.004(1)	0.008(1)	0.010(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.001(1)

11.5 Kristallographische Daten von Cu_2ZrS_3

Tabelle 11.17: Kristallographische Daten von Cu_2ZrS_3

Verbindung	Cu_2ZrS_3
Formelgewicht/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	314.48
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $P3/c$ (No.159)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	6.5224(9)
$c/\text{\AA}$	12.260(3)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	451.7(1)
Anzahl Formeleinheiten Z	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.624
Temperatur T/K	293(2)
Farbe	schwarz
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}\text{K}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	12.775
Θ -Bereich /°	3.32 bis 27.59
Indizierungsbereich	$-4 \leq h \leq 4$, $0 \leq k \leq 8$, $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape ^[X-SHAPE]
gesammelte/einzigartige Reflexe	6136/703
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0443/0.0222
Verfeinerung	SHELXL ^[SHELXL]
GooF	0.838
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0386; 0.0675
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0859; 0.0914
Zwillingsgesetz	-1 0 0; 0 -1 0: 0 0 -1
BASF	0.52
Flack-Parameter	0.0(9)

Tabelle 11.18: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für Cu_2ZrS_3

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Zr1	$2a$	1	0	0.0556(4)	0.022(1)
Zr2	$2b$	1.3333	-0.3333	0.0567(3)	0.019(1)
Cu1	$6c$	0.9968(3)	-0.3296(4)	-0.2518(1)	0.024(1)
Cu2	$2b$	0.6667	-0.6667	-0.0561(3)	0.038(1)
S1	$6c$	0.6678(9)	-0.3360(9)	-0.3241(1)	0.018(1)
S2	$6c$	1.0161(7)	-0.3170(9)	-0.0643(2)	0.017(1)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 11.19: Ausgewählte Atomabstände (in Å) und -winkel (in °) für Cu_2ZrS_3

Zr(1)-S(2)	2.582(5)	S(2)-Zr(1)-S(2)	90.8(1)
Zr(1)-S(1)	2.631(5)	S(2)-Zr(1)-S(1)	87.03(8)
Zr(1)-Cu(1)	3.186(4)	S(1)-Zr(1)-S(1)	91.7(1)
		S(2)-Zr(1)-S(1)	90.59(8)
Zr(2)-S(4)	2.591(4)	S(2)-Zr(2)-S(2)	90.5(1)
Zr(2)-S(1)	2.602(4)	S(2)-Zr(2)-S(1)	87.44(9)
Zr(2)-Cu(1)	3.201(3)	S(1)-Zr(2)-S(1)	91.6(1)
		S(2)-Zr(2)-S(1)	90.6(8)
Cu(1)-S(2)	2.301(2)	S(1)-Cu(1)-S(2)	114.8(1)
Cu(1)-S(1)	2.303(5)	S(1)-Cu(1)-S(1)	107.9(2)
		S(1)-Cu(1)-S(1)	105.7(2)
		S(2)-Cu(1)-S(1)	109.4(1)
		S(2)-Cu(1)-S(1)	112.4(2)
Cu(2)-S(2)	2.282(4)	S(2)-Cu(2)-S(2)	119.81(2)
		S(2)-Cu(2)-S(2)	119.81(2)

Tabelle 11.20: Harmonische Auslenkungsparameter für Cu_2ZrS_3

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zr1	0.019(1)	0.0190(1)	0.028(1)	0	0	0.009(1)
Zr2	0.017(1)	0.017(1)	0.023(1)	0	0	0.008(1)
Cu1	0.025(1)	0.031(1)	0.017(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.014(1)
Cu2	0.032(1)	0.032(1)	0.049(2)	0	0	0.016(1)
S1	0.015(2)	0.014(2)	0.025(1)	0.005(2)	0.008(2)	0.007(2)
S2	0.021(2)	0.021(2)	0.011(1)	0.001(2)	-0.002 (2)	0.0013(2)

11.6 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Tabelle 11.21: Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Verbindung	$\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1674.38
Kristallsystem, Raumgruppe	Kubisch, $I\bar{4}3m$ (No. 217)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	10.353 (2)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1109.77 (3)
Anzahl Formeleinheiten Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.011
Temperatur T/K	293 (2)
Farbe	Silbrig grau
Diffraktometer	Agilent MOFA I
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	18.376
Θ -Bereich / $^\circ$	2.78 bis 29.20
Indizierungsbereich	$-14 \leq h \leq 14$, $-13 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	analytisch, Crysalis [Crysalis]
Gesammelte/einzigartige Reflexe	4901 / 305
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0468/0.0210
Verfeinerung	SHELXL, [SHELXL] full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit	1.180
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0296; 0.0305
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0689; 0.0694
Flack-Parameter	0.00 (4)

Tabelle 11.22: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Cu1/Cd1 (0.66/0.33)	12d	1/4	1/2	0	0.024(1)
Cu2	12e	0.2145(2)	0	0	0.049(1)
As1	8c	0.2575(1)	0.2575(1)	0.2575(1)	0.016(1)
S1	24g	0.1180(1)	0.1180(1)	0.3516(2)	0.021(1)
S2	2a	0	0	0	0.019(1)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 11.23: Ausgewählte Atomabstände (in Å) und -winkel (in °) für $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Cu(1)-S(1)	2.392(1)	S(1)-Cu(1)-S(1)	109.05(4)
Cu(2)-S(1)	2.220(2)	S(1)-Cu(1)-S(1)	110.32(8)
Cu(2)-S(2)	2.237(2)	S(2)-Cu(2)-S(1)	129.41(6)
As(1)-S(1)	2.263(2)	S(1)-Cu(2)-S(1)	101.2(1)
		S(1)-As(1)-S(1)	98.19(8)

Tabelle 11.24: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in Å²) für $\text{Cu}_{10}\text{Cd}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1/Cd1	0.028(1)	0.021(1)	0.021(1)	0	0	0
Cu2	0.024(1)	0.062(1)	0.062(1)	-0.040(1)	0	0
As1	0.016(1)	0.016(1)	0.016(1)	-0.003(1)	-0.003(1)	-0.003(1)
S1	0.023(1)	0.023(1)	0.017(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.008(1)
S2	0.019(1)	0.019(1)	0.019(1)	0	0	0

11.7 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Tabelle 11.25: Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_4\text{As}_4\text{S}_{13}$

Verbindung	$\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	316.66
Kristallsystem, Raumgruppe	Kubisch, $I\bar{4}3m$ (No. 217)
Gitterkonstanten	
$a/\text{\AA}$	10.269 (2)
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1082.9 (4)
Anzahl Formeleinheiten Z	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.430
Temperatur T/K	293 (2)
Farbe	Silbrig grau
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_α)
Abs.-koeff. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	16.946
Θ -Bereich/ $^\circ$	2.81 bis 25.08
Indizierungsbereich	$-10 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [X-Shape]
Gesammelte/einzigartige Reflexe	3487 / 209
$R_{\text{int}}/R(\text{sigma})$	0.0536/0.0251
Verfeinerung	SHELXL,[SHELXL] full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit	0.998
$R1/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0292/ 0.0367
$wR2/(I > 2\text{sigma}; \text{all data})$	0.0495/ 0.0508
Flack-Parameter	-0.03(5)

Tabelle 11.26: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (a) (in \AA^2) für $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	U_{eq}
Cu1/Mn (0.67/0.33)	12d	0.2500	0.5000	0	0.022(1)
Cu2	12e	0.2156(3)	0	0	0.059(1)
As1	8c	0.2595(2)	0.2595(2)	0.2595(2)	0.016(1)
S1	24g	0.1190(3)	0.1190(3)	0.3539(3)	0.018(1)
S2	2a	0	0	0	0.020(2)

(a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 11.27: Ausgewählte Atomabstände (in Å) und -winkel (in °) für $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

Cu(1)-S(1)	2.356(2)	S(1)-Cu(1)-S(1)	109.01(9)
Cu(2)-S(1)	2.238(3)	S(1)-Cu(1)-S(1)	110.4(2)
Cu(2)-S(2)	2.214(3)	S(2)-Cu(2)-S(1)	129.4(1)
As(1)-S(1)	2.259(4)	S(1)-Cu(2)-S(1)	101.2(3)
		S(1)-As(1)-S(1)	98.1(1)

Tabelle 11.28: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in Å²) für $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1/Mn1	0.027(2)	0.019(1)	0.019(1)	0	0	0
Cu2	0.024(1)	0.077(2)	0.07(2)	-0.056(2)	0	0
As1	0.016(1)	0.016(1)	0.016(1)	-0.003(1)	-0.003(1)	-0.003(1)
S1	0.021(1)	0.021(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.002(1)	-0.004(1)
S2	0.020(1)	0.020(1)	0.020(1)	0	0	0

11.8 Röntgenpulverdiagramme

11.8.1 TiS_2

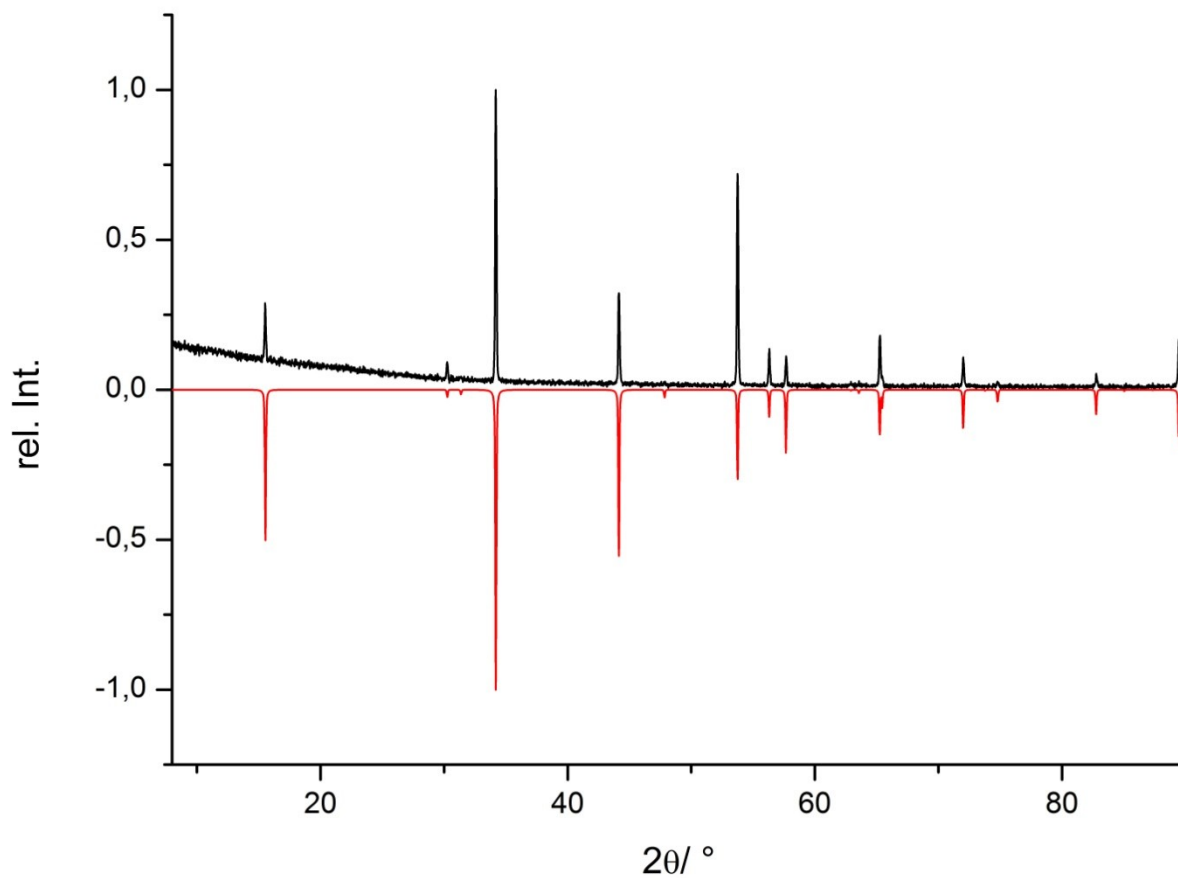


Abbildung 11.1: Röntgenpulverdiagramm von TiS_2 . Oben (schwarz) das gemessene, unten (rot) das aus Literaturdaten [Dahn1980] berechnete

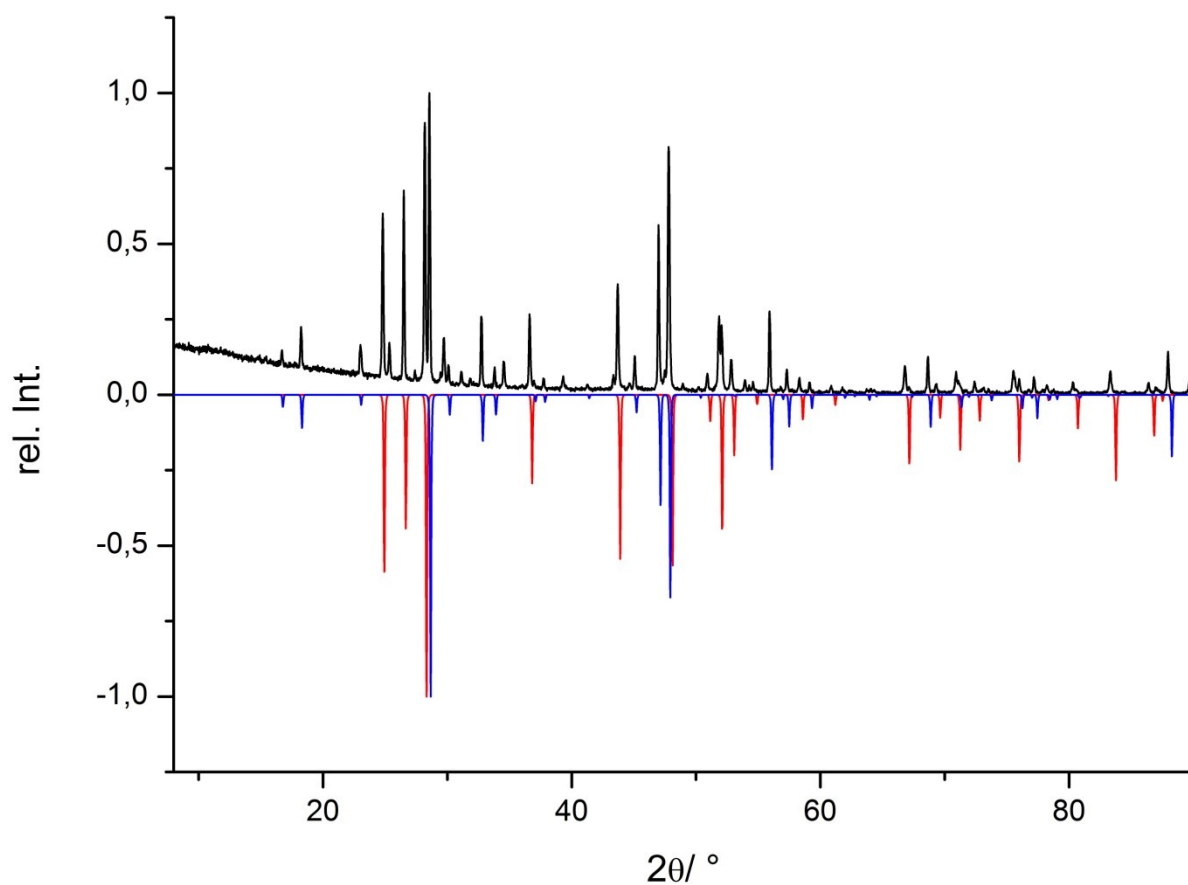
11.8.2 $\text{Cu}_2\text{CdTiS}_4$ 

Abbildung 11.2: Röntgenpulverdiagramm des $\text{Cu}_2\text{CdTiS}_4$ -Ansatzes. Oben (schwarz) das Gemessene Diagramm, darunter die aus Literaturdaten berechneten Diagramme für Cu_4TiS_4 [Klepp1996] (blau) und CdS [Yeh1992] (rot)

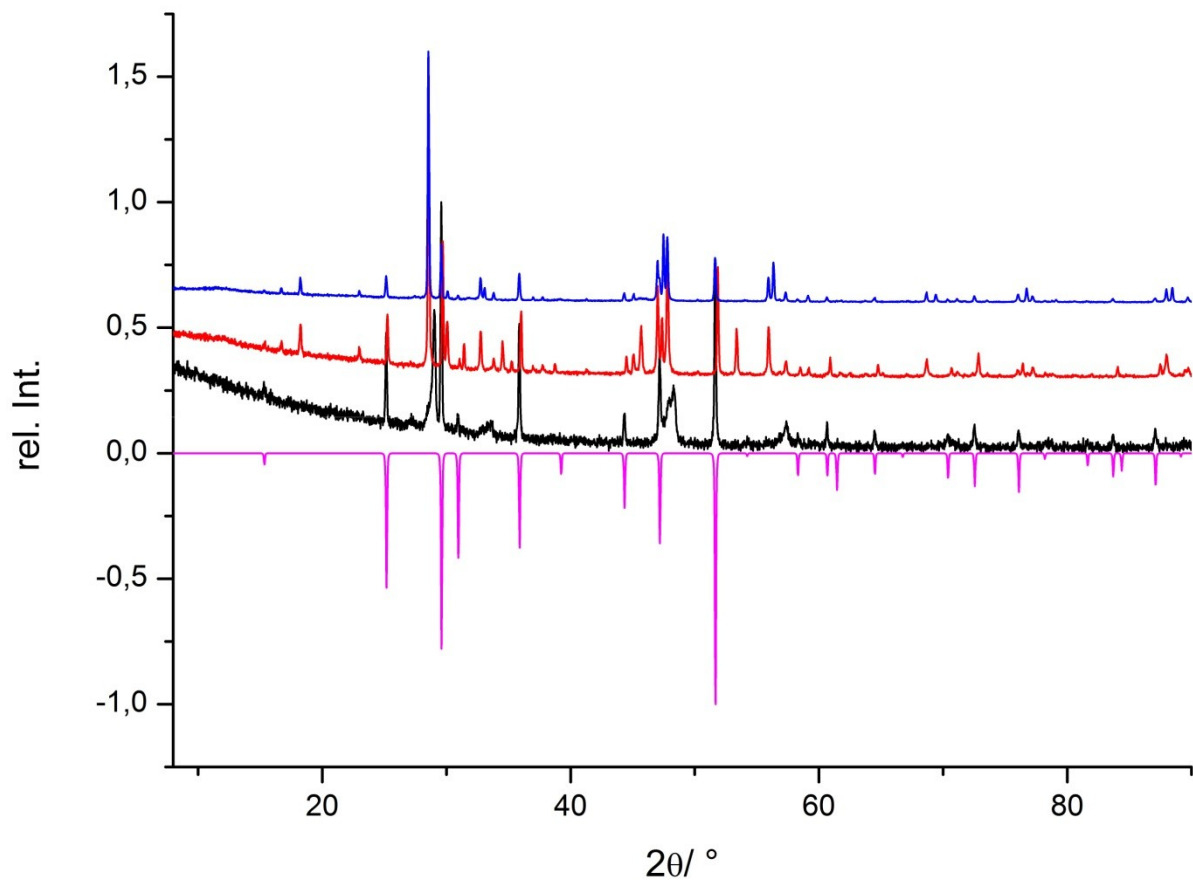
11.8.3 $\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe, Ni})\text{TiS}_4$ 

Abbildung 11.3: Röntgenpulverdiagramm der Ansätze von $\text{Cu}_2\text{FeTiS}_4$ (schwarz), $\text{Cu}_2\text{NiTiS}_4$ (rot) und $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ (blau). Darunter in rosa das aus Literaturdaten [Máuhl1982] berechnete Diagramm von CuTi_2S_4

Eidesstattliche Erklärung

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

Weitere Personen waren an der inhaltlich materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Regensburg, Januar 2015

Sebastian Greil