

# Lithiumionenleiter

## Synthese, Strukturchemie und Leitfähigkeitsmessungen kristalliner Lithiumverbindungen



DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)

DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE

DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

**Claudia De Giorgi**

aus Bodenwöhr

September 2019



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2015 bis April 2019 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: 26.09.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2019

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Alkwin Slenczka

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Richard Weihrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. Frank-Michael Matysik



*Für Mama und Papa*

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Deswegen möchte ich mich ganz herzlich bei den folgenden Personen bedanken:

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, den Freiraum bezüglich der Themenwahl, die fachlichen Diskussionen und zahlreichen freundschaftlichen Gespräche auch außerhalb des Arbeitsalltags.

Herrn Prof. Dr. Richard Weihrich für die interessanten, wissenschaftlichen und auch freundschaftlichen Diskussionen. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten bedanken.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die gute Zusammenarbeit bezüglich der Praktikabetreuung, die Unterstützung in allen Angelegenheiten rund um die Pulverdiffraktometrie, sowie die Einführung in die Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie.

Herrn Dr. Florian Pielnhöfer für seine Unterstützung in theoretischen Fragestellungen, den hilfreichen wissenschaftlichen Austausch und die freundschaftlichen Gespräche.

Frau Bianca Frömel und Frau Katharina Trögl für die Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten und die vielen freundschaftlichen Gespräche bei den Kaffeepausen.

Frau Dr. Martina Andratschke für die Unterstützung im Bereich der Pulverdiffraktometrie und die zahlreichen netten Unterhaltungen.

Herrn Dr. Michael Bodensteiner und Frau Dr. Stefanie Gärtner für die zur Verfügung gestellte Messzeit am Einkristalldiffraktometer.

Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer und seinen Mitarbeitern für die Messzeit am Ramanspektrometer.

Herrn Florian Truksa für seine große Hilfsbereitschaft, seine Unterstützung und unendliche Geduld in allen praktischen Angelegenheiten, sowie seine unermüdliche Aufmunterungsbereitschaft mit Schokolade.

Frau Ulrike Schießl für die Durchführung der thermischen Analysen.

Frau Freya von Krziwanek für die herausragende Zusammenarbeit in den Studentenpraktika, die aufmunternden Gespräche, lustigen Kaffeerunden und ihr stets offenes Ohr.

Herrn Dr. Sebastian Huber für seine großartige Betreuung während meiner gesamten Bachelor- und Masterzeit, die Einweisung in die Bedienung der Impedanzanlage und Gloveboxen, die Einführung in die Einkristallstrukturanalyse und die vielen, hilfreichen Ratschläge bei sämtlichen Problemen.

Herrn Dr. Constantin Pompe für die Einführung in die Rietveldanalyse, die Hilfestellung im Umgang mit der Impedanzanlage, sowie die unterhaltsamen Gespräche im Laboralltag.

Herrn Christian Klimas für seine tatkräftige Unterstützung bei allen praktischen Angelegenheiten, seine Hilfestellung rund um die Einkristalldiffraktometrie, die vielen freundschaftlichen Gespräche und Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeit, das gemeinsame „Granteln“ und die gute Laborkameradschaft.

Herrn Dr. Daniel Fiedler für die tolle gemeinsame Zeit als Team im C-Labor und die jahrelange Freundschaft auch außerhalb des Lehrstuhls.

Herrn Christoph Meier und Herrn Maximilian Sehr für die unterhaltsamen Mittagspausen und die tolle Freundschaft. Teil des Schiffs – Teil der Crew.

Herrn Dr. Thomas Buchecker, Herrn Thomas Rothenaigner und Herrn Dominik Gigl für die Einführung in die Bedienung des UV-VIS Spektrometers, ihre Freundschaft und das ein oder andere Feierabendbier.

Herrn Dr. Sebastian Huber, Herrn Dr. Constantin Pompe, Herrn Florian Truksa, Herrn Christian Klimas, Herrn Florian Buchecker und Herrn Florian Wegner für die überragende Stimmung und Kameradschaft in unserem Gemeinschaftslabor.

Allen Studenten/-innen, deren von mir betreute Bachelor- und Forschungsarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, für die präparative Unterstützung.

Der Prosirunde für die regelmäßigen Feierabendgestaltungen und die beste Zeit in Regensburg.

Allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für die tolle Stimmung, die unterhaltsamen Kaffeerunden, den netten Arbeitsalltag und die zahlreichen Schafkopfrunden: Frau Elisabeth Bauer, Frau Daniela Garcia, Frau Latisha Mainka, Frau Ria Mandal, Frau Heidi Paulus, Frau Victoria Telser, Frau Dr. Verena Winkler, Herrn Severin Bauer, Herrn Dr. Daniel Friedrich, Herrn Sebastian Fäth, Herrn Michael Földi, Herrn Dr. Sebastian Haumann, Herrn Gasper Jost, Herrn Maximilian Obermeier, Herrn Igor Plokhikh, Herrn Dr. Stefan Rommel, Herrn Rafal Samp, Herrn Amadeus-Samuel Tragl, Herrn Dr. Max Vilsmeier und Herrn Dr. Christoph Vitzthumecker.

Frau Annabell Mehne für ihre Unterstützung, die regelmäßigen Essenslieferungen und die stundenlangen Gespräche.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Geschwistern, die mich in allen Lebenslagen unterstützt haben. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich konnte immer auf euch zählen und verdanke euch alles!

*„Ich spring' von Level zu Level zu Level..*

*...bis der Endboss kommt“*

Marten Laciny, aka Marteria

### 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. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, 26.09.2019

Claudia De Giorgi



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung und Themenstellung.....</b>                      | <b>1</b>  |
| <b>2. Theoretische Grundlagen.....</b>                            | <b>4</b>  |
| 2.1 Ionenleitung im Festkörper .....                              | 4         |
| 2.2 Impedanz-Spektroskopie .....                                  | 7         |
| 2.3 Vorhersagemodell von Tetraederstrukturen .....                | 15        |
| <b>3. Experimentelles.....</b>                                    | <b>18</b> |
| 3.1 Verwendete Chemikalien .....                                  | 18        |
| 3.1.1 Reinigung von Arsen.....                                    | 18        |
| 3.1.2 Reinigung von Germanium .....                               | 18        |
| 3.1.3 Darstellung von Lithiumarsenid $\text{Li}_3\text{As}$ ..... | 19        |
| 3.2 Probenpräparation .....                                       | 20        |
| 3.3 Analytische Methoden.....                                     | 20        |
| 3.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....                          | 20        |
| 3.3.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse .....                    | 21        |
| 3.3.3 Impedanz-Spektroskopie .....                                | 21        |
| 3.3.4 Raman-Spektroskopie.....                                    | 24        |
| 3.3.5 Differenzthermoanalyse.....                                 | 25        |
| 3.3.6 UV-VIS Spektroskopie.....                                   | 25        |
| <b>4. Lithiumarsenidosilicate und Germanate.....</b>              | <b>26</b> |
| 4.1 Literaturübersicht .....                                      | 26        |
| 4.2 Die Verbindung $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .....               | 27        |
| 4.2.1 Darstellung .....                                           | 28        |
| 4.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....                          | 28        |
| 4.2.3 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse .....                    | 29        |
| 4.2.4 Impedanz-Spektroskopie .....                                | 31        |
| 4.2.5 Differenzthermoanalyse.....                                 | 33        |
| 4.3 Die Verbindung $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .....               | 34        |
| 4.3.1 Darstellung .....                                           | 34        |
| 4.3.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....                          | 34        |
| 4.3.3 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse .....                    | 35        |
| 4.3.4 Impedanz-Spektroskopie .....                                | 37        |

|           |                                                                                                                               |           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.5     | Differenzthermoanalyse .....                                                                                                  | 38        |
| 4.4       | Die Verbindung $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ .....                                                                               | 39        |
| 4.4.1     | Darstellung .....                                                                                                             | 39        |
| 4.4.2     | Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....                                                                                            | 40        |
| 4.4.3     | Röntgen-Einkristallstrukturanalyse .....                                                                                      | 41        |
| 4.4.4     | Impedanz-Spektroskopie .....                                                                                                  | 45        |
| 4.5       | Die Verbindung $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ .....                                                                               | 47        |
| 4.5.1     | Darstellung .....                                                                                                             | 47        |
| 4.5.2     | Röntgen-Einkristallstrukturanalyse .....                                                                                      | 47        |
| 4.6       | Die Verbindung $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$ .....                                                                | 52        |
| 4.6.1     | Darstellung .....                                                                                                             | 52        |
| 4.6.2     | Röntgen-Einkristallstrukturanalyse .....                                                                                      | 52        |
| 4.7       | Einordnung in die Literatur .....                                                                                             | 57        |
| <b>5.</b> | <b>Das System <math>\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_3\text{SbS}_4</math> .....</b>                                                  | <b>60</b> |
| 5.1       | Literaturübersicht.....                                                                                                       | 60        |
| 5.2       | Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ .....                                            | 64        |
| 5.3       | Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung.....                                                                   | 64        |
| 5.3.1     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ .....                                                      | 64        |
| 5.3.2     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ .....                                                      | 67        |
| 5.3.3     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ .....                                                      | 70        |
| 5.3.4     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ .....                                                      | 74        |
| 5.3.5     | Die Zusammensetzungen $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$ und $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$ ..... | 77        |
| 5.4       | Leitfähigkeitsmessungen .....                                                                                                 | 79        |
| 5.4.1     | Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ .....                                                | 79        |
| 5.4.2     | Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ .....                                                | 81        |
| 5.4.3     | Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ .....                                                | 83        |
| 5.4.4     | Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ .....                                                | 84        |
| 5.5       | UV-VIS Spektroskopie.....                                                                                                     | 86        |
| 5.6       | Vergleich und Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ .....                                     | 88        |
| <b>6.</b> | <b>Das System <math>\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4</math> .....</b>                                          | <b>92</b> |
| 6.1       | Literaturübersicht.....                                                                                                       | 92        |
| 6.2       | Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .....                                    | 93        |
| 6.3       | Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....                                                                                            | 94        |

|           |                                                                                                                 |            |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3.1     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ .....                                 | 94         |
| 6.3.2     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ .....                                 | 95         |
| 6.3.3     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ .....                                 | 96         |
| 6.4       | Leitfähigkeitsmessungen .....                                                                                   | 97         |
| 6.4.1     | Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ .....                           | 97         |
| 6.4.2     | Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ .....                           | 98         |
| 6.4.3     | Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ .....                           | 99         |
| 6.5       | Raman-Spektroskopie .....                                                                                       | 101        |
| 6.5.1     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ .....                                 | 101        |
| 6.5.2     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ .....                                 | 102        |
| 6.5.3     | Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ .....                                 | 103        |
| 6.6       | Hochtemperatur-Untersuchungen an den Verbindungen $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ und $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ..... | 104        |
| 6.6.1     | Differenzthermoanalyse.....                                                                                     | 104        |
| 6.6.2     | Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie .....                                                                      | 106        |
| 6.7       | Vergleich und Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .....               | 108        |
| <b>7.</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>                                                                                    | <b>113</b> |
| <b>8.</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                                               | <b>117</b> |
| <b>A.</b> | <b>Anhang.....</b>                                                                                              | <b>124</b> |
| A.1       | Anhang zu Kapitel 3.....                                                                                        | 124        |
| A.2       | Anhang zu Kapitel 4.....                                                                                        | 125        |
| A.3       | Anhang zu Kapitel 5.....                                                                                        | 135        |
| A.4       | Anhang zu Kapitel 6.....                                                                                        | 146        |



## 1. Einleitung und Themenstellung

Die Energiewende ist weltweit eines der größten und wichtigsten Modernisierungs- und Investitionsprojekte der heutigen Zeit. Sie zeigt einen progressiven Weg hin zu einer „grünen“ Energiegewinnung ohne Atomenergie oder Verbrennen von fossilen Rohstoffen. In Anbetracht schwindender fossiler Brennstoffvorkommen - und der damit verbundenen aufwändigen Ressourcengewinnung - rücken sowohl Ausbau als auch Weiterentwicklung von erneuerbaren Energien immer mehr in den Fokus der heutigen Gesellschaft. Erneuerbare Energien vermeiden zusätzlich unkalkulierbare Gefahrenpotenziale sowie Endlagerprobleme. Die wichtigsten nachhaltigen Energieträger sind Bio-, Solar- und Windenergie. Wasserkraft und Geothermie leisten ebenfalls einen wertvollen Beitrag zur regenerativen Energieversorgung. Eine großtechnische Erzeugung von Strom- und Wärmeenergie ist bereits durch Sonnenkraftwerke am Mittelmeer und Windparks an Offshore-Standorten möglich. Eine konstante Verfügbarkeit ist jedoch aufgrund unstetiger klimatischer Verhältnisse nicht gegeben und wirft die Frage nach einer effizienten Energiespeicherung und Infrastruktur auf. Für diese Aspekte ist eine hocheffiziente Speichertechnologie notwendig, um die saisonalen und lokalen Schwankungen von Angebot und Nachfrage auszugleichen. Folglich wachsen stets die Anforderungen an ökonomisch und ökologisch vertretbaren Speicherungssysteme hinsichtlich ihrer Leistung, Kapazität und Effizienz. Die Weiterentwicklung von erneuerbaren Energie- und Speichertechnologien gewinnt somit immer mehr an Bedeutung und ist zentrales Thema in der aktuellen Forschung. Elektrochemische Speichersysteme, wie beispielsweise Batterien oder Akkumulatoren, bieten dabei einen attraktiven wirtschaftlichen Lösungsansatz.

Die Nachfrage an Batterien mit hohem Leistungspotenzial nimmt auch angesichts der immer mobiler werdenden Gesellschaft stetig zu. Elektrische Geräte, wie Smartphones, Notebooks oder Ultrabooks, sind im heutigen Alltag unentbehrlich. Deren Produktion wird dabei maßgeblich von der Entwicklung leistungsstarker Batteriesysteme beeinflusst. Der Trend zur Elektromobilität gibt dem Thema zusätzliche Relevanz. Das Interesse an Elektro- und Hybridfahrzeugen steigt kontinuierlich. Ohne leistungsfähige Energiespeicher sind sie auf dem aktuellen Markt jedoch nicht konkurrenzfähig. Die Förderung der Elektromobilität ist somit ein zentrales Forschungsgebiet in der Wirtschafts-, Energie- und Automobilbranche. Für einen fortwirkenden, obligatorischen Einsatz in der zukünftigen Automobilindustrie müssen die Batteriekonzepte hinsichtlich ihrer Haltbarkeit und hoher Energiedichte laufend optimiert werden. Weitere wichtige Aspekte sind Umweltbewusstsein, Effizienz, Sicherheit und Alltagstauglichkeit. Lithiumionenbatterien rücken dadurch verstärkt in den Fokus der Forschung. Angesichts ihrer hohen spezifischen Energiedichten, gepaart mit hohen Kapazitäten, langer Lebensdauer, geringem Gewicht und geringer Selbstentladung, zählen Lithiumionenleiter zu den vielversprechendsten Kandidaten als Elektrolytmaterialien in der Batterieforschung.<sup>[1]</sup> Der erste kommerziell erhältliche

Lithiumionenakkumulator, der Lithium-Cobaltdioxid-Akkumulator, wurde 1991 von Sony hergestellt und auf den Markt gebracht.<sup>[2, 3]</sup>

Batterien bestehen allgemein aus zwei Elektroden, getrennt durch einen Elektrolyten. Durch die Verwendung verschiedener Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien entsteht eine Vielzahl unterschiedlicher Akkutypen. Gängige Kathodenmaterialien sind Spinelle ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) und Phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ), sowie Oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) und deren Substitutionsvarianten, die eine Schichtstruktur aufweisen.<sup>[4-6]</sup> Ein besonders hohes Potenzial zur Verwendung als Kathodenmaterial besitzen die mit Kohlenstoff beschichteten Eisenphosphate. Sie sind kostengünstig, langlebig und besitzen eine hohe Leistungsdichte. Als Anode werden üblicherweise Graphit und dessen Carbonvarianten eingesetzt.<sup>[7]</sup> Die heutzutage handelsüblichen Akkumulatoren beinhalten vorwiegend Flüssig- oder Polymerelektrolyte. Flüssige Elektrolyte bestehen aus Lithiumsalze ( $\text{LiPF}_6$  oder  $\text{LiBF}_4$ ), die gelöst in einer Alkylcarbonatmatrix vorliegen.<sup>[8]</sup> Lithiumpolymerakkumulatoren enthalten im Vergleich dazu Polymere aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Elektrolyt. Obwohl beide Batterietypen hohe Leitfähigkeiten aufweisen, ist ihre Nutzung mit einigen Risiken verbunden. Durch den Einsatz solcher Flüssigelektrolyte kommt es verstärkt zu Problemen wie Überhitzung, Entzündung, Auslaufen und Austritt schädlicher Gase. Trotz dieser gegenwärtig noch vorhandenen Mängel werden solche Lithiumionenakkumulatoren bei fast allen neu entwickelten Elektroautos integriert. Die bei höheren Temperaturen leicht zu sieden beginnenden, flüssigen Komponenten benötigen ein spezielles Batteriemanagement mit Kühlflüssigkeit. Die Lösung zur Beseitigung solcher Unsicherheiten bietet die Lithiumfeststoff-Technologie.

Lithiumfeststoffakkumulatoren werden als sichere Batterien der Zukunft betrachtet. Diese sogenannten „all solid state Batterien“ sind im Vergleich zu Flüssigelektrolytbatterien weniger empfindlich gegenüber thermischer und mechanischer Belastung, so dass die Gefahr der Korrosion oder des „Auslaufens“ einer Batterie fast gänzlich vermieden werden kann. Auf umständliche Kühl- und Schutzvorrichtungen bei auftretenden Vibrationen im Bereich der Automobilindustrie - obligatorisch bei Flüssigelektrolyten - kann somit verzichtet werden. Außerdem zeichnen sie sich durch ihre hohe Energiedichte und variable Zellgeometrie aus. Damit wären der geforderten Miniaturisierung der Geräte ebenfalls keine Grenzen mehr gesetzt. Allerdings gibt es hinsichtlich des Feststoffelektrolyten noch entscheidenden Entwicklungsbedarf. Diffusionsvorgänge innerhalb eines Feststoffs verlaufen deutlich langsamer als in einer flüssigen Komponente. Dies führt zu einem erhöhten Widerstand für den Ionentransport sowie einer geringeren Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur. Im Mittelpunkt der aktuellen Batterieforschung steht daher die Entwicklung neuer sogenannter „Superionenleiter“, deren Leitfähigkeiten vergleichbar mit denen von Flüssigelektrolyten sind. Zu dieser Klasse der Lithiumfeststoffionenleiter zählen unter anderem die Verbindungen des Typs LISICON (**L**ithium **S**uper **I**onic **C**onductor)  $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ <sup>[9]</sup>, Thio-LISICON  $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeS}_4$  ( $x = 0.05$ )<sup>[10]</sup>, Granate  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ )<sup>[11]</sup> und Argyrodite

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[12]</sup>. Die Darstellung und Erforschung neuer Lithiumionenleiter auf Feststoffbasis ist somit von weltweitem Interesse und ist auch Ziel der vorliegenden Arbeit.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuer kristalliner Lithiumionenleiter. Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen, auf denen diese Arbeit basiert. Es gibt einen allgemeinen Überblick über die Ionenleitung im Festkörper und die physikalischen Faktoren der Impedanz-Spektroskopie. Außerdem wird das Vorhersagemodell für Tetraederverbindungen nach *Bernert* und *Pfitzner* sowie das erweiterte Vorhersagekonzept nach *Huber* genauer betrachtet. Dabei handelt es sich um Modelle, die einen bestimmten Strukturtyp (Zinkblende- oder Wurtzit-Strukturtyp) - basierend auf den Untersuchungen von Kupfer- und Lithiumverbindungen - vorhersagen können. In Kapitel 3 werden sämtliche präparativen Arbeiten und Messmethoden erklärt, die zur Anfertigung dieser Arbeit verwendet wurden. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den neuen Substanzklassen der Arsenidosilicate und Arsenidogermanate. Neue Verbindungen dieser beiden Materialgruppen wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und mittels Röntgenbeugung, Impedanz-Spektroskopie und Differenzthermoanalyse charakterisiert. Kapitel 5 beinhaltet die beiden Tetraederverbindungen  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , sowie deren Substitutionsverbindungen innerhalb dieser Mischreihe. Für eine mögliche Optimierung der Ionenleitfähigkeit wurden sämtliche Verbindungen und Zusammensetzungen impedanzspektroskopisch und absorptionsspektroskopisch untersucht. Außerdem wurden anhand des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  die Strukturvorhersagekonzepte nach *Bernert*, *Pfitzner* und *Huber* genauer überprüft und bestätigt. Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Mischreihe  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ . Die beiden Randphasen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  sind Vertreter von Lithiumfeststoff-Ionenleitern mit mäßigen Leitfähigkeiten. Durch die Darstellung weiterer Substitutionsverbindungen innerhalb dieses Systems wurde mittels Defekten versucht die Leitfähigkeit dieser Substanzklasse zu verbessern. Außerdem wurden die Ausgangsverbindungen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  anhand Differenzthermoanalyse und Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie auf mögliche Phasenumwandlungen untersucht.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Ionenleitung im Festkörper

Die Diffusion in einem Festkörper beruht auf der ungeordneten Bewegung von Teilchen, die aufgrund thermischer Anregung durch den Festkörper wandern. Sie kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: abhängig davon, ob die Leitfähigkeit auf dem Transport von Elektronen oder Ionen basiert, spricht man von elektronischen Leitern bzw. von Ionenleitern. Anhand der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  erfolgt die Charakterisierung und Unterteilung der leitenden Feststoffmaterialien. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Leitfähigkeiten beider Leiterklassen bei Raumtemperatur.<sup>[13]</sup> Die Ionenleitung beruht auf dem Transport von Kationen oder Anionen und ist stets mit einem Materietransport verbunden, was zu einer geringeren spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  führt. Ein weiteres Kriterium der Ionenleiter und auch der Halbmatalle ist der Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Im Gegensatz dazu zeigen Metalle das für sie klassische Ohmsche Verhalten. Dieses besagt, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

**Tabelle 2.1** Spezifische Leitfähigkeiten von Festkörpermaterialien bei Raumtemperatur.<sup>[13]</sup>

|                         |                               | $\sigma_{RT} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Elektronenleiter</b> | Metalle                       | $\sim 10^5$                                 |
|                         | Halbmatalle                   | $10^{-5} - 10^0$                            |
| <b>Ionenleiter</b>      | Superionenleiter              | $\sim 10^{-4} - 10^{-1}$                    |
|                         | durchschnittliche Ionenleiter | $\sim 10^{-10} - 10^{-5}$                   |
|                         | schlechte Ionenleiter         | $< 10^{-10}$                                |

In einem idealen Kristallgitter schwingt jedes Teilchen um seinen Gitterplatz ohne diesen zu verlassen. Alle Platzwechsel sind im Allgemeinen an die Existenz von Störstellen im Kristallgitter gebunden. Eine notwendige Voraussetzung für die Ionenleitung in einem kristallinen Festkörper ist somit das Vorliegen von Kristalldefekten. Im thermodynamischen Gleichgewicht treten Defekte als Eigenfehlstellen auf, sofern die damit verbundene Entropiezunahme die Bildungsenergie aufwiegt. Die meisten Defekte kommen jedoch durch äußere Energiezufuhr, z.B. durch thermische Anregung, zustande. Dies führt zu einer höheren Ionenbeweglichkeit und zu

einer Verbesserung der spezifischen Leitfähigkeit. Gitterfehler können anhand ihrer räumlichen Ausdehnung unterteilt werden. Den größten Beitrag zur Entropie liefern dabei die nulldimensionalen Defekte (Punktdefekte). Diese Fehlerart betrifft nur einzelne Atome und wird in intrinsische und extrinsische Defekte unterteilt. Intrinsische Defekte beschreiben Defekte, die nur im thermodynamischen Gleichgewicht eines reinen Kristalls vorkommen, wohingegen extrinsische Fehler durch die Anwesenheit einer Fremdphase verursacht werden. Die wichtigsten intrinsischen Punktfehler in einem Kristallgitter sind Schottky- und Frenkeldefekte (Abbildung 2.1). Der Schottkydefekt ist ein im Ionengitter auftretendes Kationen-Anionen-Leerstellenpaar. Als Frenkeldefekt bezeichnet man die Wanderung eines regulären Gitteratoms auf einen Zwischengitterplatz unter Ausbildung einer Leerstelle.

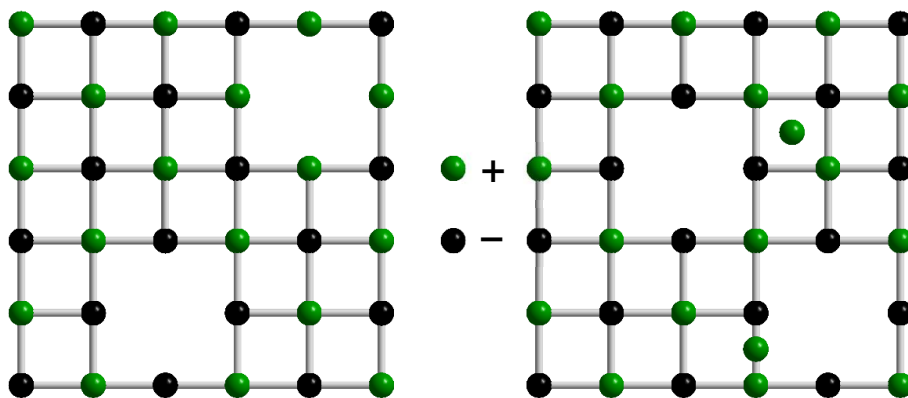


**Abbildung 2.1** Schottkydefekt (links) und Frenkeldefekt (rechts).

Extrinsische Punktdefekte werden durch Verunreinigung oder durch Dotierung mit Fremdatomen erzeugt. Diese Teilchen können neben Zwischengitterplätze auch reguläre Gitterplätze im Kristall besetzen (Abbildung 2.2).

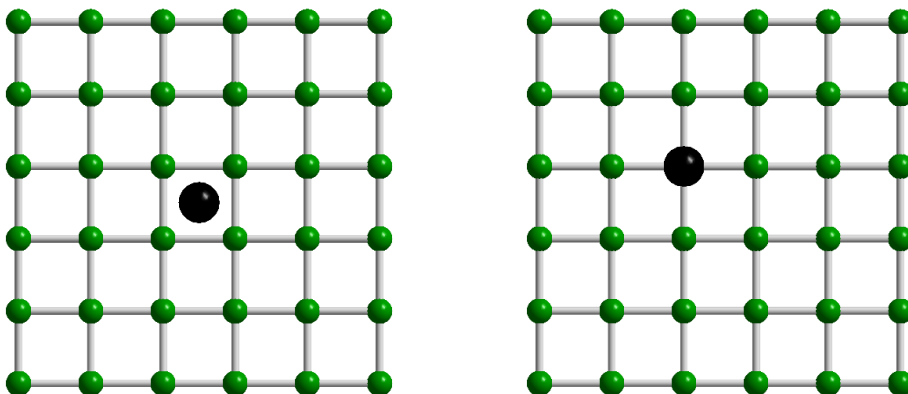


**Abbildung 2.2** Fremdatom auf Zwischengitterplatz (links) und auf regulärem Gitterplatz (rechts).

Einen direkten Zusammenhang zwischen der Ionenmobilität und der spezifischen Leitfähigkeit zeigt die anschließende Herleitung.<sup>[14, 15]</sup>

Die Beweglichkeit der Ionen innerhalb eines Kristalls wird von zwei Gradienten beeinflusst, einem elektrochemischen Gradienten und einem Konzentrationsgradienten. Beide Arten können durch das Ficksche Gesetz beschrieben werden.

$$J_{ch} = -D \cdot \frac{dn}{dx} \quad (2.1)$$

$$J_{el} = n \cdot \beta \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (2.2)$$

Der Konzentrationsgradient ( $\frac{dn}{dx}$ ) und der Diffusionskoeffizient  $D$  legen den chemischen Fluss  $J_{ch}$  fest. Der elektrische Fluss  $J_{el}$  wird durch den kinetischen Koeffizienten  $\beta$  und den Potentialgradienten ( $\frac{d\varphi}{dx}$ ) definiert. Im Gleichgewicht gilt:

$$J_{ch} = J_{el} \quad (2.3)$$

Das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}$  wird durch das chemische Potential  $\mu$ , das elektrische Potential  $\varphi$ , die Ladungszahl  $z$  und die Faraday-Konstante  $F$  beschrieben.

$$\tilde{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \varphi \quad (2.4)$$

Im Gleichgewicht gilt für das elektrochemische Potential folgender Zusammenhang:

$$\frac{d\tilde{\mu}}{dx} = \frac{d\mu}{dx} + z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad (2.5)$$

$$\rightarrow \frac{d\mu}{dx} = -z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (2.6)$$

Durch die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials folgt:

$$\frac{d\mu}{dx} = R \cdot T \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \quad (2.7)$$

Damit gilt folgende Gleichung für den chemischen Fluss  $J_{ch}$ :

$$J_{ch} = -\frac{D \cdot n}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu}{dx} \quad (2.8)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.4 und 2.7 in Gleichung 2.8 ergibt sich die Nernst-Einstein-Beziehung mit  $\beta = u$  als Ionenmobilität. Im Gleichgewicht gilt:

$$J_{ch} = -\frac{D \cdot n}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu}{dx} = \frac{D \cdot n}{R \cdot T} \cdot z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} = n \cdot \beta \cdot \frac{d\varphi}{dx} = J_{el} \quad (2.9)$$

$$\frac{D}{R \cdot T} = \frac{u}{z \cdot F} \quad (2.10)$$

Somit kann durch die Mobilität der Ionen ( $u$ ) ein direkter Zusammenhang zwischen der Diffusion ( $D$ ) und der Leitfähigkeit ( $\sigma_i$ ) hergestellt werden.

$$\sigma_i = \sum z_i \cdot F \cdot u_i \cdot c_i = \sum \frac{z_i^2 \cdot F^2 \cdot D_i}{R \cdot T} c_i \quad (2.11)$$

Eine Erhöhung der Ionenmobilität ( $u$ ) führt folglich auch zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit ( $\sigma_i$ ). Ungeordnete Strukturen, Fehlstellen und sonstige Defekte im Kristallgitter fördern diese Ionenbeweglichkeit. Ein höherer Anteil der mobilen Spezies ( $c_i$ ) begünstigt ebenfalls eine Steigerung der Leitfähigkeit.

## 2.2 Impedanz-Spektroskopie

Die Impedanz-Spektroskopie ist ein wichtiges physikalisches Verfahren zur Charakterisierung elektrischer Materialeigenschaften. Diese Methode beruht auf der Untersuchung statischer und dynamischer Vorgänge eines Systems unter Wechselstrombelastung. Dabei wird eine sinusförmige Wechselspannung  $U$  mit niedriger Amplitude und der Frequenz  $\nu$  ( $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ ) an eine Probe angelegt und die darauffolgende Stromantwort  $I$  mit gleicher Frequenz gemessen. Die Phasen von Spannung ( $\phi_U$ ) und Strom ( $\phi_I$ ) können dabei sowohl phasengleich als auch phasenverschoben sein. Wechselspannung  $U$  und Wechselstrom  $I$  können jeweils mittels ihrer Amplitude ( $U_0/I_0$ ), Kreisfrequenz  $\omega$  und Phasenverschiebung  $\phi$  beschrieben werden.

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_U) \quad (2.12)$$

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_I) \quad (2.13)$$

Unter Verwendung der Kirchhoffschen Regeln können die Stromkreise berechnet werden. Tabelle 2.2 zeigt verschiedene Bauelemente mit ihren Phasenverschiebungen.

**Tabelle 2.2** Strom-Spannungs-Relation und Phasenverschiebung verwendeter Bauelemente.

|                     |                               | Phasenverschiebung |
|---------------------|-------------------------------|--------------------|
| Ohmscher Widerstand | $U_R = R \cdot I$             | 0                  |
| Spule               | $U_L = L \cdot \frac{dI}{dt}$ | $+\frac{\pi}{2}$   |
| Kondensator         | $U_C = \frac{1}{C} \int I dt$ | $-\frac{\pi}{2}$   |

Zur Bestimmung des komplexen Widerstandes, die sogenannte Impedanz  $Z$ , müssen Wechselspannung  $U$  und Wechselstrom  $I$  in ihre komplexen Größen umgeformt werden.

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_U) \quad (2.14)$$

$$\rightarrow \hat{U} = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_U)} \quad (2.15)$$

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_I) \quad (2.16)$$

$$\rightarrow \hat{I} = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_I)} \quad (2.17)$$

Dadurch lässt sich der komplexe Wechselstromwiderstand  $Z$  gemäß Gleichung 2.18 definieren.

$$Z = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{(\phi_U - \phi_I)} = Z \cdot e^{i\phi} \quad (2.18)$$

Mit Hilfe der Eulerschen Formel kann die Impedanz  $Z$  mit den nachfolgenden Gleichungen beschrieben werden. Sie setzt sich dabei aus zwei Teilen, einem Realteil ( $Z^{Re}$ ) und einem Imaginärteil ( $Z^{Im}$ ), zusammen.

$$Z \cdot e^{i\phi} = Z \cos(\omega t + \phi) + Zi \sin(\omega t + \phi) = Z^{Re} + Z^{Im} \quad (2.19)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z^{Re})^2 + (Z^{Im})^2} \quad (2.20)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{-Z^{Im}}{Z^{Re}}\right) \quad (2.21)$$

$$Z^{Re} = |Z| \cos \phi \quad (2.22)$$

$$Z^{Im} = |Z| \sin \phi \quad (2.23)$$

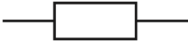
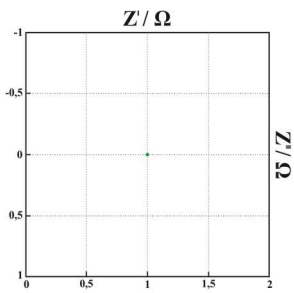
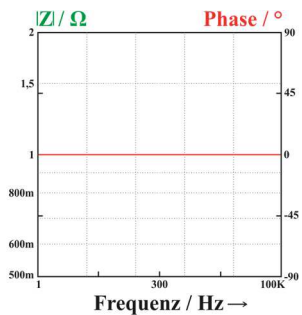
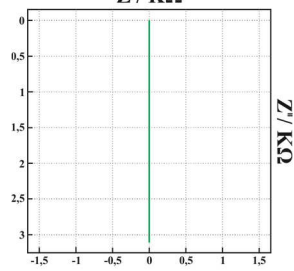
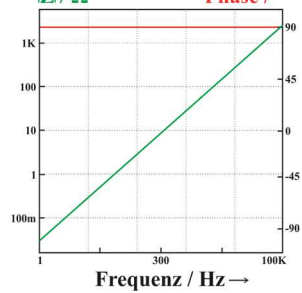
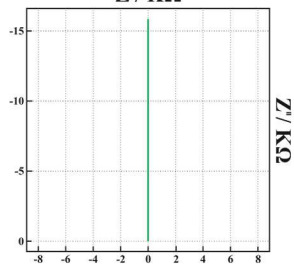
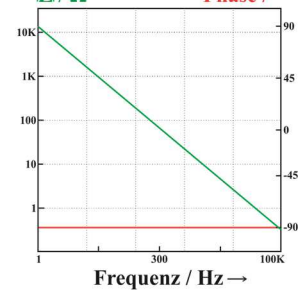
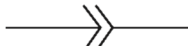
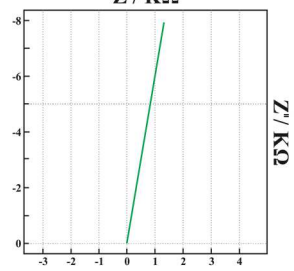
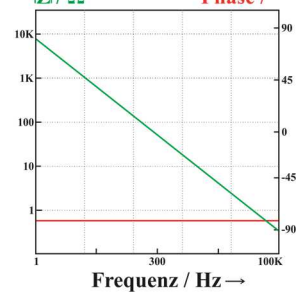
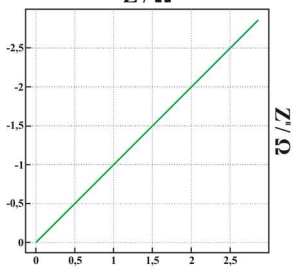
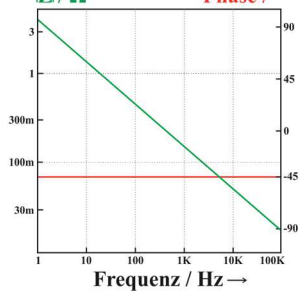
Durch den Verlauf der Impedanz bei unterschiedlichen Frequenzen ist es möglich die Zustände im Zellinneren zu analysieren. Die spezifischen physikalischen Parameter des zu untersuchenden Systems können mittels geeigneter Ersatzschaltbilder im gleichem Frequenzverlauf beschrieben und ausgewertet werden. Ein Ersatzschaltbild besteht aus Kombinationen verschiedener Impedanz-Bauelemente, die sowohl durch Parallel- als auch durch Serienschaltungen verknüpft werden können. Die wichtigsten Bauteile sind in Tabelle 2.3 aufgelistet.<sup>[16-18]</sup>

**Tabelle 2.3** Übersicht der wichtigsten Bauelemente.<sup>[16-18]</sup>

| Bauteil                                     | Impedanz                                                                           |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Widerstand / $\Omega$                       | $Z_R = R$                                                                          |
|                                             | $Z^{Re} = R$                                                                       |
|                                             | $Z^{Im} = 0$                                                                       |
| Spule /H                                    | $Z_L = i\omega L$                                                                  |
|                                             | $Z^{Re} = 0$                                                                       |
|                                             | $Z^{Im} = \omega L$                                                                |
| Kondensator /F                              | $Z_C = \frac{1}{i\omega C}$                                                        |
|                                             | $Z^{Re} = 0$                                                                       |
|                                             | $Z^{Im} = \frac{1}{\omega C}$                                                      |
| CPE /F<br>(Constant Phase Element)          | $Z_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 V} \left( \frac{j\omega}{\omega_0} \right)^{-\alpha}$ |
| Warburgdiffusion / $\Omega \text{ s}^{1/2}$ | $Z_W = \frac{W}{\sqrt{i\omega}}$                                                   |

Die graphische Auswertung der Impedanzspektren kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen, durch Bode-Diagramme oder durch Nyquist-Diagramme. Nyquist-Plots stellen den Frequenzgang als Ortskurve in Abhängigkeit der Kreisfrequenz dar. Dabei werden Betrag und Phase der Impedanz in einem Diagramm zusammengefasst, indem der Imaginärteil  $Z^{Im}$  gegen den Realteil  $Z^{Re}$  aufgetragen wird. Bode-Plots umfassen logarithmische Auftragungen für die Visualisierung der Systemantwort. Dabei sind der Betrag der Impedanz und die Phasenverschiebung graphisch voneinander getrennt und als Funktion der Messfrequenz aufgetragen. Durch diese spezielle Darstellungsform ergeben sich einige graphische Vorteile. Sie ermöglicht die Erfassung eines großen Frequenz- und Amplitudenbereichs ohne einen signifikanten Verlust der Ablesegenauigkeit. Außerdem tritt der Funktionsverlauf der Frequenzabhängigkeit meist auf Geradenabschnitten auf. Bode-Diagramme vereinfachen damit die Visualisierung der Frequenzantwort und verfügen über einen entscheidend höheren Informationsgehalt gegenüber Nyquist-Plots. Tabelle 2.4 zeigt die graphischen Unterschiede von Bode- und Nyquist-Plots anhand der wichtigsten Bauelemente.

**Tabelle 2.4** Die wichtigsten Bauteile mit den zugehörigen Symbolen, Bode- und Nyquist-Plots.

| Bauteil                                                                                                                                          | Nyquist-Diagramm                                                                    | Bode-Diagramm                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Widerstand /<math>\Omega</math></p>                          |    |    |
| <p>Spule /H</p>                                                 |    |    |
| <p>Kondensator /F</p>                                         |   |   |
| <p>Constant Phase Element /F</p>                              |  |  |
| <p>Warburgdiffusion /<math>\Omega \text{ s}^{1/2}</math></p>  |  |  |

Ein reiner Ohmscher Widerstand wird im Nyquist-Diagramm direkt von der horizontalen Achse, dem Realteil der Impedanz, abgelesen. Der Imaginärteil ist dabei Null. Im Bode-Plot wird der Ohmsche Widerstand durch eine Gerade parallel zur x-Achse dargestellt. Die Impedanz reiner Spulen und Kondensatoren besitzt im Nyquist-Diagramm einen Realteil von Null. Der Imaginärteil der Impedanz kann dabei sowohl im positiven (induktive Komponente) als auch im negativen Bereich (Kondensator) der vertikalen Achse liegen. Im Bode-Diagramm unterscheiden sich Spule und Kondensator durch die Steigung der Impedanzkurve. Eine positive Steigung der Impedanz steht für eine Spule, eine negative Steigung für einen Kondensator. Außerdem unterscheiden sich die Werte für die Phasenverschiebung beider Bauelemente mit  $+90^\circ$  (Spule) und  $-90^\circ$  (Kondensator) signifikant voneinander. Das Constant Phase Element (CPE) ist eine Ergänzung des idealen Kondensators und beschreibt verlustbehaftete Kapazitäten. Diese treten bei inhomogenen Proben, rauen Oberflächen oder bei Diffusionsvorgängen an Grenzflächen auf. Nichtideale Elemente wie das CPE werden somit verwendet um das Verhalten eines realen Systems zu modellieren. Es wird durch die Konstante des Phasenwinkels  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) und durch die frequenzunabhängige Konstante  $A$  definiert.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A \cdot (j\omega)^\alpha} \quad (2.24)$$

Durch die Gleichung 2.24 kann sowohl ein kapazitives Element ( $\alpha = 1$ ), ein rein Ohmscher Widerstand ( $\alpha = 0$ ), als auch eine Warburgdiffusion ( $\alpha = 0.5$ ) beschrieben werden. Für die Simulation poröser Oberflächen besitzt  $\alpha$  üblicherweise einen Wert zwischen 0.9 und 1. Dies verursacht im Nyquist-Plot eine Neigung der Geraden von der vertikalen Achse hin zu positiven Werten. Im Bode-Diagramm verändert sich der absolute Phasenwinkel eines idealen Kondensators auf  $< 90^\circ$ . Entsprechend dem CPE hat das Warburg-Element keine reale elektrotechnische Korrespondenz. Es dient zur Beschreibung des diffusiven Stofftransports durch eine Substanz. Im Nyquist-Diagramm zeigt sich eine Warburgdiffusion durch eine Gerade mit einem Winkel von  $45^\circ$ . Im Bode-Diagramm steigt die Impedanzkurve von hohen zu niedrigen Frequenzen mit einer gleichzeitigen Phasenverschiebung von  $-45^\circ$  an. Eine Kombination dieser Bauelemente kann das Verhalten eines realen Systems simulieren und erlaubt Rückschlüsse auf dessen Eigenschaften. Die Abbildungen 2.3 – 2.7 zeigen die dafür erforderlichen und zugleich gängigsten Ersatzschaltbilder.

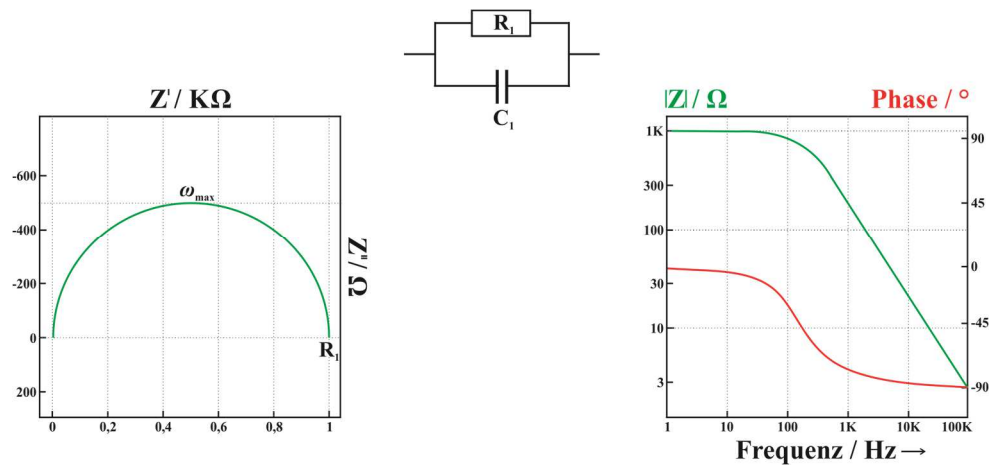


**Abbildung 2.3** Ersatzschaltbild eines RC-Glieds mit zugehörigem Nyquist- (links) und Bode-Plot (rechts).

Abbildung 2.3 zeigt ein parallel geschaltetes RC-Glied mit den entsprechenden Diagrammen. Ein RC-Glied bezeichnet eine Schaltung, die aus einem Ohmschen Widerstand ( $R$ ) und einem Kondensator ( $C$ ) aufgebaut ist. Im Nyquist-Plot ist es durch einen Halbkreis im Ursprung des Koordinatensystems definiert. Die Breite des Halbkreises stellt zugleich den Wert für den Widerstand  $R_1$  dar. Nach Gleichung 2.25 lässt sich die Kapazität des Kondensators  $C_1$  anhand der Frequenz am Scheitelpunkt  $\omega_{max}$  berechnen.

$$C_1 = \frac{1}{\omega_{max} \cdot R_1} \quad (2.25)$$

Die Impedanzkurve des Bode-Diagramms zeigt bei niedrigen Frequenzen eine Gerade, die parallel zur x-Achse verläuft und den Widerstand  $R_1$  charakterisiert. Die Phasenkurve beschreibt zwei Geraden, eine bei niedrigen und eine bei höheren Frequenzen. Bei niedrigen Frequenzwerten zeigt sich keine Phasenverschiebung für den Widerstand  $R_1$ . Der Kondensator  $C_1$  äußert sich erst bei hohen Frequenzen durch eine Phasenverschiebung zu  $-90^\circ$ .

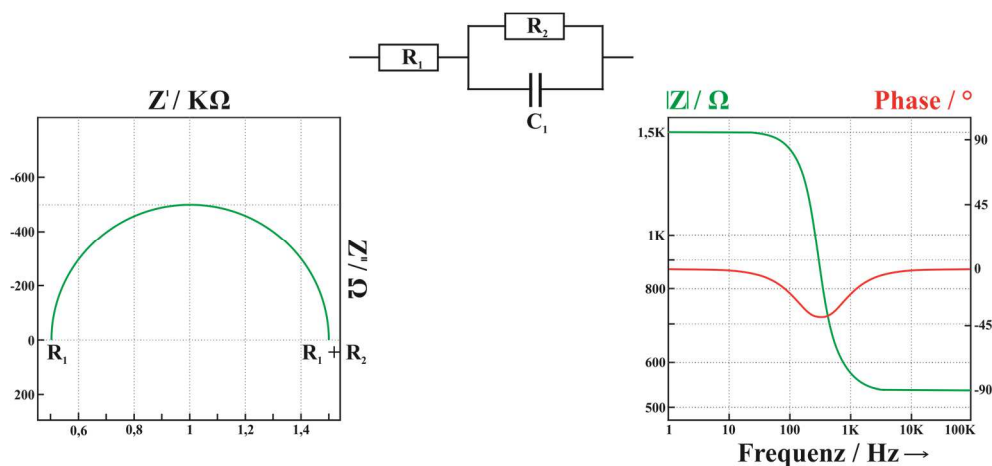


**Abbildung 2.4** Ersatzschaltbild eines RC-Glieds mit einem in Serie geschalteten Vorwiderstand  $R_1$  und zugehörigem Nyquist- (links) und Bode-Plot (rechts).

In Abbildung 2.4 ist ein RC-Glied mit einem in Reihe geschalteten Vorwiderstand  $R_1$  gezeigt. Im Nyquist-Plot führt der Vorwiderstand  $R_1$  zu einer Verschiebung des Halbkreises (RC-Glied) auf der  $Z'$ -Achse. Im Bode-Plot beschreibt der Vorwiderstand  $R_1$  in der Impedanzkurve eine Gerade parallel zur x-Achse im hohen Frequenzbereich. Die Gerade bei niedrigen Frequenzen stellt den Gesamtwiderstand  $R_1 + R_2$  dar. In der Phasenkurve wird die Kapazität  $C_1$  als Senke beschrieben. Aufgrund der maßgebenden Widerstände erreicht das Minimum der Vertiefung allerdings keinen Wert mehr von  $-90^\circ$ .

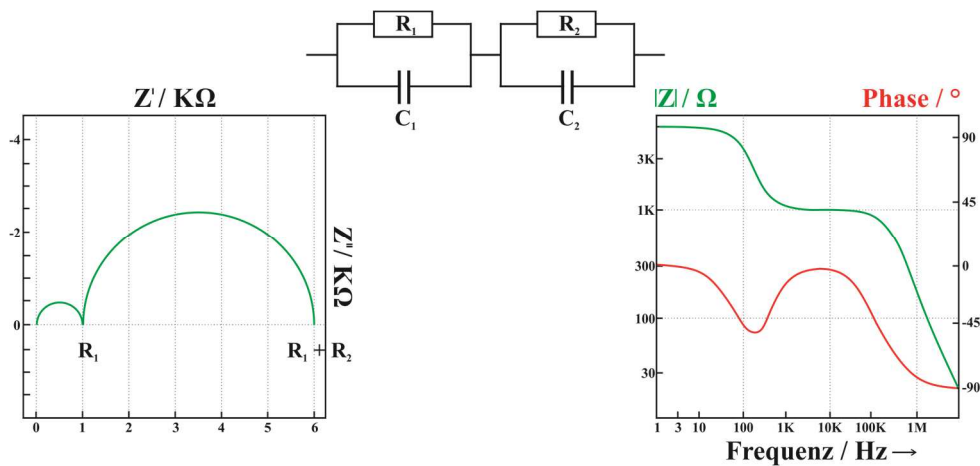


**Abbildung 2.5** Ersatzschaltbild zweier in Serie geschalteten RC-Glieder mit zugehörigem Nyquist- (links) und Bode-Plot (rechts).

Abbildung 2.5 zeigt zwei RC-Glieder, die in Serie geschaltet sind. Im Nyquist-Diagramm äußert sich das zweite RC-Glied durch einen weiteren Halbkreis im Impedanzspektrum. Der hochfrequente Halbkreis definiert die Eigenschaften des Bulkmaterials, der Halbkreis im niederfrequenten Bereich ermöglicht die Charakterisierung von auftretenden Korngrenzen. Im Bode-Diagramm werden die Widerstände durch Geraden dargestellt, die parallel zur x-Achse verlaufen. Die Gerade bei niedrigen Frequenzen kennzeichnet den Gesamtwiderstand  $R_1 + R_2$ .

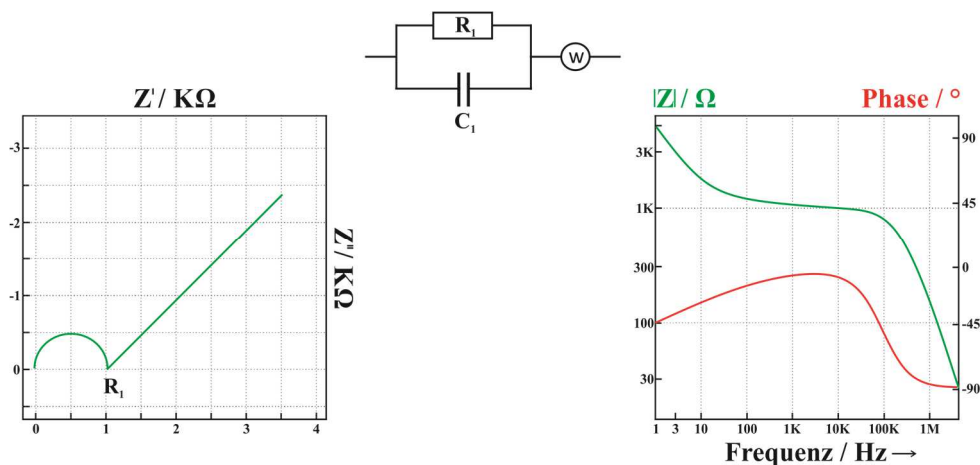


**Abbildung 2.6** Ersatzschaltbild eines RC-Glieds mit serieller Warburgdiffusion und zugehörigem Nyquist- (links) und Bode-Plot (rechts).

In Abbildung 2.6 sind ein RC-Glied und eine in Serie geschaltete Warburgdiffusion dargestellt. Im Nyquist-Diagramm äußert sich die Warburgdiffusion als lineare 45°-Steigung der Impedanzkurve bei niedrigen Frequenzen. Der Halbkreis bei hohen Frequenzwerten beschreibt das zugehörige RC-Glied. Das Bode-Diagramm zeigt bei niedrigen Frequenzen das charakteristische Verhalten eines Ionenleiters mit einem Anstieg der Impedanzkurve und gleichzeitigem Absinken der Phasenkurve auf  $-45^\circ$ . Im hohen Frequenzbereich lässt sich das Verhalten des RC-Glieds erkennen. Das Warburg-Impedanzelement stellt dabei eine spezielle Form des CPE mit einer konstanten Phase von  $45^\circ$  dar. Dementsprechend kann das Verhalten einer Warburgdiffusion gleichermaßen durch ein RCPE-Glied mit einem Exponenten von  $\alpha = 0.5$  simuliert werden. Das RCPE-Glied besteht aus einem Ohmschen Widerstand ( $R$ ) und einem dazu parallel geschaltetem Constant Phase Element (CPE).

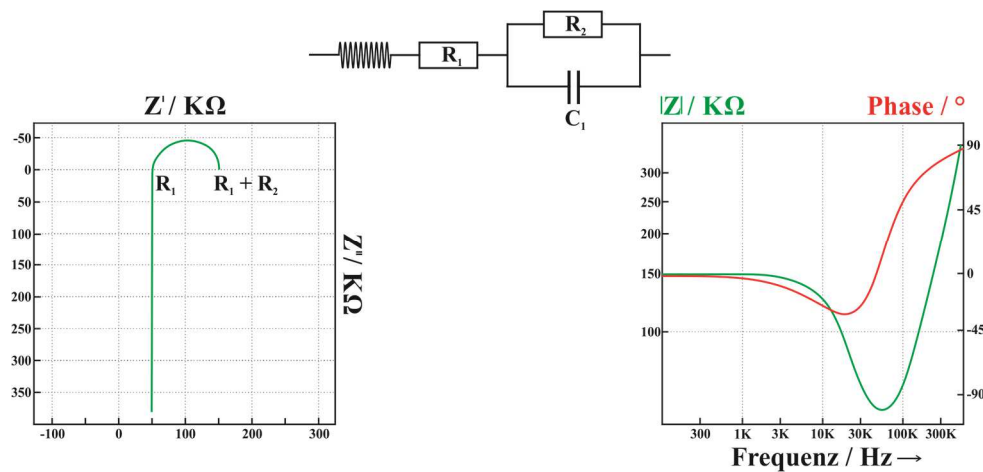


**Abbildung 2.7** Ersatzschaltbild eines RC-Glieds mit serieller Spule und Vorwiderstand mit zugehörigem Nyquist- (links) und Bode-Plot (rechts).

Abbildung 2.7 beschreibt ein RC-Glied mit einer in Serie geschalteten Spule  $L$  und einem seriellen Vorwiderstand  $R_1$ . Mit Hilfe der Spule können induktive Effekte veranschaulicht und erklärt werden. Dieses Phänomen tritt häufig durch Induktion der Messkabel bei hochohmigen Substanzen auf. Im Nyquist Diagramm zeigt sich die Spule als Gerade parallel zur Achse des Imaginärteils der Impedanz. Im Bode-Diagramm führt sie zu einem starken Anstieg von Impedanz- und Phasenkurve bei hohen Frequenzen. Die Phasenkurve erreicht dabei einen Wert von  $+90^\circ$ . Bei der Messung realer Proben zeigt sich das induktive Verhalten häufig durch ein starkes Ansteigen der Phasenkurve, während die Impedanzkurve weiter abfällt. Der dafür ausschlaggebende Punkt ist der Einflussbereich der Induktion, der sich nahe der oberen Frequenz-Messgrenze befindet.

Für die Auswertung der Impedanzkurven mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes sind die Zusammenstellung geeigneter Bauelemente und deren Signifikanz im gemessenen Frequenzbereich maßgebend. Andernfalls ist eine korrekte Auswertung der Spektren nicht möglich.

## 2.3 Vorhersagemodell von Tetraederstrukturen

Chemische Verbindungen mit Tetraederstrukturen sind aufgrund ihrer interessanten und vielseitigen physikalischen Eigenschaften, auch hinsichtlich ihrer Ionenleitfähigkeiten, stets ein zentrales Gebiet in der angewandten Forschung. Wichtige Vertreter dieser Tetraederverbindungen sind beispielsweise Siliciumcarbid und Galliumnitrid, die als Leuchtdioden und Halbleiter-Laser seit Jahren Verwendung in der Halbleiterindustrie finden.<sup>[19-21]</sup> Ihre Struktur ist dem Namen entsprechend maßgeblich von untereinander eckenverknüpften Tetraedern geprägt. Solche Verbindungen lassen sich durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen gemäß dem Bärnighausen Stammbaum vom Diamant oder Lonsdaleit (hexagonaler Diamant) ableiten.<sup>[22-24]</sup> Der Diamant und der Lonsdaleit beschreiben die Basisstrukturen der Tetraederverbindungen und stellen somit den jeweiligen Aristotyp dar. Die Atome liegen dabei für gewöhnlich auf speziellen Punktlagen mit definierter Symmetrie. Der Aristotyp ist dementsprechend die höchstsymmetrische Form einer betrachteten Strukturfamilie. Durch Verringern der Symmetrie erhält man die davon abgeleiteten, komplizierteren Strukturen, die sogenannten Hettotypen. Werden die Kohlenstoffatome in der Diamantstruktur systematisch durch Zink- und Schwefel-Ionen ersetzt, kommt man zum Sphalerit (kubische Überstruktur des Diamanten) bzw. zum Wurtzit (hexagonale Überstruktur des Lonsdaleits). Durch das Einbringen weiterer Kationen erhält man schließlich ternäre und quaternäre Tetraederverbindungen. Dazu zählen unter anderem der Stannit- (tetragonale Überstruktur des Sphalerits) und der Wurtzstannit-Strukturtyp (orthorhombische Überstruktur des Wurtzits). Dafür muss die Elementarzelle verdoppelt werden, was zu einem Symmetrieabbau führt. Tabelle 2.5 zeigt die Gruppe-Untergruppe-Beziehung ausgehend vom kubischen Diamant.<sup>[24, 25]</sup>

**Tabelle 2.5** Splitting-Diagramm einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung von Tetraederverbindungen.<sup>[24, 25]</sup>

| Strukturtyp | Zusammensetzung           | RG           | Valenzelektronenanzahl pro Atom |    |    |   |       |   |
|-------------|---------------------------|--------------|---------------------------------|----|----|---|-------|---|
|             |                           |              | 1                               | 2  | 3  | 4 | 5     | 6 |
| Diamant     | Q                         | $Fd\bar{3}m$ |                                 |    |    | C |       |   |
| Sphalerit   | $M^I Q$                   | $F\bar{4}3m$ |                                 | Zn |    |   | S     |   |
| Chalkopyrit | $M^I M^{II} Q_2$          | $I\bar{4}2d$ | Cu                              |    | Fe |   | $S_2$ |   |
| Stannit     | $M^I_2 M^{II} M^{IV} Q_4$ | $I\bar{4}2m$ | $Cu_2$                          | Fe | Sn |   | $S_4$ |   |

Es sind bereits viele Verbindungen bekannt, deren Strukturen sich vom Sphalerit (auch Zinkblende genannt) oder Wurtzit ableiten lassen. Durch ein Modell, das den Überstrukturtyp einer Verbindung vorab bestimmen könnte, wäre es möglich, Substanzen mit besonderen physikochemischen Eigenschaften gezielt zu synthetisieren. In der Literatur gibt es seit vielen Jahren einige Konzepte, die sich mit dieser Problematik beschäftigen. Schon vor 1964 arbeitete *Parthé* mit quaternären Stannit- und Wurtzstannit-Verbindungen und versuchte ein Vorhersagemodell für neue Tetraederverbindungen zu erstellen. Er formulierte allgemeine Regeln über Valenzelektronenzahlen, die im Voraus auf eine mögliche Tetraederstruktur einer gegebenen Substanz hinweisen sollen.<sup>[26-28]</sup> *Robbins et al.* studierten 1976 mehrere Chalkopyrit- Sphalerit- und Wurtzit-Systeme, die Kupfer oder Silber als einwertige Kationen enthielten.<sup>[29]</sup> Robbins erkannte dabei einen Zusammenhang zwischen Ionenradius, Elektronegativität und bevorzugter Überstruktur. Seinen Untersuchungen zufolge favorisieren die Silberverbindungen aufgrund des größeren Ionenradius des Kations gegenüber den Kupfer-Verbindungen den Wurtzit-Strukturtyp. Im gleichen Jahr veröffentlichte *Fleet* ein Konzept, das sich mit dem  $c/a$ -Achsenverhältnis der hexagonalen Elementarzellen beschäftigt.<sup>[30]</sup> Der Idealwert dieses Verhältnisses beträgt 1.6330. Wird diese Zahl für das  $c/a$ -Verhältnis der hexagonalen Zelle überschritten, ist die Sphalerit-Modifikation thermodynamisch stabiler. Liegt das  $c/a$ -Verhältnis unter diesem Wert, wird die Wurtzit-Struktur bevorzugt. Außerdem spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Laut *Fleet* sind bei höheren Temperaturen der Wurtzit-Strukturtyp und dessen Abkömmlinge die thermodynamisch stabileren Modifikationen. Das Modell von *Fleet* diente auch als Ansatz für weiterführende Tetraederstruktur-Konzepte. *O'Keeffe und Hyde* beschäftigten sich dabei intensiver mit den Kation-Kation Abständen von binären Tetraederverbindungen.<sup>[31, 32]</sup> Sind die Abstände geringer als der zweifache Radius des Kations, kristallisiert die Verbindung im Wurtzittyp. Bei höheren Werten wird der Zinkblendetyp bevorzugt. Zusätzlich ist das Verhältnis von Radius des Kations  $R(M)$  zu der Bindungslänge Kation-Anion  $l$  ein entscheidender Faktor für die Stabilität einer Tetraederverbindung. Ein Anion kann tetraedrisch von vier Kationen umgeben sein wenn  $R(M)/l < \sqrt{2/3}$  gilt. Die Verbindung kann dann sowohl im Wurtzit- als auch im Zinkblende-Strukturtyp kristallisieren. Ist der Wert für  $R(M)/l > \sqrt{2/3}$ , kommt es durch den geringen Kation-Kation-Abstand zu Spannungen innerhalb der Struktur und es kann bestenfalls noch der Wurtzittyp realisiert werden. Allerdings eignen sich diese Modelle eher für nachträgliche Diskussionen und Erläuterungen als für die Vorhersage einer bestimmten Überstruktur. Ein wesentlich detaillierteres Konzept zur Vorhersage des Aristotyps einer Tetraederverbindung entwarfen dagegen *Pfützner und Bernert* ab dem Jahr 2002.<sup>[33-38]</sup> Dieses Modell basiert auf der Charakterisierung des Systems  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$  und wurde danach anhand verschiedener Kupferverbindungen weiterentwickelt. *Bernert* beschäftigte sich intensiv mit den verschiedenen Eigenschaften der  $\text{Pn}^{5+}$ -Kationen und untersuchte mit Hilfe der Mischreihe ihre Relevanz auf den gebildeten Strukturtyp. Dafür sind die Tetraedervolumina, ihre Größenunterschiede zueinander und die dabei entstehende Verzerrung der Struktur entscheidend. Für die Beschreibung einer

solchen Verzerrung muss zunächst das mittlere Volumen  $\bar{V}$  der Tetraeder gemäß Gleichung 2.26 bestimmt werden.

$$\bar{V} = \frac{\sum_1^i V_i}{i} \quad (2.26)$$

Dadurch lässt sich die Abweichung jedes einzelnen Tetraeders vom Mittelwert aller Tetraeder  $\Delta V_i$  in Prozent berechnen.

$$\Delta V_i = \frac{V_i - \bar{V}}{\bar{V}} \quad (2.27)$$

Durch Gleichung 2.28 erhält man schließlich die durchschnittliche Abweichung der Tetraeder von ihrem mittleren Volumen  $\overline{\Delta V_i}$ . Dieser Wert ist signifikant für den vorherrschenden Strukturtyp einer Verbindung. Bei  $\overline{\Delta V_i} > 10\%$  kristallisiert die gegebene Verbindung im Wurtzit-Strukturtyp, bei Werten von  $\overline{\Delta V_i} < 5\%$  tritt der Zinkblendetyp auf. Im Überlappungsbereich von  $\overline{\Delta V_i} = 5 - 8,5\%$  können beide Strukturtypen auftreten und eine eindeutige Aussage über den Aristotyp ist nicht mehr möglich.

$$\overline{\Delta V_i} = \frac{\sum |\Delta V_i|}{i} \quad (2.28)$$

Dieses Vorhersagemodell ist für quaternäre Kupfer- und Silberverbindungen allgemein zutreffend und ermöglicht sogar die Aufklärung von fehlerhaften Strukturlösungen in der Literatur. Mit zunehmend ionischem Charakter der gegebenen Verbindungen ist das Konzept von *Bernert* jedoch nicht mehr zuverlässig anwendbar. 2015 untersuchte *Huber* im Rahmen seiner Dissertation den zusätzlichen Einfluss monovalenter Kationen  $M^I$  auf den gebildeten Strukturtyp. Mit Hilfe der Verbindungen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  und der beiden Substitutionsvarianten  $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$  entwickelte er ein erweitertes Struktur-Vorhersagemodell für Lithiumverbindungen, ebenfalls basierend auf der Berechnung von Tetraedervolumina.<sup>[16]</sup> Er stellte fest, dass bei Substanzen mit mehr ionischen statt kovalenten Bindungsanteilen die Volumina der beiden unterschiedlichen Tetraedertypen  $PnS_4$  und  $M^IS_4$  zueinander ein wichtiges Kriterium für die Zuordnung zu einer der beiden Strukturvarianten darstellen. Laut *Huber* kristallisiert eine Lithiumverbindung nur dann im Zinkblendetyp, wenn der Zusammenhang  $V_T(Pn) \geq V_T(M^I)$  gilt. Diese These wurde in den darauffolgenden Jahren mit neuen Daten weiter studiert und seitdem bestätigt.<sup>[39]</sup>

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.1 enthält eine Übersicht sämtlicher Chemikalien unter Berücksichtigung ihrer Reinheit, ihrer Form und ihres Herstellers, die für diese Arbeit hergestellt oder verwendet wurden.

**Tabelle 3.1** Liste der verwendeten Chemikalien.

| Substanz       | Reinheit              | Form                  | Hersteller         |
|----------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Antimon        | 99.5 %                | Pulver                | Sigma Aldrich      |
| Arsen          | gereinigt, phasenrein | Pulver                | ChemPur            |
| Germanium      | gereinigt, phasenrein | Pulver                | ChemPur            |
| Kupfer         | 99.999 %              | Pulver                | ChemPur            |
| Lithium        | $\geq 99$ %           | Stangen in Paraffinöl | Merck              |
| Lithiumarsenid | phasenrein            | Pulver                | selbst hergestellt |
| Lithiumsulfid  | 99.98 %               | Pulver                | Sigma Aldrich      |
| Schwefel       | 99.999 %              | Stückchen             | ChemPur            |
| Silicium       | 99.9 %                | Pulver                | Alfa Aesar         |

Die gekauften Chemikalien Arsen und Germanium sind aufgrund der Oxidation an Luftsauerstoff oberflächlich mit den entsprechenden Oxiden verunreinigt. Sie mussten vor der Verwendung durch Aufschmelzen oder Sublimation gereinigt werden. Das Edukt Lithiumarsenid ist nur schwer erhältlich und wurde selbst hergestellt. Im Folgenden wird auf die Reinigung und Darstellung dieser Substanzen weiter eingegangen.

##### 3.1.1 Reinigung von Arsen

Durch eine einfache Sublimation konnten die durch Luftoxidation entstandenen  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen vom reinen Arsen entfernt werden. Dafür wurde Arsen in ein Schlenkrohr gefüllt und mittels einer Trockenpistole auf 300 °C mehrere Tage erhitzt. Die Verunreinigung schied sich am kalten Ende des Rohrs ab und konnte somit von der reinen Substanz isoliert werden.

##### 3.1.2 Reinigung von Germanium

Gekauftes Germanium wurde mittels Reduktion im  $\text{H}_2$ -Strom von  $\text{GeO}_2$ -Verunreinigungen befreit. Dafür wurde die Substanz in ein Porzellanschiffchen gegeben und in ein Quarzrohr geschoben. Das Rohr wurde in einem Röhrenofen auf 600 °C drei Stunden unter einer Argon-

Wasserstoff-Schutzgasatmosphäre im Verhältnis 2:1 aufgeheizt und anschließend im Argon-Strom wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das bei der Reaktion entstandene Kondenswasser wurde durch einen Schlauch am hinteren Ende der Apparatur abgefangen. Phasenreines Germanium blieb dabei als Rückstand im Porzellanschiffchen zurück.

### 3.1.3 Darstellung von Lithiumarsenid $\text{Li}_3\text{As}$

Reines Lithiumarsenid ist im Handel schwer erwerblich und wurde durch eine einfache Festkörperreaktion selbst dargestellt. Dazu wurden elementares Lithium und Arsen in einen Graphittiegel überführt, in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und zur Reaktion gebracht. Da Lithium während dieser Reaktion in den Graphittiegel diffundiert, musste mit einem Lithium-Überschuss von 15 % gearbeitet werden. Die Ampulle wurde mit einer Heizrate von  $0.5\text{ }^\circ\text{C/min}$  auf  $800\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und drei Tage getempert. Aufgrund der hohen Reaktivität der elementaren Edukte konnte jeweils nur mit einem 0.2g Ansatz gearbeitet werden. Auf diese Weise konnte phasenreines  $\text{Li}_3\text{As}$  gewonnen werden. Lithiumarsenid kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194) mit  $a = 4.377(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 7.799(1)\text{ \AA}$  und  $V = 129.41(1)\text{ \AA}^3$  (Anhang A.1.1). Die verfeinerten Gitterparameter lassen sich gut mit denen aus der Literatur vergleichen.<sup>[40, 41]</sup> Abbildung 3.1 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{As}$ , sowie das aus Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm.

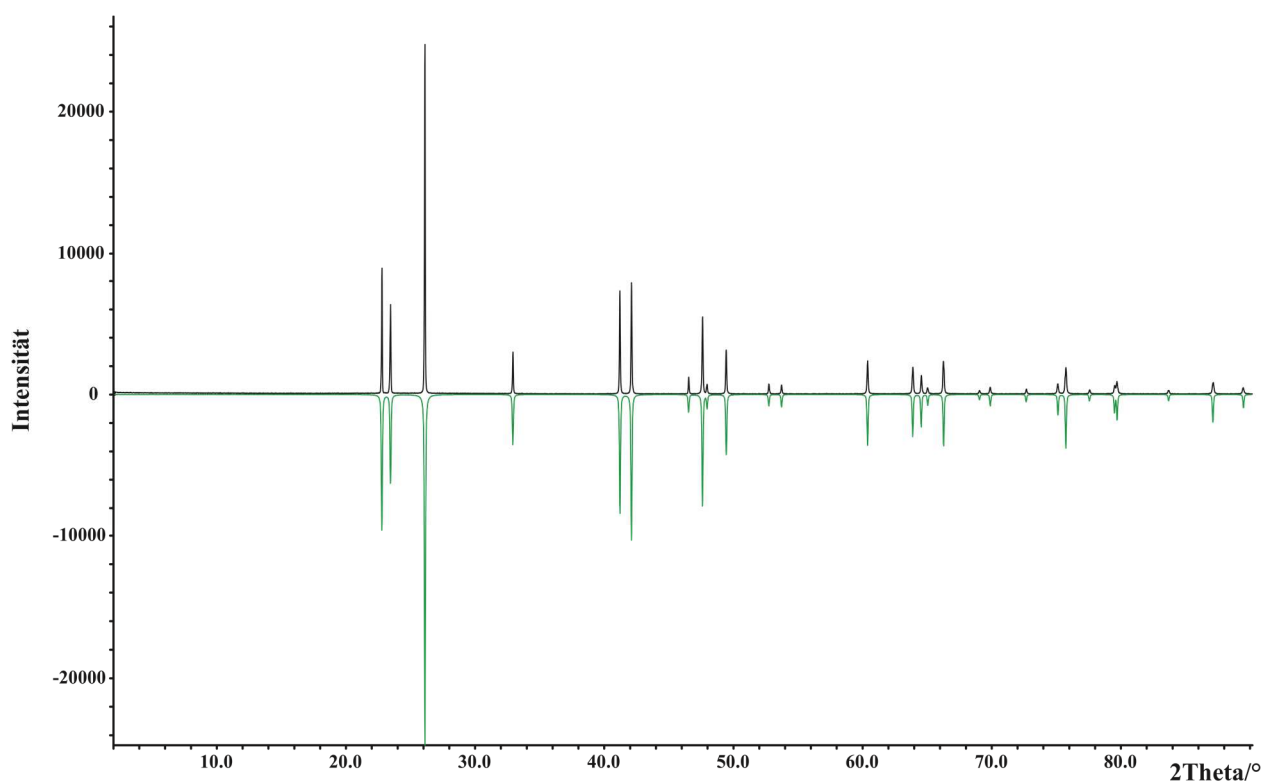


**Abbildung 3.1** Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{As}$ .<sup>[41]</sup>

### 3.2 Probenpräparation

Alle verwendeten und dargestellten Lithiumverbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Aus diesem Grund wurden sämtliche präparativen Arbeiten in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die Chemikalien wurden in der Glovebox auf einer Analysenwaage der Firma Sartorius (Ablesegenauigkeit  $\pm 0.1\text{mg}$ ) abgewogen. Im Anschluss wurden sie in einem Achatmörser homogenisiert und in Quarzampullen (gelagert in einem Trockenschrank bei  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) überführt. Die Ampullen wurden bis zu einem Druck von  $3.5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$  evakuiert und anschließend mit Hilfe eines Knallgasbrenners abgeschmolzen. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Aufheizraten in schräggestellten Röhrenöfen getempert.

Um das Angreifen der Ampullenwände durch die verwendeten, reaktiven Lithiumverbindungen zu vermeiden, wurden je nach Synthesebedingungen unterschiedliche Maßnahmen getroffen. Bei Reaktionstemperaturen unter  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte mit graphitierten Quarzampullen gearbeitet werden.<sup>[42]</sup> Die Graphitierung erfolgte durch einen Tropfen Aceton, der mit Hilfe des Knallgasbrenners in die Gasphase überführt und an der Glaswand pyrolysiert wurde. Dadurch bildete sich am Ampullenboden eine schwarze Graphitschicht, die bis zu einer Temperatur von  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  Bestand hatte. Bei höheren Temperaturen wurden Graphittiegel oder Sigradurtiegel (Glaskohlenstoff-Tiegel) verwendet.

### 3.3 Analytische Methoden

#### 3.3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die röntgenographischen Untersuchungen der Proben erfolgten an STADI P Pulverdiffraktometern der Firma STOE & Cie GmbH. Mit diesen Geräten waren mit  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.540598\text{ \AA}$ ) und  $\text{MoK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.70926\text{ \AA}$ ) zwei unterschiedliche Wellenlängen verfügbar. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte in Transmissionsgeometrie mittels eines Dectris Mythen 1K Detektors mit einer Auflösung von  $2\theta = 0.015^{\circ}$  bei variabler Belichtungszeit. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur in einem Winkelbereich von  $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$  statt. Als Monochromator wurde ein Germaniumeinkristall verwendet, Silicium diente als externer Standard.

Für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wurden die luftempfindlichen Substanzen in Glaskapillaren ( $\varnothing = 0.3 - 0.5\text{ mm}$ ) präpariert. Dafür wurden die Proben mit Hilfe eines Achatmörser fein homogenisiert, in die Kapillaren überführt und mit einem Nadelbrenner abgeschmolzen. Für Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie-Messungen wurde ein STOE

Kapillarofen 0.65 (Temperaturbereich 25 °C – 950 °C) mit variablen Heiz- und Abkühlraten verwendet. Die luftempfindlichen Proben wurden in Quarzkapillaren ( $\varnothing = 0.3$  mm) präpariert, mit einem Silikonschlauch, versiegelt mit Schliff fett, verschlossen und vertikal im Ofen platziert.

Die Indizierung und Verfeinerung der Reflexe erfolgten primär mit der *WinXPOW* Software von STOE.<sup>[43]</sup> Als Alternativen wurden für die Auswertung der Diffraktogramme die Programme *MATCH!*<sup>[44]</sup> und *Jana2006*<sup>[45]</sup> verwendet. Mit Hilfe des Programms *Jana2006* wurde ein berechnetes Diffraktogramm erstellt und an das gemessene Diffraktogramm angeglichen. Dafür wurden bestimmte Parameter, wie beispielsweise Zellparameter, Untergrund und Profilparameter, verfeinert und die Asymmetrien der gemessenen Reflexe solange angepasst bis deren Abweichung möglichst gering war.

### 3.3.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallmessungen wurden an einem SuperNova Vier-Kreis-Diffraktometer der Firma Rigaku Oxford Diffraction mit integriertem EOS CCD (Charge-Coupled Device) Detektor durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine microfocus Molybdän Röntgenröhre mit einer MoK $\alpha$  Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073$  Å.

Die Präparation geeigneter Einkristalle erfolgte in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurden geeignete Kristalle selektiert und in Mineralöl von potenziellen Verwachsungen und Verunreinigungen befreit. Für die Einkristallstrukturmessung wurden die Kristalle auf einen Nylon-Loop angebracht und mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von 123 K gekühlt. Dadurch konnte das Wegfließen des Mineralöls und somit die Zersetzung des Kristalls an Luft vermieden werden. Für die Kühlung wurde ein Cryosystem der Firma Oxford benutzt.

Die Analyse der gemessenen Daten, mit Indizierung der Reflexe und anschließender Datenreduktion, erfolgte mit der *CrysalisPro* Software.<sup>[46]</sup> Die Absorptionskorrektur (analytisch oder numerisch) wurde ebenfalls mit dem Programmpaket von *CrysalisPro* durchgeführt. Für die Lösung der Kristallstrukturen wurden die Programme *Superflip*<sup>[47]</sup> (implementiert in *Jana2006*) und *ShelxT*<sup>[48]</sup> verwendet, zur Verfeinerung der Daten diente ausschließlich das Programm *Jana2006*<sup>[45]</sup>. Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *Endeavour*.<sup>[49]</sup>

### 3.3.3 Impedanz-Spektroskopie

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurden an einer Impedanzanlage der Firma Zahner durchgeführt. Dabei handelte es sich um eine Zahner Im6 Impedanzanlage, aufgerüstet auf eine Zahner Zennium. Zum Schutz der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben befand sich ein Teil des Messstands, bestehend aus Messzelle und Röhrenofen, in der Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre. Die Anlage wurde über das Programm *Thales Flink* von Zahner gesteuert.<sup>[50]</sup> Die Steuerung des Ofens für die Aufnahme temperaturabhängiger Spektren erfolgte

über einen Eurotherm2404-Regler, der sich außerhalb der Box befand und durch das Programm *NETVI* aus der *Thales Flink* Software programmiert werden konnte. Die dafür benötigten Messkabel konnten über Adapterplatten in die Glovebox integriert und somit in die Messzelle eingeführt werden. Die Kommunikation zwischen Impedanzanlage und Messzelle erfolgte über vier BNC-Messkabel, die ebenfalls via Adapterplatten an der Rückseite der Gloveboxwand an die Messzelle angeschlossen werden konnten. Die Verbindung mit der Impedanzanlage erfolgte durch die Anschlüsse CE (Counter Electrode), RE (Reference Electrode), TE (Test Electrode) und TES (Test Electrode Sense). Für die Minimierung induktiver Effekte in den gemessenen Spektren ist die richtige Verdrillung dieser Messkabel ein entscheidender Faktor. Dabei wurden jeweils die stromführenden (CE/TE) und spannungsführenden Kabel (RE/TES) untereinander verdreht und innerhalb der Glovebox als Elektrodenpaar an die Messzelle angeschlossen. Eine detailliertere Beschreibung des gesamten Messaufbaus kann in früheren Arbeiten nachgelesen werden.<sup>[16, 17]</sup>

Für die Impedanzmessungen wurden die Proben in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert und anschließend mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von zehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der Durchmesser der Tablette betrug dabei acht Millimeter. Nach langsamem Ablassen des Drucks an der Hydraulikpresse wurden Dicke und Masse des Presslings bestimmt. Dadurch konnte der Dichtefaktor des Presslings  $\rho$  ermittelt werden, der den Korrekturfaktor für den Wert des spezifischen Widerstandes beschreibt. Er setzt sich aus der Dichte des zu vermessenden Presslings  $\rho_{Pr}$  und der röntgenographischen Dichte der chemischen Verbindung  $\rho_X$  gemäß Gleichung 3.3 zusammen. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Presslinge mit einer Dichte nahe an 90% angestrebt.

$$\rho_{Pr} = \frac{m_{Pr}}{V_{Pr}} \quad (3.1)$$

$$\rho_X = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} \quad (3.2)$$

$$\rightarrow \rho = \frac{\rho_{Pr}}{\rho_X} \quad (3.3)$$

Der Einbau des Presslings in die Messzelle erfolgte nach dieser Kontaktierung:

**Pt-Elektrode | Au-Plättchen | Pressling | Au-Plättchen | Pt-Elektrode**

Die für die Leitfähigkeitsmessungen verwendete Messzelle ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Sie basiert auf dem Entwurf von *Freudenthaler* und wurde von der Glas- und Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg angefertigt.<sup>[51]</sup>

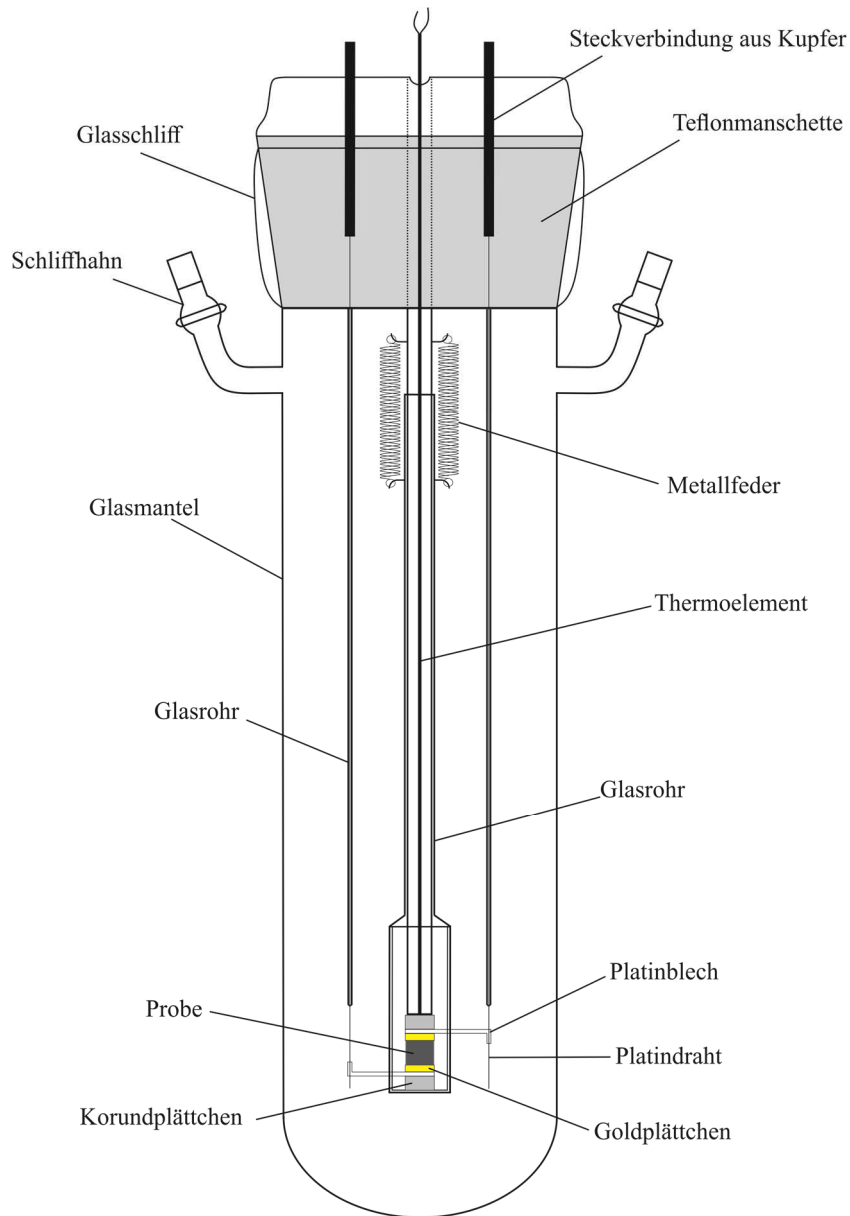


**Abbildung 3.2** Aufbau der verwendeten Impedanzmesszelle.

Die Messzelle befand sich während der Messung in einem Röhrenofen. Durch die zwei eingeführten Thermoelemente konnte die exakte Temperatur der Probe bei allen Messpunkten bestimmt werden. Für jede Probe wurden in der Regel zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz und einem Temperaturbereich von 50 °C – 300 °C gemessen. Im ersten Zyklus wurden die Messpunkte in 20 °C-Schritten aufgenommen, im zweiten Zyklus in 10 °C-Schritten. Der erste Zyklus diente dem Ausheilen von Mikrorissen innerhalb des Presslings, sodass die Kontaktierung weiter optimiert werden konnte. Außerdem konnte durch den ersten Zyklus der für die Messung relevante Frequenzbereich eingegrenzt werden. Zwischen den einzelnen Messschritten betrug die Wartezeit zur Thermostatisierung jeweils 20 Minuten. Die Wartezeit startete bei einem Temperaturunterschied von  $\pm 2$  °C der programmierten Temperatur. Damit wurde sichergestellt, dass sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befand.

Die Messdaten wurden mit der *Thales Flink* Software visualisiert und ausgewertet. Dadurch konnten geeignete Ersatzschaltbilder erstellt und an das gemessene Impedanzspektrum angepasst werden. Die Darstellung der Impedanzspektren erfolgte mit Hilfe des Programms entweder durch Bode- oder durch Nyquist-Diagramme. Wahlweise konnten Nyquist-Diagramme auch durch Exceltemplates dargestellt und bewertet werden. Durch den gemessenen Widerstand  $R_{gem}$ , den Dichtefaktor  $\rho$  und die Probengeometrie, bestehend aus Fläche  $A$  und Dicke  $l$  des Presslings, konnte der spezifische Widerstand  $R_{spez}$  berechnet werden.

$$R_{spez} = \frac{R_{gem} \cdot A \cdot \rho}{l} \quad (3.4)$$

Die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{spez}$  ist gemäß Gleichung 3.5 indirekt proportional zum spezifischen Widerstand  $R_{spez}$ :

$$\sigma_{spez} = \frac{1}{R_{spez}} \quad (3.5)$$

Durch die Arrheniusgleichung ist es möglich die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{spez}$  mit der Aktivierungsenergie  $E_A$  zu verknüpfen. Durch Logarithmieren kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  aus der Steigung des dabei resultierenden linearen Zusammenhangs berechnet werden.

$$\sigma_{spez} = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{T \cdot k_B}\right)} \quad (3.6)$$

$$\ln \sigma_{spez} = \ln \sigma_0 + \left(\frac{-E_A}{k_B}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (3.7)$$

$$\rightarrow m = -\frac{E_A}{k_B} \quad (3.8)$$

### 3.3.4 Raman-Spektroskopie

Die schwingungsspektroskopischen Messungen wurden an einem DXR<sup>TM</sup> Smart Raman Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific mit integriertem DXR Laser durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 523$  nm und einer Auflösung von  $1.6 - 2.0 \text{ cm}^{-1}$  bei variierender Belichtungszeit gemessen. Schwefel diente dabei als externer Standard. Die Auswertung und Darstellung der erhaltenen Spektren erfolgten mit den Programmen *OMNIC* und *Excel*.<sup>[52]</sup>

Für die Messungen wurden die luftempfindlichen Proben in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre homogenisiert, in Glaskapillarröhrchen ( $\emptyset = 1.0$  mm) überführt und mit einem Nadelbrenner abgeschmolzen.

### 3.3.5 Differenzthermoanalyse

Um die thermischen Eigenschaften einer Probe untersuchen zu können, wurden DTA-Messungen (**D**ifferenz-**T**hermo-**A**nalysen) durchgeführt. Dieses Verfahren eignet sich für die Charakterisierung von Schmelzübergängen und auftretenden Phasenumwandlungen in einem bestimmten Temperaturbereich. Dabei wurde der bei diesen Prozessen auftretende Temperaturunterschied zwischen Probe und Standard ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) detektiert. Die Messungen erfolgten an einer SETARAM TG-DTA 92.16.18 in einem Temperaturbereich von 25 – 900 °C bei variierenden Aufheizraten. Jede Substanz wurde mit jeweils zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen analysiert. Die bevorzugte Standard-Aufheizrate war 10 °C/min. Für die Auswertung der Thermogramme wurde ausschließlich die Onset-Temperatur verwendet.

Für die Messungen wurden die luftempfindlichen Proben in dünne Quarzampullen ( $\varnothing = 2.0 \text{ mm}$ ) überführt, evakuiert und mit einem Nadelbrenner abgeschmolzen.

### 3.3.6 UV-VIS Spektroskopie

Für die Bestimmung der optischen Bandlücke einer Substanz wurde die UV-VIS Spektroskopie eingesetzt. Dabei wurde die diffuse Reflexion von Licht an der rauen Oberfläche der Probe detektiert. Durch dieses spektroskopische Verfahren konnte das Absorptionsverhalten einer Probe untersucht und mit Hilfe der Kubelka-Munk-Auftragung der Absorptionsbanden die optische Bandlücke ermittelt werden. Die Kubelka-Munk-Beziehung stellt einen linearen Zusammenhang zwischen Absorption und diffuser Reflexion her.<sup>[53, 54]</sup> Dabei beschreibt  $K$  den Lichtabsorptionskoeffizienten,  $S$  den Lichtstreuungskoeffizienten und  $R_\infty$  die Reflexion einer „unendlich“ dicken Probe.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad (3.9)$$

Die Messungen erfolgten an einem Omega 20 Zweistrahl-Spektralphotometer der Firma Bruins Instruments. Zum Schutz der luftempfindlichen Substanzen befand sich die Apparatur in einem Glaskasten unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre. Die Proben wurden dort fein homogenisiert und auf einem Metallträger zu dünnen Schichten gepresst. Alle Substanzen wurden mit einem Weißstandard, d.h. einem nicht absorbierenden Material, verdünnt. Dafür diente  $\text{BaSO}_4$ , das in reiner Form ebenfalls als Referenzmaterial eingesetzt wurde. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Transformation konnten die gemessenen Remissionsspektren in Absorptionsspektren umgewandelt werden. Der Schnittpunkt zwischen Grundlinie und Absorptionskante entspricht dabei der optischen Bandlücke. Das Photometer wurde über das Programm *OMEGA*<sup>[55]</sup> gesteuert, die Auswertung der Spektren erfolgte über das Programm *OriginPro*<sup>[56]</sup>.

## 4. Lithiumarsenidosilicate und Germanate

### 4.1 Literaturübersicht

Die neuen Substanzklassen der Arsenidosilicate und Arsenidogermanate gehen allgemein auf die Mineralfamilie der Silicate zurück. Oxosilicate stellen aufgrund ihres hohen Vorkommens innerhalb der Erdkruste und des Erdmantels eine der fundamentalsten Verbindungsklassen dar. Ihre Strukturen sind aus Tetraedern aufgebaut, die unterschiedlich miteinander zu Ketten, Schichten, Ringen oder 3D-Gerüsten verknüpft werden können. Diese Strukturvielfalt führt zu einer Vielzahl von interessanten Eigenschaften, die insbesondere für die Werkstoff- und Bauindustrie von großer Bedeutung sind. Sie besitzen eine hohe mechanische und thermische Stabilität und zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegenüber Oxidation und Korrosion aus. Der Austausch von Sauerstoff durch Stickstoff ermöglichte die Entdeckung der neuen Substanzklassen der Oxonitrido- und Nitridosilicaten.<sup>[57, 58]</sup> Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) gilt dabei als einer der bedeutsamsten Vertreter für nichtoxidische, keramische Werkstoffe. Durch die Kombination aus geringer Dichte, niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizient, kleinem Elastizitätsmodul und hoher mechanischer Festigkeit, steht Siliciumnitrid seit Jahren im Interesse der Hochleistungsanwendungen.<sup>[59, 60]</sup> Die Substitution von Silicium durch Aluminium führte zu einer weiteren neuen Substanzklasse, den sogenannten SiAlONen.<sup>[61, 62]</sup> Diese Materialien zeichnen sich ebenfalls durch ihre vielfältigen Struktur motive und außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften aus. Die Darstellung der ersten Lithiumnitridosilicate ermöglichte eine zukünftige Anwendung dieser Substanzklasse auch im Bereich der Batterietechnologie.<sup>[63]</sup> Das Nitridosilicatgerüst begünstigt eine effektive Diffusion der Lithiumionen durch das Gitter, was zu einer für Feststoffe hohen spezifischen Leitfähigkeit von Werten bis zu  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  führt. Sie zählen somit zu vielversprechenden Anwärtern für Elektrolytmaterialien in Lithiumfeststoffbatterien. Folglich entwickelten sich ähnliche Systeme zum zentralen Thema der heutigen Forschung. Die verwandten Substanzklassen der Phosphidosilicate und Arsenidosilicate zeichnen sich ebenfalls durch bemerkenswerte Leitfähigkeiten gepaart mit niedrigen Aktivierungsenergien innerhalb eines Festkörpers aus. Für die weitere Optimierung dieser interessanten Eigenschaften ist eine genaue Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung notwendig. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuer Arsenidosilicate und Arsenidogermanate. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick der in den Literaturdatenbanken (ICSD und ICDD) bislang bekannten Nitrido-, Phosphido-, und Arsenido-Tetrelaten mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_xT_yPn_z$  ( $M = \text{Li} - \text{Cs}$ ;  $T = \text{Si} - \text{Ge}$ ;  $Pn = \text{N} - \text{As}$ ).

**Tabelle 4.1** Literaturübersicht (ICSD und ICDD) bekannter Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_xT_yPn_z$  ( $M = \text{Li} - \text{Cs}$ ;  $T = \text{Si} - \text{Ge}$ ;  $Pn = \text{N} - \text{As}$ ).

|           | Li                                                           | Na                                                          | K                                         | Rb                                         | Cs                                         |
|-----------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>N</b>  | $\text{LiSi}_2\text{N}_3$ <sup>[63-66]</sup>                 |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_2\text{SiN}_2$ <sup>[63, 64, 67]</sup>            |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_5\text{SiN}_3$ <sup>[58, 63, 68]</sup>            | $\text{NaSi}_2\text{N}_3$ <sup>[70]</sup>                   |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_8\text{SiN}_4$ <sup>[63, 64]</sup>                |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_{18}\text{Si}_3\text{N}_{10}$ <sup>[63]</sup>     |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_{21}\text{Si}_3\text{N}_{11}$ <sup>[63, 69]</sup> |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{LiGe}_2\text{N}_3$ <sup>[71]</sup>                    |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_2\text{GeN}_2$ <sup>[71]</sup>                    | $\text{NaGe}_2\text{N}_3$ <sup>[72]</sup>                   |                                           |                                            |                                            |
| <b>P</b>  |                                                              |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{LiSi}_2\text{P}_3$ <sup>[73]</sup>                    | $\text{NaSi}_2\text{P}_3$ <sup>[77]</sup>                   |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_3\text{Si}_3\text{P}_7$ <sup>[74]</sup>           | $\text{Na}_5\text{SiP}_3$ <sup>[78]</sup>                   |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_2\text{SiP}_2$ <sup>[73, 75]</sup>                | $\text{Na}_{19}\text{Si}_{13}\text{P}_{25}$ <sup>[77]</sup> | $\text{KSi}_2\text{P}_3$ <sup>[79]</sup>  |                                            | $\text{Cs}_2\text{SiP}_2$ <sup>[81]</sup>  |
|           | $\text{Li}_5\text{SiP}_3$ <sup>[76]</sup>                    | $\text{Na}_{23}\text{Si}_{19}\text{P}_{33}$ <sup>[77]</sup> | $\text{K}_2\text{SiP}_2$ <sup>[80]</sup>  |                                            | $\text{Cs}_5\text{SiP}_3$ <sup>[82]</sup>  |
|           | $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75]</sup>                    | $\text{Na}_{23}\text{Si}_{28}\text{P}_{45}$ <sup>[77]</sup> |                                           |                                            |                                            |
|           |                                                              | $\text{Na}_{23}\text{Si}_{37}\text{P}_{57}$ <sup>[77]</sup> |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_5\text{GeP}_3$ <sup>[83]</sup>                    | $\text{Na}_5\text{GeP}_3$ <sup>[78]</sup>                   |                                           |                                            |                                            |
|           | $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup>                    | $\text{NaGe}_3\text{P}_3$ <sup>[85]</sup>                   |                                           | $\text{Rb}_5\text{GeP}_3$ <sup>[86]</sup>  | $\text{Cs}_5\text{GeP}_3$ <sup>[82]</sup>  |
|           |                                                              |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           |                                                              |                                                             |                                           |                                            |                                            |
|           |                                                              |                                                             |                                           |                                            |                                            |
| <b>As</b> | $\text{Li}_5\text{SiAs}_3$ <sup>[83]</sup>                   | $\text{Na}_5\text{SiAs}_3$ <sup>[87]</sup>                  | $\text{KSi}_3\text{As}_3$ <sup>[88]</sup> | $\text{Rb}_2\text{SiAs}_2$ <sup>[90]</sup> | $\text{Cs}_2\text{SiAs}_2$ <sup>[81]</sup> |
|           |                                                              |                                                             | $\text{K}_2\text{SiAs}_2$ <sup>[89]</sup> | $\text{Rb}_5\text{SiAs}_3$ <sup>[91]</sup> | $\text{Cs}_5\text{SiAs}_3$ <sup>[82]</sup> |
|           | $\text{Li}_5\text{GeAs}_3$ <sup>[83]</sup>                   | $\text{NaGe}_6\text{As}_6$ <sup>[92]</sup>                  | $\text{KGe}_3\text{As}_3$ <sup>[94]</sup> | $\text{RbGe}_3\text{As}_3$ <sup>[94]</sup> | $\text{Cs}_5\text{GeAs}_3$ <sup>[82]</sup> |
|           |                                                              | $\text{Na}_5\text{GeAs}_3$ <sup>[93]</sup>                  | $\text{K}_2\text{GeAs}_2$ <sup>[81]</sup> |                                            |                                            |

## 4.2 Die Verbindung $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$

$\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  wurde nahezu zeitgleich zu dieser Arbeit von *Lee* während ihrer Dissertation synthetisiert und charakterisiert.<sup>[95]</sup> Im Folgenden werden Darstellung, chemische Struktur und Eigenschaften dieser Verbindung weitergehend charakterisiert und genauer untersucht. Der Fokus liegt dabei maßgeblich auf der Beschreibung der Kristallstruktur, sowie auf Leitfähigkeitsmessungen bei höheren Temperaturen.

### 4.2.1 Darstellung

Die Darstellung von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  erfolgte durch zwei unterschiedliche Synthesemethoden. Phasenreines  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  wurde durch eine Festkörperreaktion aus den Substanzen  $\text{Li}_3\text{As}$ , Si und As in einem molaren Verhältnis 2:3:4 erhalten. Die Edukte wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen, homogenisiert und in Graphittiegel überführt. Die Tiegel wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und bei einer Temperatur von 500 °C fünf Tage getempert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 0.5 °C/min. Die Darstellung eines Einkristalls von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  erfolgte durch stöchiometrische Einwaage der Elemente Li, Si und As in einen Sigradurtiegel unter Argon-Schutzgasatmosphäre. Die Reaktionstemperatur betrug 800 °C bei einer Temperzeit von vier Tagen. Die Aufheizrate lag bei 0.5 °C/min, die Abkühlrate bei 0.2 °C/min.

### 4.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die dunkelrote Substanz wurde in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert, in Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) präpariert und an einem STOE STADI P Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) vermessen. Abbildung 4.1 zeigt das aufgenommene Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ . Alle Reflexe konnten mit einer tetragonalen Zelle in der Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142) indiziert und verfeinert werden. Die Gitterparameter bei 298 K sind  $a = 12.580(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.381(1) \text{ \AA}$  und  $V = 3066.9(3) \text{ \AA}^3$ , die zugehörige Reflexliste befindet sich im Anhang (A.2.1).

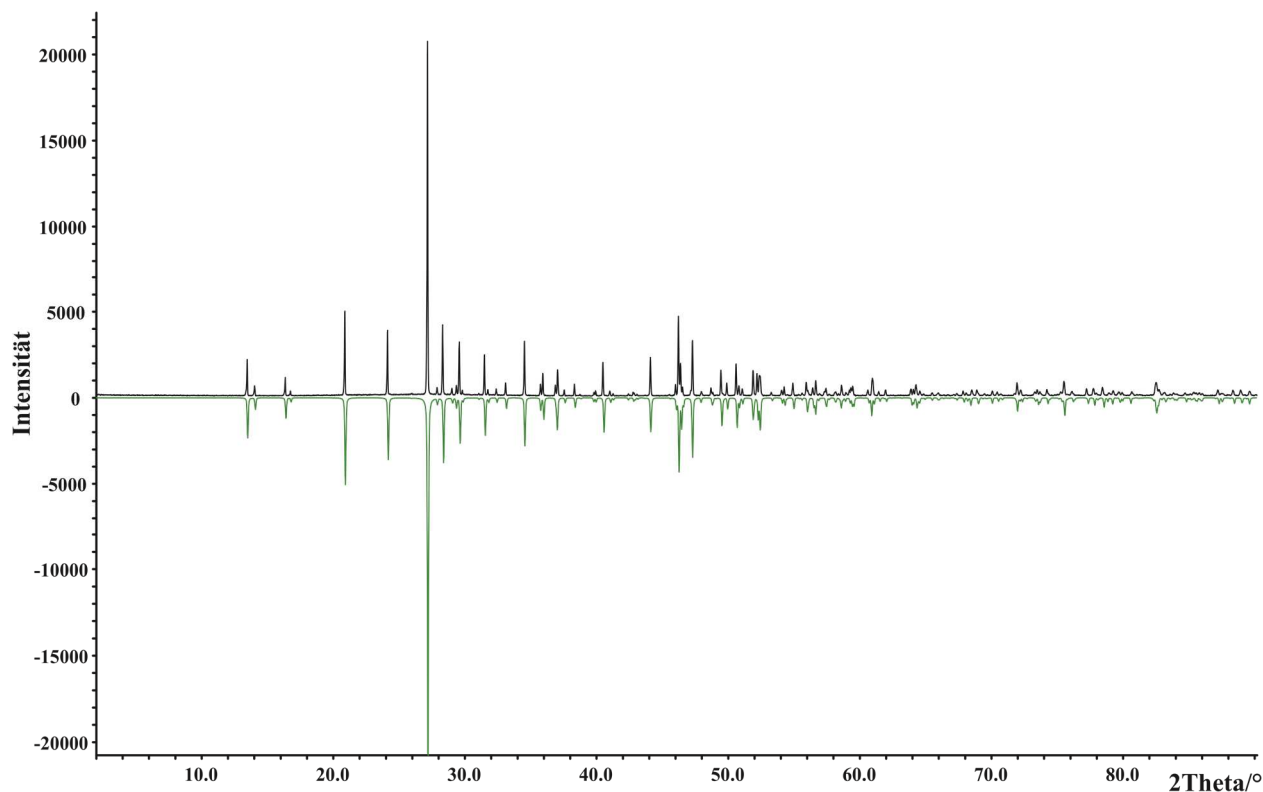


**Abbildung 4.1** Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

### 4.2.3 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  bildet dunkelrote, plättchenförmige Kristalle, die empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagieren. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an einem Rigaku Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 123 K bestimmt. Die Lösung der Struktur erfolgte über charge flipping Methoden mit dem Programm *Superflip*<sup>[47]</sup>, für die Verfeinerung wurde das Programm *Jana2006*<sup>[45]</sup> verwendet.  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  kristallisiert isotyp zu der verwandten Phosphidosilicat-Verbindung  $\text{Li}_2\text{SiP}_2$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142).<sup>[73, 75]</sup> Die Gitterparameter bei 123 K sind  $a = 12.568(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.408(1) \text{ \AA}$  und  $V = 3065.4(3) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 32$ ). Die Atomlagen befinden sich in Tabelle 4.2, die kristallographischen Daten in Tabelle 4.3 und die anisotropen Auslenkungsparameter im Anhang (Tabelle A.2.2).

**Tabelle 4.2** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  bei 123K.

| Atom | Wyck. | S.O.F. | $x$        | $y$        | $z$        | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|--------|------------|------------|------------|-----------------|
| Si   | 32g   | 1.0    | 0.11974(8) | 0.66553(8) | 0.05669(5) | 0.0080(3)       |
| As1  | 16e   | 1.0    | 0.68752(5) | 0          | 1/4        | 0.0076(2)       |
| As2  | 16d   | 1.0    | 0          | 1/4        | 0.52091(3) | 0.0081(2)       |
| As3  | 32g   | 1.0    | 0.78417(3) | 0.28165(3) | 0.37224(2) | 0.0088(1)       |
| Li1  | 16f   | 1.0    | 0.0940(6)  | 0.3440(6)  | 1/8        | 0.016(2)        |
| Li2  | 16f   | 1.0    | 0.6576(6)  | 0.9076(6)  | 1/8        | 0.018(2)        |
| Li3  | 32g   | 1.0    | 0.1545(6)  | 0.3720(6)  | 0.2843(4)  | 0.017(2)        |

$\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  kristallisiert in einer diamantartigen Struktur, die ausschließlich aus vollbesetzten Atomlagen aufgebaut ist. Sie besteht aus einer Siliciumlage, sowie aus jeweils drei unabhängigen Arsen- und Lithiumlagen. Die Anzahl an Formeleinheiten pro Elementarzelle ist 32. Silicium ist tetraedrisch von vier Arsenatomen koordiniert und bildet eckenverknüpfte  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeder aus. Jedes Arsenatom bindet dabei an zwei Siliciumatome, sodass formal ein dreidimensionales  $[\text{SiAs}_{4/2}]$ -Netzwerk entsteht. Vier  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeder formen dabei eine Einheit aus Supertetraedern  $[\text{Si}_4\text{As}_{10}]$ , siehe Abbildung 4.2. Die Cluster aus Supertetraedern sind wiederum untereinander durch gemeinsame Ecken zu Sechsringen verknüpft (Abbildung 4.2). Diese Ringe sind zu identischen Netzwerken aufgebaut, die sich gegenseitig durchdringen. Abbildung 4.3 zeigt zwei dieser interpenetrierenden Netzwerke, die sich nur aufgrund der leichteren Visualisierung farblich unterscheiden. Lithium sitzt in den Lücken zwischen den Netzwerken, was auf eine hohe Ionenmobilität hindeutet.

Die eckenverknüpften  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeder in  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  zeigen mit  $d(\text{Si-As}) = 2.343(1) - 2.379(1) \text{ \AA}$  einen großen Bindungsabstandsbereich. Verglichen mit den Si-As Bindungsabständen in der

binären Verbindung  $\text{SiAs}_2$  mit  $d(\text{Si-As}) = 2.399 - 2.484 \text{ \AA}$ , liegen die Werte für  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  in einem niedrigeren Bereich.<sup>[96]</sup> Dies lässt sich jedoch durch die unterschiedlichen Temperaturen während der Messung ( $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  bei 123 K und  $\text{SiAs}_2$  bei Raumtemperatur) erklären. Betrachtet man die isotype Phosphidosilicat-Verbindung  $\text{Li}_2\text{SiP}_2$  ( $d(\text{Si-P}) = 2.2330(3) - 2.2714(3) \text{ \AA}$  bei 123 K)<sup>[75]</sup>, sind die Bindungsabstände in  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  erwartungsgemäß länger. Die Si-As Bindungsabstände in anderen Alkalimetallarsenidosilicaten, wie  $\text{K}_2\text{SiAs}_2$  ( $d(\text{Si-As}) = 2.370(1) \text{ \AA}$ )<sup>[89]</sup> und  $\text{Rb}_2\text{SiAs}_2$  ( $d(\text{Si-As}) = 2.381(1) \text{ \AA}$ )<sup>[90]</sup>, zeigen dagegen eine gute Übereinstimmung. Infolge der großen Bandbreite der Si-As Bindungsabstände kommt es bei den  $\text{SiAs}_4$ -Tetraedern zu einer leichten Verzerrung der Polyederstruktur. Die Werte für die As-Si-As Tetraederwinkel liegen zwischen  $101.11(5)^\circ$  und  $114.88(5)^\circ$ . Diese Verzerrung lässt sich auch beim isotypen Phosphidosilicat  $\text{Li}_2\text{SiP}_2$ , sowie bei ähnlichen 3D-Netzwerk Verbindungen, erkennen.<sup>[75, 97]</sup> Die Li-As Bindungsabstände in  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  variieren zwischen  $d(\text{Li-As}) = 2.517(8) - 2.862(8) \text{ \AA}$  und passen damit gut zu den Werten anderer binärer und ternärer Li-As-Phasen ( $d(\text{Li-As}) = 2.527 - 2.707 \text{ \AA}$  in  $\text{Li}_3\text{As}$  und  $d(\text{Li-As}) = 2.663(4) \text{ \AA}$  in  $\text{LiMnAs}$ ).<sup>[41, 98]</sup>

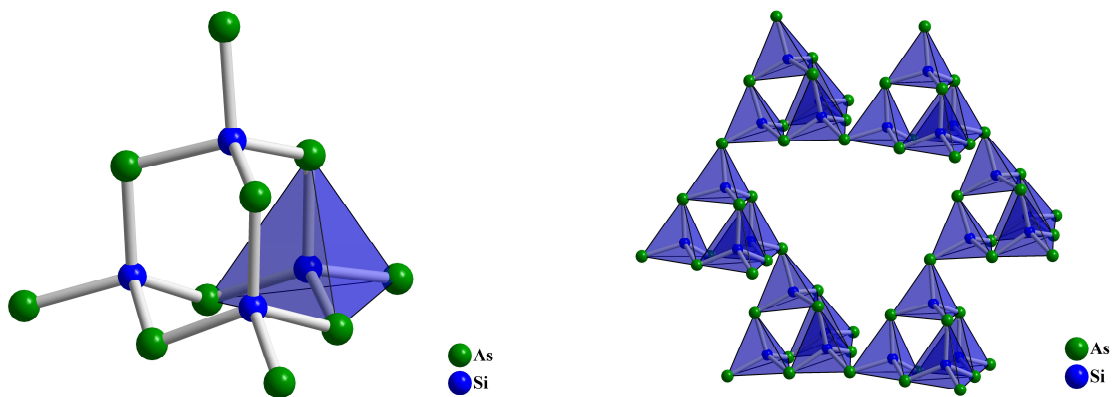


**Abbildung 4.2** Vier  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeder bilden eine Supertetraeder-Baueinheit (links), die durch gemeinsame Ecken zu Sechsringen verknüpft sind (rechts).

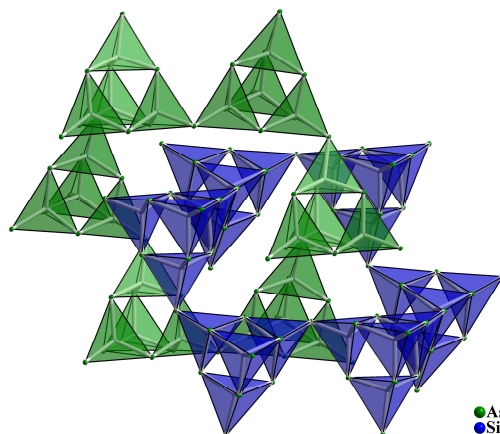


**Abbildung 4.3** Zwei interpenetrierende Tetraeder-Netzwerke in  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

**Tabelle 4.3** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

|                                      |                                                                                             |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Verbindung                           | $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$                                                                  |
| Molare Masse                         | $191.8 \text{ g mol}^{-1}$                                                                  |
| Kristallfarbe                        | dunkelrot                                                                                   |
| Kristallsystem                       | tetragonal                                                                                  |
| Raumgruppe                           | $I4_1/acd$                                                                                  |
| Zellparameter                        | $a = 12.568(1) \text{ \AA}$<br>$c = 19.408(1) \text{ \AA}$                                  |
| Zellvolumen                          | $V = 3065.4(3) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ                   | $Z = 32$                                                                                    |
| Absorptionskoeffizient               | $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.49 \text{ mm}^{-1}$                                             |
| Dichte                               | $\rho_{\text{calc}} = 3.3249 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer                       | Rigaku Supernova                                                                            |
| Strahlung                            | $\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$                                           |
| Temperatur                           | 123 K                                                                                       |
| Absorptionskorrektur                 | numerisch <sup>[46]</sup>                                                                   |
| $\theta$ -Messbereich                | $3.11^\circ \leq \theta \leq 29.1^\circ$                                                    |
| Indexbereich                         | $-16 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 26$                                |
| Anzahl der Reflexe, $R_{\text{int}}$ | 7842, 0.0398                                                                                |
| Anzahl unabhängiger Reflexe          | 975                                                                                         |
| Parameter                            | 48                                                                                          |
| Strukturlösung                       | <i>Superflip</i> <sup>[47]</sup>                                                            |
| Strukturverfeinerung                 | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| GooF                                 | 1.52                                                                                        |
| $R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$          | 0.0260, 0.0692                                                                              |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)           | 0.0333, 0.0721                                                                              |
| Restelektronendichte                 | $\rho_{\text{min}} = -0.72 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 1.17 \text{ e \AA}^{-3}$ |

#### 4.2.4 Impedanz-Spektroskopie

Für die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurde das phasenreine Produkt unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von zehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der Dichtefaktor betrug 0.80. Es wurden insgesamt zwei Zyklen mit einer Anregungsspannung von 100 mV gemessen. Die Probe wurde bei Temperaturen von 50 °C – 300 °C und einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz untersucht. Für die Auswertung wurde der zweite Aufheizzyklus verwendet. Als Ersatzschaltbild dienten zwei in Reihe geschaltete RCPE-Glieder. Dabei simuliert das zweite CPE-Element mit  $\alpha = 0.5$  die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen.

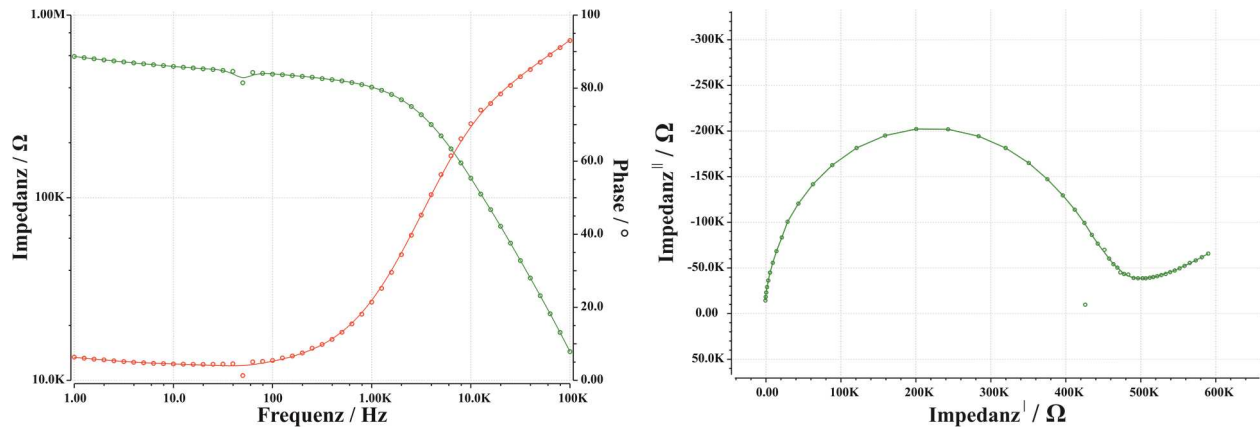


**Abbildung 4.4** Bode-Plot bei 50 °C (links) und Impedanzkurve des Nyquist-Plots bei 50 °C (rechts). Im Bode-Plot ist die Impedanzkurve grün dargestellt und die Phasenkurve rot. Die Kreise sind die Messpunkte, die Linien die geglätteten Daten. Der Ausreißer bei 50 Hz ist durch die Netzfrequenz begründet.

Die Spektren in Abbildung 4.4 zeigen das für einen Ionenleiter charakteristische Verhalten. Im Bode-Diagramm äußert sich die Ionenleitung durch einen Anstieg der Impedanzkurve bei niedrigen Frequenzen, siehe Abbildung 4.4. Die Phasenkurve beschreibt in diesem Frequenzbereich eine Phasenverschiebung zu einem Wert von  $-45^\circ$ . Im Nyquist-Plot erkennt man bei niedrigen Frequenzen die für einen Ionenleiter typische Warburgdiffusion. Die spezifischen Leitfähigkeiten bei bestimmten Temperaturen sind  $\sigma = 6.94 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (50 °C) und  $\sigma = 3.67 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (300.9 °C). Damit liegen die Werte in einem für Feststoff-Ionenleiter hohen Bereich, was auf einen guten Lithium-Feststoffelektrolyten schließen lässt. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  kann mit Hilfe des Arrheniusplots bestimmt werden, siehe Abbildung 4.5. Sie besitzt mit  $E_A = 0.56 \text{ eV}$  einen verhältnismäßig niedrigen Wert, was mit einer schnellen Ionenmobilität zusammenhängt. Die Aktivierungsenergie passt gut zu den analogen Nitrido- und Phosphidosilicatverbindungen ( $E_A(\text{Li}_2\text{SiN}_2) = 0.55 \text{ eV}$  und  $E_A(\text{Li}_2\text{SiP}_2) = 0.56 \text{ eV}$ ).<sup>[63, 75]</sup>

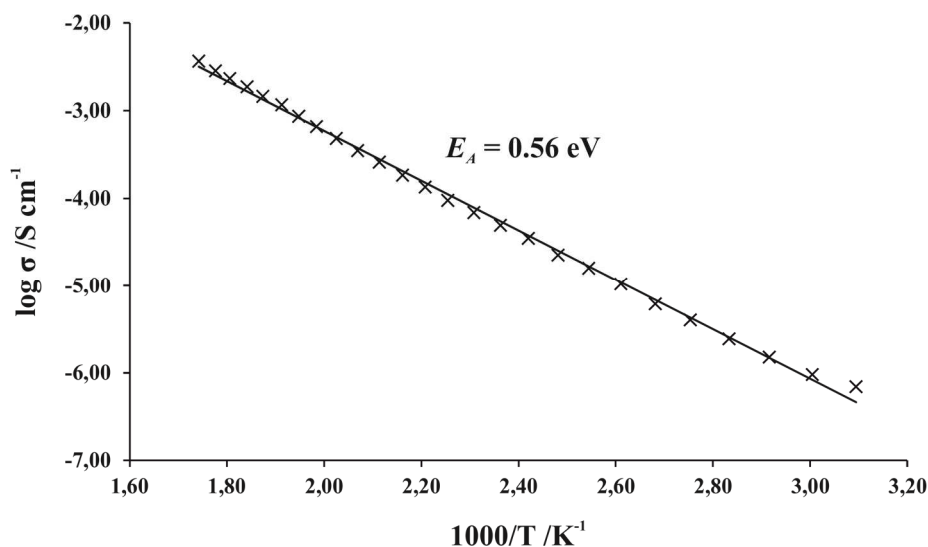


**Abbildung 4.5** Arrheniusplot von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

#### 4.2.5 Differenzthermoanalyse

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  erfolgte mittels DTA Messungen. Dafür wurde die phasenreine Verbindung unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert, in dünne Quarzampullen ( $\varnothing = 2.0 \text{ mm}$ ) überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Es wurden pro Thermogramm zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen gemessen. Die Aufheizrate betrug  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  zeigt in der Aufheizkurve bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  keinen eindeutig charakteristischen Peak, der auf einen Schmelzpunkt oder eine Phasenumwandlung hindeuten könnte. Die Abkühlkurve weist dagegen einen exothermen Peak bei  $677 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, siehe Abbildung 4.6. Wiederholte Messungen zeigten durchgehend das gleiche Ergebnis, mit Rekristallisationspunkten von  $563 \text{ }^\circ\text{C} - 747 \text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Anhang Abbildungen A.2.1 und A.2.2). Derartige Abweichungen im Schmelzverhalten deuten auf eine peritektische Zersetzung der Substanz hin. Gemessene DSC-Thermogramme von *Lee*, mit Peaks bei Temperaturen von  $894 \text{ }^\circ\text{C}$  (Aufheizkurve) und  $467 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abkühlkurve), bestätigen einen breiten Schmelz- und Rekristallisationsbereich für  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .<sup>[95]</sup> Allgemein zeigen Verbindungen, die peritektisch schmelzen, ein ungewöhnliches Zersetzungsverhalten mit wenig aussagekräftigen Aufheizkurven. Das Fehlen eines scharfen Schmelzpeaks in der Aufheizkurve bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ist daher nicht ungewöhnlich.

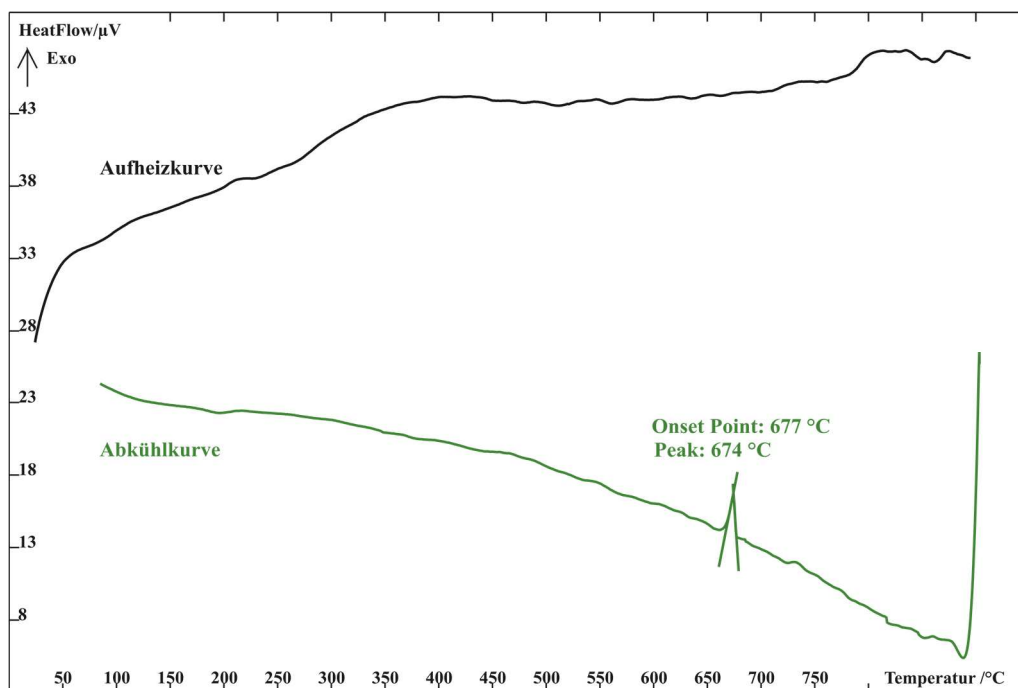


Abbildung 4.6 DTA-Messung von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

### 4.3 Die Verbindung $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$

#### 4.3.1 Darstellung

Die phasenreine Synthese und die Kristallzüchtung von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  erfolgten ähnlich zu der Verbindung  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  durch zwei unterschiedliche Darstellungsmethoden. Phasenreines  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  wurde durch eine Festkörperreaktion aus den Substanzen  $\text{Li}_3\text{As}$ , Ge und As im Verhältnis 2:3:4 mit einem zusätzlichen  $\text{Li}_3\text{As}$ -Überschuss von 20 % erhalten. Die Edukte wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen, homogenisiert und in Graphittiegel überführt. Die Tiegel wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und bei einer Temperatur von 650 °C sieben Tage getempert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 0.5 °C/min. Die Darstellung eines definierten Einkristalls von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  erfolgte durch stöchiometrische Einwaage der Edukte  $\text{Li}_3\text{As}$ , Si und As in Graphittiegel. Die Reaktionstemperatur betrug 700 °C bei einer Temperzeit von fünf Tagen und Heiz- bzw. Abkühlraten von 0.5 °C/min.

#### 4.3.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Das dunkelgraue, fast schwarze Produkt wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit einem Achatmörser fein gemörsert, in Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3$  mm) präpariert und an einem STOE STADI P Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.540598$  Å vermessen.

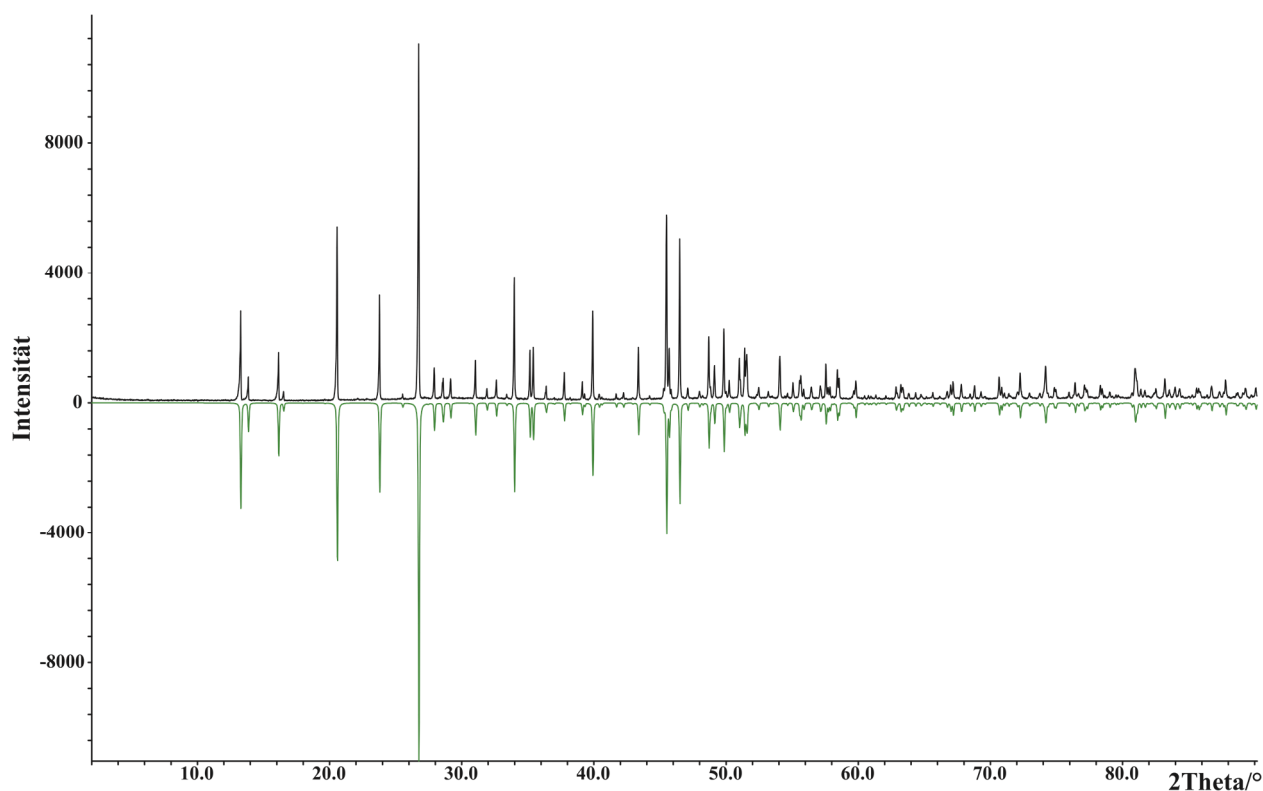


**Abbildung 4.7** Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .

Abbildung 4.7 zeigt das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ . Alle Reflexe der tetragonalen Zelle konnten indiziert und verfeinert werden. Das phasenrein erhaltene  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  kristallisiert isotyp zur entsprechenden Arsenidosilicatverbindung in der Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142). Die Gitterparameter bei 298 K sind  $a = 12.762(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.722(1) \text{ \AA}$  und  $V = 3211.8(3) \text{ \AA}^3$ . Die entsprechende Reflexliste befindet sich im Anhang A.2 (Tabelle A.2.3).

### 4.3.3 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  bildet dunkle, blockförmige Kristalle, die empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagieren. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an einem Rigaku Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 123 K bestimmt. Die Lösung der Struktur erfolgte über das Programm *Superflip*<sup>[47]</sup>, für die Verfeinerung wurde das Programm *Jana2006*<sup>[45]</sup> verwendet.  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  kristallisiert isotyp zur Silicatverbindung  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142). Die Gitterparameter bei 123 K sind  $a = 12.713(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.663(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3177.8(3) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 32$ . Die Atomlagen befinden sich in Tabelle 4.4, die kristallographischen Daten in Tabelle 4.5 und die anisotropen Auslenkungsparameter im Anhang (Tabelle A.2.4).

**Tabelle 4.4** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  bei 123K.

| Atom | Wyck. | S.O.F. | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|--------|------------|------------|------------|-----------------|
| Ge   | 32g   | 1.0    | 0.38224(2) | 0.33893(2) | 0.05507(1) | 0.00515(8)      |
| As1  | 16d   | 1.0    | 0          | 1/4        | 0.22558(2) | 0.0066(1)       |
| As2  | 16e   | 1.0    | 0.30306(3) | 0          | 1/4        | 0.0056(1)       |
| As3  | 32g   | 1.0    | 0.78049(2) | 0.27502(2) | 0.87213(1) | 0.00697(8)      |
| Li1  | 16f   | 1.0    | 0.1624(5)  | 0.4124(5)  | 1/8        | 0.018(2)        |
| Li2  | 16f   | 1.0    | 0.4051(4)  | 0.6551(4)  | 1/8        | 0.014(2)        |
| Li3  | 32g   | 1.0    | 0.1245(4)  | 0.6020(4)  | 0.0357(3)  | 0.016(2)        |

$\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  in einem diamantartigen Strukturtyp. Die Struktur besteht aus einer vollbesetzten Germaniumlage und aus jeweils drei vollbesetzten Arsen- und Lithiumlagen. Sie ist aus eckenverknüpften  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedern aufgebaut, wobei vier dieser Tetraeder analog zu  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  eine Einheit aus Supertetraedern bilden. Diese formen erneut Sechsringe, die sich zu interpenetrierenden Netzwerken anordnen. Die Lithiumionen sitzen in den Lücken zwischen den Netzwerken.

Die Bindungslängen der  $\text{GeAs}_4$ -Tetraeder in  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  sind mit  $d(\text{Ge-As}) = 2.4126(4) - 2.4418(4) \text{ \AA}$  deutlich länger als die  $\text{Si-As}$ -Bindungen in  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  ( $d(\text{Si-As}) = 2.343(1) - 2.379(1) \text{ \AA}$ ). Sie zeigen aber einen ähnlich großen Bindungsabstandsbereich. Die

Bindungsabstände in anderen binären und ternären Ge-As-Verbindungen ( $d(\text{Ge-As}) = 2.420(6) - 2.506(4) \text{ \AA}$  in  $\text{GeAs}_2$ <sup>[99]</sup> und  $d(\text{Ge-As}) = 2.456(2) \text{ \AA}$  in  $\text{K}_2\text{GeAs}_2$ <sup>[81]</sup>) stimmen dagegen sehr gut mit den Werten von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  überein. Allerdings kommt es analog zur isotypen Arsenidosilicatverbindung auch in der Struktur von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  zu einer leichten Verzerrung der  $\text{GeAs}_4$ -Tetraeder. Die As-Ge-As Winkel besitzen Werte von  $101.08(2)^\circ - 115.50(1)^\circ$  und sind konsistent mit der Literatur.<sup>[75, 97]</sup> Die Li-As Bindungsabstände in  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  liegen mit  $d(\text{Li-As}) = 2.522(6) - 2.817(6) \text{ \AA}$  in derselben Größenordnung wie die Abstände der korrespondierenden Verbindung  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  ( $d(\text{Li-As}) = 2.517(8) - 2.862(8) \text{ \AA}$ ).

**Tabelle 4.5** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .

|                                      |                                                                                             |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Verbindung                           | $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$                                                                  |
| Molare Masse                         | $236.3 \text{ g mol}^{-1}$                                                                  |
| Kristallfarbe                        | dunkelgrau                                                                                  |
| Kristallsystem                       | tetragonal                                                                                  |
| Raumgruppe                           | $I4_1/acd$                                                                                  |
| Zellparameter                        | $a = 12.713(1) \text{ \AA}$<br>$c = 19.663(1) \text{ \AA}$                                  |
| Zellvolumen                          | $V = 3177.8(3) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ                   | $Z = 32$                                                                                    |
| Absorptionskoeffizient               | $\mu(\text{MoK}\alpha) = 23.991 \text{ mm}^{-1}$                                            |
| Dichte                               | $\rho_{\text{calc}} = 3.9516 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer                       | Rigaku Supernova                                                                            |
| Strahlung                            | $\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$                                           |
| Temperatur                           | 123 K                                                                                       |
| Absorptionskorrektur                 | numerisch <sup>[46]</sup>                                                                   |
| $\theta$ -Messbereich                | $3.73^\circ \leq \theta \leq 30.81^\circ$                                                   |
| Indexbereich                         | $-15 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 17, -27 \leq l \leq 27$                                |
| Anzahl der Reflexe, $R_{\text{int}}$ | 9527, 0.0409                                                                                |
| Anzahl unabhängiger Reflexe          | 1182                                                                                        |
| Parameter                            | 48                                                                                          |
| Strukturlösung                       | <i>Superflip</i> <sup>[47]</sup>                                                            |
| Strukturverfeinerung                 | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| GooF                                 | 1.38                                                                                        |
| $R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$          | 0.0192, 0.0464                                                                              |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)           | 0.0225, 0.0476                                                                              |
| Restelektronendichte                 | $\rho_{\text{min}} = -1.28 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 0.90 \text{ e \AA}^{-3}$ |

#### 4.3.4 Impedanz-Spektroskopie

Für die Impedanzmessung wurde phasenreines  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert und zu einer Tablette mit einem Dichtefaktor von 0.83 gepresst. Der Druck betrug 5.5 Tonnen bei einer Haltezeit von zehn Minuten. Es wurden jeweils zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen (50 °C – 300 °C) in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Anregungsspannung betrug 100 mV. Die Daten wurden mit einem Ersatzschaltbild, bestehend aus zwei RCPE-Gliedern in Reihenschaltung, gefittet. Das zweite RCPE-Element beschreibt mit dem Exponent  $\alpha = 0.5$  die Warburgdiffusion. Die Auswertung basiert auf den Messwerten des zweiten Abkühlzyklus.

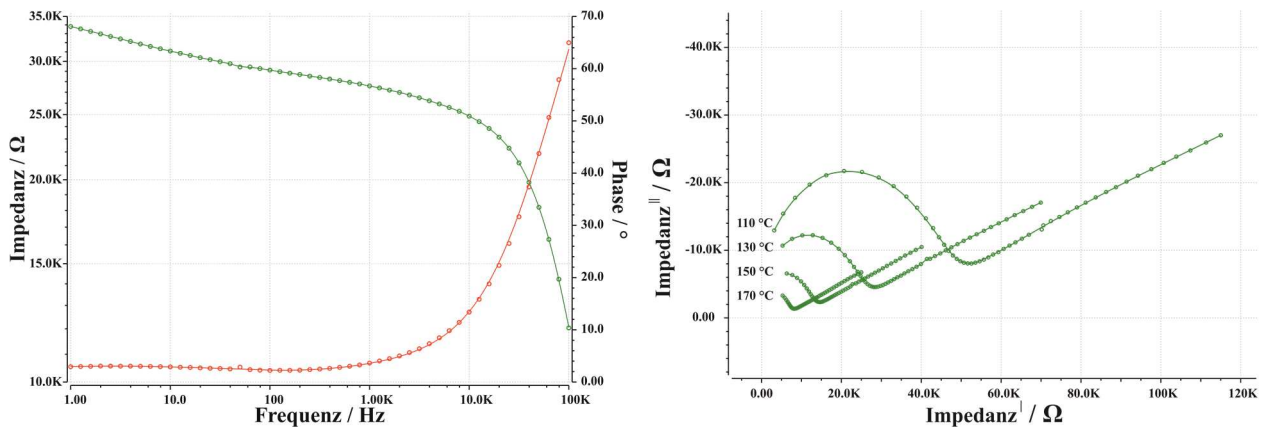


**Abbildung 4.8** Bode-Plot bei 50 °C (links) und Nyquist-Plots bei höheren Temperaturen (rechts). Im Bode-Plot ist die Impedanzkurve grün dargestellt und die Phasenkurve rot. Die Kreise sind die Messpunkte, die Linien die geglätteten Daten.

Das Bode-Diagramm zeigt einen Anstieg der Impedanzkurve mit einem zeitgleichen Absinken der Phasenkurve bei niedrigen Frequenzen, siehe Abbildung 4.8. Dies spricht für eine Diffusion und beschreibt das typische Charakteristikum eines Ionenleiters. Im Nyquist-Diagramm lässt sich ebenfalls ein Anstieg der Impedanzkurve erkennen, siehe Abbildung 4.8. Es handelt sich dabei um die Warburgdiffusion und bestätigt  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  als Ionenleiter. Anhand der Probengeometrie konnten spezifische Leitfähigkeiten von  $\sigma = 5.81 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (50.1 °C) und  $\sigma = 5.88 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (301.1 °C) bestimmt werden. Diese Werte liegen über denen von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  und verdeutlichen, dass es sich bei der Verbindung  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  um einen Feststoffelektrolyten mit bemerkenswert hohen Leitfähigkeiten handelt. Aus dem Arrheniusplot konnte die Aktivierungsenergie ermittelt werden (Abbildung 4.9). Sie beträgt  $E_A = 0.47 \text{ eV}$  und ist damit um fast eine Größenordnung niedriger als die Aktivierungsenergie von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  ( $E_A = 0.56$ ).

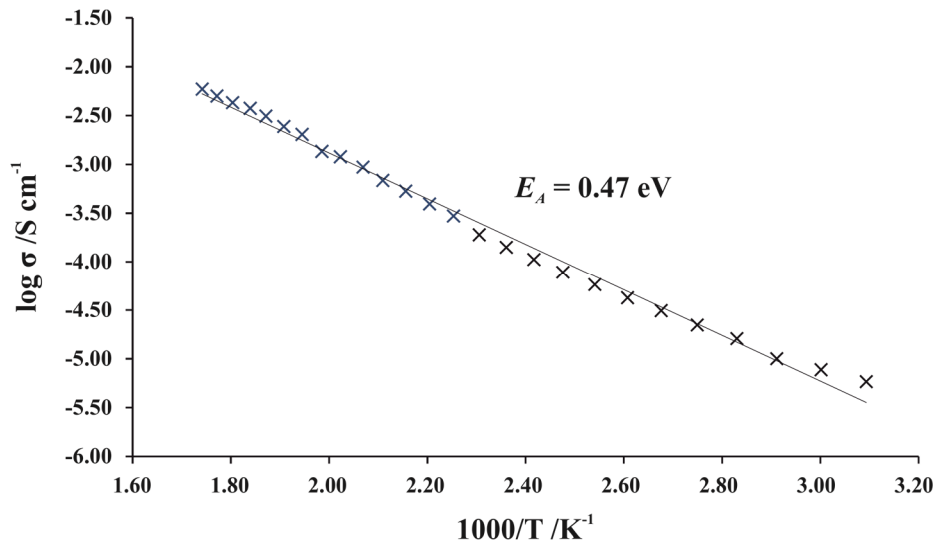


Abbildung 4.9 Arrheniusplot von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .

#### 4.3.5 Differenzthermoanalyse

Phasenreines  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  wurde für die Charakterisierung möglicher Schmelzübergänge unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert und in kleine Quarzampullen ( $\varnothing = 2.0 \text{ mm}$ ) überführt. Anschließend wurden die Ampullen evakuiert und abgeschmolzen. Die Messung besteht aus zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen, die in Temperaturmessschritten von  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  aufgenommen wurden. Abbildung 4.10 zeigt den ersten der beiden sonst identischen Messzyklen. Das Thermogramm weist in der Aufheizkurve einen endothermen Peak bei  $565 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, der dem Schmelzpunkt der Substanz zugewiesen werden kann. Analog dazu zeigt die Abkühlkurve einen exothermen Peak, der die Rekristallisation von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  beschreibt. Der Rekristallisationspunkt befindet sich bei einer Temperatur von  $554 \text{ }^\circ\text{C}$  und ist nur leicht zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies bestätigt den Schmelzpunkt von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  im Temperaturbereich von  $565 \text{ }^\circ\text{C}$ .

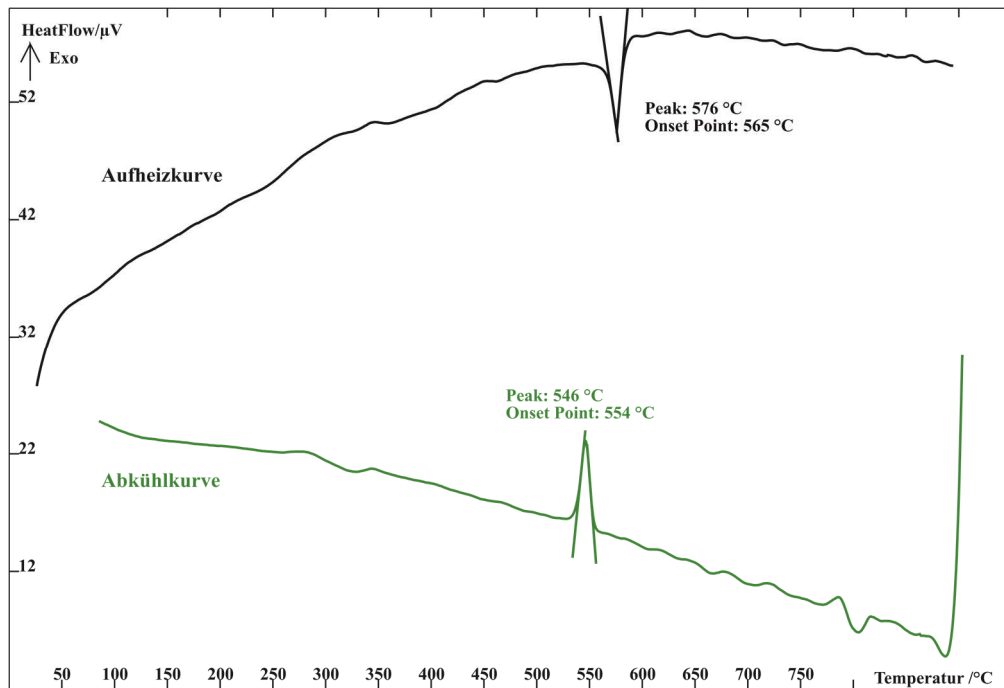


Abbildung 4.10 DTA-Messung von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .

## 4.4 Die Verbindung $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$

### 4.4.1 Darstellung

Die Darstellung von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  erfolgte durch Einwaage der Edukte  $\text{Li}_3\text{As}$ , Si und As im molaren Verhältnis 5:3:4 in Graphittiegel. Die Graphittiegel wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und fünf Tage bei 700 °C getempert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 0.5 °C/min. Die Einwaage mit dem molaren Verhältnis 5:3:4 sollte ursprünglich die bereits literaturbekannte Verbindung  $\text{Li}_5\text{SiAs}_3$ <sup>[83]</sup> ergeben. Aus diesem Ansatz konnte ein Kristall der Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  separiert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Phasenreines  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  konnte durch stöchiometrische Einwaage der Edukte  $\text{Li}_3\text{As}$ , Si und As im molaren Verhältnis 8:3:4 mit einem zusätzlichen  $\text{Li}_3\text{As}$ -Überschuss von 15 % synthetisiert werden. Die Substanzen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen, homogenisiert und in Graphittiegel überführt. Die Reaktionstemperatur betrug 750 °C, die Aufheizrate 3 °C/min. Nach einer Temperzeit von sieben Tagen wurde die Ampulle im Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt.

#### 4.4.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  wurde in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre homogenisiert, in Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) überführt und an einem STOE STADI P Pulverdiffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) röntgenographisch untersucht.  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  kristallisiert isotyp zur korrespondierenden Phosphidosilicatverbindung  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75]</sup> in der Raumgruppe  $P\bar{a}3$  (Nr. 205). Die Gitterparameter der kubischen Zelle bei Raumtemperatur sind  $a = 12.087(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1765.86(4) \text{ \AA}^3$ . Abbildung 4.11 zeigt das aufgenommene Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ . Alle Reflexe konnten indiziert und verfeinert werden. Die entsprechende Reflexliste befindet sich im Anhang A.2 (Tabelle A.2.5).

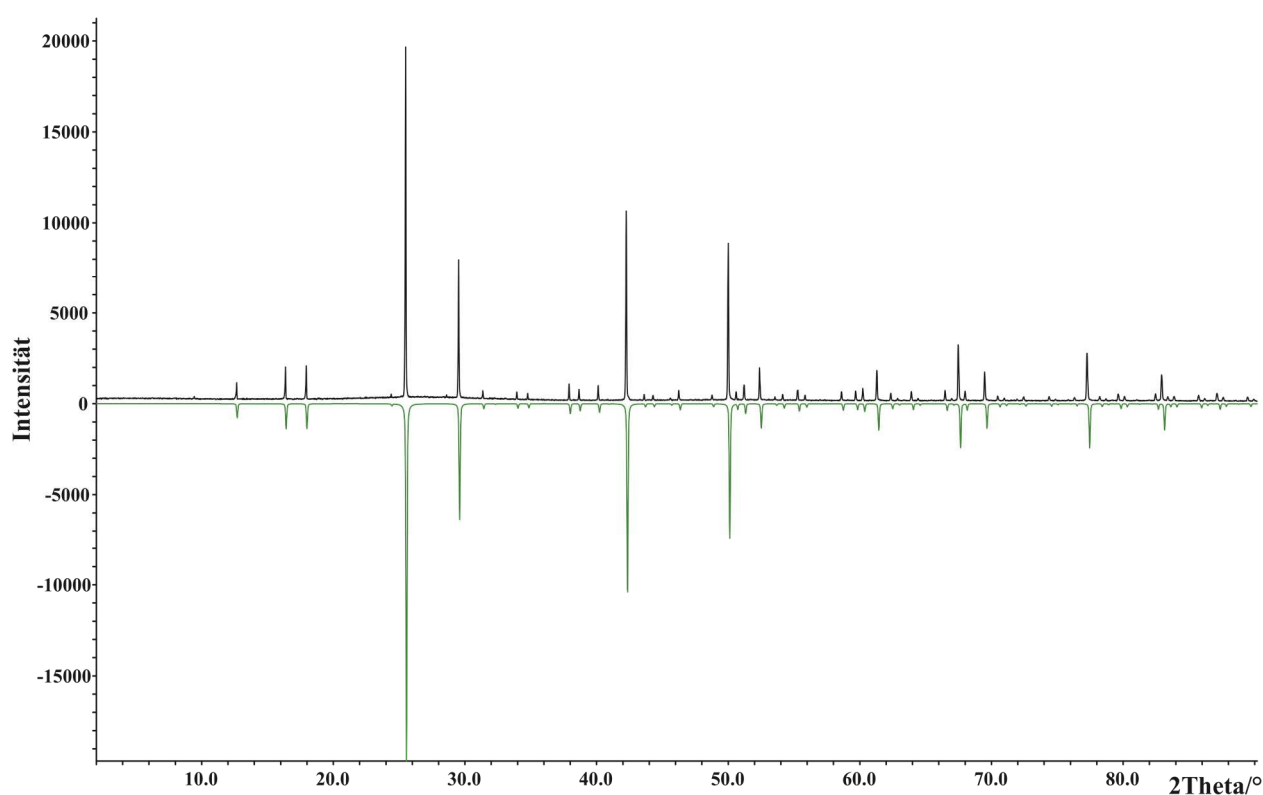


**Abbildung 4.11** Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ .

#### 4.4.3 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  bildet dunkelrote, blockförmige Kristalle, die empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagieren. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an einem Rigaku Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 123 K ermittelt. Für die Lösung der Struktur diente das Programm *Superflip*<sup>[47]</sup>, die anschließende Verfeinerung erfolgte mit dem Programm *Jana2006*<sup>[45]</sup>. Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205) mit den Gitterparametern  $a = 12.063(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1755.3(1) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$  (123 K). Die Atomlagen befinden sich in Tabelle 4.6, die kristallographischen Daten in Tabelle 4.7 und die anisotropen Auslenkungsparameter im Anhang (Tabelle A.2.6). Die Lithiumlage Li5 konnte dabei nur isotrop verfeinert werden.

**Tabelle 4.6** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  bei 123K.

| Atom | Wyck. | S.O.F. | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|--------|------------|------------|------------|-----------------|
| Si   | 8c    | 1.0    | 0.62914(5) | 0.62914(5) | 0.62914(5) | 0.0067(1)       |
| As1  | 24d   | 1.0    | 0.26008(2) | 0.01626(2) | 0.99185(2) | 0.00718(7)      |
| As2  | 8c    | 1.0    | 0.25850(2) | 0.25850(2) | 0.25850(2) | 0.00606(6)      |
| Li1  | 4b    | 1.0    | 1/2        | 1/2        | 1/2        | 0.017(1)        |
| Li2  | 24d   | 1.0    | 0.1156(3)  | 0.1257(3)  | 0.8747(4)  | 0.015(1)        |
| Li3  | 8c    | 1.0    | 0.1280(3)  | 0.1280(3)  | 0.1280(3)  | 0.0150(8)       |
| Li4  | 24d   | 1.0    | 0.1333(3)  | 0.1327(3)  | 0.3783(4)  | 0.015(1)        |
| Li5  | 24d   | 0.1667 | 0.004(2)   | 0.249(2)   | 0.751(2)   | 0.011(6)*       |

\* Die Atomlage Li5 wurde nur isotrop verfeinert.

$\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  kristallisiert isotyp zur entsprechenden Phosphidosilicat-Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ .<sup>[75]</sup> Die Struktur besteht aus einer vollbesetzten Siliciumlage, zwei vollbesetzten Arsenlagen und insgesamt fünf Lithiumlagen, wobei vier Lithiumlagen vollbesetzt und die fünfte Lage nur teilweise besetzt vorliegen. Die Besetzung der Atomlage Li5 wurde aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips auf 0.1667 festgesetzt, sodass die elektroneutrale Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  erreicht wird. Lässt man die Lithium- und Siliciumpositionen frei verfeinern, kommt man auf die Verbindung  $\text{Li}_{8.24}\text{Si}_{0.99}\text{As}_4$ . Eine derartige Abweichung wurde bereits für die strukturverwandten Verbindungen  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  und  $\text{Li}_8\text{SnP}_4$  beobachtet.<sup>[75, 100]</sup> Die Phosphidostannat-Verbindung weist eine Phasenbreite von  $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4 - \text{Li}_{8.31}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$  auf.<sup>[101, 102]</sup> Die Autoren erklärten diesen Effekt durch wechselnde Diffusionsvorgänge bei verschiedenen Temperaturen und unterstützten ihre Aussage mittels Mößbauer- und transversaler Relaxationsspektroskopie. Die Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  scheint ebenfalls eine ähnliche Phasenbreite zu besitzen und ist in der Lage, je nach Reaktionstemperatur, mehr oder weniger Lithium aufzunehmen.

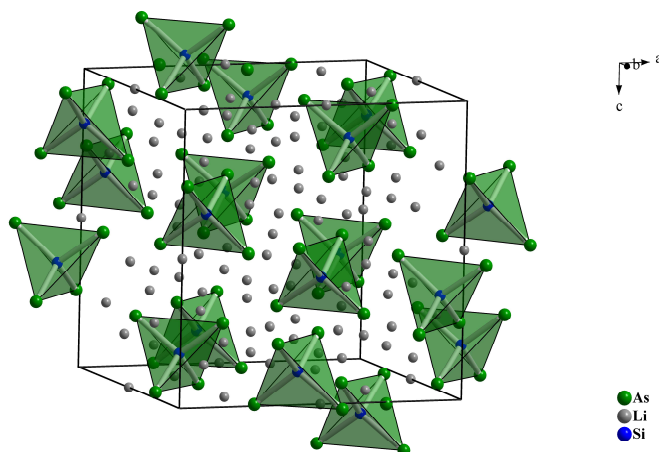


**Abbildung 4.12** Elementarzelle der Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ . Die Struktur besteht aus isolierten  $\text{SiAs}_4$ -Tetraedern. Die Lithiumionen sitzen in den Lücken.

$\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  kristallisiert in einer Überstruktur des Antifluorittyps. Dabei ist Silicium tetraedrisch von Arsen koordiniert und bildet isolierte  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeder aus, siehe Abbildung 4.12. Die Si-As Bindungslängen liegen mit  $d(\text{Si-As}) = 2.348(1) - 2.402(1) \text{ \AA}$  in einem für kovalente Si-As Bindungen spezifischen Bereich ( $d(\text{Si-As}) = 2.343(1) - 2.379(1) \text{ \AA}$  in  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  und  $d(\text{Si-As}) = 2.370(1) \text{ \AA}$  in  $\text{K}_2\text{SiAs}_2$ ).<sup>[89]</sup> Die Lithiumionen sitzen dabei in den Tetraeder- und Oktaederlücken. Sie trennen die  $\text{SiAs}_4$  Einheiten voneinander und bilden mit ihnen zusammen zwei weitere Koordinationssphären. Dazu werden alle Kanten und Flächen eines  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeders von zehn Lithiumatomen überkappt, die zusammen ein 14-eckiges Polyeder formen, dargestellt in Abbildung 4.13. Zusätzlich umgeben jeweils zwölf Lithiumatome im Abstand von  $d(\text{Si-Li}) = 4.059(4) - 4.379(4) \text{ \AA}$  einen  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeder und bilden als zweite Koordinationssphäre die Form eines Kuboktaeders, siehe Abbildung 4.13. Die As-As Bindungslängen zwischen den einzelnen Tetraedern betragen mindestens  $d(\text{As-As}) = 4.312 \text{ \AA}$  und verdeutlichen die strenge Separierung untereinander (Abbildung 4.14).

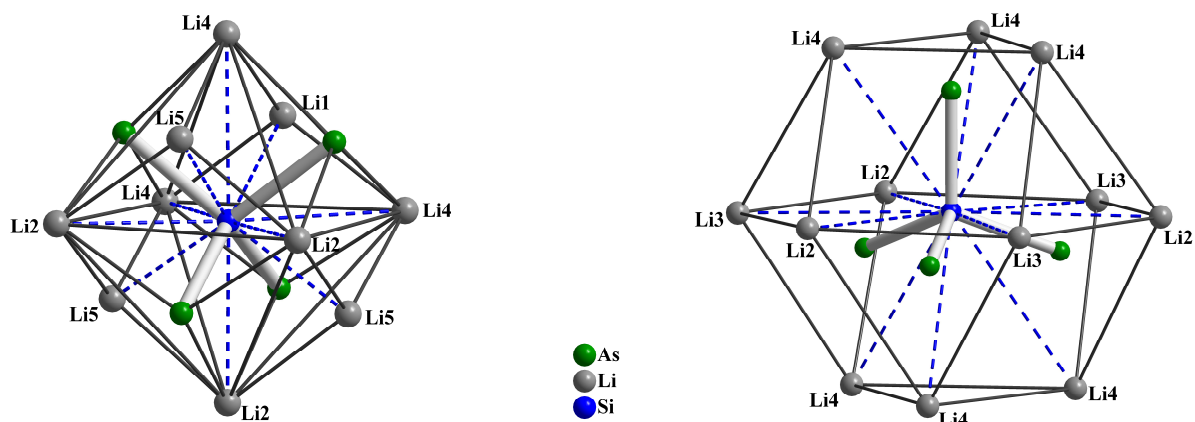


**Abbildung 4.13** Zehn Lithiumatome bilden ein 14-eckiges Polyeder als erste Koordinationssphäre um eine  $\text{SiAs}_4$  Einheit (links); Zwölf Lithiumatome bilden als zweite Koordinationssphäre die Form eines Kuboktaeders um eine  $\text{SiAs}_4$  Einheit (rechts).

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  ist eng verwandt mit dem Antifluorit-Strukturtyp. Diese Verwandtschaft geht auf die literaturbekannten Verbindung  $\text{Li}_5\text{SiP}_3$  und  $\text{Li}_5\text{SiAs}_3$  zurück, die beide im Antifluorittyp in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  kristallisieren.<sup>[83]</sup> Die Pnictogene (P, As) bilden eine kubisch dichteste Packung (*ccp*) während die Silicium- und Lithiumatome statistisch auf die Tetraederlücken verteilt sind. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 5.85 \text{ \AA}$  für  $\text{Li}_5\text{SiP}_3$  und  $a = 6.05 \text{ \AA}$  für  $\text{Li}_5\text{SiAs}_3$ . Diesbezüglich kommt es in  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  mit  $a = 12.063(1) \text{ \AA}$  zu einer Vergrößerung der Elementarzelle und einer Symmetrierniedrigung. Die Arsenatome sind dabei leicht in Richtung der Siliciumatome verschoben und bilden eine verzerrt kubisch dichteste Packung. Die Tetraederlücken werden komplett von Silicium- und Lithiumatomen (Li2, Li3 und Li4) im Verhältnis 1:7 besetzt. Die restlichen Lithiumatome (Li1 und Li5) besetzen einen Teil der Oktaederlücken. Aufgrund der Raumgruppe ( $Pa\bar{3}$ ) liegen die Oktaederlücken auf den drei Wyckoff Positionen  $4a$ ,  $4b$  und  $24d$ . In  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  sind diese Positionen sowohl vollbesetzt ( $4b$ ), als auch teilweise ( $24d$ ) und gar nicht besetzt ( $4a$ ). Die isotype Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ , charakterisiert im Jahr 2016 von *Toffoletti et al.*, wurde aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft zu  $\text{Li}_5\text{SiP}_3$  gleichermaßen als eine Verbindung des Antifluorit-Überstrukturtyps eingeordnet.<sup>[75]</sup>

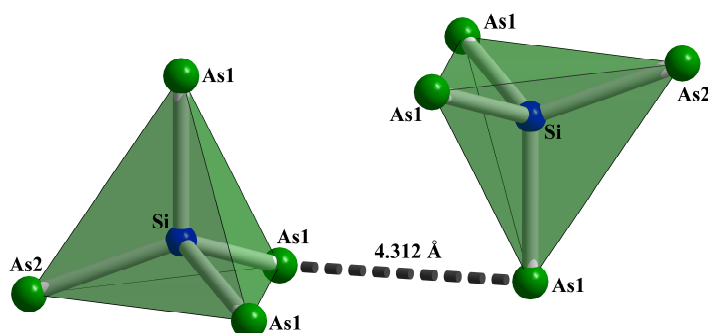


**Abbildung 4.14** Visualisierung des As-As Bindungsabstands von  $4.312 \text{ \AA}$  zwischen den isolierten  $\text{SiAs}_4$ -Tetraedern.

**Tabelle 4.7** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ .

|                                      |                                                                                             |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Verbindung                           | $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$                                                                  |
| Molare Masse                         | $383.3 \text{ g mol}^{-1}$                                                                  |
| Kristallfarbe                        | dunkelrot                                                                                   |
| Kristallsystem                       | kubisch                                                                                     |
| Raumgruppe                           | $Pa\bar{3}$                                                                                 |
| Zellparameter                        | $a = 12.063(1) \text{ \AA}$                                                                 |
| Zellvolumen                          | $V = 1755.3(1) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ                   | $Z = 8$                                                                                     |
| Absorptionskoeffizient               | $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15.135 \text{ mm}^{-1}$                                            |
| Dichte                               | $\rho_{\text{calc}} = 2.9008 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer                       | Rigaku Supernova                                                                            |
| Strahlung                            | $\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$                                           |
| Temperatur                           | 123 K                                                                                       |
| Absorptionskorrektur                 | numerisch <sup>[46]</sup>                                                                   |
| $\theta$ -Messbereich                | $3.78^\circ \leq \theta \leq 30.57^\circ$                                                   |
| Indexbereich                         | $-3 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 8, -9 \leq l \leq 9$                                    |
| Anzahl der Reflexe, $R_{\text{int}}$ | 3623, 0.0168                                                                                |
| Anzahl unabhängiger Reflexe          | 791                                                                                         |
| Parameter                            | 43                                                                                          |
| Strukturlösung                       | <i>Superflip</i> <sup>[47]</sup>                                                            |
| Strukturverfeinerung                 | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| GooF                                 | 1.13                                                                                        |
| $R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$          | 0.0170, 0.0393                                                                              |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)           | 0.0249, 0.0430                                                                              |
| Restelektronendichte                 | $\rho_{\text{min}} = -0.56 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 0.43 \text{ e \AA}^{-3}$ |

#### 4.4.4 Impedanz-Spektroskopie

Für die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurde phasenreines  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von zehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der Dichtefaktor betrug 0.90. Es wurden insgesamt zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen bei Temperaturen von 50 °C – 300 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Anregungsspannung betrug 100 mV. Für die Auswertung wurde der zweite Abkühlzyklus verwendet. Als Ersatzschaltbild diente ein RCPE-Glied.

In den gemessenen Spektren lässt sich auch bei höheren Temperaturen keine für einen Ionenleiter spezifische Warburgdiffusion erkennen. Das Bode-Diagramm zeigt selbst bei 300 °C das charakteristische Verhalten eines elektrischen Halbleiters. In der Impedanzkurve äußert sich dieses Verhalten durch eine Linie parallel zur x-Achse bei niedrigen Frequenzen, siehe Abbildung 4.15. Die Phasenkurve zeigt in diesem Bereich keinerlei Phasenverschiebung und stellt eine Gerade bei 0° dar. Die Kurven bei höheren Frequenzbereichen lassen sich durch ein kapazitives Element CPE beschreiben. Die spezifischen Leitfähigkeiten liegen bei Werten von  $\sigma = 3.93 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (50.1 °C) und  $\sigma = 2.70 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (299.9 °C).

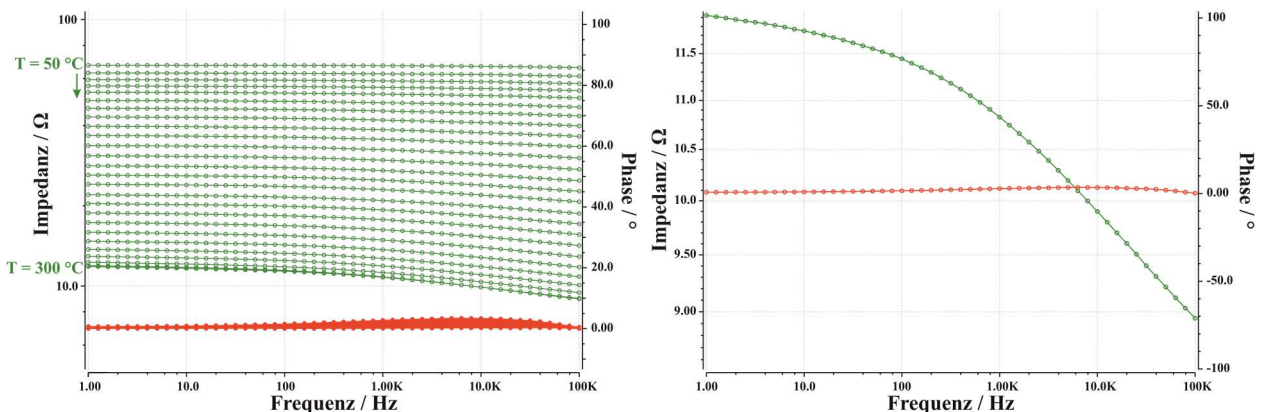


**Abbildung 4.15** Alle gemessenen Bode-Plots, aufgenommen in 10 °C Schritten, von 50 °C – 300 °C (links) und der separate Bode-Plot bei 300 °C (rechts). Im Bode-Plot sind die Impedanzkurven grün dargestellt und die Phasenkurven rot. Die Kreise sind die Messpunkte, die Linien die geglätteten Daten.

Die Aktivierungsenergie lässt sich mit Hilfe des Arrheniusplots ermitteln. Allerdings können die gemessenen Daten nicht mit einer Ausgleichsgeraden beschrieben werden. Die erste Gerade repräsentiert den niedrigen Temperaturbereich (50.1 °C – 120.3 °C), die zweite Gerade den Bereich bei höheren Temperaturen (120.3 °C – 299.9 °C), siehe Abbildung 4.16. Die Aktivierungsenergien sind  $E_A = 0.07 \text{ eV}$  bei niedrigen Temperaturen und  $E_A = 0.17 \text{ eV}$  bei hohen Temperaturen. Der beschriebene Knick im Arrheniusplot könnte erste Hinweise auf eine mögliche Phasenumwandlung von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  geben. Die Durchführung thermischer Analysen für eine genauere Charakterisierung der Verbindung war zum damaligen Zeitpunkt nicht möglich.

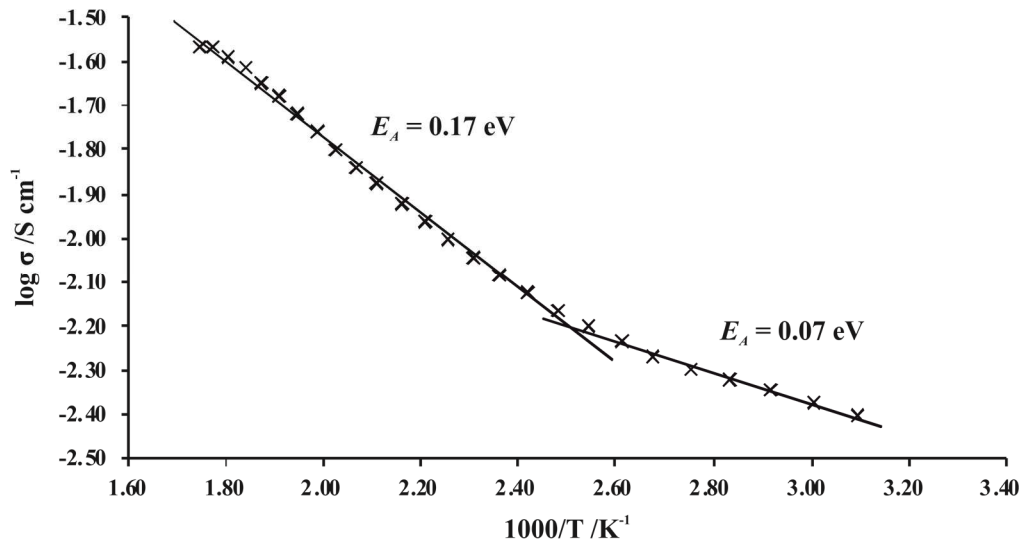


**Abbildung 4.16** Arrheniusplot von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ . Bei niedrigen Temperaturen beträgt  $E_A = 0.07 \text{ eV}$ , bei Temperaturen zwischen  $120^\circ\text{C}$  –  $300^\circ\text{C}$  ist sie mit  $E_A = 0.17 \text{ eV}$  etwas höher.

Bei  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  handelt es sich nicht um eine ionenleitende Verbindung, wie es bei  $\text{Li}_8\text{SiN}_4$ <sup>[63]</sup> und  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75]</sup> der Fall ist, sondern um einen Halbleiter auf Feststoffbasis. Das unkondensierte  $\text{SiAs}_4$  Tetraedergerüst und das Koordinationsnetzwerk der Lithiumionen, entsprechend den Verbindungen  $\text{Li}_8\text{SiN}_4$  und  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ , ließen anfangs ionenleitende Eigenschaften vermuten. In der Struktur ist Lithium sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert, was die Grundlage für verschiedene Diffusionswege schafft. In  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  könnte die Ionenbewegung zwischen kantenverknüpften Tetraedern oder zwischen Oktaeder- und Tetraederlücken, verknüpft über eine gemeinsame Fläche, stattfinden. Mögliche Erklärungen für den dennoch überwiegenden halbleitenden Charakter könnten die Größe und die Polarisierbarkeit der jeweiligen Anionen in der Struktur sein. Arsen besitzt einen größeren Ionenradius und ist stärker polarisierbar als Phosphor und Stickstoff, was den Diffusionsweg der Lithiumionen in  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  verändert bzw. auch behindern kann. Die Verbindung  $\text{Li}_3\text{As}$  zeigt, im Gegensatz zu den Ionenleitern  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{Li}_3\text{P}$ , ebenfalls kein ionenleitendes sondern halbmimetallisches Verhalten.<sup>[103]</sup> Die Autoren begründen diesen Befund gleichermaßen mit der stärkeren Polarisierbarkeit des Arsens, wodurch die chemische Bindung mehr kovalenten Charakter erhält. Theoretische Berechnungen der Bandstruktur für ein besseres Verständnis der elektronischen Eigenschaften von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  stellen das Ziel zukünftiger Arbeiten dar.

## 4.5 Die Verbindung $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$

$\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  wurde nahezu zeitgleich zu dieser Arbeit von *Lee* während ihrer Dissertation synthetisiert.<sup>[95]</sup> Bei *Lee et al.* handelt es sich um die gebrochen stöchiometrische Verbindung  $\text{Li}_{7.97}\text{Ge}_{1.03}\text{As}_4$ , die in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_13$  gelöst und verfeinert wurde. Die Kristallstruktur besteht aus zwei Germaniumlagen, vier Arsenlagen, sieben Lithiumlagen und einer mischbesetzten Lithium/Germaniumlage. Während der Verfeinerung mussten die Auslenkungsparameter aller Lithiumatompositionen fixiert werden. Durch eine alternative Syntheseroute konnte in dieser Arbeit eine andere Modifikation von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  erhalten werden, die isotyp zu  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  kristallisiert. Die entsprechende Phosphidogermanat-Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup> existiert ebenfalls in zwei Modifikationen, in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  ( $\alpha$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ ) und in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  ( $\beta$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ ). Im Folgenden werden Darstellung und chemische Struktur von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $Pa\bar{3}$ ) neu charakterisiert und mögliche Phasenumwandlungen innerhalb dieser Verbindung diskutiert.

### 4.5.1 Darstellung

Die Darstellung eines Einkristalls von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  erfolgte durch eine Festkörperreaktion aus den Edukten  $\text{Li}_3\text{As}$ , Ge und As in einem molaren Verhältnis 8:3:4. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen, homogenisiert und in Graphittiegel überführt. Die Tiegel wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und bei einer Temperatur von 700 °C fünf Tage getempert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen jeweils 0.5 °C/min. Eine phasenreine Darstellung von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht gelungen und stellt das Ziel zukünftiger Arbeiten dar.

### 4.5.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  bildet grauschwarze, blockförmige Kristalle, die empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagieren. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an einem Rigaku Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 123 K bestimmt. Die Lösung der Struktur erfolgte über charge flipping Methoden mit dem Programm *Superflip*<sup>[47]</sup>, für die anschließende Verfeinerung diente das Programm *Jana2006*<sup>[45]</sup>.  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  kristallisiert isotyp zur Silicatverbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205). Die Gitterparameter bei 123 K sind  $a = 12.123(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1781.9(2) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ . Die Atomlagen sind in Tabelle 4.8 aufgelistet, die kristallographischen Daten in Tabelle 4.9 und die anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang (Tabelle A.2.7).

**Tabelle 4.8** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  bei 123K.

| Atom | Wyck. | S.O.F. | x         | y         | z         | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Ge   | 8c    | 1.0    | 0.6275(1) | 0.6275(1) | 0.6275(1) | 0.0093(1)       |
| As1  | 24d   | 1.0    | 0.9872(1) | 0.4942(1) | 0.2439(1) | 0.0103(2)       |
| As2  | 8c    | 1.0    | 0.7435(1) | 0.7435(1) | 0.7435(1) | 0.0098(1)       |
| Li1  | 4b    | 1.0    | 1/2       | 1/2       | 1/2       | 0.075(7)        |
| Li2  | 24d   | 1.0    | 0.8725(9) | 0.6302(9) | 0.118(1)  | 0.032(4)        |
| Li3  | 8c    | 1.0    | 0.122(1)  | 0.122(1)  | 0.122(1)  | 0.037(3)        |
| Li4  | 24d   | 1.0    | 0.6177(7) | 0.375(1)  | 0.1270(7) | 0.016(2)        |
| Li5  | 24d   | 0.1667 | 0.971(6)  | 0.737(3)  | 0.251(2)  | 0.05(2)         |

$\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  kristallisiert isotyp zu dem verwandten Arsenidosilicat  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ , Phosphidosilicat  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75]</sup> und Phosphidogermanat  $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup>. Die Kristallstruktur ist aus einer Germaniumlage, zwei Arsenlagen und fünf Lithiumlagen aufgebaut. Ausgenommen der Atomlage Li5 liegen alle Atompositionen vollbesetzt vor. Die Besetzung der Lithiumlage Li5 wurde, analog zur Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ , auf einen Wert von 0.1667 festgesetzt um die elektroneutrale Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  erreichen zu können. Bei einer freien Verfeinerung dieser Atomlage erhält man die lithiumreichere Verbindung  $\text{Li}_{8.57}\text{GeAs}_4$ , was erneut auf eine ausgedehnte Phasenbreite in diesem System hindeutet. Lässt man die Besetzung aller fünf Lithiumlagen frei verfeinern, kommt man abermals auf eine neutrale Zusammensetzung von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ . Die Substanz verhält sich diesbezüglich entsprechend strukturverwandter Verbindungen und kann durch die Reaktionstemperatur bedingt auf den jeweiligen Lagen mehr oder weniger Lithium aufnehmen.<sup>[101, 102]</sup>

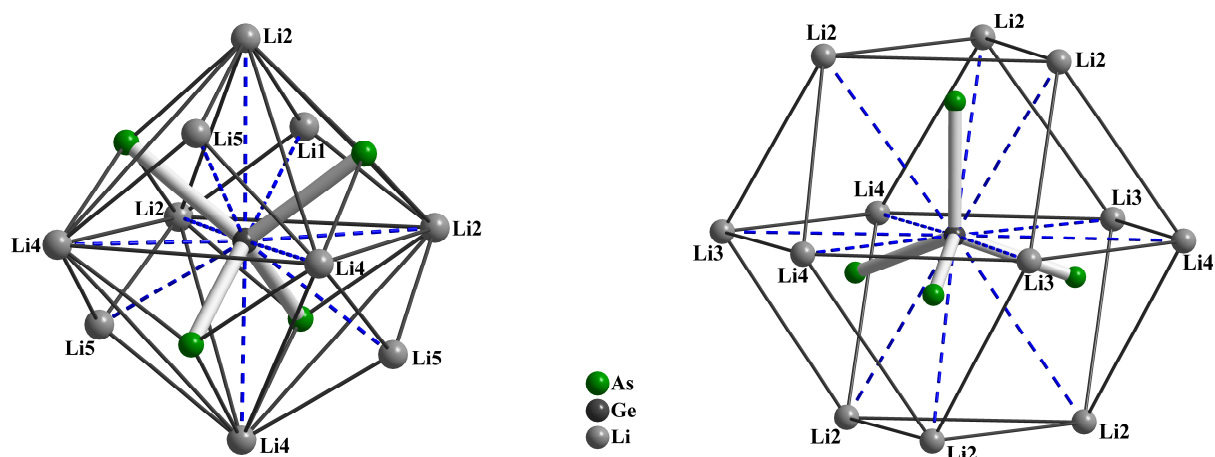


**Abbildung 4.17** Zehn Lithiumatome bilden ein 14-eckiges Polyeder als erste Koordinationssphäre um eine  $\text{GeAs}_4$  Einheit (links); Zwölf Lithiumatome bilden als zweite Koordinationssphäre die Form eines Kuboktaeders um eine  $\text{GeAs}_4$  Einheit (rechts).

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ist aus isolierten  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Dabei ist Germanium tetraedrisch von Arsen koordiniert, siehe Abbildung 4.17. Lithium sitzt in den Tetraeder- und Oktaederlücken und separiert die  $\text{GeAs}_4$ -Tetraeder voneinander. Zehn Lithiumatome überkappen dabei alle Kanten und Flächen eines  $\text{GeAs}_4$ -Tetraeders und bilden mit dem Tetraeder zusammen ein 14-eckiges Polyeder, siehe Abbildung 4.17. Des Weiteren bilden zwölf Lithiumatome im Abstand von  $d(\text{Ge-Li}) = 4.18(1) - 4.29(1) \text{ \AA}$  mit einer  $\text{GeAs}_4$  Einheit eine zweite Koordinationssphäre in Form eines Kuboktaeders, dargestellt in Abbildung 4.17. Die Ge-As Bindungslängen sind mit  $d(\text{Ge-As}) = 2.436(1) - 2.470(1) \text{ \AA}$  gut mit der Literatur vergleichbar ( $d(\text{Ge-As}) = 2.4126(4) - 2.4418(4) \text{ \AA}$  in  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  und  $d(\text{Ge-As}) = 2.456(2) \text{ \AA}$  in  $\text{K}_2\text{GeAs}_2$ ).<sup>[81]</sup> Die As-As Bindungslängen zwischen den isolierten Tetraedern sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Sie haben einen Mindestabstand von  $d(\text{As-As}) = 4.340(1) \text{ \AA}$  und sind weiter voneinander entfernt als die isolierten  $\text{SiAs}_4$ -Tetraeder in  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  ( $d(\text{As-As}) = 4.312 \text{ \AA}$ ).

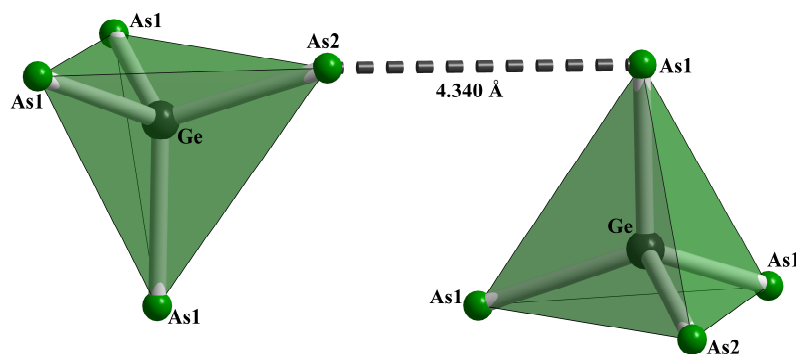


**Abbildung 4.18** Visualisierung des As-As Bindungsabstands von  $4.340 \text{ \AA}$  zwischen den isolierten  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedern.

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  lässt sich vom Antifluorit-Strukturtyp ableiten, was sich, analog zu  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ , auf die Verbindungen  $\text{Li}_5\text{SiP}_3$  und  $\text{Li}_5\text{SiAs}_3$  bezieht.  $\text{Li}_5\text{SiP}_3$  und  $\text{Li}_5\text{SiAs}_3$  kristallisieren beide im Antifluorit-Strukturtyp in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ .<sup>[83]</sup> Die Anionen bilden eine kubisch dichteste Packung (*ccp*) und die Silicium- und Lithiumatome besetzen statistisch die Tetraederlücken. Durch die Vergrößerung der Elementarzelle und der damit verbundenen Symmetrierniedrigung ( $Fm\bar{3}m \rightarrow Fm\bar{3} \rightarrow Pa\bar{3}$ ) erhält man den Strukturtyp von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ . Die Arsenatome in  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  sind leicht in Richtung der Germaniumatome verschoben und bilden dadurch eine verzerrt kubisch dichteste Packung. Die Tetraederlücken werden von Germanium- und Lithiumatomen (Li2, Li3 und Li4) im Verhältnis 1:7 besetzt. Außerdem besetzen die Lithiumatome Li1 und Li5 einen Teil der Oktaederlücken. Die Oktaederlücken der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  liegen auf den drei Wyckoff Positionen  $4a$ ,  $4b$  und  $24d$  und sind in  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  vollbesetzt ( $4b$ ), teilweise besetzt ( $24d$ ) und gar nicht besetzt ( $4a$ ).

Die Struktur von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  passt damit gut in die Reihe der Verbindungen  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ ,  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75]</sup> und  $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup>. Ob es sich bei der Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $P2_13$ )<sup>[95]</sup> von *Lee et al.* um die entsprechende Tieftemperaturmodifikation handelt, kann abschließend nicht geklärt werden. Die

Synthesetemperatur von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $P2_13$ ) betrug  $650\text{ }^\circ\text{C}$  und liegt damit nur  $50\text{ }^\circ\text{C}$  unter den Darstellungsbedingungen von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $Pa\bar{3}$ ). Da eine phasenreine Synthese von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  zum jetzigen Zeitpunkt nicht erfolgreich war, konnten mögliche Phasenübergänge in diesem System noch nicht genauer untersucht werden.

Die verwandte Phosphidogermanat-Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeP}_4$  existiert jedoch ebenfalls in zwei Modifikationen. Die Verbindung  $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup> kristallisiert in der Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  und ist isotyp zu  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ , dargestellt in dieser Arbeit. Die Verbindung  $\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup> kristallisiert bei höheren Temperaturen in der Raumgruppe  $P\bar{4}3n$ . Ein großer struktureller Unterschied zwischen beiden Modifikationen ist die Anordnung der Germaniumatome. Die Struktur von  $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$  besteht ausschließlich aus vollbesetzten Atomlagen (Ge, P1, P2, Li1, Li2, Li3, Li4 und Li5). Die Phosphoratome bilden eine verzerrt kubisch dichteste Packung (*ccp*) während die Kationen in den Tetraeder- und Oktaederlücken sitzen. Die Tetraederlücken werden von Germanium und Lithiumionen (Li1, Li2 und Li3) im Verhältnis 1:7 besetzt. Die restlichen Lithiumionen (Li4 und Li5) besetzten einen Teil der Oktaederlücken, die auf den drei Wyckoff Positionen  $4a$  (vollbesetzt),  $4b$  (vollbesetzt) und  $24d$  (nicht besetzt) liegen.<sup>[84]</sup> Die  $\beta$ -Modifikation besitzt in Bezug auf die  $\alpha$ -Phase eine zusätzliche Germanium- und Lithiumlage. In  $\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$  bilden die Phosphoratome ebenfalls eine verzerrt kubisch dichteste Packung (*ccp*). Die Tetraederlücken werden komplett von Germanium- und Lithiumatomen (Li1 – Li5) im Verhältnis 1:7 besetzt. Die zusätzliche Lithiumlage Li6 besetzt einen Teil der Oktaederlücken. Die Lithiumlagen Li1, Li5 und Li6 sind dabei unterbesetzt. Die Germaniumatome in  $\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$  ordnen sich gemäß dem  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Strukturtyp an, was den wesentlichen Strukturunterschied beider Modifikationen darstellt.<sup>[84]</sup> Weitere niedersymmetrische Modifikationen im System  $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ , analog zu  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $P2_13$ ) von Lee, sind zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch nicht bekannt.

Die Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $P2_13$ ) von Lee *et al.* besitzt in Bezug auf  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $Pa\bar{3}$ ) ebenfalls zusätzliche Atomlagen.<sup>[95]</sup> Sie besteht insgesamt aus vier Arsenlagen, zwei Germaniumlagen, sieben Lithiumlagen und einer mischbesetzten Lithium/Germaniumlage. Genauere Angaben bezüglich der Anordnung der Germaniumatome und der Besetzung der Tetraeder- und Oktaederlücken wurden jedoch nicht gemacht.

Tatsächlich zeigt die zu  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ( $Pa\bar{3}$ ) isotype Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  ( $Pa\bar{3}$ ), dargestellt in dieser Arbeit, ebenfalls einen Hinweis auf eine mögliche Phasenumwandlung. Die Aktivierungsenergie von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  kann nur mit zwei Ausgleichsgeraden beschrieben werden, was auf das Vorkommen einer weiteren Modifikation hindeutet. Die Fehlbesetzung der Lithiumlagen könnte eine mögliche Ursache für die auftretenden Phasenumwandlungen in diesen Verbindungsklassen sein. Die Bildung weiterer Modifikationen ist für  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ , und damit auch für die isotype Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ , sehr wahrscheinlich. Eine phasenreine Synthese von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  mit anschließender Charakterisierung von Phasenumwandlungen mittels Tief- und Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie sollten die Existenz weiterer Modifikationen klären und sind Ziel zukünftiger Arbeiten.

**Tabelle 4.9** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ .

|                                      |                                                                                             |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Verbindung                           | $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$                                                                  |
| Molare Masse                         | $427.8 \text{ g mol}^{-1}$                                                                  |
| Kristallfarbe                        | grauschwarz                                                                                 |
| Kristallsystem                       | kubisch                                                                                     |
| Raumgruppe                           | $P\bar{a}3$                                                                                 |
| Zellparameter                        | $a = 12.123(1) \text{ \AA}$                                                                 |
| Zellvolumen                          | $V = 1781.9(2) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ                   | $Z = 8$                                                                                     |
| Absorptionskoeffizient               | $\mu(\text{MoK}\alpha) = 18.084 \text{ mm}^{-1}$                                            |
| Dichte                               | $\rho_{\text{calc}} = 3.1894 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer                       | Rigaku Supernova                                                                            |
| Strahlung                            | $\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$                                           |
| Temperatur                           | 123 K                                                                                       |
| Absorptionskorrektur                 | numerisch <sup>[46]</sup>                                                                   |
| $\theta$ -Messbereich                | $3.36^\circ \leq \theta \leq 30.57^\circ$                                                   |
| Indexbereich                         | $-16 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 17$                                |
| Anzahl der Reflexe, $R_{\text{int}}$ | 33945, 0.0745                                                                               |
| Anzahl unabhängiger Reflexe          | 902                                                                                         |
| Parameter                            | 48                                                                                          |
| Strukturlösung                       | <i>Superflip</i> <sup>[47]</sup>                                                            |
| Strukturverfeinerung                 | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| GooF                                 | 1.94                                                                                        |
| $R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$          | 0.0380, 0.0890                                                                              |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)           | 0.0583, 0.0930                                                                              |
| Restelektronendichte                 | $\rho_{\text{min}} = -1.98 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 1.74 \text{ e \AA}^{-3}$ |

## 4.6 Die Verbindung $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$

### 4.6.1 Darstellung

Die Darstellung eines Einkristalls von  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  erfolgte durch eine Festkörperreaktion aus den Edukten  $\text{Li}_3\text{As}$ , Ge und As in einem molaren Verhältnis 8:3:4. Die Substanzen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in Graphittiegel überführt. Die Tiegel wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und bei einer Temperatur von 700 °C über einen Zeitraum von fünf Tagen getempert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen jeweils 0.5 °C/min. Die Einwaage mit dem molaren Verhältnis 8:3:4 sollte ursprünglich die Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  ergeben. Aus diesem Ansatz konnte neben der Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  auch ein Kristall mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

### 4.6.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

$\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  bildet schwarze, plättchenförmige Kristalle, die empfindlich auf Luft und Feuchtigkeit reagieren. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an einem Rigaku Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 123 K ermittelt. Für die Lösung der Struktur wurde das Programm *Superflip*<sup>[47]</sup> verwendet, die anschließende Verfeinerung erfolgte mit dem Programm *Jana2006*<sup>[45]</sup>.  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  kristallisiert in der orthorhombischen, zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Die Gitterparameter bei 123 K sind  $a = 6.803(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.938(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.231(1) \text{ \AA}$  und  $V = 2608.5(1) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 4$ ). Die Atomlagen befinden sich in Tabelle 4.10, die kristallographischen Daten in Tabelle 4.11 und die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang (Tabelle A.2.8) aufgelistet. Die Lithiumlage Li2 konnte dabei nur isotrop verfeinert werden und der Auslenkungsparameter von Li1 wurde im letzten Verfeinerungszyklus auf einen sinnvollen Wert von  $U_{\text{eq}} = 0.02 \text{ \AA}^2$  fixiert.

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  besteht aus drei Germaniumlagen, acht Arsenlagen und zwölf Lithiumlagen, die alle vollbesetzt vorliegen. Um eine elektroneutrale Verbindung erreichen zu können, wurde die Besetzung der Lithiumatome fixiert. Bei einer freien Verfeinerung der Atomlagen erhält man die lithiumreichere Verbindung  $\text{Li}_{22.36}\text{Ge}_{3.98}\text{As}_{13}$ . Dies spricht erneut für eine ausgedehnte Phasenbreite im Lithium-Tetrel-Pnictogen System, wie es bereits bei den ähnlichen, etwas lithiumreicheren Verbindungen  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ ,  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ ,  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  und  $\text{Li}_8\text{SnP}_4$  zu beobachten ist.<sup>[75, 101, 102]</sup> Je nach Reaktionstemperatur kann die Substanz mehr oder weniger Lithium aufnehmen und auf den entsprechenden Atomlagen verteilen. Die Gütefaktoren für die frei verfeinerten und fixierten Besetzungsfaktoren sind nahezu identisch, weshalb die Besetzung der Lithiumlagen im letzten Verfeinerungszyklus auf einen Wert von 1.0 festgelegt wurde.

**Tabelle 4.10** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  bei 123K.

| <i>Atom</i> | <i>Wyck.</i> | <i>S.O.F.</i> | <i>x</i>   | <i>y</i>   | <i>z</i>   | <i>U<sub>eq</sub></i> |
|-------------|--------------|---------------|------------|------------|------------|-----------------------|
| Ge1         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.78026(6) | 1/4        | 0.39989(2) | 0.0061(1)             |
| Ge2         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.67333(6) | 1/4        | 0.61389(2) | 0.0057(1)             |
| Ge3         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.64112(4) | 0.44688(2) | 0.62360(2) | 0.00579(8)            |
| As1         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.02885(6) | 1/4        | 0.60203(2) | 0.0055(1)             |
| As2         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.50434(4) | 0.43817(2) | 0.50604(2) | 0.00689(8)            |
| As3         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.00433(4) | 0.15312(1) | 0.39659(2) | 0.00528(9)            |
| As4         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.51824(4) | 0.54247(2) | 0.68899(2) | 0.00601(8)            |
| As5         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.54300(6) | 1/4        | 0.30528(2) | 0.0065(1)             |
| As6         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.53339(6) | 1/4        | 0.49688(2) | 0.0069(1)             |
| As7         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.54336(4) | 0.34259(2) | 0.68610(2) | 0.00579(8)            |
| As8         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.99820(4) | 0.45097(2) | 0.60450(2) | 0.00514(9)            |
| Li1         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.2443(9)  | 0.5525(3)  | 0.5964(3)  | 0.02*                 |
| Li2         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.5925(9)  | 0.6497(3)  | 0.6085(3)  | 0.013(1)**            |
| Li3         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.2672(8)  | 0.1443(3)  | 0.5846(3)  | 0.017(2)              |
| Li4         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.663(1)   | 1/4        | 0.1766(4)  | 0.012(2)              |
| Li5         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.154(1)   | 1/4        | 0.4740(4)  | 0.010(2)              |
| Li6         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.1309(8)  | 0.4497(3)  | 0.4773(3)  | 0.012(2)              |
| Li7         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.8139(9)  | 0.1525(3)  | 0.2739(3)  | 0.018(2)              |
| Li8         | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.8947(8)  | 0.5512(3)  | 0.6816(3)  | 0.009(1)              |
| Li9         | 4 <i>c</i>   | 1.0           | 0.240(1)   | 1/4        | 0.7154(4)  | 0.019(2)              |
| Li10        | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.2129(8)  | 0.4647(3)  | 0.7179(3)  | 0.015(2)              |
| Li11        | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.9352(9)  | 0.3489(3)  | 0.6813(3)  | 0.013(2)              |
| Li12        | 8 <i>d</i>   | 1.0           | 0.8394(9)  | 0.1469(3)  | 0.5194(3)  | 0.017(2)              |

\*  $U_{\text{eq}}$  von Li1 wurde auf den Wert 0.02  $\text{\AA}^2$  fixiert. \*\* Die Atomlage Li2 wurde nur isotrop verfeinert.

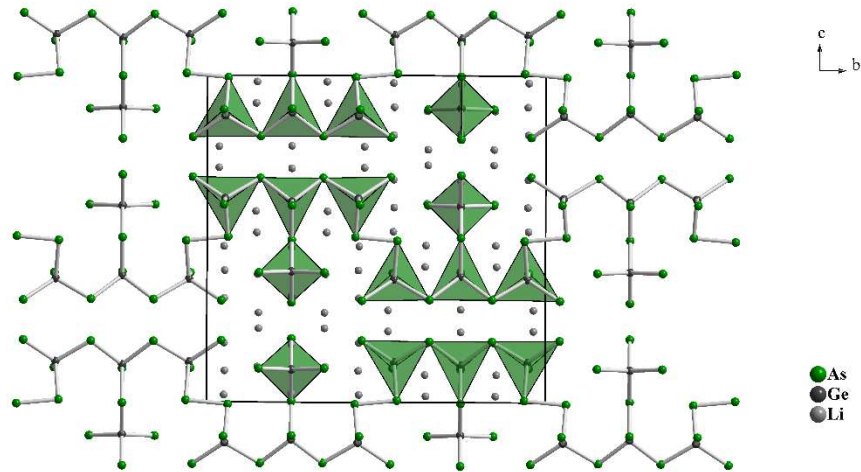


**Abbildung 4.19** Elementarzelle von  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$ .

Die Struktur besteht aus kondensierten  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedern, die durch gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Dabei ist Germanium tetraedrisch von Arsen koordiniert. Abbildung 4.19 zeigt die Elementarzelle von  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  und die spezielle Verknüpfung der Tetraeder. Alle Ecken eines  $\text{GeAs}_4$ -Tetraeders der Atomlage Ge2 sind durch gemeinsame Ecken mit zwei  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedern der Ge3-Lage und einem  $\text{GeAs}_4$ -Tetraeder der Ge1-Lage verknüpft. Sie bilden zusammen eine Einheit aus vier Tetraedern. Diese Einheit wird durch eine homoatomare As-As Bindung mit einer zweiten, invertierten  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedereinheit verbrückt und führt zu isolierten Ketten in  $b$ -Richtung (Abbildung 4.20). Der Bindungsabstand der As-As Verknüpfung beträgt  $d(\text{As}-\text{As}) = 2.4772(4) \text{ \AA}$  und liegt somit in einem für kovalente As-As Abstände signifikanten Bereich.<sup>[104, 105]</sup> Die Lithiumionen sitzen in den Lücken zwischen den Tetraederketten. Da Arsen und Germanium röntgenographisch schwer zu unterscheiden sind, wurde die Arsen-Atomposition As2 auch als Germanium verfeinert. Dies führte zu leicht höheren Gütefaktoren und bestätigt die homoatomare As-As Bindung innerhalb der Struktur.

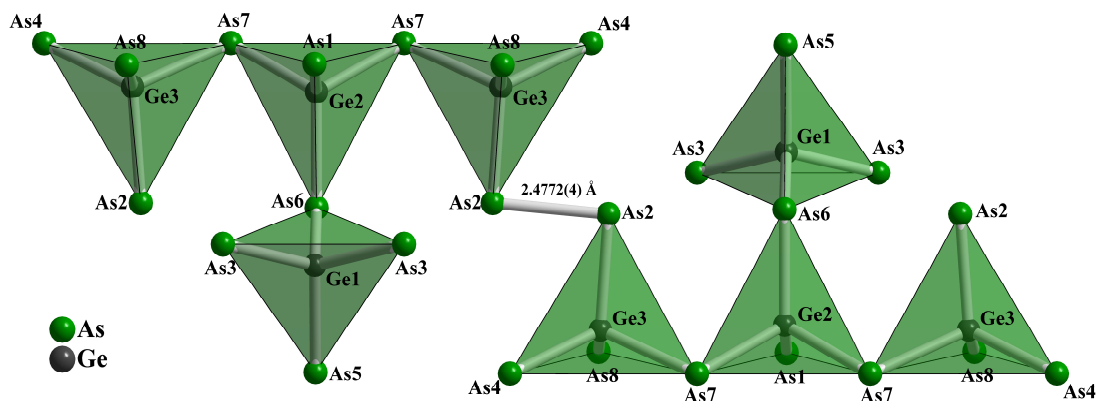


**Abbildung 4.20** Zwei invertierte Tetraedereinheiten, bestehend aus vier eckenverknüpften  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedern und verbunden durch eine homoatomare As-As Bindung.

$\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  ist in Bezug auf  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  eine lithium- und arsenärmere Verbindung. Die Struktur besitzt als besonderes Merkmal kondensierte  $\text{GeAs}_4$ -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken und homoatomare As-As Bindungen verknüpft sind.  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  ist das bisher einzige Arsenidogermanat, das über eine solche Anion-Anion Bindung verfügt. Bei den verwandten Substanzklassen der Oxido-, Nitrido- und Arsenidosilicaten ist, nach bestem Wissen, ebenfalls kein vergleichbares Strukturmotiv bekannt. Ähnliche verbrückende  $Pn-Pn$  Bindungen zeigen lediglich die Phosphidosilicate. Vertreter dieser Art sind unter anderem die Verbindungen  $M_2\text{SiP}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ )<sup>[106, 107]</sup>,  $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{P}_8$ ,<sup>[106]</sup> und  $\text{Li}_3\text{Si}_3\text{P}_7$ <sup>[74]</sup>.  $\text{Ba}_2\text{SiP}_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $\bar{I}42d$  in einem neuen Strukturtyp. Die Struktur besteht aus leicht verzerrten  $\text{SiP}_4$ -Tetraedern, die ausschließlich über homoatomare P-P Bindungen im Abstand von  $d(\text{P-P}) = 2.210(2) \text{ \AA}$  verbunden sind. Dadurch entsteht ein 3D Netzwerk mit Hohlräumen entlang der  $c$ -Richtung, die mit zweiwertigen Bariumionen besetzt sind.<sup>[106, 107]</sup> Die Verbindung  $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{P}_8$  kristallisiert ebenfalls in einem neuen Strukturtyp in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur enthält isolierte Ketten aus  $\text{SiP}_4$ -Tetraedern, die über Ecken, Kanten und P-P Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Bariumionen sitzen als Ladungsausgleich in den Lücken zwischen den Ketten.<sup>[106]</sup> Weiterhin repräsentiert die Verbindung  $\text{Li}_3\text{Si}_3\text{P}_7$  einen neuen Strukturtyp, der verbrückende Polyphosphidketten enthält. Schichten aus eckenverknüpften  $\text{SiP}_4$ -Tetraeder bilden dabei die Basis der Struktur. Zwei dieser Schichten werden durch Polyphosphidketten miteinander verknüpft, was zu einem weiteren individuellen Strukturmotiv führt.<sup>[74]</sup> Das in dieser Arbeit dargestellte  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  passt gut in die Reihe dieser speziellen Verbindungen, da es sich dabei um das erste Arsenidogermanat mit einer homoatomaren As-As Bindung zwischen invertierten Tetraedereinheiten handelt. Die Substanzklassen der Phosphido- und Arsenidotetrelate zeigen somit besondere strukturelle Eigenschaften und ermöglichen auch die Aufklärung und Charakterisierung neuer Strukturtypen.

**Tabelle 4.11** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$ .

|                                      |                                                                                             |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Verbindung                           | $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$                                                   |
| Molare Masse                         | $1410.1 \text{ g mol}^{-1}$                                                                 |
| Kristallfarbe                        | schwarz                                                                                     |
| Kristallsystem                       | orthorhombisch                                                                              |
| Raumgruppe                           | <i>Pnma</i>                                                                                 |
| Zellparameter                        | $a = 6.803(1) \text{ \AA}$<br>$b = 19.938(1) \text{ \AA}$<br>$c = 19.231(1) \text{ \AA}$    |
| Zellvolumen                          | $V = 2608.5(1) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ                   | $Z = 4$                                                                                     |
| Absorptionskoeffizient               | $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.92 \text{ mm}^{-1}$                                             |
| Dichte                               | $\rho_{\text{calc}} = 3.5906 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer                       | Rigaku Supernova                                                                            |
| Strahlung                            | $\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$                                           |
| Temperatur                           | 123 K                                                                                       |
| Absorptionskorrektur                 | numerisch <sup>[46]</sup>                                                                   |
| $\theta$ -Messbereich                | $3.34^\circ \leq \theta \leq 30.71^\circ$                                                   |
| Indexbereich                         | $-9 \leq h \leq 9, -28 \leq k \leq 21, -27 \leq l \leq 24$                                  |
| Anzahl der Reflexe, $R_{\text{int}}$ | 16305, 0.0215                                                                               |
| Anzahl unabhängiger Reflexe          | 3802                                                                                        |
| Parameter                            | 173                                                                                         |
| Strukturlösung                       | <i>Superflip</i> <sup>[47]</sup>                                                            |
| Strukturverfeinerung                 | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| GooF                                 | 1.24                                                                                        |
| $R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$          | 0.0232, 0.0583                                                                              |
| $R_1, wR_2$ (alle Reflexe)           | 0.0299, 0.0616                                                                              |
| Restelektronendichte                 | $\rho_{\text{min}} = -0.82 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 2.54 \text{ e \AA}^{-3}$ |

## 4.7 Einordnung in die Literatur

Mit  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ ,  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ ,  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  und  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  ist es gelungen, weitere Vertreter der neuen Substanzklassen der Arsenidosilicate und Arsenidogermanate darzustellen und zu charakterisieren.

$\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  und  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  sind beides ionenleitende Verbindungen. Sie kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142) und sind isotyp zu  $\text{Li}_2\text{SiP}_2$ .<sup>[75]</sup> Tabelle 4.12 gibt einen Überblick der Gitterparameter bei 123 K. Die Gitterparameter der Verbindungen steigen von Phosphor zu Arsen wie auch von Silicium zu Germanium an. Dieser Trend ist aufgrund der unterschiedlichen Atomgrößen zu erwarten. Von der vierten zur fünften Hauptgruppe sowie von oben nach unten innerhalb dieser Gruppen nimmt der Atomradius kontinuierlich zu.

**Tabelle 4.12** Vergleich der Gitterparameter der isotypen Verbindungen  $\text{Li}_2\text{TiPn}_2$  ( $\text{Ti} = \text{Si, Ge}$ ;  $\text{Pn} = \text{P, As}$ ) bei 123K.

| Verbindung                                | Raumgruppe | $a / \text{\AA}$ | $c / \text{\AA}$ | $V / \text{\AA}^3$ |
|-------------------------------------------|------------|------------------|------------------|--------------------|
| $\text{Li}_2\text{SiP}_2$ <sup>[75]</sup> | $I4_1/acd$ | 12.111(1)        | 18.630(1)        | 2732.6(1)          |
| $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$                | $I4_1/acd$ | 12.568(1)        | 19.408(1)        | 3065.4(3)          |
| $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$                | $I4_1/acd$ | 12.713(1)        | 19.663(1)        | 3177.8(3)          |

Betrachtet man die spezifischen Leitfähigkeiten, ist trotz unterschiedlicher Messtemperaturen ebenfalls ein Trend erkennbar, siehe Tabelle 4.13. Innerhalb der Silicatverbindungen nimmt die Ionenleitfähigkeit von Phosphor zu Arsen leicht ab. Die Aktivierungsenergien sind mit  $E_A = 0.56$  eV identisch. Vergleicht man die Germaniumverbindung  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  mit den isotypen Silicatverbindungen ist zu erkennen, dass die Germaniumverbindung eine deutlich höhere Leitfähigkeit, gepaart mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie ( $E_A = 0.47$  eV), aufweist. Damit handelt es sich bei  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  um einen sehr guten Lithiumfeststoffelektrolyten mit bemerkenswert hohen spezifischen Leitfähigkeiten. Eine Gegenüberstellung mit der korrespondierenden, jedoch noch nicht literaturbekannten, Phosphorverbindung  $\text{Li}_2\text{GeP}_2$  wäre für weiterführende Arbeiten interessant. Durch den Austausch von Arsen durch Phosphor wird die Polarisierbarkeit des Anionengitters herabgesetzt, was einen beachtlichen Einfluss auf den Ionentransport hat. Die Auswirkung der Dynamik des Wirtsgitters auf die Leitfähigkeit von Verbindungen wurde über die Jahre hinweg ausführlich untersucht und charakterisiert.<sup>[108-111]</sup> Es wurde festgestellt, dass es einen Zusammenhang zwischen einem weichen Gitter, d.h. verbreiterten Diffusionspfaden für den Ladungstransport, und hohen Leitfähigkeiten gibt. Allerdings entstehen dadurch auch strukturelle Veränderungen, die der Ionenbewegung entgegenwirken können. Für die Optimierung der Ionenleitung in einem Festkörper ist weiterhin ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung erforderlich. Zeier *et al.* zeigten anhand von Mischkristallreihen, unter anderem der Argyrodite mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ), dass ein stärker polarisierbares Anionengitter nicht zwangsläufig zu einem besseren Ionentransport führt.<sup>[112-115]</sup> Die schwächeren Bindungen innerhalb der Struktur bewirken zwar eine Erniedrigung

der Aktivierungsenergie, allerdings wird dadurch auch der Vorfaktor des Transports  $\sigma_0$  herabgesetzt, was zu einer niedrigeren Leitfähigkeit  $\sigma$  führt.<sup>[112-115]</sup> Es handelt sich somit um widersprüchliche Faktoren, die für eine Verbesserung der Ionenleitfähigkeit gleichermaßen berücksichtigt werden müssen. Dazu gehört nicht nur die Anpassung des Anionengitters, sondern auch ein dafür optimiertes Lithium-Netzwerk. Strukturänderungen, erzeugt durch Substitutionen, können die Ladungsträgerkonzentration einer Verbindung erhöhen und zu Fehlbesetzungen und Umstrukturierungen der Lithiumionen auf ihren Positionen führen.<sup>[116-118]</sup> Solch strukturelle Veränderungen können sich positiv auf die Ionenleitung auswirken. Eine Untersuchung von Mischkristallreihen innerhalb des Lithium-Tetrel-Pnictogen Systems könnte dabei zu neuen Ansätzen führen, die zur Optimierung der Leitfähigkeit beitragen.

**Tabelle 4.13** Überblick der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  und Aktivierungsenergien  $E_A$  der isotypen Verbindungen  $\text{Li}_2\text{TtPn}_2$  ( $\text{Tt} = \text{Si, Ge}$ ;  $\text{Pn} = \text{P, As}$ ).

| Verbindung                                | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$<br>(50 °C) | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$<br>(~75 °C) | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$<br>(300 °C) | $E_A$ / eV |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{Li}_2\text{SiP}_2$ <sup>[75]</sup> |                                                                 | $6.0 \cdot 10^{-6}$                                              |                                                                  | 0.56       |
| $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$                | $6.9 \cdot 10^{-7}$                                             | $2.5 \cdot 10^{-6}$                                              | $3.7 \cdot 10^{-3}$                                              | 0.56       |
| $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$                | $5.8 \cdot 10^{-6}$                                             | $9.9 \cdot 10^{-6}$                                              | $5.9 \cdot 10^{-3}$                                              | 0.47       |

$\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  und  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  kristallisieren isotyp zu den entsprechenden Phosphidverbindungen  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75]</sup> und  $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup> in der kubischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205). Tabelle 4.14 zeigt einen Überblick der Gitterparameter. Auch hier ist aufgrund des Atomgrößentrends der vierten und fünften Hauptgruppe eine Tendenz ersichtlich. Die Gitterparameter sind bei der Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  erwartungsgemäß am größten und liegen somit im Trend.

**Tabelle 4.14** Vergleich der Gitterparameter der isotypen Verbindungen  $\text{Li}_8\text{TtPn}_4$  ( $\text{Tt} = \text{Si, Ge}$ ;  $\text{Pn} = \text{P, As}$ ).

| Verbindung                                         | Raumgruppe  | $a$ / Å   | $V$ / Å <sup>3</sup> |
|----------------------------------------------------|-------------|-----------|----------------------|
| $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75]*</sup>         | $Pa\bar{3}$ | 11.678(1) | 1592.8(1)            |
| $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]**</sup> | $Pa\bar{3}$ | 11.801(1) | 1643.9(1)            |
| $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ <sup>*</sup>            | $Pa\bar{3}$ | 12.063(1) | 1755.3(1)            |
| $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ <sup>*</sup>            | $Pa\bar{3}$ | 12.123(1) | 1781.9(2)            |

\* Gitterparameter bei 123 K. \*\* Gitterparameter aus Pulverdaten bei Raumtemperatur.

$\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  konnte phasenrein dargestellt und impedanzspektroskopisch untersucht werden. Tabelle 4.15 zeigt die spezifischen Leitfähigkeiten, sowie die Aktivierungsenergien der strukturverwandten Verbindungen bei ausgewählten Temperaturen. Die Arsenidosilicat-Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  zeigt dabei die höchste Leitfähigkeit und die niedrigste Aktivierungsenergie. Allerdings handelt es sich bei dieser Verbindung bereits um einen Halbleiter mit elektrischen Leitfähigkeiten. Die entsprechenden Phosphidverbindungen zeigen das Verhalten eines Ionenleiters mit etwas höheren Aktivierungsenergien. Die ionischen Leitfähigkeiten von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$

und  $\alpha$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$  liegen erwartungsgemäß unter der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ .<sup>[75, 84]</sup> Bei der Verbindung  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  soll es sich ebenfalls um einen Halbleiter handeln.<sup>[95]</sup> Eine phasenreine Darstellung sowie eine genaue Charakterisierung der Leitfähigkeiten ist Ziel zukünftiger Arbeiten.

**Tabelle 4.15** Überblick der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  und Aktivierungsenergien  $E_A$  der isotypen Verbindungen  $\text{Li}_8\text{TiPn}_4$  ( $\text{Ti} = \text{Si, Ge; Pn} = \text{P, As}$ ).

| Verbindung                                           | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$<br>(25 – 50 °C) | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$<br>(~75 °C) | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$<br>(300 °C) | $E_A$ / eV    |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------|
| $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ <sup>[75, 84]</sup>        | $4,5 \cdot 10^{-5}$                                                  | $1,2 \cdot 10^{-4}$                                              |                                                                  | 0.53          |
| $\alpha$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ <sup>[84]</sup> | $1,8 \cdot 10^{-5}$                                                  |                                                                  |                                                                  | 0.44          |
| $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$                           | $3,9 \cdot 10^{-3}$                                                  | $4,5 \cdot 10^{-3}$                                              | $2,7 \cdot 10^{-2}$                                              | 0.07 und 0.17 |

$\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  ist in Bezug auf  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  eine lithium- und arsenärmere Verbindung mit besonderen strukturellen Eigenschaften. Die Struktur besteht aus eckenverknüpften  $\text{GeAs}_4$ -Tetraedereinheiten, die über homoatomare As-As Bindungen verknüpft sind.  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$  stellt damit das erste Arsenidogermanat dar, das dieses spezielle Strukturmotiv mit verbrückender Anion-Anion Bindung enthält.

Insgesamt handelt es sich bei den neuen Substanzklassen der Arsenidosilicate und Arsenidogermanate um vielversprechende Verbindungen mit interessanten strukturellen und elektronischen Eigenschaften. Aufgrund ihrer hohen ionischen Leitfähigkeiten sind die dargestellten Substanzen durchaus aussichtsreiche Materialien für die Lithiumfeststofftechnologie.

## 5. Das System $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$

### 5.1 Literaturübersicht

In der Literatur gibt es eine große Anzahl an Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M^I_3Pn^VQ_4$  ( $M^I = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{NH}_4$ ;  $Pn^V = \text{P} - \text{Sb}$ ;  $Q = \text{O} - \text{Se}$ ). Tabelle 5.1 zeigt einen Überblick dieser literaturbekannten Metallate (V) mit den entsprechenden Raumgruppen. In diesem System sind  $Pmn2_1$  und  $Pnma$  die dominierenden Raumgruppen. Als monovalente Kationen treten vorwiegend die Alkalimetalle auf. Die Münzmetalle werden in dieser Zusammensetzung durch Kupfer und Silber repräsentiert. Ein weiterer, ausgefallener Vertreter für einwertige Kationen in dieser Art von Verbindungen ist Ammonium in  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ .

Es ist deutlich zu erkennen, dass in dieser Art der Zusammensetzung fast sämtliche Kombinationen aus monovalentem Kation und Chalkogen realisierbar sind. Auffallend ist allerdings die fehlende Beschreibung ternärer Lithium-Selen Verbindungen in diesem System. Dagegen sind die ternären Lithium-Pentel-Chalkogenide für Sauerstoff und Schwefel nahezu vollständig untersucht. Das Lithiumthioantimonat (V)  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  war ebenfalls lange Zeit nicht bekannt und konnte erst im Jahr 2015 von *Huber* dargestellt und charakterisiert werden.<sup>[16]</sup> Dabei handelt es sich um eine Verbindung des Wurtzstannittyps, die sich mit Hilfe eines Bärnighausen Stammbaums vom Lonsdaleit ableiten lässt.<sup>[22, 34]</sup> Anhand der kovalenten Mischreihe  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$  entwarfen *Pfützner* und *Bernert* für solche Tetraederverbindungen ein Modell zur Strukturvorhersage.<sup>[34]</sup> Dieses Konzept wurde von *Huber* durch die Verbindung  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ , sowie zweier Kupfersubstitutionsvarianten ( $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ ), auch auf ionische Lithiumverbindungen erweitert.<sup>[16]</sup> Zur Überprüfung beider Vorhersagemodelle wurden schon früher weitere Mischkristalle des Lithium-Kupfer-Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  dargestellt.<sup>[39]</sup> Der Fokus lag dabei auf der Strukturbestimmung mittels Rietveldanalyse, den temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen und der Berechnung der Tetraedervolumina. Tabelle 5.2 zeigt einen Überblick der fünf bereits bekannten Mischkristalle dieses Systems, zusammen mit den Gitterparametern und dem entsprechenden Aristotyp. Die beiden Randphasen  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  sind dort ebenfalls aufgelistet.

**Tabelle 5.1** Übersicht literaturbekannter Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $M^I_3Pn^VQ_4$  ( $M^I = \text{Li} - \text{Cs}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{NH}_4$ ;  $Pn^V = \text{P} - \text{Sb}$ ;  $Q = \text{O} - \text{Se}$ ).

|           | <b>P</b>                  |                                                        | <b>As</b>                     |                                              | <b>Sb</b>                     |                                                   |
|-----------|---------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>O</b>  | $\text{Li}_3\text{PO}_4$  | $Pmn2_1^{[119]}$<br>$Pnma^{[122]}$                     | $\text{Li}_3\text{AsO}_4$     | $Pmn2_1^{[120]}$<br>$Pnma^{[123]}$           | $\text{Li}_3\text{SbO}_4$     | $P2/c^{[121]}$                                    |
|           | $\text{Na}_3\text{PO}_4$  | $P\bar{4}2_1c^{[124]}$<br>$Fm\bar{3}m^{[127]}$         | $\text{Na}_3\text{AsO}_4$     | $Pmn2_1^{[125]}$<br>$Pnma^{[125]}$           | $\text{Na}_3\text{SbO}_4$     | $P2/c^{[126]}$                                    |
|           | $\text{K}_3\text{PO}_4$   | $Pnma^{[128]}$                                         | $\text{K}_3\text{AsO}_4$      | $Cccm^{[129]}$                               | $\text{K}_3\text{SbO}_4$      | $P2/c^{[130]}$                                    |
|           | $\text{Rb}_3\text{PO}_4$  | $Pnma^{[131]}$                                         |                               |                                              |                               |                                                   |
|           | $\text{Cs}_3\text{PO}_4$  | $Pnma^{[131]}$                                         | $\text{Cs}_3\text{AsO}_4$     | $Pnma^{[129]}$                               | $\text{Cs}_3\text{SbO}_4$     | $Pnma^{[132]}$                                    |
|           | $\text{Cu}_3\text{PO}_4$  | $P\bar{3}^{[133]}$                                     |                               |                                              |                               |                                                   |
|           | $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  | $P\bar{4}3n^{[134]}$<br>$Fm\bar{3}m^{[127]}$           | $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$     | $P\bar{4}3n^{[134]}$                         | $\text{Ag}_3\text{SbO}_4$     | $P4_122^{[135]}$                                  |
| <b>S</b>  | $\text{Li}_3\text{PS}_4$  | $Pmn2_1^{[136]}$<br>$Pnma^{[138]}$                     | $\text{Li}_3\text{AsS}_4$     | $Pmn2_1^{[16, 137]}$<br>$P4_2/nmc^{[137]}$   | $\text{Li}_3\text{SbS}_4$     | $Pmn2_1^{[16]}$<br>$P\bar{4}2_1c^{[17, 141]}$     |
|           | $\text{Na}_3\text{PS}_4$  | $P\bar{4}2_1c^{[17, 139]}$<br>$I\bar{4}3m^{[17, 140]}$ | $\text{Na}_3\text{AsS}_4$     | $P\bar{4}2_1c^{[17]}$<br>$I\bar{4}3m^{[17]}$ | $\text{Na}_3\text{SbS}_4$     | $I\bar{4}3m^{[17, 142]}$                          |
|           | $\text{K}_3\text{PS}_4$   | $Pnma^{[143]}$                                         | $\text{K}_3\text{AsS}_4$      | $Pc2_1n^{[144]}$                             | $\text{K}_3\text{SbS}_4$      | $Cmc2_1^{[145]}$<br>$I\bar{4}3m^{[142]}$          |
|           | $\text{Rb}_3\text{PS}_4$  | $Pnma^{[146]}$                                         |                               |                                              | $\text{Rb}_3\text{SbS}_4$     | $Pnma^{[147]}$                                    |
|           | $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  | $Pmn2_1^{[149, 150]}$                                  | $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$     | $Pmn2_1^{[35, 151]}$                         | $\text{Cs}_3\text{SbS}_4$     | $Pnma^{[148]}$                                    |
|           | $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  | $Pmn2_1^{[153]}$                                       | $\text{Ag}_3\text{AsS}_4$     | $Pmn2_1^{[154]}$                             | $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$     | $I\bar{4}2m^{[150, 152]}$                         |
|           |                           |                                                        | $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ | $Pnma^{[155]}$                               | $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ | $I\bar{4}3m^{[156]}$                              |
| <b>Se</b> | $\text{Na}_3\text{PSe}_4$ | $P\bar{4}2_1c^{[17]}$<br>$I\bar{4}3m^{[17, 157]}$      |                               |                                              | $\text{Na}_3\text{SbSe}_4$    | $P\bar{4}2_1c^{[17]}$<br>$I\bar{4}3m^{[17, 142]}$ |
|           | $\text{K}_3\text{PSe}_4$  | $Pnma^{[158]}$                                         | $\text{K}_3\text{AsSe}_4$     | $Pnma^{[159]}$                               | $\text{K}_3\text{SbSe}_4$     | $R3c^{[160]}$                                     |
|           |                           |                                                        | $\text{Rb}_3\text{AsSe}_4$    | $Pnma^{[161]}$                               | $\text{Rb}_3\text{SbSe}_4$    | $Pnma^{[161]}$                                    |
|           | $\text{Cs}_3\text{PSe}_4$ | $Pnma^{[162]}$                                         | $\text{Cs}_3\text{AsSe}_4$    | $Pnma^{[161]}$                               | $\text{Cs}_3\text{SbSe}_4$    | $Pnma^{[161]}$                                    |
|           | $\text{Cu}_3\text{PSe}_4$ | $Pmn2_1^{[163]}$                                       | $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$    | $I\bar{4}2d^{[164]}$<br>$F\bar{4}3m^{[166]}$ | $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$    | $I\bar{4}2m^{[163, 165]}$<br>$F\bar{4}3m^{[166]}$ |
|           | $\text{Ag}_3\text{PSe}_4$ | $Pmn2_1^{[167]}$                                       |                               |                                              |                               |                                                   |

$\text{Li}_3\text{SbS}_4$  kristallisiert als Abkömmling des Wurtzitstrukturtyps in der orthorhombischen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31). Die Struktur besteht aus eckenverknüpften  $\text{SbS}_4$  und  $\text{LiS}_4$ -Tetraedern und passt damit gut in die Reihe der  $\text{Li}_3PnQ_4$  ( $Pn = \text{P}, \text{As}$ ;  $Q = \text{O}, \text{S}$ ) Verbindungen derselben Raumgruppe. Die zweite Randphase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  (Nr. 121) in einer Zinkblendeüberstruktur. Die Struktur ist

ebenfalls aus Tetraedern aufgebaut. Dabei sind Kupfer und Antimon beide tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Die Darstellung der Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgte durch Einwaage der phasenreinen Randphasen in 10 % Schritten. Die von der Einwaage leicht abweichenden Zusammensetzungen kommen durch die Reaktion der Lithiumedukte mit der Graphitschicht zustande. In allen Substitutionskristallen sind die Atompositionen der einwertigen Kationen statistisch mit Lithium und Kupfer mischbesetzt. Die lithiumreicheren Mischkristalle  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  kristallisieren isotyp zu  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup> in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) in einem Abkömmling der Wurtzitstruktur.<sup>[39]</sup>  $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$  konnte als einzige Zusammensetzung auf der kupferreichen Seite des Systems dargestellt werden.<sup>[39]</sup>  $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  (Nr. 121) und ist isotyp zur reinen Kupferverbindung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup>. Innerhalb der Mischreihe nehmen die Gitterparameter – ausgenommen der Parameter  $c$  beim Zinkblendestrukturtyp – linear mit zunehmender Substitution von Lithium durch Kupfer ab. Die Pulverdiffraktogramme der eingesetzten, phasenreinen Edukte  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  und die entsprechenden Reflexlisten befinden sich im Anhang (A.3.1 und A.3.2).

**Tabelle 5.2** Übersicht der bereits dargestellten Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

| Zusammensetzung                                                | $a / \text{\AA}$ | $b / \text{\AA}$ | $c / \text{\AA}$ | $V / \text{\AA}^3$ | Aristotyp  |
|----------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------|
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup>                      | 7.958(1)         | 6.840(1)         | 6.384(1)         | 347.49(5)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.928(1)         | 6.793(1)         | 6.374(1)         | 343.25(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.894(1)         | 6.753(1)         | 6.363(1)         | 339.19(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.851(1)         | 6.714(1)         | 6.350(1)         | 334.75(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.808(1)         | 6.684(1)         | 6.339(1)         | 330.81(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 5.457(1)         |                  | 10.711(1)        | 318.97(1)          | Zinkblende |
| $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup>                     | 5.391(1)         |                  | 10.764(1)        | 312.83(9)          | Zinkblende |

An allen fünf Substitutionsverbindungen wurden temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Tabelle 5.3 zeigt eine Übersicht der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien bei ausgewählten Temperaturen.

**Tabelle 5.3** Übersicht der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  und der Aktivierungsenergien  $E_A$  des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

| Zusammensetzung                                                | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (270 °C) | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (300 °C) | $E_A / \text{eV}$ |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup>                      | $3.2 \cdot 10^{-7}$                                           | $2.3 \cdot 10^{-6}$                                           | 1.3               |
| $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | $9.7 \cdot 10^{-7}$                                           | $2.5 \cdot 10^{-6}$                                           | 0.85              |
| $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | $5.6 \cdot 10^{-7}$                                           | $1.4 \cdot 10^{-6}$                                           | 0.78              |
| $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | $8.0 \cdot 10^{-7}$                                           | $2.0 \cdot 10^{-6}$                                           | 0.86              |
| $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | $1.2 \cdot 10^{-6}$                                           | $2.5 \cdot 10^{-6}$                                           | 0.54              |
| $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | $1.2 \cdot 10^{-2}$                                           | $1.3 \cdot 10^{-2}$                                           | 0.13 & 0.07       |
| $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup>                      | $1.0 \cdot 10^{-1}$                                           | $1.0 \cdot 10^{-1}$                                           | 0.03 & 0.01       |

Bei  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  handelt es sich um Ionenleiter, mit ähnlichen Leitfähigkeiten. Das Impedanzspektrum von  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  zeigt dagegen auch bei höheren Temperaturen keinen Hinweis auf eine Ionenleitung. Es handelt sich bei der Zusammensetzung um einen Halbleiter mit mäßigen Leitfähigkeiten.  $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  zeigen ebenfalls das typische Verhalten eines elektrischen Halbleiters, deren Leitfähigkeiten ab einem Temperaturbereich von 210 °C nicht mehr signifikant ansteigen. Die Aktivierungsenergien können nur mit zwei Ausgleichsgeraden beschrieben werden und liegen in einem sehr niedrigen Bereich ( $E_A = 0.13$  und  $0.07$  eV für  $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$  und  $E_A = 0.03$  und  $0.01$  eV für  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ).<sup>[39]</sup> Allgemein nehmen die Aktivierungsenergien von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  kontinuierlich ab. Eine leichte Abweichung dieses Trends ist bei der Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  sichtbar. Diese Substitutionsverbindung konnte zum damaligen Zeitpunkt nicht phasenrein dargestellt werden und die Verunreinigungen sind eine mögliche Erklärung der abweichenden Messwerte.

Betrachtet man die Tetraedervolumina aller dargestellten Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ , wird die Relevanz des ionischen und kovalenten Bindungsanteils für die Strukturvorhersage deutlich. Tabelle 5.4 zeigt eine Übersicht der einzelnen Tetraedervolumina und den dadurch berechneten  $\overline{\Delta V_t}$ -Werten.<sup>[39]</sup> Laut dem Vorhersagemodell nach *Bernert* sollten alle Zusammensetzungen der Mischreihe in einer Zinkblendeüberstruktur kristallisieren. Für die kupferreicheren Mischkristalle mit mehr kovalenten Anteilen kann das bestätigt werden. Mit  $\overline{\Delta V_t} = 3.8$  % für  $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$  und  $\overline{\Delta V_t} = 3.3$  % für  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  liegen beide Werte unter 5 % und der Zinkblendestrukturtyp wird favorisiert. Im Falle der Substitutionsverbindungen auf der lithiumreicheren Seite des Systems muss aufgrund des steigenden ionischen Bindungscharakters auf das Konzept von *Huber* zurückgegriffen werden. Im Falle von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  sind die Tetraedervolumina der monovalenten Kationen  $V_T(M^I)$  größer als die Volumina der  $\text{PnS}_4$ -Tetraeder. Das bestätigt das Strukturvorhersagemodell von *Huber*, da laut seinem Konzept eine Tetraederverbindung nur dann im Zinkblendestrukturtyp kristallisiert, wenn  $V_T(M^I) \leq V_T(\text{Pn})$  erfüllt ist. Dieser Zusammenhang ist auch bei  $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  gegeben.

**Tabelle 5.4** Übersicht der einzelnen Tetraedervolumina und  $\overline{\Delta V_t}$ -Werte des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

| Zusammensetzung                                                | $V_T(M^I) / \text{\AA}^3$ | $V_T(\text{Pn}) / \text{\AA}^3$ | $\overline{\Delta V_t} / \%$ |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup>                      | 7.32 & 7.70               | 6.52                            | 4.8                          |
| $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.18 & 7.73               | 6.56                            | 4.2                          |
| $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.03 & 7.62               | 6.62                            | 3.9                          |
| $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 6.90 & 7.50               | 6.63                            | 3.7                          |
| $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 6.77 & 7.35               | 6.69                            | 3.3                          |
| $\text{Li}_{0.73}\text{Cu}_{2.27}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 6.40 & 6.91               | 6.89                            | 3.8                          |
| $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[35]</sup>                      | 6.32 & 6.50               | 6.95                            | 3.3                          |

Aufgrund noch fehlender Zusammensetzungen auf der kupferreichen Seite der Mischreihe konnte der genaue Kupfergehalt, bei dem die Zinkblendeüberstruktur auftritt, nicht genau bestimmt werden. Außerdem zeigen sich einige Abweichungen bei  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ , die auf enthaltene Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Im folgenden Kapitel wurden  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  und noch nicht bekannte Zusammensetzungen der Mischreihe  $\text{Li}_3\text{SbS}_4 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$  phasenrein dargestellt und anhand Pulverdiffraktometrie und Impedanz-Spektroskopie weiter charakterisiert. Außerdem wurde das System vollständig mittels UV-VIS Spektroskopie untersucht, sodass ein Vergleich zwischen optischer und thermischer Bandlücke gezogen werden kann.

## 5.2 Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$

Die phasenreine Darstellung der Mischkristalle erfolgte durch eine Festkörperreaktion aus den Randphasen  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  in molaren Verhältnissen von 2:1 ( $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ ), 0.3:2.7 ( $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ ), 0.6:2.4 ( $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ ), 0.9:2.1 ( $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ ), 1.2:1.8 ( $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$ ) und 1.5:1.5 ( $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$ ). Die Edukte wurden in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen, fein homogenisiert und in graphitierte Quarzampullen überführt. Die Ampullen wurden zehn Tage bei einer Temperatur von 500 °C getempert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 0.5 °C/min. Die Zusammensetzungen  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$  wurden anschließend erneut unter Argon-Schutzgasatmosphäre gemörsert und zur besseren Homogenisierung ein zweites Mal unter gleichen Bedingungen getempert.

## 5.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung

### 5.3.1 Die Zusammensetzung $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$

Die Strukturverfeinerung von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  erfolgte durch Rietveldverfeinerung anhand des Strukturmodells von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup>. Die graue Substanz wurde in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörsert, in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) präpariert und an einem STOE STADI P Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ ) vermessen. Der  $2\theta$ -Winkelbereich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms betrug  $2.000^\circ \leq 2\theta \leq 69.485^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.015^\circ$ .

Der Profilit erfolgte mit dem in *Jana2006* integrierten Le Bail Algorithmus.<sup>[45]</sup> Der Untergrund wurde durch ein Legendre-Polynom 15. Grades angepasst. Anschließend wurden die Zellparameter, die Nullpunktverschiebung und das Reflexprofil verfeinert. Letzteres erfolgte

mittels einer Pseudo-Voigt Funktion mit zwölflichem FWHM (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum). Die verfeinerten Parameter waren die Gitterparameter ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), der Nullpunkt, die Profilparameter ( $GW$ ,  $GU$ ,  $GV$ ,  $LX$  und  $LY$ ) und die Asymmetrie der Reflexprofile ( $H/L$  und  $S/L$  verknüpft durch die Gleichung  $H/L = S/L$ ).

Die Verfeinerung der Struktur von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  basiert auf 4500 Messpunkten. Es wurden die Profilskalierung, die Atompositionen und die isotropen Auslenkungsparameter von Antimon, Schwefel und der mischbesetzten Kupfer/Lithium-Lagen verfeinert. Das Profil konnte zu Werten von  $R_p = 3.76\%$  und  $wR_p = 4.69\%$  (erwartet  $3.80\%$ ) verfeinert werden. Die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung sind  $R_{obs} = 3.77\%$  ( $R_{all} = 4.02\%$ ) und  $wR_{obs} = 3.39\%$  ( $wR_{all} = 3.43\%$ ). Das verfeinerte Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  und der dazugehörige Differenzplot sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

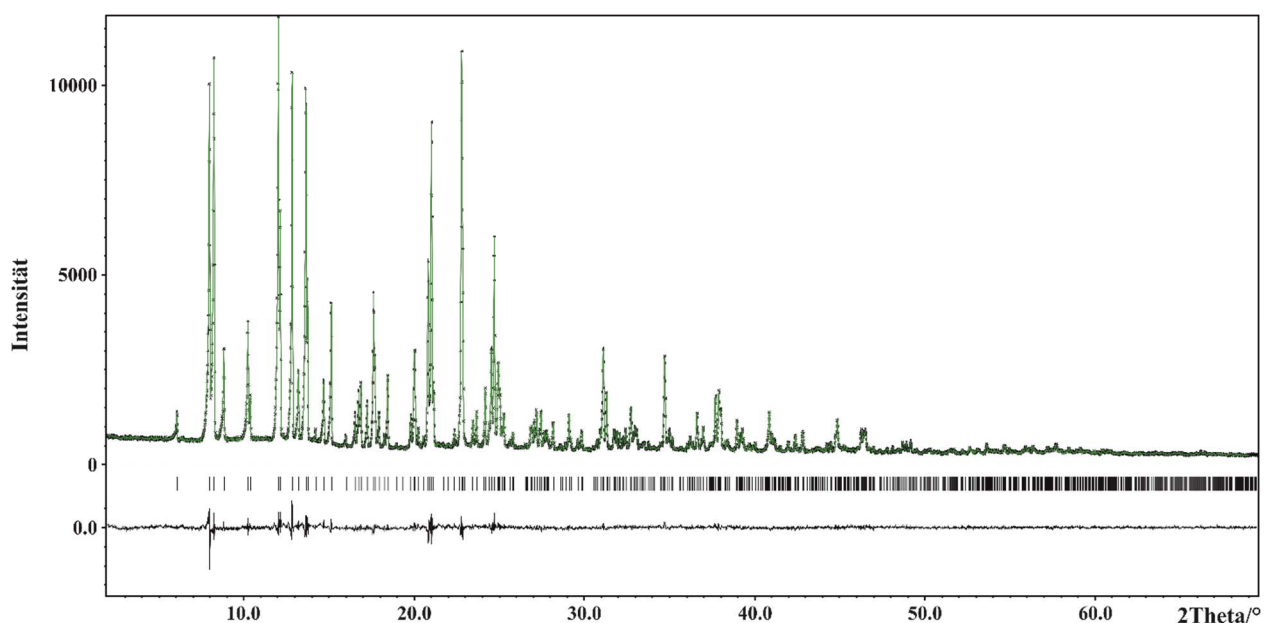


**Abbildung 5.1** Gefittetes Pulverdiffraktogramm der Rietveldverfeinerung von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  mit entsprechendem Differenzplot. Die Messpunkte sind schwarz dargestellt, der Fit grün.

Die lithiumreiche Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup> im Wurtzitstrukturtyp in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31). Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 7.848(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.713(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.350(1) \text{ \AA}$  und  $V = 334.51(1) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 2$ ). Die Atomkoordinaten befinden sich in Tabelle 5.5 und die kristallographischen Daten in Tabelle 5.6.

**Tabelle 5.5** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ .

| <i>Atom</i> | <i>Wyck.</i> | <i>S.O.F.</i>    | <i>x</i>  | <i>y</i>  | <i>z</i> | <i>U<sub>iso</sub></i> |
|-------------|--------------|------------------|-----------|-----------|----------|------------------------|
| Sb1         | 2 <i>a</i>   | 1.0              | 0         | 0.3283(2) | 0.545(6) | 0.0104(3)              |
| S1          | 2 <i>a</i>   | 1.0              | 0         | 0.3162(8) | 0.917(6) | 0.019(1)               |
| S2          | 4 <i>b</i>   | 1.0              | 0.7440(3) | 0.8338(7) | 0.921(6) | 0.0186(8)              |
| S3          | 2 <i>a</i>   | 1.0              | 0         | 0.6594(8) | 0.425(6) | 0.019(1)               |
| Li1/Cu1     | 4 <i>b</i>   | 0.562(2)/0.438*  | 0.7489(2) | 0.1723(5) | 0.052(7) | 0.020(1)               |
| Li2/Cu2     | 2 <i>a</i>   | 0.864(3)/0.136** | 0         | 0.649(1)  | 0.052(9) | 0.024(4)               |

\*  $a[\text{Cu1}] = 1 - a[\text{Li1}]$  \*\*  $a[\text{Cu2}] = 1 - a[\text{Li2}]$ 

Lithium und Kupfer sind statistisch auf die Lithiumpositionen verteilt, wobei Kupfer die allgemeine 4*b*-Lage Li1/Cu1 präferiert. Sie ist zu 56.2 % mit Lithium und zu 43.8 % mit Kupfer besetzt. Die spezielle 2*a*-Lage Li2/Cu2 enthält 86.4 % Lithium und 13.6 % Kupfer. Die Bindungsabstände zwischen monovalentem Kation und Schwefel sind  $d(\text{Cu1/Li1-S}) = 2.35(6) - 2.42(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Cu2/Li2-S}) = 2.37(7) - 2.50(2) \text{ \AA}$ . Sie liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Bindungsabstände in  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $d(\text{Li-S}) = 2.35(5) - 2.55(4) \text{ \AA}$ ).<sup>[16]</sup> Die Sb-S Bindungsabstände in  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  betragen  $d(\text{Sb-S}) = 2.34(2) - 2.36(6) \text{ \AA}$  und sind gut mit den Sb-S Abständen in  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $d(\text{Sb-S}) = 2.33(1) - 2.34(1) \text{ \AA}$ )<sup>[16]</sup> vergleichbar. Die berechneten Tetraedervolumina in  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  besitzen Werte von  $V_T(\text{Li1/Cu1}) = 6.90 \text{ \AA}^3$ ,  $V_T(\text{Li2/Cu2}) = 7.47 \text{ \AA}^3$  und  $V_T(\text{Sb}) = 6.64 \text{ \AA}^3$ . Damit sind die Volumina der  $M^{\text{I}}$ -Tetraeder, verglichen mit denen der Randphase  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $V_T(\text{Li}) = 7.32 \text{ \AA}^3$  und  $7.70 \text{ \AA}^3$ )<sup>[16]</sup>, gesunken. Dagegen hat sich der Wert für die  $\text{SbS}_4$ -Tetraedervolumina bezüglich  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $V_T(\text{Sb}) = 6.52 \text{ \AA}^3$ )<sup>[16]</sup> minimal vergrößert. Die Berechnung der durchschnittlichen Abweichung der Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ergibt für  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  einen Wert von  $\overline{\Delta V_i} = 3.5 \text{ \%}$ . Das Strukturvorhersagemodell nach *Bernert* favorisiert demnach den Zinkblendestrukturtyp. Die Zusammensetzung kristallisiert jedoch isotyp zu  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  in einer Wurtzitüberstruktur und verdeutlicht, dass das Modell für ionische Verbindungen nicht mehr zuverlässig anwendbar ist. Das Vorhersagekonzept von *Huber* besagt allerdings, dass eine ionische Lithium-Tetraederbindung nur dann im Zinkblendetyp kristallisiert, wenn der Zusammenhang  $V_T(Pn) \geq V_T(M^{\text{I}})$  gegeben ist. In  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  gilt  $V_T(\text{Li/Cu}) > V_T(\text{Sb})$ , was eine Zuordnung der richtigen Strukturvariante wieder ermöglicht.

**Tabelle 5.6** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ .

|                              |                                                                                             |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zusammensetzung              | $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$                                              |
| Molare Masse                 | $328.1 \text{ g mol}^{-1}$                                                                  |
| Farbe                        | grau                                                                                        |
| Kristallsystem               | orthorhombisch                                                                              |
| Raumgruppe                   | $Pmn2_1$                                                                                    |
| Zellparameter                | $a = 7.848(1) \text{ \AA}$<br>$b = 6.713(1) \text{ \AA}$<br>$c = 6.350(1) \text{ \AA}$      |
| Zellvolumen                  | $V = 334.51(1) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ           | $Z = 2$                                                                                     |
| Absorptionskoeffizient       | $\mu(\text{MoK}\alpha_1) = 8.337 \text{ mm}^{-1}$                                           |
| Dichte                       | $\rho_{\text{calc}} = 3.2574 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer               | STOE STADI P                                                                                |
| Strahlung                    | $\text{MoK}\alpha_1, \lambda = 0.70932 \text{ \AA}$                                         |
| Temperatur                   | 293 K                                                                                       |
| $2\theta$ -Messbereich       | $2.000^\circ \leq 2\theta \leq 69.485^\circ$                                                |
| $2\theta$ -Schrittweite      | $0.015^\circ$                                                                               |
| Anzahl der Messpunkte        | 4500                                                                                        |
| Parameter, Constraints       | 47, 2                                                                                       |
| Programm                     | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| Profilfunktion               | Pseudo-Voigt                                                                                |
| Untergrundfunktion           | Legendre-Polynom 15. Grades                                                                 |
| GooF                         | 1.24                                                                                        |
| $R_p, wR_p, wR_p$ (erwartet) | 0.0376, 0.0469, 0.0380                                                                      |
| $R, wR$ (gemessene Reflexe)  | 0.0377, 0.0339                                                                              |
| $R, wR$ (alle Reflexe)       | 0.0402, 0.0343                                                                              |
| Restelektronendichte         | $\rho_{\text{min}} = -3.72 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 1.78 \text{ e \AA}^{-3}$ |

### 5.3.2 Die Zusammensetzung $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$

Die Verfeinerung der Struktur von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  erfolgte durch Rietveldverfeinerung anhand des Modells von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup>. Dafür wurde die Substanz unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörsert, in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) überführt und bei 293 K an einem STOE STADI P Diffraktometer vermessen. Die Pulverdiffraktogramme wurden bei der Wellenlänge  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) in einem  $2\theta$ -Bereich von  $2.000^\circ - 93.485^\circ$  und einer Schrittweite von  $0.015^\circ$  aufgenommen. Für eine bessere Statistik und Qualität der Daten wurden zwei Pulverdiffraktogramme aufsummiert.

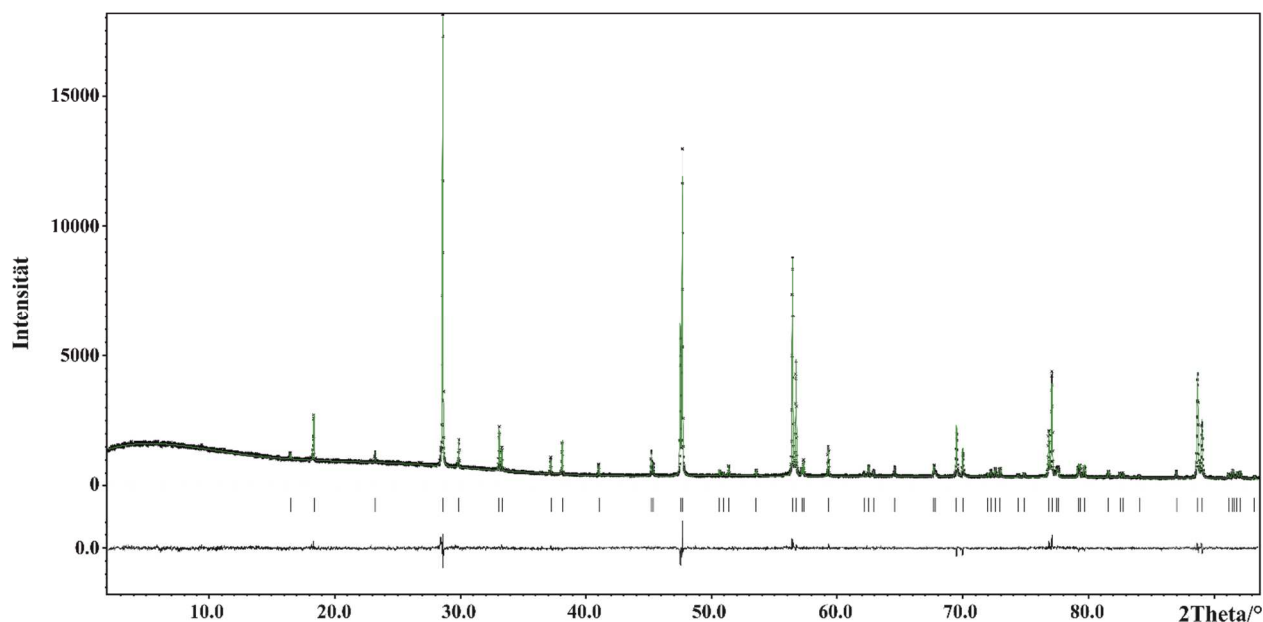


**Abbildung 5.2** Gefittetes Pulverdiffraktogramm der Rietveldverfeinerung von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  mit entsprechendem Differenzplot. Die Messpunkte sind schwarz dargestellt, der Fit grün.

Die Profilanpassung des Diffraktogramms erfolgte mit Hilfe des *le Bail* Algorithmus, implementiert im Programm *Jana2006*.<sup>[45]</sup> Der Untergrund wurde durch ein Legendre-Polynom 15. Grades gefittet. Anschließend wurden die Zellparameter, die Nullpunktverschiebung und das Reflexprofil angeglichen. Letzteres erfolgte mittels einer Pseudo-Voigt Funktion mit zwölfmaligem FWHM (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum). Die für den Fit einbezogenen Parameter waren die Gitterparameter ( $a$ ,  $c$ ), der Nullpunkt, die Profilparameter ( $GW$ ,  $GU$ ,  $GV$ ,  $LX$  und  $LY$ ) und die Asymmetrie der Reflexprofile ( $H/L$  und  $S/L$  verknüpft durch die Gleichung  $H/L = S/L$ ).

Die Strukturverfeinerung erfolgte anhand des Strukturmodells der isotypen Verbindung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup> mit dem Rietveld-Algorithmus in *Jana2006*<sup>[45]</sup>. Sie basiert auf insgesamt 6100 Messpunkten. Dabei wurden die Profilskalierung, sämtliche Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter von Antimon, Schwefel und der gemischt besetzten Kupfer/Lithium-Lagen verfeinert. Die Gütefaktoren der Profilanpassung sind  $R_p = 3.16 \%$  und  $wR_p = 4.30 \%$  (erwartet  $3.74 \%$ ). Die Struktur konnte zu Werten von  $R_{obs} = 3.28 \%$  ( $R_{all} = 3.75 \%$ ) und  $wR_{obs} = 3.28 \%$  ( $wR_{all} = 3.75 \%$ ) verfeinert werden. Abbildung 5.2 zeigt das verfeinerte Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  mit dem entsprechenden Differenzplot.

**Tabelle 5.7** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ .

| Atom    | Wyck. | S.O.F.           | x         | y         | z         | $U_{\text{eq}}$ |
|---------|-------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Sb1     | 2a    | 1.0              | 0         | 0         | 0         | 0.0086(3)       |
| S1      | 8i    | 1.0              | 0.2477(4) | 0.2477(4) | 0.3704(4) | 0.0199(5)       |
| Cu1/Li1 | 4d    | 0.883(7)/0.117*  | 0         | 1/2       | 3/4       | 0.0148(6)       |
| Cu2/Li2 | 2b    | 0.738(7)/0.262** | 0         | 0         | 1/2       | 0.0099(9)       |

\*  $a[\text{Li1}] = 1 - a[\text{Cu1}]$  \*\*  $a[\text{Li2}] = 1 - a[\text{Cu2}]$ 

$\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  kristallisiert isotyp zur entsprechenden Randphase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  in einer Zinkblendeüberstruktur in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  (Nr. 121). Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 5.403(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.739(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 313.50(1) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ . Die Atomkoordinaten befinden sich in Tabelle 5.7, die kristallographischen Daten in Tabelle 5.8 und die anisotropen Auslenkungsparameter im Anhang (Tabelle A.3.3). Die Kupferlagen sind statistisch mit Lithium mischbesetzt. Die 4d-Lage Cu1/Li1 ist zu 88.3 % mit Kupfer und zu 11.7 % mit Lithium besetzt. Die 2b-Lage Cu2/Li2 enthält 73.8 % Kupfer und 26.2 % Lithium. Die Bindungsabstände zwischen monovalentem Kation und Schwefel sind  $d(\text{Cu1/Li1-S}) = 2.307(3) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Cu2/Li2-S}) = 2.349(3) \text{ \AA}$ . Sie sind damit fast identisch zu den Cu-S Bindungsabständen in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  ( $d(\text{Cu1-S}) = 2.309(1) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Cu2-S}) = 2.332(1) \text{ \AA}$ ).<sup>[150]</sup> Der Sb-S Bindungsabstand in  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  beträgt  $d(\text{Sb-S}) = 2.378(3) \text{ \AA}$  und ist gut mit dem Abstand in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  mit  $d(\text{Sb-S}) = 2.384(1) \text{ \AA}$  vergleichbar.<sup>[150]</sup> Die berechneten Tetraedervolumina in  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  besitzen Werte von  $V_T(\text{Cu1/Li1}) = 6.30 \text{ \AA}^3$ ,  $V_T(\text{Cu2/Li2}) = 6.65 \text{ \AA}^3$  und  $V_T(\text{Sb}) = 6.90 \text{ \AA}^3$ . Damit liegen sie in einem ähnlichen Bereich wie die Tetraedervolumina in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  ( $V_T(\text{Cu1}) = 6.32 \text{ \AA}^3$ ,  $V_T(\text{Cu2}) = 6.50 \text{ \AA}^3$  und  $V_T(\text{Sb}) = 6.95 \text{ \AA}^3$ ).<sup>[16]</sup> Die anschließende Berechnung der durchschnittlichen Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ergibt einen Wert von  $\overline{\Delta V}_t = 3.7 \text{ \%}$ .  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  bestätigt somit das Vorhersagemodell von *Bernert*, wonach die Zusammensetzung den Zinkblendestrukturtyp bevorzugt. Das Vorhersagekonzept nach *Huber* trifft mit  $V_T(\text{Sb}) > V_T(\text{Cu1/Li1})$  und  $V_T(\text{Sb}) > V_T(\text{Cu2/Li2})$  ebenfalls zu. Der ionische Einfluss von Lithium ist somit noch relativ gering.

**Tabelle 5.8** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ .

|                             |                                                                                             |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zusammensetzung             | $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$                                              |
| Molare Masse                | 412.6 g mol <sup>-1</sup>                                                                   |
| Farbe                       | dunkelgrau                                                                                  |
| Kristallsystem              | tetragonal                                                                                  |
| Raumgruppe                  | $\bar{4}2m$                                                                                 |
| Zellparameter               | $a = 5.403(1) \text{ \AA}$<br>$c = 10.739(1) \text{ \AA}$                                   |
| Zellvolumen                 | $V = 313.50(1) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ          | $Z = 2$                                                                                     |
| Absorptionskoeffizient      | $\mu(\text{CuK}\alpha_1) = 55.528 \text{ mm}^{-1}$                                          |
| Dichte                      | $\rho_{\text{calc}} = 4.3704 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer              | STOE STADI P                                                                                |
| Strahlung                   | $\text{CuK}\alpha_1, \lambda = 1.54059 \text{ \AA}$                                         |
| Temperatur                  | 293 K                                                                                       |
| $2\theta$ -Messbereich      | $2.000^\circ \leq 2\theta \leq 93.485^\circ$                                                |
| $2\theta$ -Schrittweite     | $0.015^\circ$                                                                               |
| Anzahl der Messpunkte       | 6100                                                                                        |
| Parameter, Constraints      | 39, 0                                                                                       |
| Programm                    | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| Profilfunktion              | Pseudo-Voigt                                                                                |
| Untergrundfunktion          | Legendre-Polynom 15. Grades                                                                 |
| GooF                        | 1.15                                                                                        |
| $R_p, wR_p, wRp$ (erwartet) | 0.0316, 0.0430 0.0374                                                                       |
| $R, wR$ (gemessene Reflexe) | 0.0328, 0.0375                                                                              |
| $R, wR$ (alle Reflexe)      | 0.0328, 0.0375                                                                              |
| Restelektronendichte        | $\rho_{\text{min}} = -1.38 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 0.51 \text{ e \AA}^{-3}$ |

### 5.3.3 Die Zusammensetzung $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$

Mittels Rietveldanalyse anhand des Strukturmodells von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup> wurde die Struktur von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  verfeinert. Dafür wurde die Substanz unter Argon-Schutzgasatmosphäre homogenisiert und in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) präpariert. Die Diffraktogramme wurden bei 293 K an einem STOE STADI P Diffraktometer mit der Wellenlänge  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) gemessen. Der  $2\theta$ -Bereich erstreckte sich von  $2.000^\circ - 90.185^\circ$ , die Schrittweite betrug  $0.015^\circ$ . Für eine bessere Statistik wurden zwei Pulverdiffraktogramme aufsummiert.

Die Profilverfeinerung von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  erfolgte durch den Le Bail Algorithmus, implementiert in *Jana2006*.<sup>[45]</sup> Der Untergrund wurde durch ein Legendre-Polynom 15. Grades verfeinert, das Reflexprofil durch eine Pseudo-Voigt Profilfunktion mit zwölfmaligem FWHM (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum). Dabei wurden die Gitterparameter ( $a$ ,  $c$ ), der Nullpunkt, die Profilparameter ( $GW$ ,  $GU$ ,  $GV$ ,  $LX$  und  $LY$ ) und die Asymmetrie der Reflexprofile ( $H/L$  und  $S/L$  verknüpft durch die Gleichung  $H/L = S/L$ ) berücksichtigt.

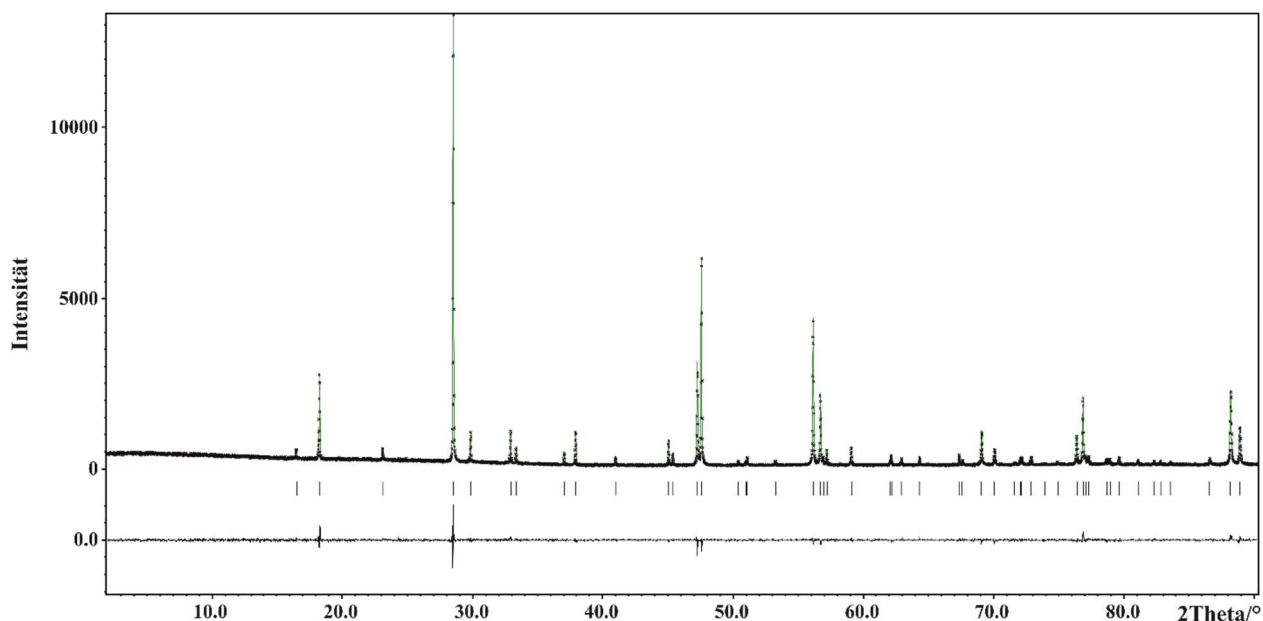


**Abbildung 5.3** Gefittetes Pulverdiffraktogramm der Rietveldverfeinerung von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  mit entsprechendem Differenzplot. Die Messpunkte sind schwarz dargestellt, der Fit grün.

Die Strukturverfeinerung erfolgte durch das Modell der isotypen Randphase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup> mit dem Rietveld-Algorithmus in *Jana2006*.<sup>[45]</sup> Die Verfeinerung basiert auf 5880 Messpunkten. Dabei wurden die Profilskalierung, die Atompositionen, die isotropen Auslenkungsparameter von Antimon, sowie die anisotropen Auslenkungsparameter der Schwefel- und Kupfer/Lithium-Lagen miteinbezogen. Das Profil kann zu Gütefaktoren von  $R_p = 5.07 \%$  und  $wR_p = 6.56 \%$  (erwartet  $6.38 \%$ ) gefittet werden. Die Werte für die Strukturverfeinerung sind  $R_{obs} = 2.95 \%$  ( $R_{all} = 3.04 \%$ ) und  $wR_{obs} = 3.09 \%$  ( $wR_{all} = 3.11 \%$ ). Abbildung 5.3 zeigt das gefittete Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  und den zugehörigen Differenzplot.

**Tabelle 5.9** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ .

| Atom    | Wyck. | S.O.F.            | x         | y         | z         | $U_{eq}$   |
|---------|-------|-------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Sb1     | 2a    | 1.0               | 0         | 0         | 0         | 0.0021(4)* |
| S1      | 8i    | 1.0               | 0.2511(3) | 0.2511(3) | 0.3709(4) | 0.0120(6)  |
| Cu1/Li1 | 4d    | 0.824(6)/0.176**  | 0         | 1/2       | 3/4       | 0.0081(7)  |
| Cu2/Li2 | 2b    | 0.598(6)/0.402*** | 0         | 0         | 1/2       | 0.007(1)   |

\* Die Atomlage Sb1 wurde nur isotrop verfeinert \*\*  $a[\text{Li1}] = 1 - a[\text{Cu1}]$  \*\*\*  $a[\text{Li2}] = 1 - a[\text{Cu2}]$

$\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  (Nr. 121). Die Substitutionsverbindung ist isotyp zur entsprechenden Kupferverbindung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup> und die Struktur lässt sich vom Stannit ableiten. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 5.434(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.732(1) \text{ \AA}$  und  $V = 316.85(1) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 2$ ). Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 5.9 aufgelistet, die kristallographischen Daten in Tabelle 5.10 und die anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang (Tabelle A.3.4). Die Cu1/Li1-Atomlage ist zu 17.6 % mit Lithium mischbesetzt, die Cu2/Li2-Atomlage enthält bereits 40.2 % Lithium. Damit ist der prozentuale Lithiumanteil auf beiden Atompositionen signifikant gestiegen. Die Cu/Li-S Bindungsabstände ( $d(\text{Cu1/Li1-S}) = 2.318(3) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Cu2/Li2-S}) = 2.375(3) \text{ \AA}$ ) haben sich im Vergleich zur lithiumärmeren Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  ( $d(\text{Cu1/Li1-S}) = 2.307(3) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Cu2/Li2-S}) = 2.349(3) \text{ \AA}$ ) etwas vergrößert. Der Bindungsabstand zwischen Antimon und Schwefel im System  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  sinkt dagegen deutlich mit zunehmendem Lithiumanteil ( $d(\text{Sb-S}) = 2.361(3) \text{ \AA}$  in  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ ,  $d(\text{Sb-S}) = 2.378(3) \text{ \AA}$  in  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  und  $d(\text{Sb-S}) = 2.384(1) \text{ \AA}$  in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ).<sup>[150]</sup> Betrachtet man die berechneten Tetraedervolumina, ist dort ebenfalls ein Trend für den wachsenden, ionischen Charakter erkennbar. Mit steigendem Lithiumgehalt erhöhen sich die Werte von  $V_T(\text{Cu/Li})$ , während das Volumen der Antimontetraeder  $V_T(\text{Sb})$  kontinuierlich sinkt. Die entsprechenden Werte für  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  sind  $V_T(\text{Cu1/Li1}) = 6.38 \text{ \AA}^3$ ,  $V_T(\text{Cu2/Li2}) = 6.88 \text{ \AA}^3$  und  $V_T(\text{Sb}) = 6.76 \text{ \AA}^3$ . Die dadurch berechnete durchschnittliche Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen  $\overline{\Delta V}_t$  ergibt einen Wert von 3.3 %. Damit liegt  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  in den gültigen Bereichen beider Vorhersagekonzepte, die den Zinkblendestrukturtyp favorisieren.<sup>[16, 34]</sup>

**Tabelle 5.10** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ .

|                              |                                                                                             |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zusammensetzung              | $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$                                              |
| Molare Masse                 | $397.9 \text{ g mol}^{-1}$                                                                  |
| Farbe                        | dunkelgrau                                                                                  |
| Kristallsystem               | tetragonal                                                                                  |
| Raumgruppe                   | $I\bar{4}2m$                                                                                |
| Zellparameter                | $a = 5.434(1) \text{ \AA}$<br>$c = 10.732(1) \text{ \AA}$                                   |
| Zellvolumen                  | $V = 316.85(1) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ           | $Z = 2$                                                                                     |
| Absorptionskoeffizient       | $\mu(\text{CuK}\alpha_1) = 54.06 \text{ mm}^{-1}$                                           |
| Dichte                       | $\rho_{\text{calc}} = 4.1712 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer               | STOE STADI P                                                                                |
| Strahlung                    | $\text{CuK}\alpha_1, \lambda = 1.54059 \text{ \AA}$                                         |
| Temperatur                   | 293 K                                                                                       |
| $2\theta$ -Messbereich       | $2.000^\circ \leq 2\theta \leq 90.185^\circ$                                                |
| $2\theta$ -Schrittweite      | $0.015^\circ$                                                                               |
| Anzahl der Messpunkte        | 5880                                                                                        |
| Parameter, Constraints       | 38, 0                                                                                       |
| Programm                     | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| Profilfunktion               | Pseudo-Voigt                                                                                |
| Untergrundfunktion           | Legendre-Polynom 15. Grades                                                                 |
| GooF                         | 1.03                                                                                        |
| $R_p, wR_p, wR_p$ (erwartet) | 0.0507, 0.0656, 0.0638                                                                      |
| $R, wR$ (gemessene Reflexe)  | 0.0295, 0.0309                                                                              |
| $R, wR$ (alle Reflexe)       | 0.0304, 0.0311                                                                              |
| Restelektronendichte         | $\rho_{\text{min}} = -1.12 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 0.54 \text{ e \AA}^{-3}$ |

### 5.3.4 Die Zusammensetzung $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$

Durch eine Rietveldverfeinerung anhand des Modells von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup> konnte die Struktur von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  verfeinert werden. Dafür wurde die Substanz unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörst und in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) überführt. Das Pulverdiffraktogramm wurde bei 293 K an einem STOE STADI P Diffraktometer mit der Wellenlänge  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) in einem  $2\theta$ -Messbereich von  $2.000^\circ - 90.185^\circ$  aufgenommen. Die Schrittweite betrug dabei  $0.015^\circ$ .

Die Profilverfeinerung wurde mit dem in *Jana2006* implementierten le Bail Algorithmus durchgeführt.<sup>[45]</sup> Der Fit des Untergrunds erfolgte anhand eines Legendre-Polynoms 15. Grades, die Anpassung des Reflexprofils durch eine Pseudo-Voigt Profildfunktion mit zwölflichem FWHM (Full Width at Half Maximum). Es wurden die Gitterparameter ( $a$ ,  $c$ ), der Nullpunkt, die Profilparameter ( $GW$ ,  $GU$ ,  $GV$ ,  $LX$  und  $LY$ ) und die Asymmetrie der Reflexprofile ( $H/L$  und  $S/L$ ) verknüpft durch die Gleichung  $H/L = S/L$ ) verfeinert.

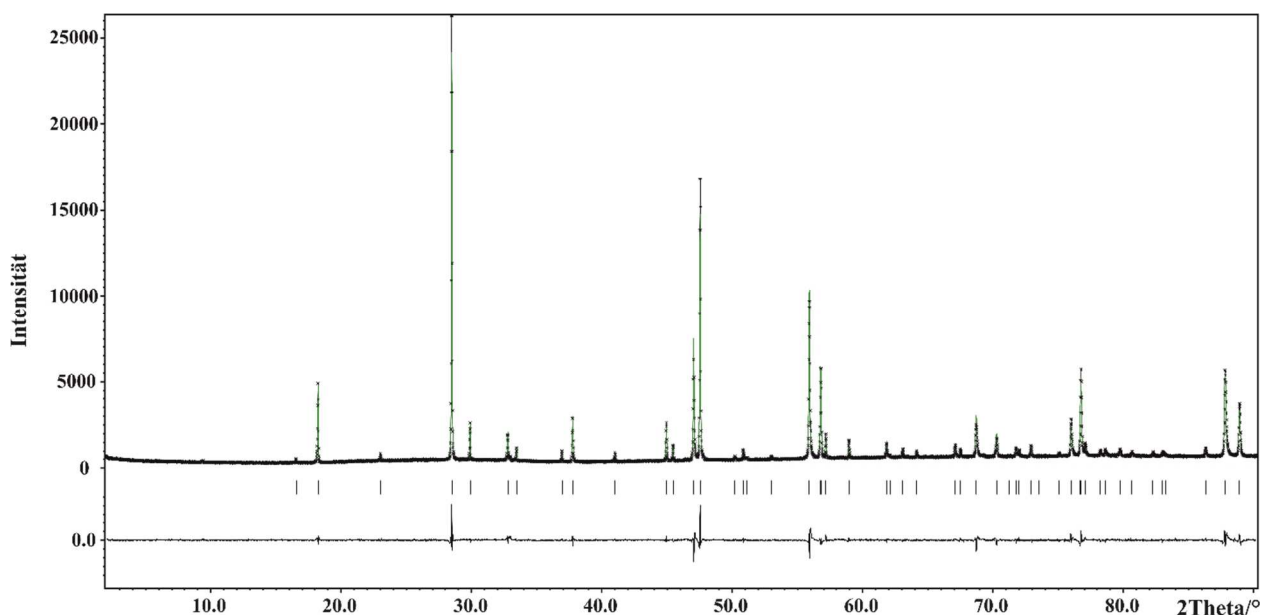


**Abbildung 5.4** Gefittetes Pulverdiffraktogramm der Rietveldverfeinerung von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  mit entsprechendem Differenzplot. Die Messpunkte sind schwarz dargestellt, der Fit grün.

Die Strukturverfeinerung von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  wurde mit dem Rietveld-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt und basiert auf insgesamt 5880 Messpunkten.<sup>[45]</sup> Als Modell diente die Struktur der isotypen Verbindung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ .<sup>[150]</sup> Es wurden die Profilskalierung, die Atompositionen, die isotropen Auslenkungsparameter von Antimon und Schwefel, sowie die anisotropen Auslenkungsparameter der beiden Kupfer/Lithium-Lagen verfeinert. Das Profil kann zu Werten von  $R_p = 4.65 \%$  und  $wR_p = 6.39 \%$  (erwartet  $3.92 \%$ ) angepasst werden. Die Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung sind  $R_{obs} = 3.38 \%$  ( $R_{all} = 3.51 \%$ ) und  $wR_{obs} = 3.84 \%$  ( $wR_{all} = 3.85 \%$ ). Die Atomkoordinaten befinden sich in Tabelle 5.11, die kristallographischen Daten in Tabelle 5.12

und die anisotropen Auslenkungsparameter im Anhang (Tabelle A.3.5). Der Fit des Pulverdiffraktogramms mit entsprechendem Differenzplot ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

**Tabelle 5.11** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ .

| Atom    | Wyck. | S.O.F.            | x         | y         | z         | $U_{\text{eq}}$ |
|---------|-------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Sb1     | 2a    | 1.0               | 0         | 0         | 0         | 0.0051(5)*      |
| S1      | 8i    | 1.0               | 0.2521(4) | 0.2521(4) | 0.3702(5) | 0.0109(7)*      |
| Cu1/Li1 | 4d    | 0.827(7)/0.173**  | 0         | 1/2       | 3/4       | 0.0120(8)       |
| Cu2/Li2 | 2b    | 0.453(7)/0.547*** | 0         | 0         | 1/2       | 0.011(2)        |

\* Die Atomlagen Sb1 und S1 wurden nur isotrop verfeinert \*\*  $a[\text{Li1}] = 1 - a[\text{Cu1}]$  \*\*\*  $a[\text{Li2}] = 1 - a[\text{Cu2}]$

$\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup> in der tetragonalen Raumgruppe  $\bar{I}42m$  (Nr. 121) in einem Abkömmling der Zinkblendestruktur. Die verfeinerten Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 5.459(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.704(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 318.92(1) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 2$ . Der prozentuale Anteil an Lithium hat sich mit 17.3 % auf der 4d-Atomposition kaum verändert. Dagegen ist die Cu2/Li2 Lage bereits mit mehr Lithium (54.7 %) als Kupfer (45.3 %) besetzt. Damit ist der ionische Charakter innerhalb des Systems von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  zu  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  signifikant gestiegen, was sich auch bei der Cu2/Li2-S Bindungslänge bemerkbar macht. Die Bindungsabstände zwischen monovalentem Kation und Schwefel in  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  sind  $d(\text{Cu1/Li1-S}) = 2.319(3) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Cu2/Li2-S}) = 2.391(3) \text{ \AA}$ . Der Sb-S Bindungsabstand beträgt  $d(\text{Sb-S}) = 2.365(3) \text{ \AA}$ . Während die Werte der Sb und Cu1/Li1-Lagen praktisch identisch zu der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  ( $d(\text{Cu1/Li1-S}) = 2.318(3) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Sb-S}) = 2.361(3) \text{ \AA}$ ) sind, hat sich der Cu2/Li2-S Bindungsabstand deutlich verlängert ( $d(\text{Cu2/Li2-S}) = 2.375(3) \text{ \AA}$  in  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ ). Der Einfluss auf die Cu2/Li2 Atomposition ist auch bei der Berechnung der Tetraedervolumina sichtbar. Die ermittelten Werte für  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  sind  $V_T(\text{Cu1/Li1}) = 6.39 \text{ \AA}^3$ ,  $V_T(\text{Cu2/Li2}) = 7.02 \text{ \AA}^3$  und  $V_T(\text{Sb}) = 6.78 \text{ \AA}^3$ . Damit steigt das Tetraedervolumen der Cu2/Li2 Lage stark an. Außerdem nimmt das Volumen der Antimontetraeder von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  zu  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  ( $V_T(\text{Sb}) = 6.76 \text{ \AA}^3$ ) nicht mehr konstant ab. Die Berechnung der durchschnittlichen Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen  $\bar{\Delta V}_t$  ergibt einen Wert von 3.8 %. Nach Bernert wird bei einem Wert von  $\bar{\Delta V}_t < 5 \%$  der Zinkblendestrukturtyp favorisiert, was auf die Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  zutrifft. Das Vorhersagemodell nach Huber präferiert mit  $V_T(\text{Sb}) > V_T(\text{Cu1/Li1})$  ebenfalls die Zinkblendeüberstruktur.  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  bestätigt somit beide Konzepte.

**Tabelle 5.12** Kristallographische Daten von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ .

|                             |                                                                                             |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zusammensetzung             | $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$                                              |
| Molare Masse                | $390.1 \text{ g mol}^{-1}$                                                                  |
| Farbe                       | dunkelgrau                                                                                  |
| Kristallsystem              | tetragonal                                                                                  |
| Raumgruppe                  | $\bar{I}4_2m$                                                                               |
| Zellparameter               | $a = 5.459(1) \text{ \AA}$<br>$c = 10.704(1) \text{ \AA}$                                   |
| Zellvolumen                 | $V = 318.92(1) \text{ \AA}^3$                                                               |
| Formeleinheiten/EZ          | $Z = 2$                                                                                     |
| Absorptionskoeffizient      | $\mu(\text{CuK}\alpha_1) = 53.239 \text{ mm}^{-1}$                                          |
| Dichte                      | $\rho_{\text{calc}} = 4.0627 \text{ g cm}^{-3}$                                             |
| Diffraktometer              | STOE STADI P                                                                                |
| Strahlung                   | $\text{CuK}\alpha_1, \lambda = 1.54059 \text{ \AA}$                                         |
| Temperatur                  | 293 K                                                                                       |
| $2\theta$ -Messbereich      | $2.000^\circ \leq 2\theta \leq 90.185^\circ$                                                |
| $2\theta$ -Schrittweite     | $0.015^\circ$                                                                               |
| Anzahl der Messpunkte       | 5880                                                                                        |
| Parameter, Constraints      | 35, 0                                                                                       |
| Programm                    | <i>Jana2006</i> <sup>[45]</sup>                                                             |
| Profilfunktion              | Pseudo-Voigt                                                                                |
| Untergrundfunktion          | Legendre-Polynom 15. Grades                                                                 |
| GooF                        | 1.63                                                                                        |
| $R_p, wR_p, wRp$ (erwartet) | 0.0465, 0.0639, 0.0392                                                                      |
| $R, wR$ (gemessene Reflexe) | 0.0338, 0.0384                                                                              |
| $R, wR$ (alle Reflexe)      | 0.0351, 0.0385                                                                              |
| Restelektronendichte        | $\rho_{\text{min}} = -1.51 \text{ e \AA}^{-3}, \rho_{\text{max}} = 0.61 \text{ e \AA}^{-3}$ |

### 5.3.5 Die Zusammensetzungen $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$ und $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$

Zur Charakterisierung beider Zusammensetzungen wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Dafür wurden die Substanzen unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörsert, in Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) präpariert und an einem STOE STADI P Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) vermessen.

Abbildung 5.5 zeigt das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass sich keine weitere, einphasige Zusammensetzung des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  gebildet hat. Die Reflexe können zwei Phasen zugeordnet werden, eine auf der lithiumreichen und eine auf der kupferreichen Seite der Mischreihe. Dabei handelt es sich um die bereits dargestellten Substitutionsverbindungen  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup>, die allem Anschein nach die mittleren Randphasen und somit die auftretende Mischungslücke des Systems definieren. Aufgrund der stöchiometrischen Einwaage besitzt die Phase  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  mehr Intensität und einen größeren Anteil im Produktgemisch. Wiederholtes Homogenisieren der Probe und erneute Temperzeiten kamen durchgehend zum gleichen Ergebnis.

Alle Reflexe des Diffraktogramms von  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$  konnten den beiden Zusammensetzungen  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  zugeordnet werden. Die Reflexe der ersten Phase lassen sich mit einer tetragonalen Zelle in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  (Nr. 121) indizieren und verfeinern. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 5.453(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.712(1) \text{ \AA}$  und  $V = 318.56(6) \text{ \AA}^3$ . Sie stimmen gut mit den Gitterparametern von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  überein. Sämtliche Reflexe der zweiten Phase konnten in einer orthorhombischen Zelle mit der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) indiziert und verfeinert werden. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 7.798(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.677(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.335(1) \text{ \AA}$  und  $V = 329.90(9) \text{ \AA}^3$  und gleichen denen von  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ .<sup>[39]</sup> Demzufolge ist das System  $\text{Li}_3\text{SbS}_4 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$  nicht vollständig mischbar und es konnte kein weiterer Mischkristall mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$  dargestellt werden. Ausschlaggebend sind die unterschiedlichen Strukturtypen, in denen die Randphasen kristallisieren (Wurtzitüberstruktur bei  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  und Zinkblendeüberstruktur bei  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ). Dabei ist die Stapelfolge der Atome nicht durchgehend einheitlich, was erwartungsgemäß zu einer eingeschränkten Mischbarkeit des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  führt. Die zugehörigen Reflexlisten befinden sich beide im Anhang (Tabelle A.3.6 und Tabelle A.3.7).

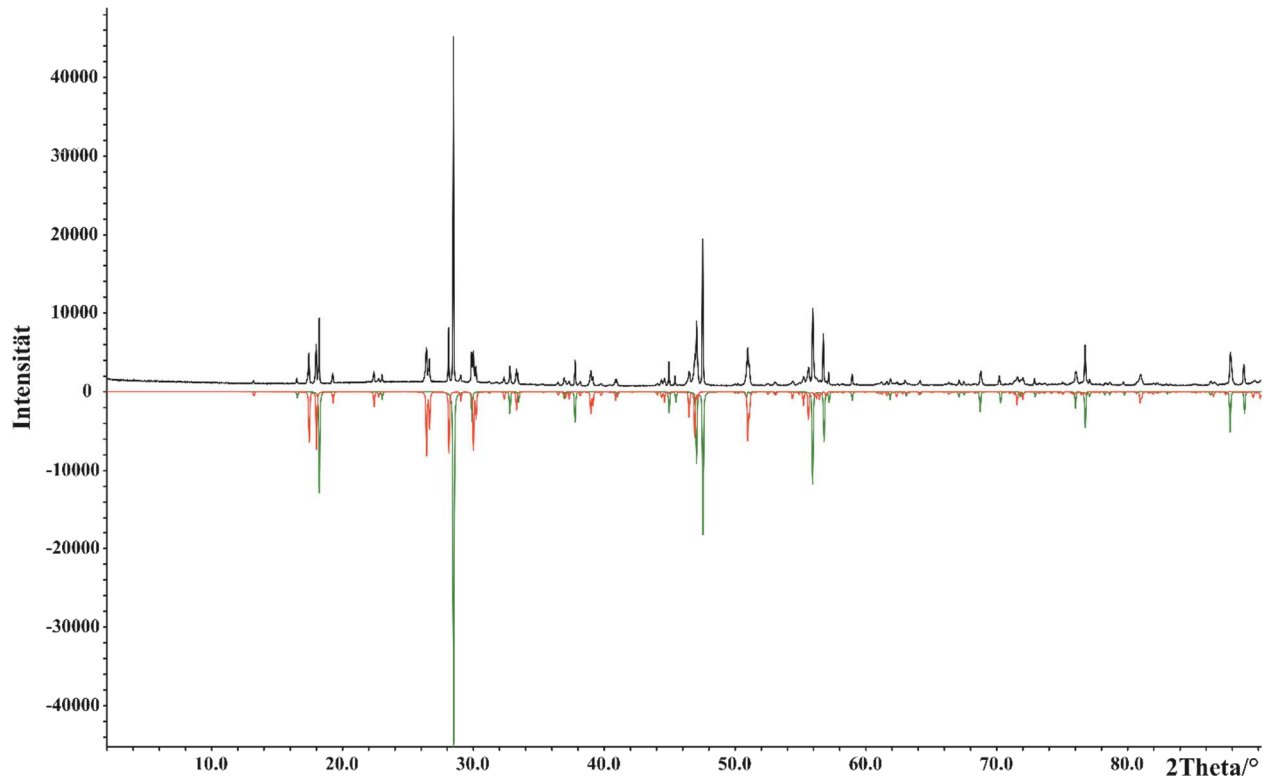


**Abbildung 5.5** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von dem Ansatz  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$  (positive Intensität) und aus den Daten der Rietveldverfeinerung berechnete Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  (negative Intensität, grün) und  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> (negative Intensität, rot).

Das Pulverdiffraktogramm der noch fehlenden Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$  ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Analog zu dem Ansatz  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$  tritt auch im Bereich dieser stöchiometrischen Zusammensetzung eine Mischungslücke auf. Das aufgenommene Diffraktogramm zeigt zwei Phasen mit unterschiedlichen Intensitäten, die erneut den Substitutionsverbindungen  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> zugeordnet werden können. Mehrfaches Homogenisieren und Tempern der Probe führte zum gleichen Ergebnis.

Die Reflexe der ersten Phase konnten in der tetragonalen Raumgruppe  $\bar{I}4_2m$  (Nr. 121) indiziert und verfeinert werden. Die Gitterparameter bei 298 K sind  $a = 5.453(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.717(1) \text{ \AA}$  und  $V = 318.71(6) \text{ \AA}^3$  und stimmen gut mit den Gitterparametern von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  überein. Die Reflexe der zweiten Phase lassen sich mit einer orthorhombischen Zelle der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) mit den verfeinerten Gitterparametern  $a = 7.781(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.667(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.331(1) \text{ \AA}$  und  $V = 328.42(7) \text{ \AA}^3$  indizieren. Die Parameter passen gut zu den Gitterparametern der orthorhombischen Phase  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup>. Folglich befindet sich die Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$  ebenfalls in dem Bereich der auftretenden Mischungslücke und konnte nicht dargestellt werden. Die entsprechenden Reflexlisten beider Phasen befinden sich im Anhang (Tabelle A.3.8 und Tabelle A.3.9).

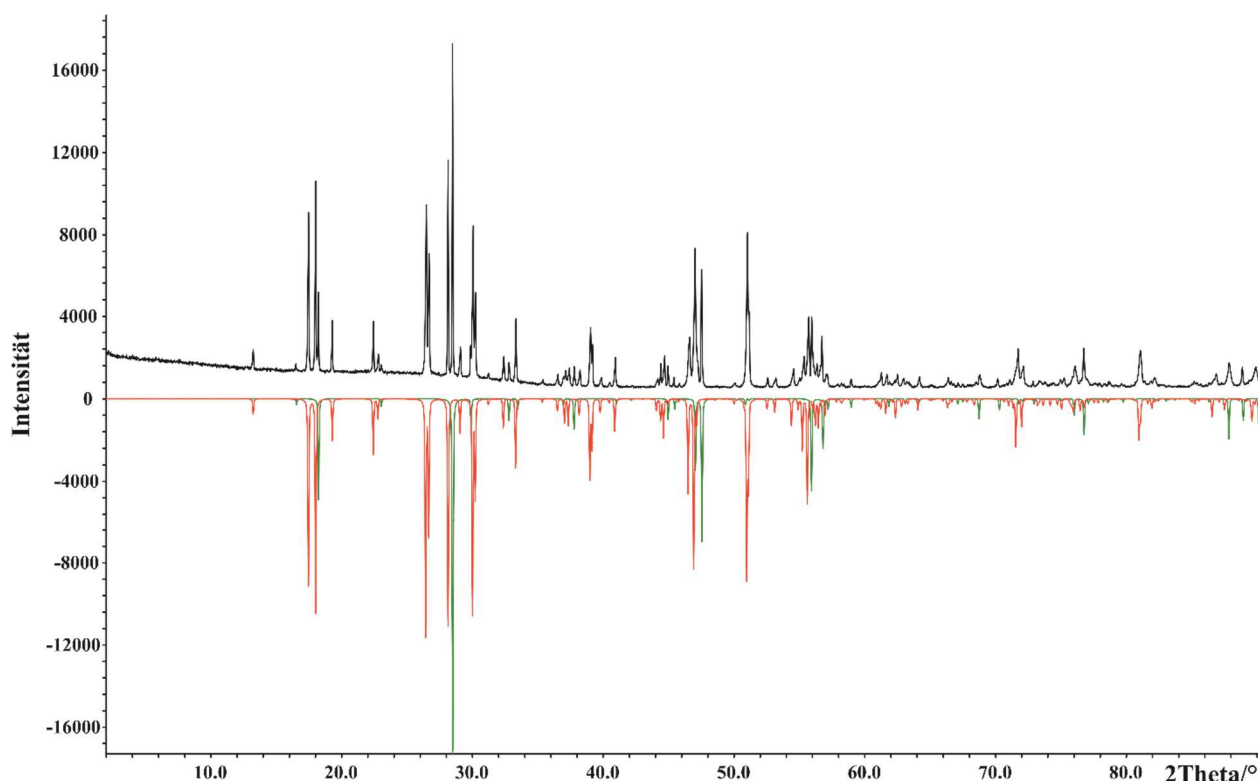


**Abbildung 5.6** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von dem Ansatz  $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$  (positive Intensität) und aus den Daten der Rietveldverfeinerung berechnete Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  (negative Intensität, grün) und  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> (negative Intensität, rot).

## 5.4 Leitfähigkeitsmessungen

### 5.4.1 Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$

Für die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurde phasenreines  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  unter Argon-Schutzgasatmosphäre homogenisiert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von fünfzehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der Dichtefaktor betrug 0.94. Es wurden insgesamt zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen mit einer Anregungsspannung von 10 mV gemessen. Die Substanz wurde bei Temperaturen von 50 °C – 300 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz untersucht. Für die Auswertung diente der zweite Aufheizzyklus. Der Bulkwiderstand wurde im Nyquist-Plot durch Extrapolation der Halbkreise auf die x-Achse bestimmt. Aufgrund des zu hohen Probenwiderstandes bei niedrigen Temperaturen konnten lediglich die Spektren von 230 °C – 300 °C ausgewertet werden.

$\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  zeigt bei höheren Temperaturen (270 °C – 300 °C) das für einen Ionenleiter charakteristische Verhalten. Im Bode-Diagramm äußert sich die Ionenleitung durch einen Anstieg der Impedanzkurve mit gleichzeitigem Absinken der Phasenkurve bei niedrigen Frequenzen, siehe

Abbildung 5.7. Im Nyquist-Diagramm kann man im niedrigen Frequenzbereich den Ansatz der Warburgdiffusion erkennen, die ebenfalls auf eine Diffusion hindeutet, siehe Abbildung 5.7. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind  $\sigma = 5.74 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (230 °C) und  $\sigma = 4.05 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (299.6 °C). Damit liegen die Werte erwartungsgemäß unter den Leitfähigkeiten der lithiumreicheren Substitutionsverbindungen  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$  ( $\sigma_{300 \text{ °C}} = 9.7 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$  ( $\sigma_{300 \text{ °C}} = 5.6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[39]</sup>

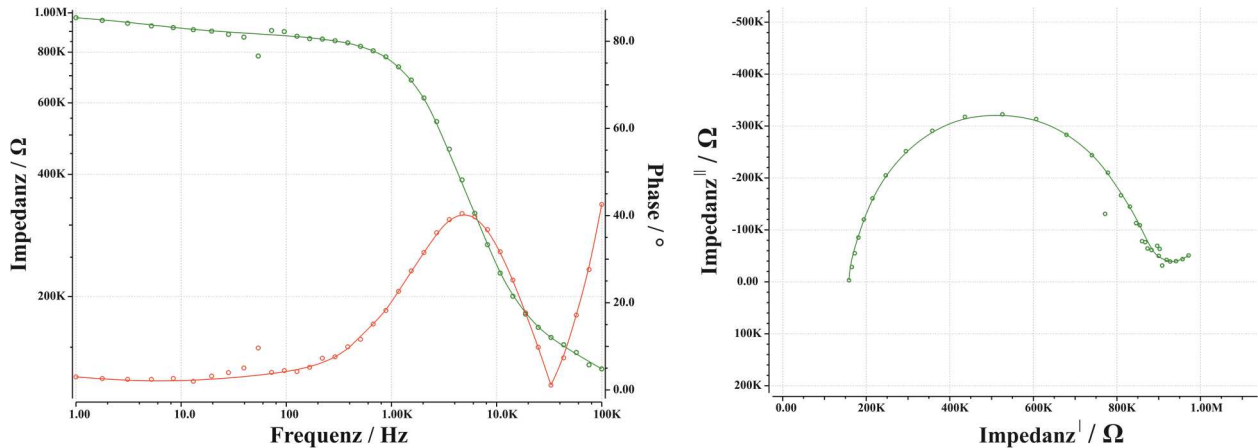


**Abbildung 5.7** Bode-Plot (links) und Nyquist-Plot (rechts) bei 299.6 °C. Im Bode-Plot ist die Impedanzkurve grün dargestellt und die Phasenkurve rot. Die Kreise sind die Messpunkte, die Linien die geglätteten Daten. Der Ausreißer bei 50 Hz ist durch die Netzfrequenz bedingt.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  erfolgte mit Hilfe des Arrheniusplots, siehe Abbildung 5.8.  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  besitzt eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0.72 \text{ eV}$ . Sie passt damit gut in das System  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  mit kontinuierlich sinkenden Aktivierungsenergien bei höherem Kupferanteil ( $E_A(\text{Li}_3\text{SbS}_4) = 1.3 \text{ eV}$ ,  $E_A(\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4) = 0.85 \text{ eV}$  und  $E_A(\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4) = 0.78 \text{ eV}$ ).<sup>[16, 39]</sup>

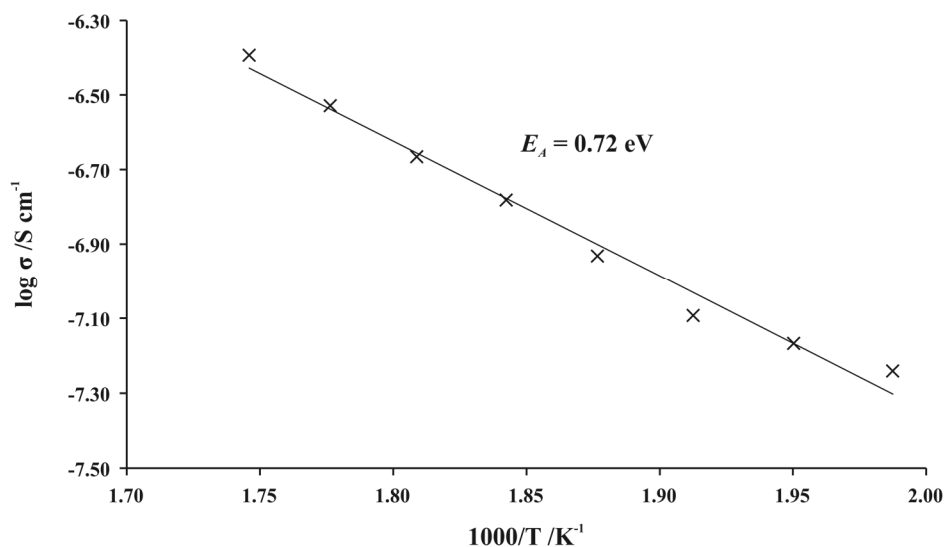


**Abbildung 5.8** Arrheniusplot von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ .

### 5.4.2 Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$

Um den Einfluss des Lithiumanteils auf die Leitfähigkeit analysieren zu können, wurde an der Substitutionsverbindung  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  eine temperaturabhängige Impedanzmessung durchgeführt. Dafür wurde die Substanz unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörsert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von zehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der berechnete Dichtefaktor des Presslings betrug 0.83. Es wurden jeweils zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen in einem Temperaturbereich von 50 °C – 300 °C und einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Anregungsspannung war 10 mV. Für die Auswertung wurde der zweite Aufheizzyklus verwendet. Für den Fit diente ein einfacher Widerstand R als Ersatzschaltbild.

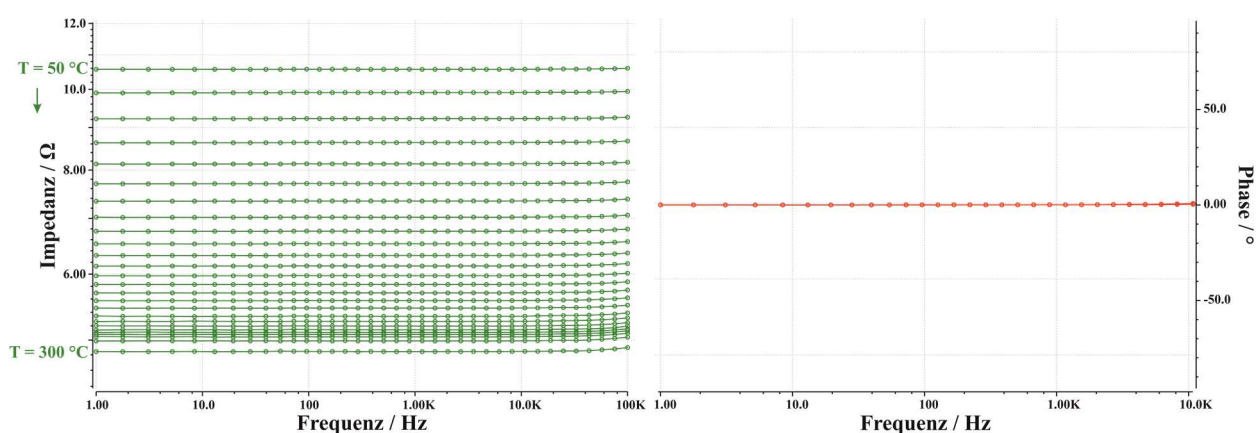


**Abbildung 5.9** Bode-Plot der Impedanzkurven (links), Bode-Plot der Phasenkurven (rechts). Die Kreise stellen die Messpunkte dar, die Linien die geglätteten Daten.

Die Bode-Diagramme von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters. In den gemessenen Spektren gibt es auch bei höheren Temperaturen keine Hinweise auf eine Ionenleitung. Jede Impedanzkurve beschreibt eine Gerade, die parallel zur Frequenzachse verläuft, siehe Abbildung 5.9. Diese Geraden definieren den Bulkwiderstand der Probe bei den jeweiligen Temperaturen. Die Phasenkurven zeigen keinerlei Phasenverschiebung und stellen eine Gerade bei 0° parallel zur x-Achse dar, siehe Abbildung 5.9. Die spezifischen Leitfähigkeiten bei ausgewählten Temperaturen betragen  $\sigma = 2.59 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (49.7 °C) und  $\sigma = 5.66 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (300.0 °C). Sie sind damit nur leicht niedriger als die Leitfähigkeiten von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  ( $\sigma = 6.87 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 47.1 °C und  $\sigma = 1.03 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 300.7 °C).<sup>[39]</sup> Die Aktivierungsenergie  $E_A$  wurde mit Hilfe des Arrheniusplots ermittelt, siehe Abbildung 5.10. Die Messwerte können analog zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  nicht mit einer Ausgleichsgeraden beschrieben werden. Die erste Gerade definiert den niedrigen Temperaturbereich (49.7 °C – 149.7 °C), die zweite Gerade den höheren Temperaturbereich (159.6 °C – 300.0 °C). Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden. Allerdings wurde in früheren Arbeiten bereits gezeigt, dass die Konzentration und damit auch die Beweglichkeit der Ladungsträger in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  temperaturabhängig sind und bei höheren Temperaturen stark

ansteigen.<sup>[168]</sup> Die Gerade im hohen Temperaturbereich könnte somit einen Hinweis auf die Kupfermobilität geben. Dieses Verhalten könnte auch mit einer möglichen Phasenumwandlung zusammenhängen. Aufgrund struktureller Unstimmigkeiten, wurde die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  mehrfach neu untersucht.<sup>[150, 152, 169]</sup> Neben der tetragonalen Struktur existiert in der Literatur auch ein kubisches Strukturmodell für  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , in der die Kupfer- und Antimonionen nicht geordnet vorliegen.<sup>[170]</sup> Eine Phasenumwandlung zu einer ungeordneten, verzerrten Struktur bei höheren Temperaturen könnte die Veränderung im Arrheniusplot erklären. Damit könnte der Knick im Arrheniusplot bei 150 °C von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  auf das mobiler werdende Kupfer hindeuten. Der Einfluss des in die Struktur substituierten Lithiums bezüglich der leitenden Eigenschaften ist in dem Mischkristall  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  somit noch relativ gering. Die Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen ist mit einem Wert von  $E_A = 0.06$  eV größer als bei höheren Temperaturen ( $E_A = 0.03$  eV). Betrachtet man die Aktivierungsenergien der isotypen Randphase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  ( $E_A = 0.03$  eV und  $0.01$  eV)<sup>[39]</sup>, stellt man fest, dass mit zunehmendem Lithiumanteil auch die Aktivierungsenergien leicht ansteigen. Dennoch liegen die Werte in einem sehr niedrigen Bereich.

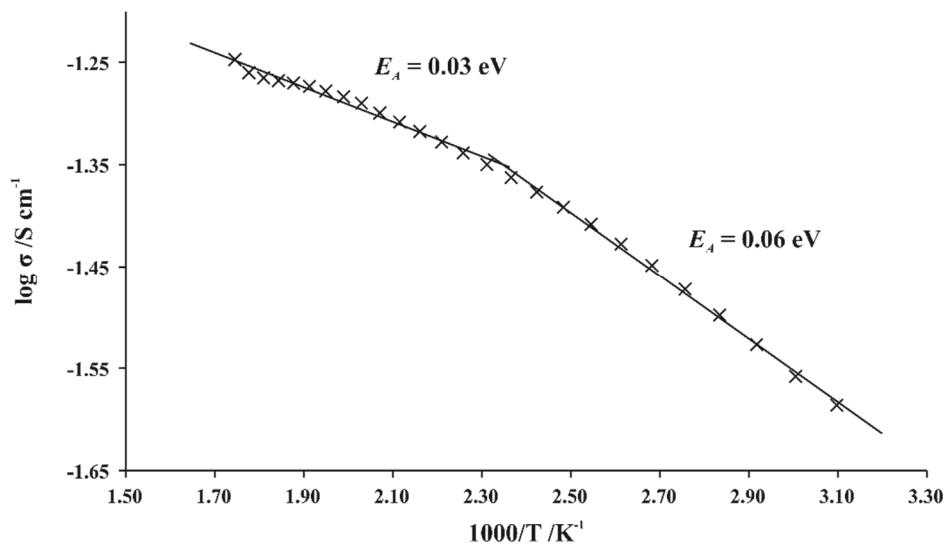


**Abbildung 5.10** Arrheniusplot von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ .

### 5.4.3 Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$

Die spezifische Leitfähigkeit von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  wurde mittels Impedanz-Spektroskopie untersucht. Die Substanz wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert und zu einer Tablette gepresst. Der verwendete Druck betrug sechs Tonnen, die Haltezeit fünfzehn Minuten und der berechnete Dichtefaktor 0.95. Es wurden zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen von  $50\text{ °C} - 300\text{ °C}$  in einem Frequenzbereich von  $1\text{ Hz} - 100\text{ kHz}$  mit einer Anregungsspannung von  $10\text{ mV}$  gemessen. Es wurde der zweite Abkühlzyklus ausgewertet. Dafür diente ein einfacher Widerstand  $R$  als Ersatzschaltbild.

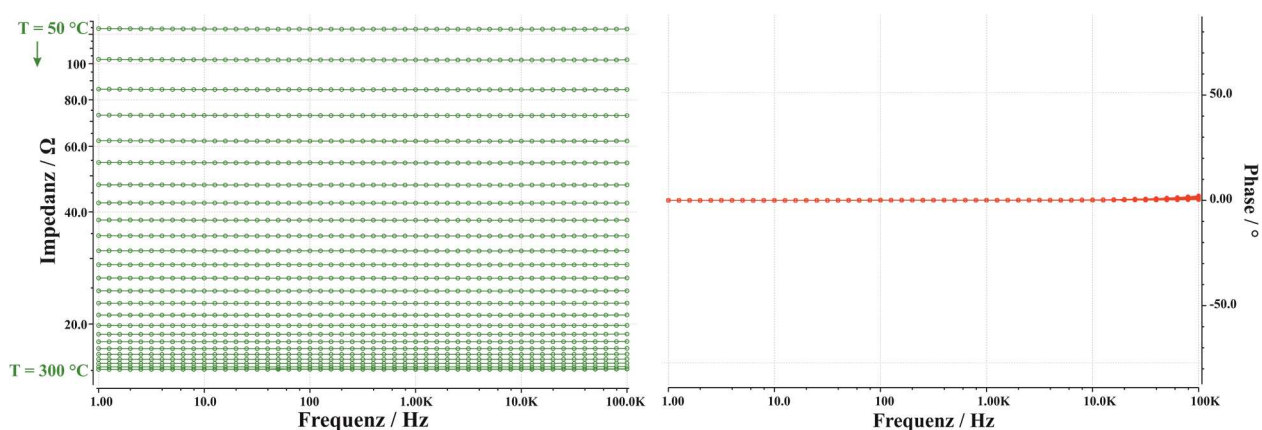


**Abbildung 5.11** Bode-Plot der Impedanzkurven (links), Bode-Plot der Phasenkurven (rechts). Die Kreise stellen die Messpunkte dar, die Linien die geglätteten Daten.

$\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  zeigt das charakteristische Verhalten eines elektrischen Halbleiters. Die gemessenen Spektren zeigen auch bei hohen Temperaturen keinerlei Diffusion, die auf eine Ionenleitung schließen lässt. Im Bode-Diagramm beschreiben sowohl die Impedanz- als auch die Phasenkurven Geraden, die parallel zur Frequenzachse verlaufen, siehe Abbildung 5.11. Diese Geraden stellen die Bulkwiderstände von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  bei bestimmten Temperaturen dar. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind  $\sigma = 1.75 \cdot 10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  ( $49.9\text{ °C}$ ) und  $\sigma = 1.44 \cdot 10^{-2}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  ( $300.0\text{ °C}$ ). Die Aktivierungsenergie kann durch den Arrheniusplot mit Hilfe zweier Ausgleichsgeraden, analog zu  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , bestimmt werden (Abbildung 5.12). Der Knick im Arrheniusdiagramm deutet erneut auf die Erhöhung der Kupfermobilität bei höheren Temperaturen hin.<sup>[168]</sup> Bei  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  tritt dieses Verhalten bei Temperaturen um  $180\text{ °C}$  und damit bei höheren Temperaturen, verglichen mit der lithiumärmeren Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ , auf. Dies zeigt den stärker werdenden Einfluss des Lithiums auf die leitenden Eigenschaften der kupferreichen Zusammensetzungen des Systems. Die Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen ( $49.9\text{ °C} - 180.1\text{ °C}$ ) beträgt  $E_A = 0.16\text{ eV}$ , die Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen ( $190.2\text{ °C} - 300.0\text{ °C}$ ) ist  $E_A = 0.09\text{ eV}$ . Damit passt  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  gut in das System  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  mit sinkenden, spezifischen Leitfähigkeiten und konstant ansteigenden Aktivierungsenergien bei Erhöhung des Lithiumgehalts.

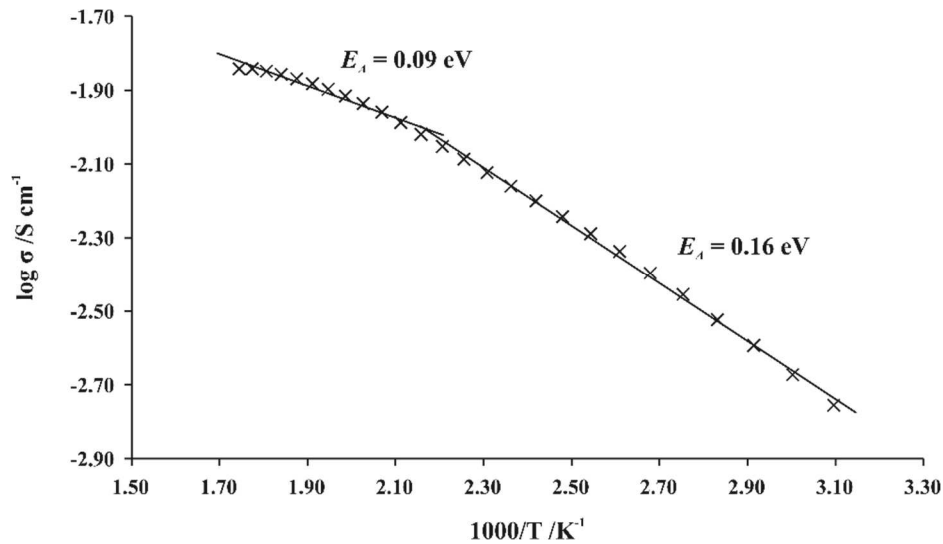


Abbildung 5.12 Arrheniusplot von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ .

#### 5.4.4 Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$

Für die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurde phasenreines  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  fein homogenisiert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von fünfzehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der Dichtefaktor betrug 0.86. Es wurden zwei Zyklen bei Temperaturen von  $50^\circ\text{C}$  –  $300^\circ\text{C}$  mit einer Anregungsspannung von 10 mV in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Für die Auswertung wurde der zweite Abkühlzyklus verwendet. Die Spektren lassen sich durch ein Ersatzschaltbild eines einfachen Widerstandes R fitten.

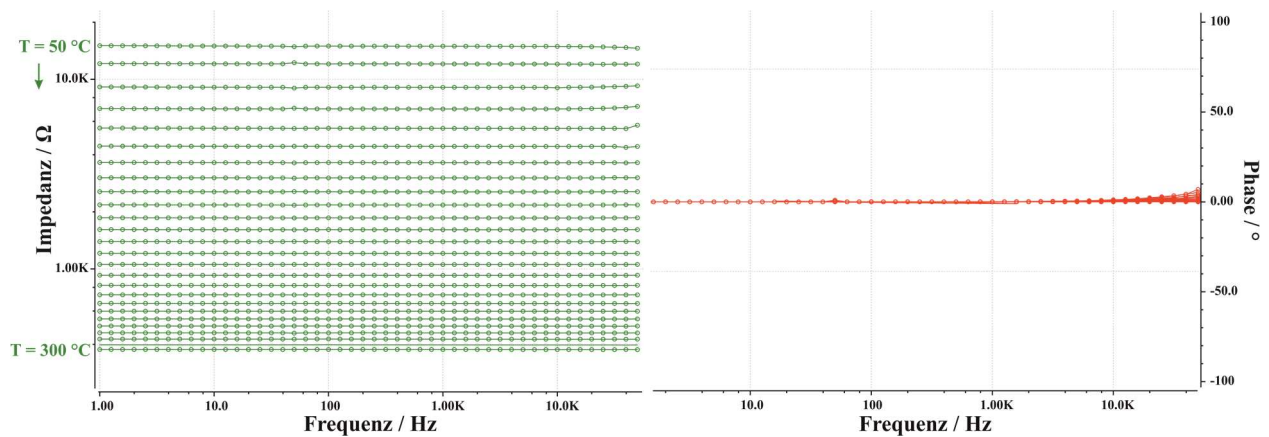


Abbildung 5.13 Bode-Plot der Impedanzkurven (links), Bode-Plot der Phasenkurven (rechts). Die Kreise stellen die Messpunkte dar, die Linien die geglätteten Daten.

In den Impedanzspektren lassen sich auch bei höheren Temperaturen keine Hinweise auf eine Ionenleitung erkennen.  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  ordnet sich somit, ebenso wie  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  und weitere kupferreiche Substitutionsverbindungen des Systems, in die Reihe der Halbleiter ein. Die Bode-Plots zeigen das für einen elektrischen Halbleiter charakteristische Verhalten. Sowohl Impedanz-

als auch Phasenkurven beschreiben Geraden, die parallel zur Frequenzachse verlaufen, siehe Abbildung 5.13. Die Impedanzkurven definieren dabei die verschiedenen Widerstände im Bulk bei ausgewählten Temperaturen. Die spezifischen Leitfähigkeiten betragen  $\sigma = 2.06 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $50.0^\circ \text{C}$  und  $\sigma = 8.18 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $299.9^\circ \text{C}$ . Damit sind sie, verglichen mit den Werten der halbleitenden Substitutionsverbindung  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ , um annähernd zwei Größenordnungen gesunken ( $\sigma = 1.75 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $49.9^\circ \text{C}$  und  $\sigma = 1.44 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $300.0^\circ \text{C}$  für  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ ).

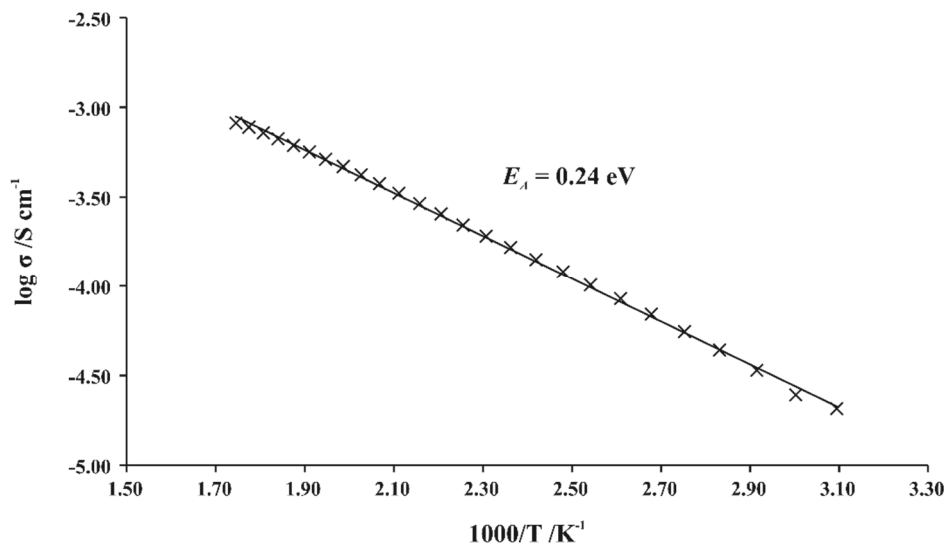


**Abbildung 5.14** Arrheniusplot von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ .

Die Aktivierungsenergie kann mit Hilfe des Arrheniusplots anhand einer Ausgleichsgeraden ermittelt werden, dargestellt in Abbildung 5.14. Sie beträgt  $E_A = 0.24 \text{ eV}$  und ist im Vergleich zu den bereits bekannten Mischkristallen auf der kupferreichen Seite des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  stark angestiegen. Dies lässt sich durch den kontinuierlich stärker werdenden ionischen Einfluss aufgrund des zunehmenden Lithiumanteils erklären. Die Kupferkonzentration ist bei der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  bereits zu gering, so dass der Effekt der mobiler werdenden Kupferspezies bei höheren Temperaturen im Arrheniusplot nicht mehr zu beobachten ist.

## 5.5 UV-VIS Spektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Bandlücken der dargestellten Substitutionsverbindungen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  wurden UV-VIS Spektren aufgenommen. Zusätzlich konnte ein Vergleich zwischen optischer Bandlücke und den impedanzspektroskopisch bestimmten Aktivierungsenergien gezogen werden. Dafür wurden die Substanzen in einem Glaskasten unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert, mit einem Weißstandard ( $\text{BaSO}_4$ ) verdünnt und zu dünnen Schichten gepresst. Anhand der Absorptionsspektren wurde die optische Bandlücke ( $E_g$ ) als Schnittpunkt zwischen Grundlinie und Absorptionskante bestimmt.

Die Abbildungen 5.15 – 5.17 zeigen die gemessenen UV-VIS Spektren der Mischreihe. Das Farbspektrum des Systems geht von beige ( $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ) über rötlich ( $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$ ) bis hin zu unterschiedlich stark ausgeprägten Graustufen ( $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ).

Die Absorptionsspektren der farbigen Substanzen  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  (beige),  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$  (orange) und  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$  (rot) sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Sie absorbieren Licht im Energiebereich von 2.55 eV – 1.88 eV. Damit sind die ermittelten optischen Bandlücken  $E_g$  signifikant größer als die durch Impedanz-Spektroskopie gemessenen thermischen Bandlücken ( $E_A(\text{Li}_3\text{SbS}_4) = 1.30 \text{ eV}^{[16]}$ ,  $E_A(\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4) = 0.85 \text{ eV}^{[39]}$  und  $E_A(\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4) = 0.78 \text{ eV}^{[39]}$ ). Allerdings stimmen die optischen Bandlücken gut mit den jeweiligen Probenfarben überein. Farblos bis gelbe Verbindungen absorbieren Energie im Bereich von 2.78 eV – 2.36 eV, orange Substanzen bei 2.23 eV – 2.08 eV und rötliche Verbindungen besitzen eine optische Bandlücke im Energiebereich von 1.84 eV.<sup>[17, 54, 171-174]</sup>

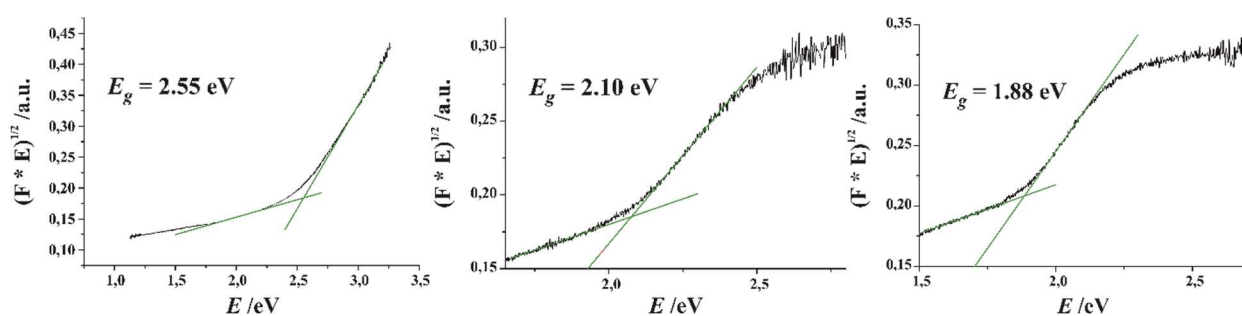


**Abbildung 5.15** UV-VIS Spektren von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  (links),  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$  (mittig) und  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$  (rechts).

Abbildung 5.16 zeigt die UV-VIS Spektren der grauen ( $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ ) bis fast schwarzen ( $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ ) Mischkristalle des Systems.  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  absorbiert Licht im Bereich von  $E_g = 1.73 \text{ eV}$  und passt damit gut zu den Literaturwerten anderer Verbindungen der gleichen Farbe ( $E_g(\text{LiAsS}_2) = 1.60 \text{ eV}$  und  $E_g(\text{Sb}_2\text{S}_3) = 1.70 \text{ eV}$ ).<sup>[171, 175]</sup>  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  sind nahezu schwarz und besitzen eine ähnlich große

optische Bandlücke ( $E_g = 1.10 \text{ eV}$  und  $1.09 \text{ eV}$ ). Sie stimmen mit den Werten grauschwarzer Verbindungen in der Literatur überein ( $E_g(\text{LiAsSe}_2) = 1.11 \text{ eV}$  und  $E_g(\text{NaSbSe}_3) = 1.10 \text{ eV}$ ).<sup>[17, 172]</sup> Die experimentell bestimmten optischen Bandlücken ( $E_g$ ) sind erneut deutlich größer als die gemessenen, thermischen Bandlücken ( $E_A(\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4) = 0.72 \text{ eV}$ ,  $E_A(\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4) = 0.54 \text{ eV}$ <sup>[39]</sup> und  $E_A(\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4) = 0.24 \text{ eV}$ ). Demzufolge handelt es sich bei den untersuchten Verbindungen um indirekte Leiter. Dabei liegen das Maximum der Valenzbandkante und das Minimum der Leitungsbandkante bei unterschiedlichen  $\vec{k}$ -Werten des reziproken Gittervektors. Ihre Energieextremwerte sind somit nicht deckungsgleich, was zu einem indirekten Bandübergang führt.

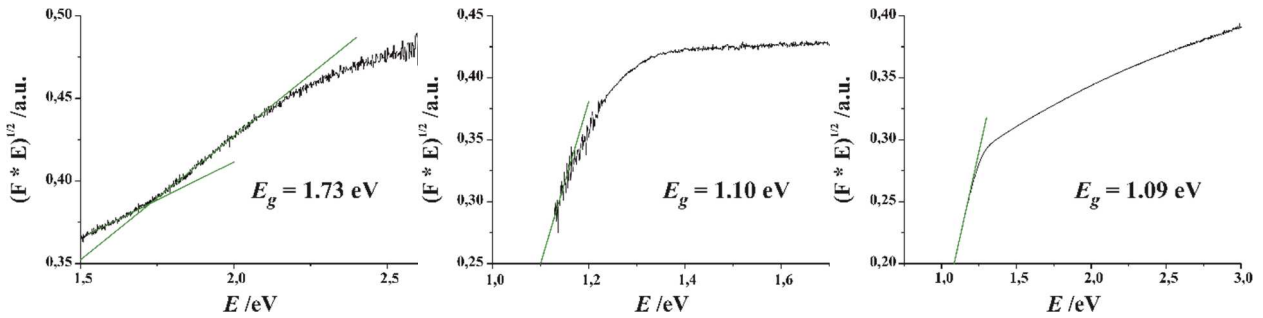


**Abbildung 5.16** UV-VIS Spektren von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  (links),  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  (mittig) und  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  (rechts).

Die Absorptionsspektren der Zusammensetzungen  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  (grauschwarz),  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  (grauschwarz) und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  (schwarz) sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Sie absorbieren in einem Energiebereich von  $E_g = 1.08 \text{ eV} - 0.87 \text{ eV}$  und stimmen gut mit ihren Probenfarben und den Literaturwerten entsprechender Verbindungen überein.<sup>[17, 174, 176]</sup> Die ermittelten optischen Bandlücken von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  sind, verglichen mit den impedanzspektroskopisch bestimmten Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeiten, erneut signifikant höher. Dies deutet abermals auf Halbleitermaterialien mit indirekter Bandlücke hin.

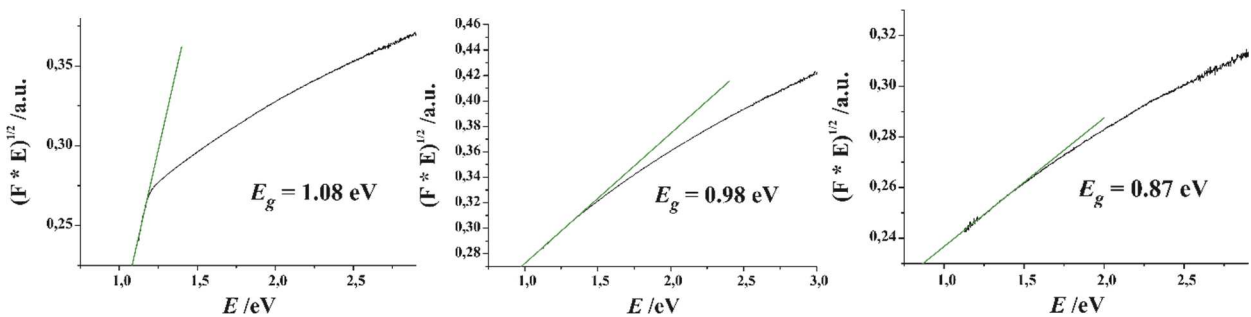


**Abbildung 5.17** UV-VIS Spektren von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  (links),  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  (mittig) und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  (rechts).

## 5.6 Vergleich und Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$

Mit  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  konnte eine ausreichende Anzahl von Mischkristallen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  phasenrein dargestellt und charakterisiert werden.  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup> in einem Abkömmling der Wurtzitstruktur. Die Mischkristalle  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  liegen auf der kupferreichen Seite des Systems und kristallisieren isotyp zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup> in einer Zinkblendeüberstruktur.

In einer Mischkristallreihe kann mit Hilfe der Vegardschen Regel ein linearer Zusammenhang zwischen den Parametern der Substitutionsverbindungen und ihren Randphasen hergestellt werden.<sup>[177]</sup> Die Vegardsche Regel wurde anhand kubischer Systeme entwickelt und gilt streng genommen nur für Komponenten desselben Strukturtyps. Ihre Gültigkeit für das System  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  wurde somit separat für die Substitutionsverbindungen des Wurtzittyps und des Zinkblendetyps untersucht. Tabelle 5.13 zeigt eine Übersicht sämtlicher Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  mit ihren Gitterparametern und dem entsprechenden Aristotyp. Die Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  wurde in dieser Arbeit phasenrein dargestellt und neu charakterisiert. Die nachfolgenden Angaben entsprechen den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten aus der Rietveldanalyse.

Betrachtet man die Gitterparameter der Wurtzitüberstruktur-Verbindungen, ist deutlich zu erkennen, dass die Parameter durch Substitution von Lithium durch Kupfer linear mit der Zusammensetzung abnehmen. Von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  zu  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  sinkt der Parameter  $a$  im Schnitt um 0.48 % (insgesamt 1.9 %),  $b$  um 0.58 % (insgesamt 2.3 %) und  $c$  gerundet um etwa 0.2 % (insgesamt 0.7 %). Der Wert für das Zellvolumen  $V$  fällt pro Substitutionsschritt relativ konstant um 1.2 % (insgesamt 4.8 %). Folglich verhalten sich die Mischkristalle des Wurtzitstrukturtyps gemäß der Vegardschen Regel.

**Tabelle 5.13** Übersicht der Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  mit entsprechenden Gitterparametern und Aristotyp.

| Zusammensetzung                                                | $a / \text{\AA}$ | $b / \text{\AA}$ | $c / \text{\AA}$ | $V / \text{\AA}^3$ | Aristotyp  |
|----------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------|
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup>                      | 7.958(1)         | 6.840(1)         | 6.384(1)         | 347.49(5)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.928(1)         | 6.793(1)         | 6.374(1)         | 343.25(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.894(1)         | 6.753(1)         | 6.363(1)         | 339.19(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$                 | 7.848(2)         | 6.713(1)         | 6.350(1)         | 334.51(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ <sup>[39]</sup> | 7.808(1)         | 6.684(1)         | 6.339(1)         | 330.81(1)          | Wurtzit    |
| $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$                 | 5.459(1)         |                  | 10.704(1)        | 318.92(1)          | Zinkblende |
| $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$                 | 5.434(1)         |                  | 10.732(1)        | 316.85(1)          | Zinkblende |
| $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$                 | 5.403(1)         |                  | 10.739(1)        | 313.50(1)          | Zinkblende |
| $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ <sup>[150]</sup>                     | 5.391(1)         |                  | 10.764(1)        | 312.83(9)          | Zinkblende |

Die Mischkristalle des Zinkblendestrukturtyps zeigen ebenfalls einen relativ konstanten Zusammenhang zwischen den jeweiligen Gitterparametern. Mit zunehmendem Anteil an Lithium nimmt der Parameter  $a$  von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  zu  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  durchschnittlich um etwas mehr als 0.4 % zu (insgesamt 1.3 %). Der Gitterparameter  $c$  sinkt dagegen stetig um 0.2 % pro Substitutionsschritt (insgesamt 0.6 %). Betrachtet man die verschiedenen Zellvolumina, steigt  $V$  der Reihe folgend im Schnitt um fast 0.7 % (insgesamt 2 %). Dementsprechend ist auch bei den Zinkblende-Substitutionsverbindungen ein annähernd linearer Vegardscher Zusammenhang gegeben. Abbildung 5.18 zeigt die entsprechende graphische Auftragung der Zellvolumina gegen die jeweiligen prozentualen Anteile  $x$  im System  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ . Die dabei auftretende Mischungslücke ist bei  $0.43 \leq x \leq 0.70$  deutlich zu erkennen. Die Zusammensetzungen  $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$  ( $x = 0.5$ ) und  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$  ( $x = 0.6$ ) liegen stöchiometrisch in diesem Bereich und konnten nicht dargestellt werden. Somit ist  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  mit  $x = 0.43$  die letzte vorkommende Zusammensetzung der Mischreihe im Wurtzitstrukturtyp. Der Zinkblende-Strukturtyp tritt ab dem Wert  $x = 0.70$  mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  auf.

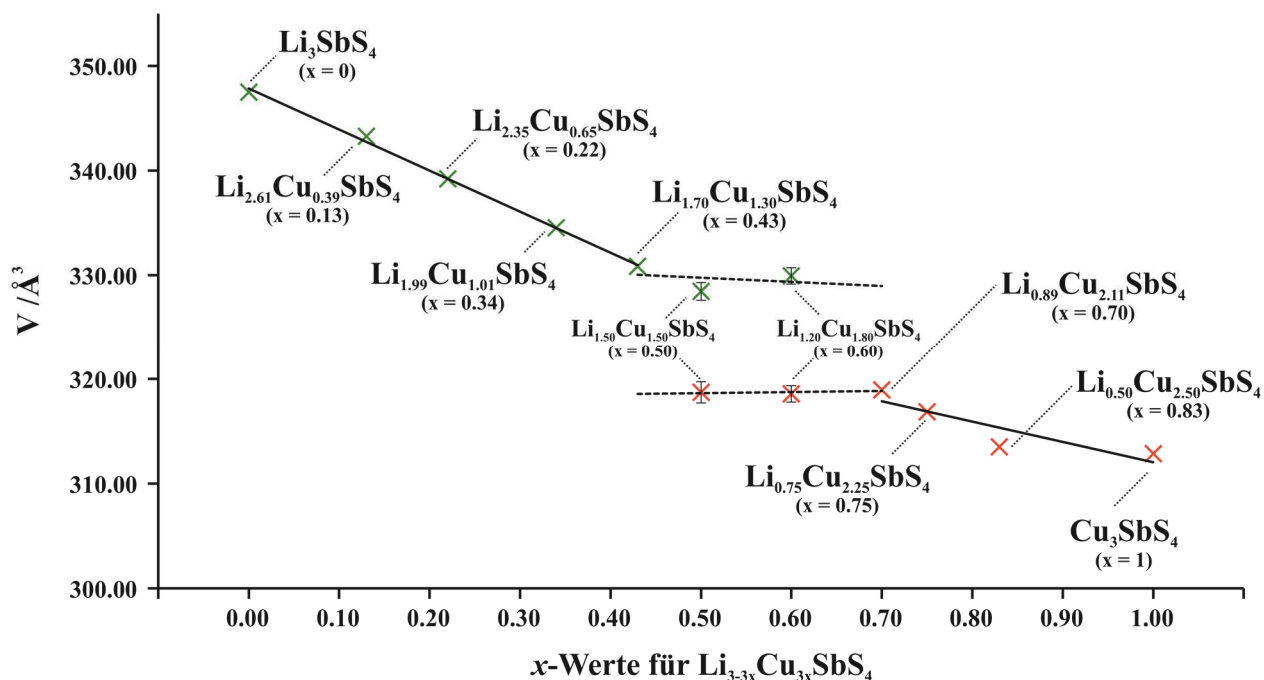


**Abbildung 5.18** Zellvolumina  $V$  des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

Die berechneten Tetraedervolumina des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  weisen ebenfalls einen leichten Trend auf. Tabelle 5.14 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Tetraedervolumina  $V_T$  sowie die daraus ermittelten Werte für  $\overline{\Delta V}_T$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass Lithium grundsätzlich die  $\text{Li1/Cu1}$  Atomposition favorisiert. Innerhalb der Substitutionsverbindungen nehmen die Volumina der  $M^I$ -Tetraeder mit steigendem Kupfergehalt stetig ab. Dagegen steigen die Werte der  $\text{SbS}_4$ -Tetraedervolumina in selbiger Reihenfolge an. Ausnahmen sind die  $\text{Li2/Cu2}$ -Atomlage von  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$  und die Antimonlage von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ .

**Tabelle 5.14** Übersicht der verschiedenen Tetraedervolumina  $V_T$  und  $\overline{\Delta V}_t$ -Werte des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

| Zusammensetzung                                       | $V_T(M^1) / \text{\AA}^3$ | Li:Cu / % | $V_T(M^2) / \text{\AA}^3$ | Li:Cu / % | $V_T(\text{Sb}) / \text{\AA}^3$ | $\overline{\Delta V}_t / \%$ |
|-------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------|
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4^{[16]}$                      | 7.32                      | 100:0     | 7.70                      | 100:0     | 6.52                            | 4.8                          |
| $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4^{[39]}$ | 7.18                      | 82.7:17.3 | 7.73                      | 95.4:4.6  | 6.56                            | 4.2                          |
| $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4^{[39]}$ | 7.03                      | 70.9:29.1 | 7.62                      | 93.4:6.6  | 6.62                            | 3.9                          |
| $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$        | 6.90                      | 56.2:43.8 | 7.47                      | 86.4:13.6 | 6.64                            | 3.5                          |
| $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4^{[39]}$ | 6.77                      | 45.7:54.3 | 7.35                      | 78.4:21.6 | 6.69                            | 3.3                          |
| $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$        | 6.39                      | 17.3:82.7 | 7.02                      | 54.7:45.3 | 6.78                            | 3.8                          |
| $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$        | 6.38                      | 17.6:82.4 | 6.88                      | 40.2:59.8 | 6.76                            | 3.3                          |
| $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$        | 6.30                      | 11.7:88.3 | 6.65                      | 26.2:73.8 | 6.90                            | 3.7                          |
| $\text{Cu}_3\text{SbS}_4^{[35]}$                      | 6.32                      | 0:100     | 6.50                      | 0:100     | 6.95                            | 3.3                          |

Betrachtet man die berechneten Werte für  $\overline{\Delta V}_t$  sollten nach *Bernert* alle dargestellten Zusammensetzungen der Mischreihe in einem Zinkblendestrukturtyp kristallisieren.<sup>[34]</sup> Bei den neu dargestellten, kupferreichen Mischkristallen  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  ( $\overline{\Delta V}_t = 3.8 \%$ ),  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  ( $\overline{\Delta V}_t = 3.3 \%$ ) und  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  ( $\overline{\Delta V}_t = 3.7 \%$ ) trifft sein Vorhersagemodell zu und kann für kovalente Verbindungen bestätigt werden. Für Verbindungen mit steigendem ionischen Bindungscharakter muss das Strukturmodell von *Huber* angewendet werden.<sup>[16]</sup> Laut *Huber* kristallisieren Tetraederverbindungen nur dann im Zinkblendestrukturtyp, wenn  $V_T(M^1) \leq V_T(Pn)$  gilt. Sein erweitertes Vorhersagekonzept kann durch sämtliche Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  verifiziert werden.

**Tabelle 5.15** Übersicht der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  bei ausgewählten Temperaturen und der Aktivierungsenergien  $E_A$  und  $E_g$  des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

| Zusammensetzung                                       | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} (270 \text{ }^\circ\text{C})$ | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} (300 \text{ }^\circ\text{C})$ | $E_A / \text{eV}$ | $E_g / \text{eV}$ |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4^{[16]}$                      | $3.2 \cdot 10^{-7}$                                                               | $2.3 \cdot 10^{-6}$                                                               | 1.3               | 2.55              |
| $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4^{[39]}$ | $9.7 \cdot 10^{-7}$                                                               | $2.5 \cdot 10^{-6}$                                                               | 0.85              | 2.10              |
| $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4^{[39]}$ | $5.6 \cdot 10^{-7}$                                                               | $1.4 \cdot 10^{-6}$                                                               | 0.78              | 1.88              |
| $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$        | $1.7 \cdot 10^{-7}$                                                               | $4.1 \cdot 10^{-7}$                                                               | 0.72              | 1.73              |
| $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4^{[39]}$ | $1.2 \cdot 10^{-6}$                                                               | $2.5 \cdot 10^{-6}$                                                               | 0.54              | 1.10              |
| $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$        | $6.7 \cdot 10^{-4}$                                                               | $8.2 \cdot 10^{-4}$                                                               | 0.24              | 1.09              |
| $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$        | $1.4 \cdot 10^{-2}$                                                               | $1.4 \cdot 10^{-2}$                                                               | 0.16 & 0.09       | 1.08              |
| $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$        | $5.4 \cdot 10^{-2}$                                                               | $5.7 \cdot 10^{-2}$                                                               | 0.06 & 0.03       | 0.98              |
| $\text{Cu}_3\text{SbS}_4^{[39]}$                      | $1.0 \cdot 10^{-1}$                                                               | $1.0 \cdot 10^{-1}$                                                               | 0.03 & 0.01       | 0.87              |

Tabelle 5.15 zeigt eine Übersicht der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten aller Zusammensetzungen der Mischkristallreihe mit ihren thermischen ( $E_A$ ) und optischen ( $E_g$ ) Bandlücken. Bei den bereits bekannten Verbindungen  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$  handelt es sich um ionenleitende Materialien, deren spezifische Leitfähigkeiten in einem ähnlichen Bereich liegen. Durch die phasenreine Synthese von  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  konnte eine

weitere Substanz in die Reihe der Ionenleiter eingeordnet werden. Die Leitfähigkeitsmessungen von  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$  zeigen dagegen selbst bei höheren Temperaturen keinerlei Diffusion und verweisen auf einen Halbleiter. Die Zusammensetzungen auf der kupferreichen Seite der Mischreihe  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  zeigen ebenfalls kein ionenleitendes Verhalten und beschreiben analog zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  einen elektrischen Halbleiter. Mit steigendem Kupferanteil nehmen die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien kontinuierlich ab, siehe Tabelle 5.15. Ein Vergleich zwischen thermischer und optischer Bandlücke zeigt eine signifikante Differenz der beiden Werte. Die gemessenen optischen Bandlücken sind deutlich größer als die durch Impedanz-Spektroskopie ermittelten Aktivierungsenergien. Das Ergebnis deutet auf eine indirekte Bandlücke hin. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Substitutionsverbindungen, aufgeteilt in ionenleitende und halbleitende Materialien, sind in den Abbildungen 5.19 und 5.20 vergleichend dargestellt.

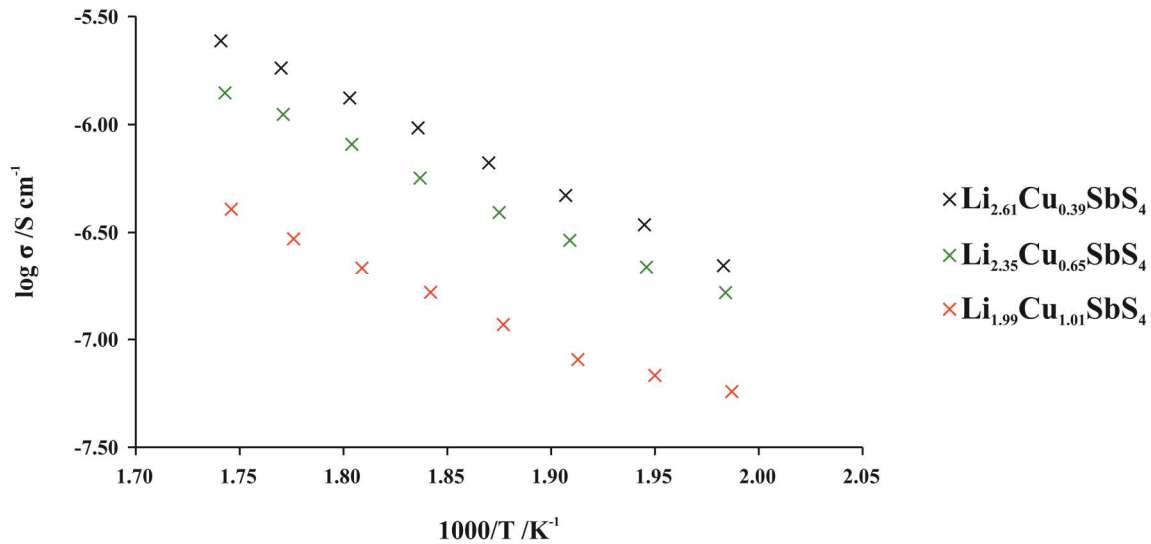


Abbildung 5.19 Arrhenius-Diagramme der Ionenleiter des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

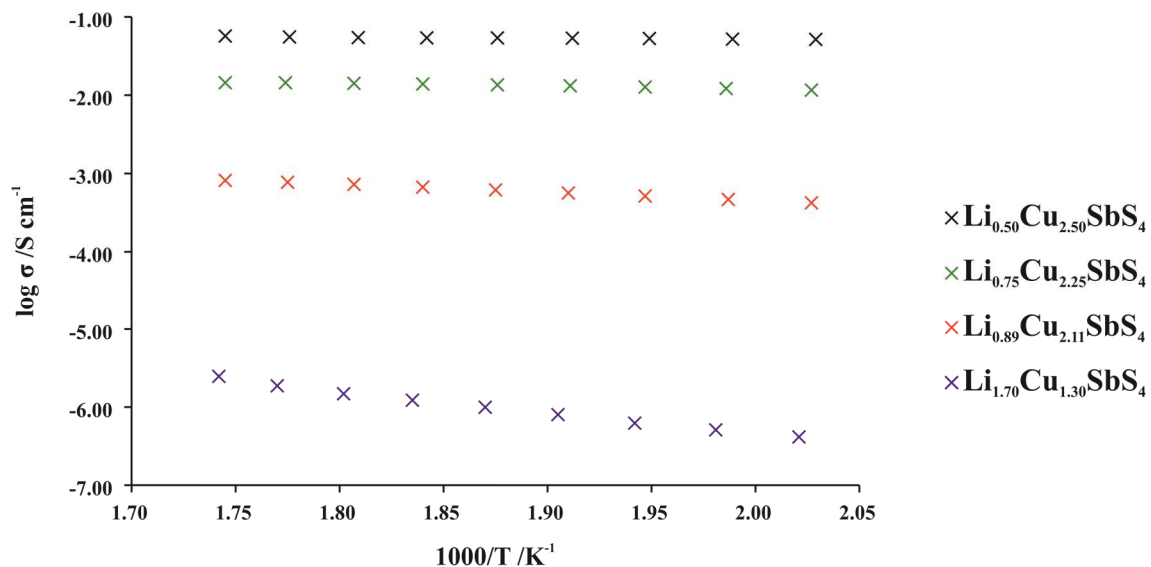


Abbildung 5.20 Arrhenius-Diagramme der Halbleiter des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$ .

## 6. Das System $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$

### 6.1 Literaturübersicht

Im vorangegangenen Kapitel sind die Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M^I_3Pn^VQ_4$  ( $M^I = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{NH}_4$ ;  $Pn^V = \text{P} - \text{Sb}$ ;  $Q = \text{O} - \text{Se}$ ) in Tabelle 5.1 bereits aufgelistet. Tabelle 6.1 zeigt dagegen einen genaueren Überblick speziell für Lithiumverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Li}_3Pn^VQ_4$  ( $Pn^V = \text{P} - \text{Sb}$ ;  $Q = \text{O} - \text{S}$ ) mit den zugehörigen Raumgruppen. Dabei treten die Verbindungen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ <sup>[119, 122]</sup>,  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$ <sup>[120, 123]</sup> und  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ <sup>[136, 138]</sup> sowohl in einer Hoch- als auch in einer Tieftemperaturmodifikation auf. Die Tieftemperaturmodifikationen kristallisieren in der azentrischen Raumgruppe  $Pmn2_1$ , die Hochtemperaturmodifikationen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pnma$ .

**Tabelle 6.1** Übersicht literaturbekannter Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Li}_3Pn^VQ_4$  ( $Pn^V = \text{P} - \text{Sb}$ ;  $Q = \text{O} - \text{S}$ ).

|   | P                                                                                | As                                                                                | Sb                                                    |
|---|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| O | $\text{Li}_3\text{PO}_4$<br>$Pmn2_1$ <sup>[119]</sup><br>$Pnma$ <sup>[122]</sup> | $\text{Li}_3\text{AsO}_4$<br>$Pmn2_1$ <sup>[120]</sup><br>$Pnma$ <sup>[123]</sup> | $\text{Li}_3\text{SbO}_4$<br>$P2/c$ <sup>[121]</sup>  |
| S | $\text{Li}_3\text{PS}_4$<br>$Pmn2_1$ <sup>[136]</sup><br>$Pnma$ <sup>[138]</sup> | $\text{Li}_3\text{AsS}_4$<br>$Pmn2_1$ <sup>[16, 137]</sup>                        | $\text{Li}_3\text{SbS}_4$<br>$Pmn2_1$ <sup>[16]</sup> |

Die Kristallstrukturen der Lithiumthiometallate  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  konnten erstmals 2015 von Huber bestimmt werden.<sup>[16]</sup> Die Verbindungen kristallisieren isotyp zu den Tieftemperaturmodifikationen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) und zeigen ab Temperaturen von 230 °C ( $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ ) und 270 °C ( $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ) ionenleitende Eigenschaften. Die spezifische Leitfähigkeit von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  bei 300 °C besitzt einen Wert von  $\sigma = 3.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und ist damit um mehr als eine Zehnerpotenz höher als die von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 300 °C).<sup>[16]</sup> Die Aktivierungsenergie von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  kann nur mit zwei Ausgleichsgeraden beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie bei tiefen Temperaturen (227 °C – 279 °C) ist  $E_A = 1.3 \text{ eV}$  und damit identisch zu der von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $E_A = 1.3 \text{ eV}$ ).<sup>[16]</sup> Die Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen (279 °C – 305 °C) wurde in einer früheren Arbeit<sup>[16]</sup> falsch bestimmt und im Rahmen dieser Arbeit neu berechnet. Sie besitzt den Wert  $E_A = 2.3 \text{ eV}$ . Der entsprechende Arrheniusplot befindet sich im Anhang (Abbildung A.4.1).

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über das System  $\text{Li}_3\text{AsS}_4 - \text{Li}_3\text{SbS}_4$ . Dafür wurden drei Vertreter dieser Mischkristallreihe dargestellt und der Einfluss der Substitution von Arsen durch Antimon mittels Röntgenbeugung, Impedanz-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Es handelt sich dabei um die 50:50-Substitutionsverbindung  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ , sowie um zwei Zusammensetzungen auf je einer Seite der Mischreihe ( $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  und  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ ). Die Darstellung der Mischkristalle erfolgte durch Einwaage der phasenreinen

Ausgangsverbindungen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  in verschiedenen molaren Verhältnissen.  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  wurden nach den Angaben von *Huber*<sup>[16]</sup> synthetisiert. Die Pulverdiffraktogramme der eingesetzten Edukte  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  mit den verfeinerten Reflexlisten befinden sich im Anhang (Abbildung A.4.2 und Tabelle A.4.1 für  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ ; Abbildung A.3.1 und Tabelle A.3.1 für  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ). Außerdem wurden  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  durch Differenzthermoanalyse und Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie auf mögliche Hochtemperaturmodifikationen, analog zu  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ <sup>[119, 122]</sup>,  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$ <sup>[120, 123]</sup> und  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ <sup>[136, 138]</sup>, untersucht.

## 6.2 Darstellung der Mischkristallreihe $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$

Die Darstellung der Mischkristalle erfolgte durch eine Festkörperreaktion aus den phasenreinen Randphasen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  in molaren Verhältnissen von 0.7:0.3 ( $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ ), 0.5:0.5 ( $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ ) und 0.3:0.7 ( $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ ). Dafür wurden die beiden Edukte in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen, fein homogenisiert und in graphitierte Quarzampullen überführt. Die Substanzen wurden bei 350 °C sieben Tage getempert. Anschließend wurden die Produkte erneut unter Argon-Schutzgasatmosphäre gemörsert und zur besseren Homogenisierung ein zweites Mal bei der gleichen Temperatur zehn Tage getempert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 0.5 °C/min.

## 6.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

### 6.3.1 Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$

Die hellgraue Substanz wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein homogenisiert, in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) überführt und an einem STOE STADI P Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) vermessen. Abbildung 6.1 zeigt einen Vergleich der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme des arsenreichen Ansatzes  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  und der zugehörigen Randphase  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ . Wie zu erwarten war, sind die Reflexe von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  aufgrund des enthaltenen Antimonanteils leicht zu kleineren Winkeln verschoben. Die Reflexe konnten in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) indiziert und verfeinert werden. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 7.871(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.729(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.285(1) \text{ \AA}$  und  $V = 332.91(7) \text{ \AA}^3$ . Die entsprechende Reflexliste befindet sich im Anhang (Tabelle A.4.2).

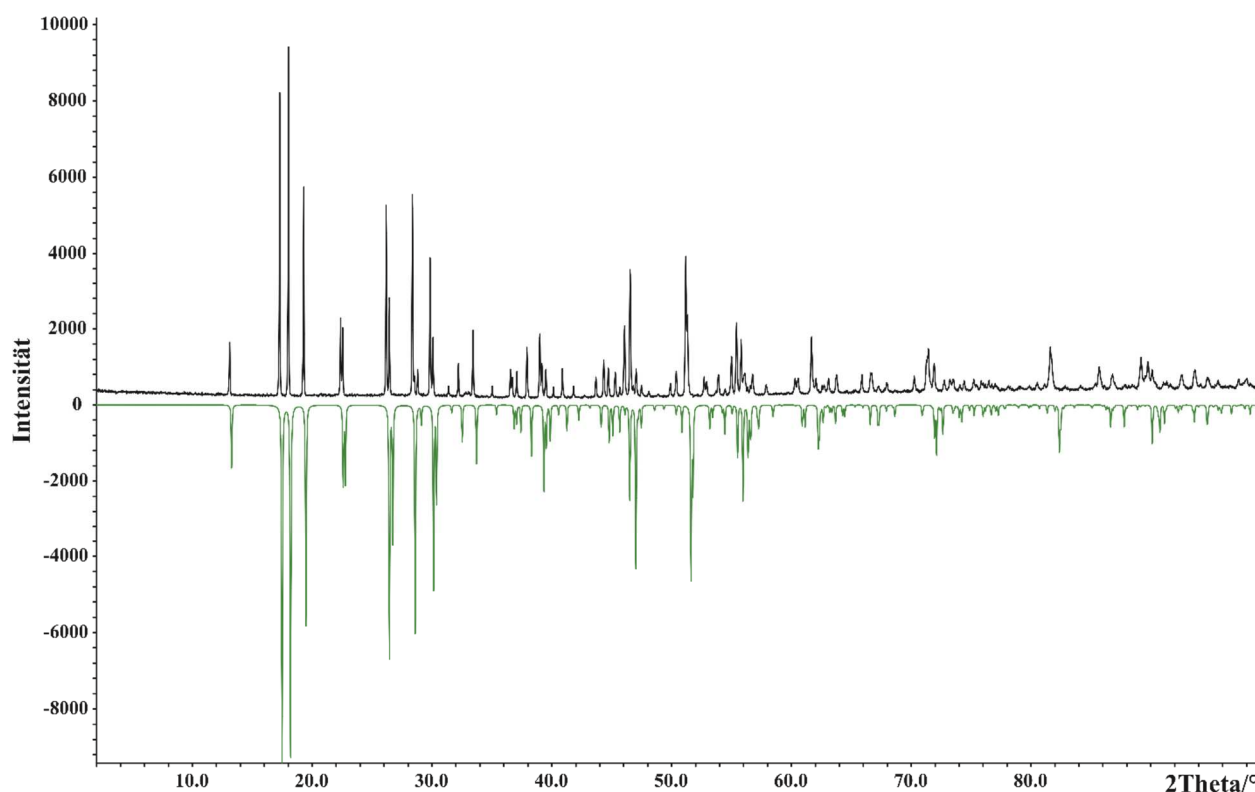


**Abbildung 6.1** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von dem Ansatz  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ <sup>[16]</sup> (negative Intensität).

### 6.3.2 Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$

Das gelbgraue Produkt wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörsert und in ein Markröhrchen überführt ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ). Die Messung wurde an einem STOE STADI P Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$  durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm zeigt die Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  und zwei schwache Reflexe von  $\text{Li}_2\text{S}^{[178]}$  und Schwefel<sup>[179]</sup> (Abbildung 6.2). Die Reflexe sind, verglichen mit der Randphase  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ , erwartungsgemäß zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln verschoben. Die Messdaten konnten mit einer orthorhombischen Zelle der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) indiziert und verfeinert werden. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 7.894(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.761(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.311(1) \text{ \AA}$  und  $V = 336.82(7) \text{ \AA}^3$ . Die entsprechende Reflexliste befindet sich im Anhang (Tabelle A.4.3).

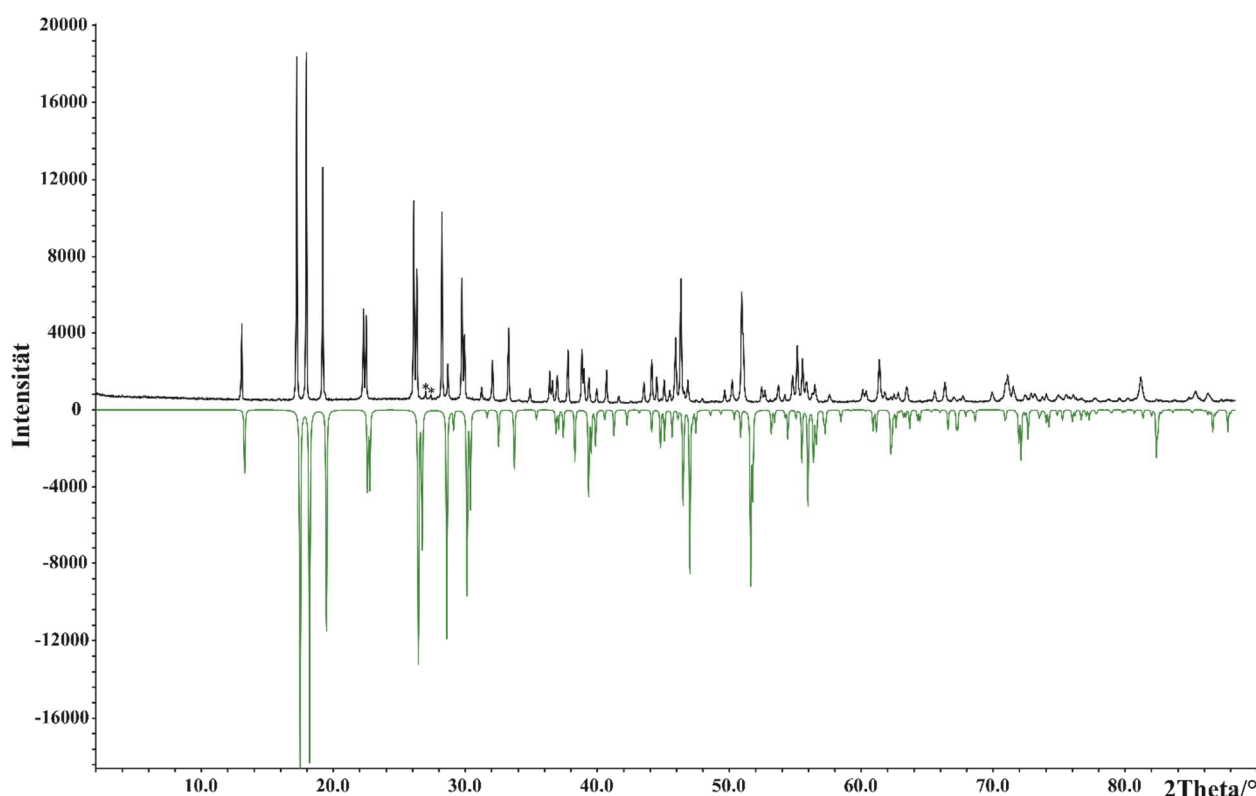


**Abbildung 6.2** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von dem Ansatz  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4^{[16]}$  (negative Intensität). Die mit einem Stern markierten Reflexe stammen von  $\text{Li}_2\text{S}$  bei  $2\theta = 27.0^\circ$  (PDF2[23-369])<sup>[178]</sup> und S bei  $2\theta = 27.4^\circ$  (PDF2[77-227])<sup>[179]</sup>.

### 6.3.3 Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$

Das graue Produkt wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörsert, in ein Markröhrchen ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) präpariert und an einem STOE STADI P Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ ) gemessen. Abbildung 6.3 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  mit dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ . Die Reflexe der antimonreichen Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  sind, verglichen mit der reinen Antimonphase  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ , nur leicht zu höheren  $2\theta$ -Winkeln verschoben. Alle Reflexe konnten mit einer orthorhombischen Zelle in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) indiziert und verfeinert werden. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind  $a = 7.924(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.792(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.341(1) \text{ \AA}$  und  $V = 341.3(1) \text{ \AA}^3$ , die entsprechende Reflexliste befindet sich im Anhang (Tabelle A.4.4).

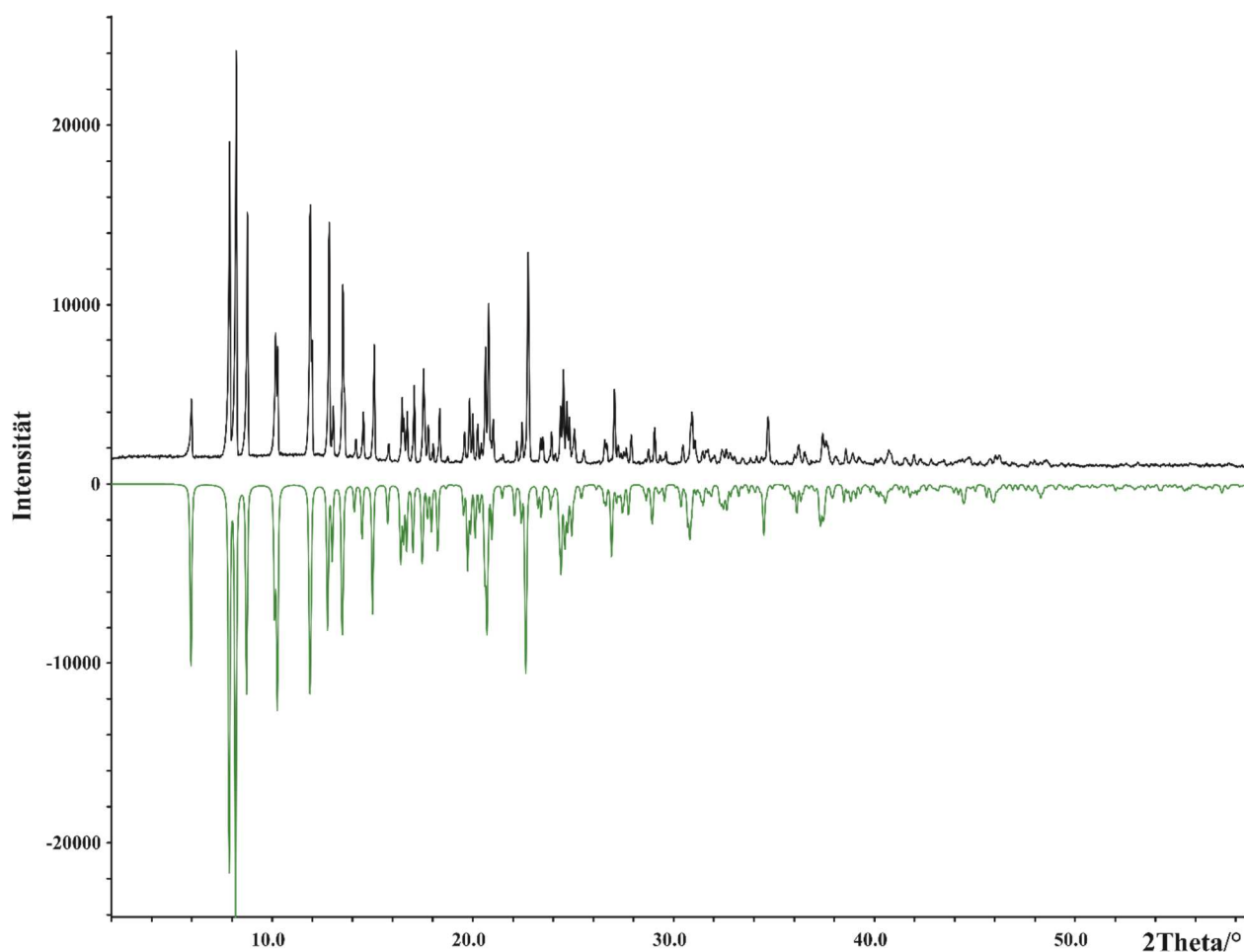


**Abbildung 6.3** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von dem Ansatz  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup> (negative Intensität).

## 6.4 Leitfähigkeitsmessungen

### 6.4.1 Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$

Um den Einfluss der Antimon-Substitution auf die Materialeigenschaften überprüfen zu können, wurden an dem System temperaturabhängige Impedanzmessungen durchgeführt. Dafür wurde  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  fein gemörsert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von zehn Minuten zu einem Pressling geformt. Der Dichtefaktor der Tablette betrug 0.92. Es wurden zwei Zyklen mit einer Anregungsspannung von 10 mV gemessen. Der Frequenzbereich erstreckte sich von 1 Hz – 100 kHz bei Temperaturen von 50 °C – 300 °C. Es wurde der zweite Aufheizzyklus ausgewertet. Die Daten wurden mit einem Ersatzschaltbild, bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern, gefittet. Die Warburgdiffusion wird durch das zweite RCPE Element mit  $\alpha = 0.5$  definiert. Bedingt durch den sehr hohen Probenwiderstand, konnten lediglich die Spektren von 199.7 °C – 300.7 °C ausgewertet werden.

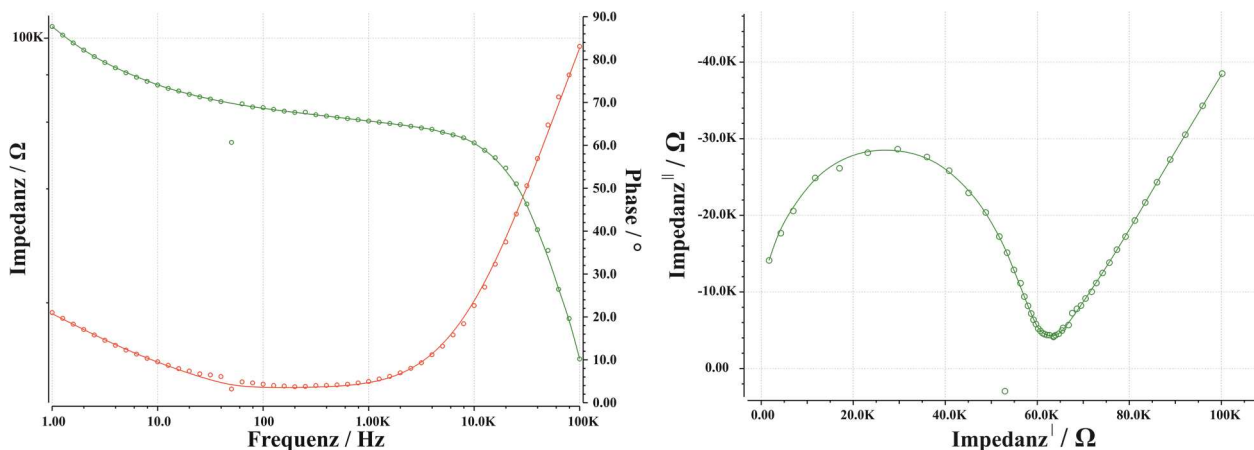


**Abbildung 6.4** Bode-Plot (links) und Nyquist-Plot (rechts) bei 300.7 °C. Im Bode-Plot ist die Impedanzkurve grün dargestellt und die Phasenkurve rot. Die Kreise sind die Messpunkte, die Linien die geglätteten Daten. Der Ausreißer bei 50 Hz ist durch die Netzfrequenz bedingt.

$\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  zeigt bei höheren Temperaturen (199.7 °C – 300.7 °C) das charakteristische Verhalten eines Ionenleiters. Im Bode-Diagramm äußert sich dieses Verhalten durch einen Anstieg der Impedanzkurve bei niedrigen Frequenzen, siehe Abbildung 6.4. Die Phasenkurve beschreibt in diesem Bereich eine Verschiebung bis zu einem Wert von -45°. Im Nyquist-Diagramm kann man die für einen Ionenleiter charakteristische Warburgdiffusion erkennen, siehe Abbildung 6.4. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind  $\sigma = 7.95 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 199.7 °C und  $\sigma = 4.10 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 300.7 °C. Damit ist die ionische Leitfähigkeit, verglichen mit der reinen Arsenverbindung  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ , signifikant gesunken ( $\sigma = 3.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 300 °C).<sup>[16]</sup> Die Aktivierungsenergie  $E_A$  kann mit Hilfe des Arrheniusplots, dargestellt in Abbildung 6.5, bestimmt werden. Sie besitzt mit  $E_A = 0.91 \text{ eV}$  bereits einen deutlich geringeren Wert als die beiden Ausgangsphasen ( $E_A = 1.3 \text{ eV}$  und  $2.3 \text{ eV}$  für  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $E_A = 1.3 \text{ eV}$  für  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ).<sup>[16]</sup>

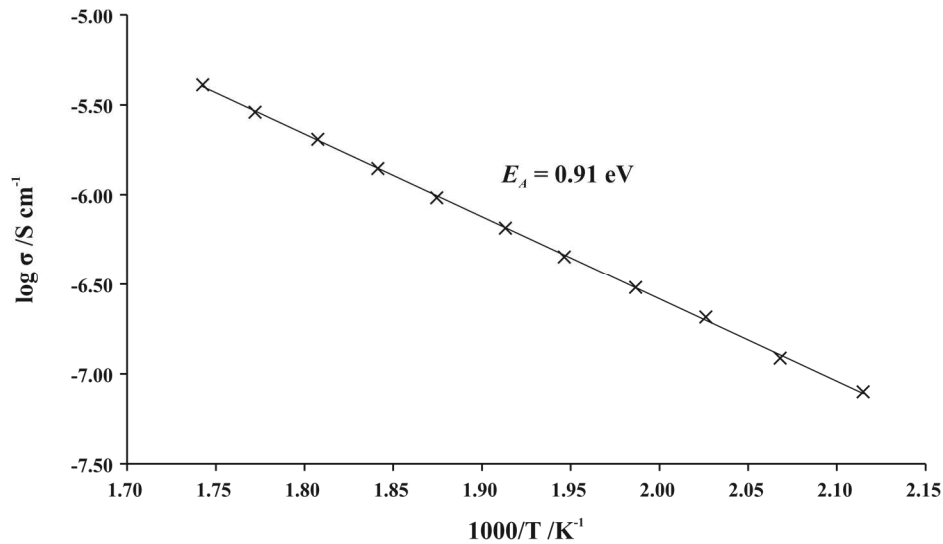


Abbildung 6.5 Arrheniusplot von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ .

#### 6.4.2 Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$

Für die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wurde das Produkt  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  fein gemörsert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von zehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der Dichtefaktor des Presslings betrug 0.94. Es wurden jeweils zwei Zyklen mit einer Anregungsspannung von 10 mV im Temperaturbereich von 50 °C – 300 °C und bei Frequenzen von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Daten wurden mit einem Ersatzschaltbild aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet. Das zweite RCPE-Element beschreibt mit dem Exponent  $\alpha = 0.5$  die Warburgdiffusion. Die Auswertung basiert auf den Messwerten des zweiten Aufheizzyklus. Aufgrund des sehr hohen Probenwiderstandes bei niedrigen Temperaturen konnten lediglich die Spektren von 200.0 °C – 299.6 °C ausgewertet werden.

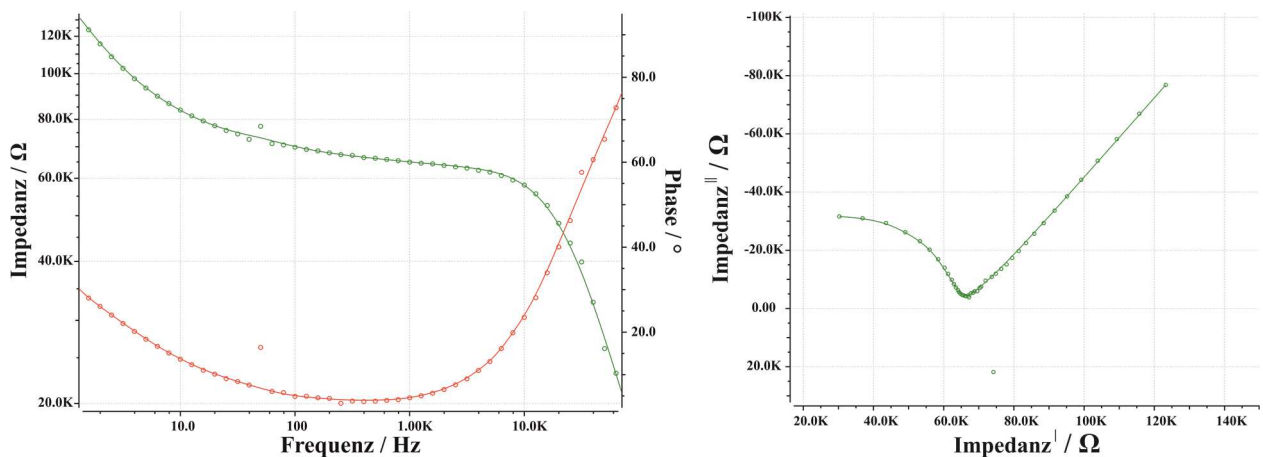


Abbildung 6.6 Bode-Plot (links) und Nyquist-Plot (rechts) bei 299.6 °C. Im Bode-Plot ist die Impedanzkurve grün dargestellt und die Phasenkurve rot. Die Kreise sind die Messpunkte, die Linien die geglätteten Daten. Der Ausreißer bei 50 Hz ist durch die Netzfrequenz bedingt.

Die Bode- und Nyquist-Diagramme zeigen bei Temperaturen ab 200 °C das für einen Ionenleiter typische Verhalten. Im Bode-Plot steigt die Impedanzkurve bei gleichzeitiger Verschiebung der Phasenkurve bis zu einem Wert von  $-45^\circ$  an (Abbildung 6.6). Im Nyquist-Plot beschreibt die Messkurve die für einen Ionenleiter charakteristische Warburgdiffusion im niedrigen Frequenzbereich, siehe Abbildung 6.6. Die spezifischen Leitfähigkeiten bei ausgewählten Temperaturen sind  $\sigma = 1.33 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (200.0 °C) und  $\sigma = 4.16 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (299.6 °C). Damit ist die Ionenleitfähigkeit mit der von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  ( $\sigma = 4.10 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 300.7 °C) vergleichbar. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  wurde mit Hilfe des Arrheniusplots ermittelt, siehe Abbildung 6.7.  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  besitzt mit  $E_A = 0.81 \text{ eV}$  eine niedrigere Aktivierungsenergie als die arsenreichere Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  ( $E_A = 0.91 \text{ eV}$ ).

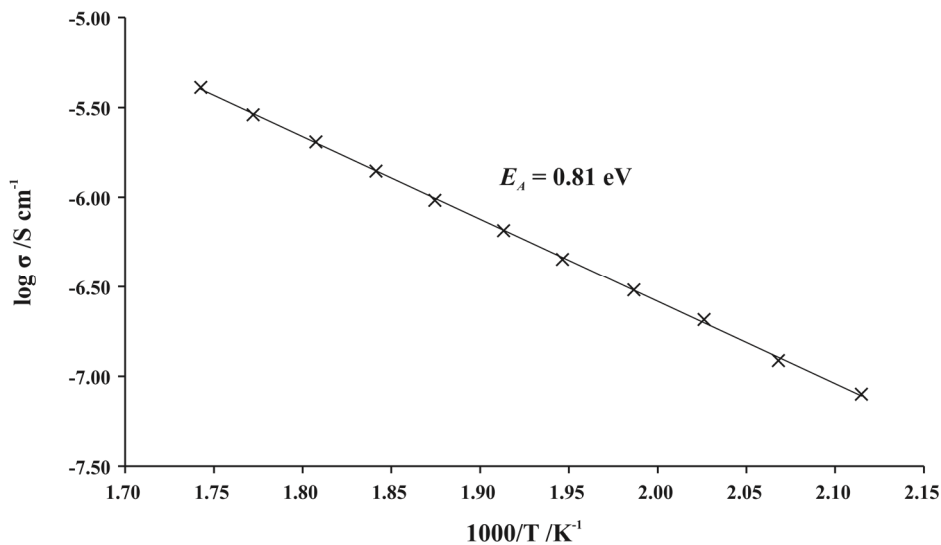


Abbildung 6.7 Arrheniusplot von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ .

### 6.4.3 Impedanz-Spektroskopie an $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$

Für die temperaturabhängigen Impedanzmessungen wurde phasenreines  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  fein homogenisiert und mit einem Druck von sechs Tonnen und einer Haltezeit von zehn Minuten zu einer Tablette gepresst. Der berechnete Dichtefaktor betrug 0.84. Es wurden zwei Zyklen mit einer Anregungsspannung von 10 mV bei Temperaturen von 50 °C – 300 °C im Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Auswertung erfolgte anhand des zweiten Aufheizzyklus mit einem Ersatzschaltbild aus zwei RCPE-Elementen in Reihenschaltung. Das zweite RCPE-Glied beschreibt mit  $\alpha = 0.5$  die für die Ionenleitung charakteristische Warburgdiffusion. Aufgrund der un stetigen Messkurven bei niedrigen Temperaturen konnten die Spektren erst ab einer Temperatur von 200.2 °C ausgewertet werden.

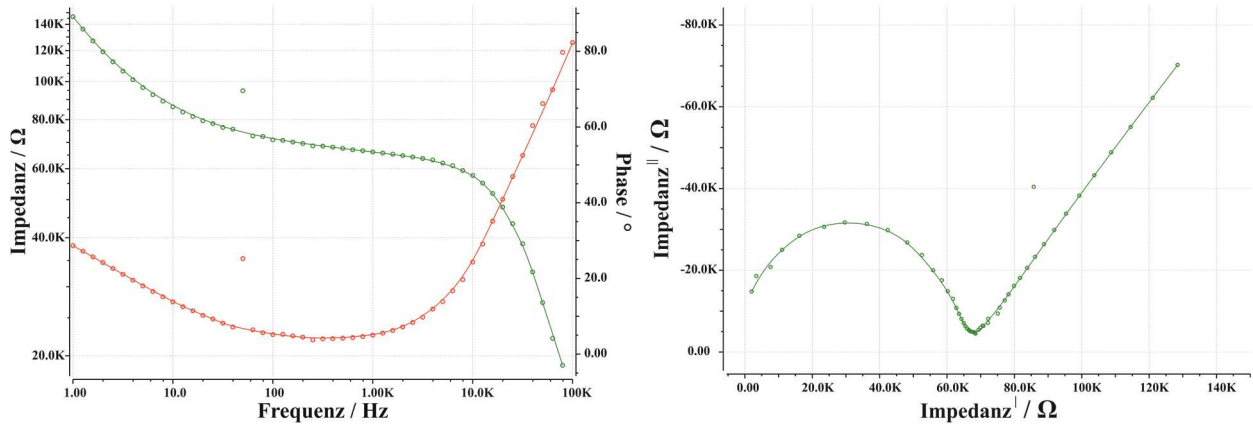


**Abbildung 6.8** Bode-Plot (links) und Nyquist-Plot (rechts) bei 300.4 °C. Im Bode-Plot ist die Impedanzkurve grün dargestellt und die Phasenkurve rot. Die Kreise sind die Messpunkte, die Linien die geglätteten Daten. Der Ausreißer bei 50 Hz ist durch die Netzfrequenz bedingt.

Die gemessenen Impedanzspektren zeigen im niedrigen Frequenzbereich den ionenleitenden Charakter von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ . Im Bode-Diagramm beschreibt die Impedanzkurve einen Anstieg bei niedrigen Frequenzen, siehe Abbildung 6.8. Die Phasenkurve zeigt dort eine charakteristische Phasenverschiebung zu einem Wert von  $-45^\circ$  (Abbildung 6.8). Der Nyquist-Plot, ebenfalls dargestellt in Abbildung 6.8, ist als Halbkreis mit Warburgdiffusion definiert und bestätigt  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  als Ionenleiter. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind  $\sigma = 4.37 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 200.2 °C und  $\sigma = 2.65 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 300.4 °C. Damit haben sich die Leitfähigkeiten innerhalb der Substitutionsverbindungen mit steigendem Antimonanteil kaum verändert und liegen in einem ähnlichen Bereich ( $\sigma = 4.16 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (299.6 °C) für  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  und  $\sigma = 4.10 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (300.7 °C) für  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ ). Die Aktivierungsenergie wurde mit Hilfe des Arrheniusplots berechnet, siehe Abbildung 6.9. Sie beträgt  $E_A = 0.95 \text{ eV}$  und liegt, verglichen mit der Aktivierungsenergie von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  ( $E_A = 0.81 \text{ eV}$ ), signifikant höher.

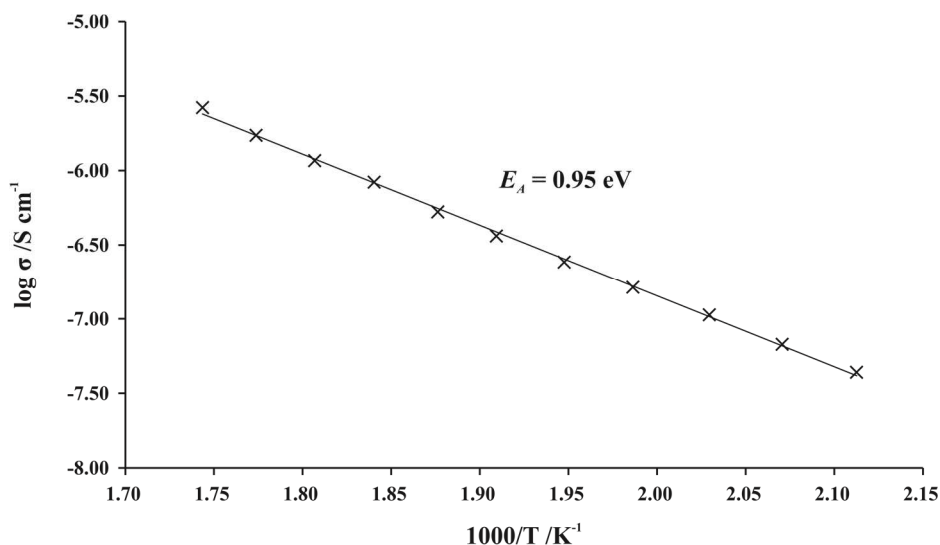


**Abbildung 6.9** Arrheniusplot von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ .

## 6.5 Raman-Spektroskopie

### 6.5.1 Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$

Für die schwingungsspektroskopischen Messungen wurde  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  unter Argon-Schutzgasatmosphäre fein gemörst und in ein Glaskapillarröhrchen ( $\varnothing = 1.0 \text{ mm}$ ) überführt. Die Messung erfolgte an einem DXR<sup>TM</sup> Smart Raman Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 523 \text{ nm}$ . Die Laserintensität betrug 10 mW bei einer Belichtungszeit von 20 Sekunden.

Das Spektrum wird im Bereich von  $500 - 220 \text{ cm}^{-1}$  von den starken *Pn-S* Streckschwingungen der  $\text{AsS}_4$  bzw.  $\text{SbS}_4$ -Einheiten dominiert, siehe Abbildung 6.10. Sie treten bei Wellenzahlen von 449, 414, und  $375 \text{ cm}^{-1}$  auf. Zusätzlich sind Schwingungen bei 419, 388 und  $341 \text{ cm}^{-1}$  als schwache Banden zu erkennen. Das gemessene Ramanspektrum passt gut zu den bereits in früheren Arbeiten charakterisierten Spektren von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ .<sup>[17, 39]</sup> Die asymmetrischen Streckschwingungen bei hohen Wellenzahlen ( $449, 419$  und  $414 \text{ cm}^{-1}$ ) sind, verglichen zu  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  ( $461, 427$  und  $419 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>, nur schwach rotverschoben. Das dominierende Signal bei  $375 \text{ cm}^{-1}$  liegt genau zwischen den stärksten Streckschwingungen beider Randphasen ( $384 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $371 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ).<sup>[17]</sup> Entsprechendes gilt auch für die Schulter, die bei einer Wellenzahl von  $341 \text{ cm}^{-1}$  auftritt ( $353 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $339 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ).<sup>[17]</sup> Der zunehmende Einfluss von Antimon wird jedoch primär durch die schwach auftretende Streckschwingung bei  $388 \text{ cm}^{-1}$  deutlich. Die Schwingung passt gut zu dem dazu leicht blauverschobenen Signal von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  bei  $380 \text{ cm}^{-1}$  und ist im Spektrum von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  nicht zu erkennen.<sup>[17]</sup> Abgesehen davon liegen die Gitterschwingungen von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  in einem sehr ähnlichen Bereich, was auf ein vorwiegend starres Zentralatom (As, Sb) schließen lässt.

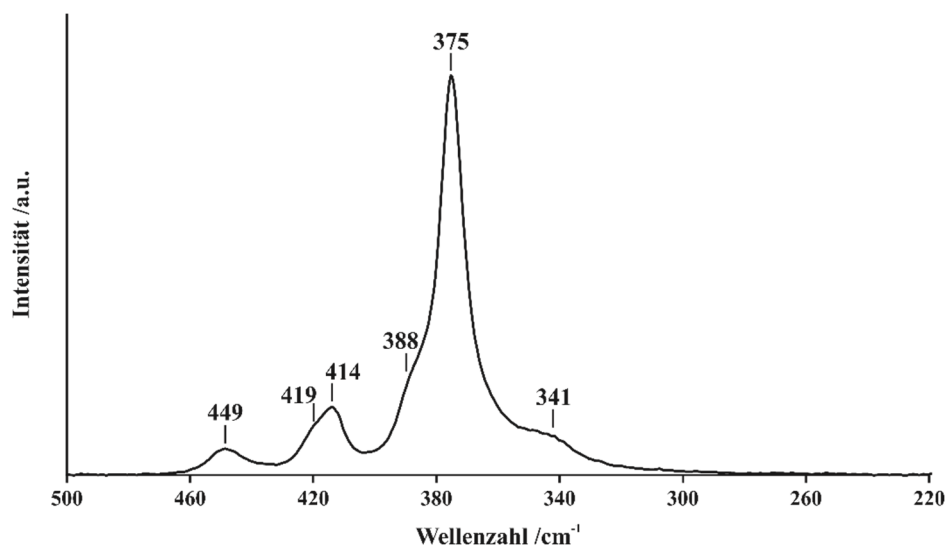


Abbildung 6.10. Ramanspektrum von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ .

### 6.5.2 Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$

$\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  wurde mittels Raman-Spektroskopie schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Messung wurde in einem Glaskapillarröhrchen ( $\varnothing = 1.0 \text{ mm}$ ) an einem an einem DXR<sup>TM</sup> Smart Raman Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific ( $\lambda = 523 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Die Laserintensität betrug 10 mW, die Belichtungszeit 20 Sekunden.

Abbildung 6.11 zeigt das gemessene Ramanspektrum in einem Wellenzahlbereich von  $500 - 220 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist fast identisch zu dem von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ . Die asymmetrischen Streckschwingungen bei  $444$ ,  $415$  und  $414 \text{ cm}^{-1}$  sind gut mit den entsprechenden Ramanbanden von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  ( $449$ ,  $419$  und  $414 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  ( $461$ ,  $427$  und  $419 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> vergleichbar. Das stärkste Signal bei  $371 \text{ cm}^{-1}$  ist gegenüber  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$  ( $375 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  ( $384 \text{ cm}^{-1}$ ) leicht rotverschoben und gleicht bereits der  $\text{SbS}_4$  Streckschwingung von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $371 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>. Die Schulter bei niedrigeren Wellenzahlen ( $341 \text{ cm}^{-1}$ ) nähert sich ebenfalls der von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $339 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> an. Der Effekt der steigenden Antimonsubstitution wird jedoch vorrangig durch die intensiver ausgeprägte Ramanbande bei  $383 \text{ cm}^{-1}$  deutlich. Dieses Signal ist nur im Spektrum von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  bei einer Wellenzahl von  $380 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar und zeigt den immer stärker werdenden Einfluss der  $\text{SbS}_4$  Einheit. Trotzdem liegen die Schwingungsfrequenzen aller Ramanspektren in einem sehr ähnlichen Bereich. Ursache dafür könnte ein eher unbewegliches Zentralatom sein.

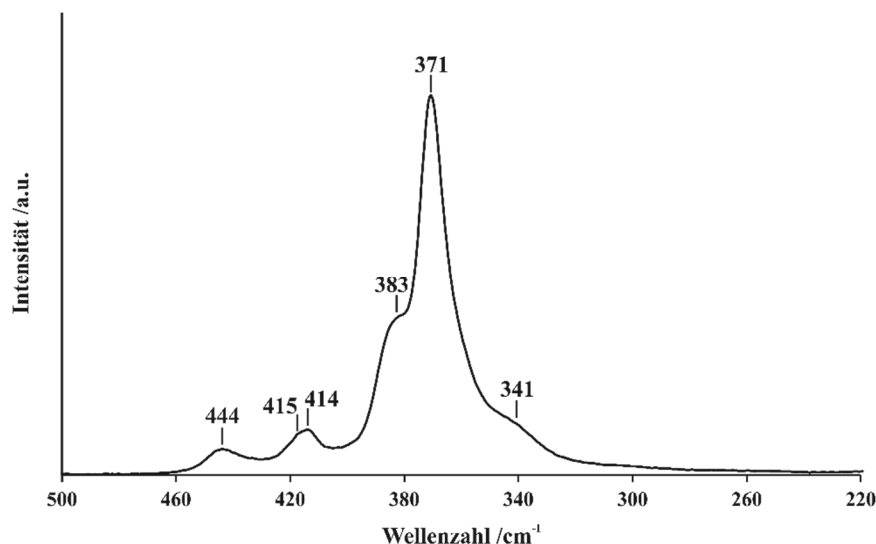


Abbildung 6.11 Ramanspektrum von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ .

### 6.5.3 Die Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$

$\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  wurde mittels Raman-Spektroskopie weiter charakterisiert. Dazu wurde die Substanz in ein Glaskapillarröhrchen ( $\varnothing = 1.0 \text{ mm}$ ) präpariert und an einem DXR<sup>TM</sup> Smart Raman Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 523 \text{ nm}$  vermessen. Die Laserintensität betrug 10 mW bei einer Belichtungszeit von zehn Sekunden.

Das gemessene Spektrum von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ , dargestellt in Abbildung 6.12, ähnelt dem von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ .<sup>[17]</sup> Die asymmetrischen Ramanbanden der  $\text{AsS}_4$  Einheiten bei  $417$  und  $414 \text{ cm}^{-1}$  sind nur noch schwach ausgeprägt. Das breite Signal bei einer Wellenzahl von  $437 \text{ cm}^{-1}$  liegt im ähnlichen Bereich der entsprechenden Schwingung von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $424 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[17]</sup> Die energiereichsten Banden von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  sind bei  $381$  und  $365 \text{ cm}^{-1}$ . Sie passen gut zu den dominierenden Streckschwingungen der reinen Antimonphase  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  ( $380$  und  $371 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[17]</sup> Die stärkste Ramanbande ( $365 \text{ cm}^{-1}$ ) ist, ebenso wie die Schulter bei  $337 \text{ cm}^{-1}$ , nur leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben und stimmt ansonsten sehr gut mit den Schwingungen von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  überein. Somit ist auch im Spektrum von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  keine signifikante Veränderung der Schwingungsfrequenzen feststellbar.

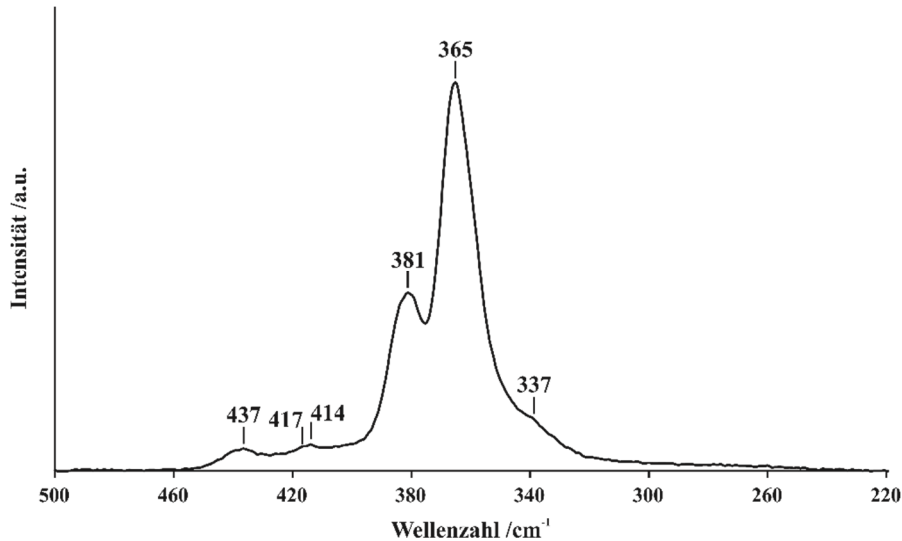


Abbildung 6.12. Ramanspektrum von  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ .

## 6.6 Hochtemperatur-Untersuchungen an den Verbindungen $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ und $\text{Li}_3\text{SbS}_4$

### 6.6.1 Differenzthermoanalyse

Die Ausgangsverbindungen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  wurden mittels Differenzthermoanalyse auf mögliche Schmelzübergänge und Phasenumwandlungen untersucht. Beide Substanzen kristallisieren isotyp zu den Tieftemperaturmodifikationen von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ <sup>[119]</sup>,  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$ <sup>[120]</sup> und  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ <sup>[136]</sup> in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31). Die Verbindungen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  wurden bereits über mehrere Jahre umfassend charakterisiert und existieren auch in einer Hochtemperaturmodifikation der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62).<sup>[122, 123, 138]</sup> Anhand der gemessenen Thermogramme von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  sollen erste Rückschlüsse über den Temperaturbereich von potenziell auftretenden Hochtemperaturmodifikationen gezogen werden.

Für die DTA-Messungen wurden die phasenreinen Proben unter Argon-Schutzgasatmosphäre homogenisiert und in dünne Quarzampullen ( $\varnothing = 2.0 \text{ mm}$ ) überführt. Die Ampullen wurden bis zu einem Druck von  $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  evakuiert und anschließend mit Hilfe eines Nadelbrenners abgeschmolzen. Für jede Verbindung wurden zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen im Temperaturbereich von  $25 \text{ °C} - 750 \text{ °C}$  aufgenommen. Die Heizrate betrug jeweils  $5 \text{ °C/min}$ .

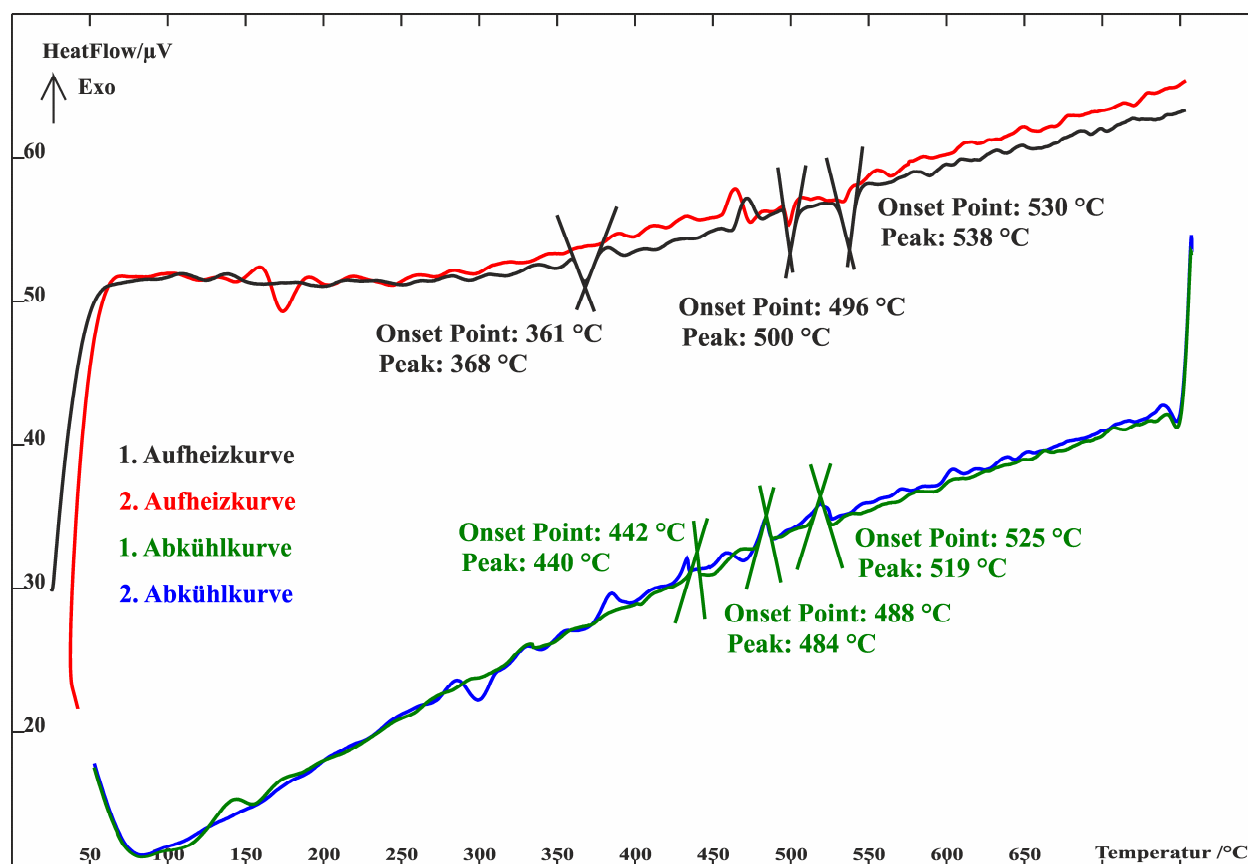


Abbildung 6.13 DTA-Messung von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ .

Abbildung 6.13 zeigt das Thermogramm von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ . Dabei sind im ersten Aufheizzyklus drei endotherme Peaks bei 361 °C, 496 °C und 530 °C sichtbar. Analog dazu weist der erste Abkühlzyklus ebenfalls drei Rekristallisationspunkte bei Temperaturen von 525 °C, 488 °C und 442 °C auf. Dabei liegen die Peaks bei 530 °C bzw. 525 °C und 496 °C bzw. 488 °C nahezu im gleichen Temperaturbereich und beschreiben identische Schmelzübergänge. Die Effekte bei niedrigeren Temperaturen (361 °C bzw. 442 °C) besitzen eine Differenz von mehr als 80 °C und deuten bereits auf eine Umwandlung oder Zersetzung der Substanz hin. In den zweiten Aufheiz- und Abkühlkurven konnten keine entsprechenden endothermen und exothermen Peaks mehr detektiert werden, was gegen eine reversible Kristallisation der Probe spricht. Somit ist die bekannte Modifikation von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  ( $Pmn2_1$ ) bei höheren Temperaturen nicht thermodynamisch stabil und wandelt sich irreversibel um. Es liegt nahe, dass es sich dabei um eine noch nicht dargestellte Hochtemperaturmodifikation handeln könnte. Weitere Untersuchungen erfolgten im nächsten Kapitel (6.6.2) mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie.

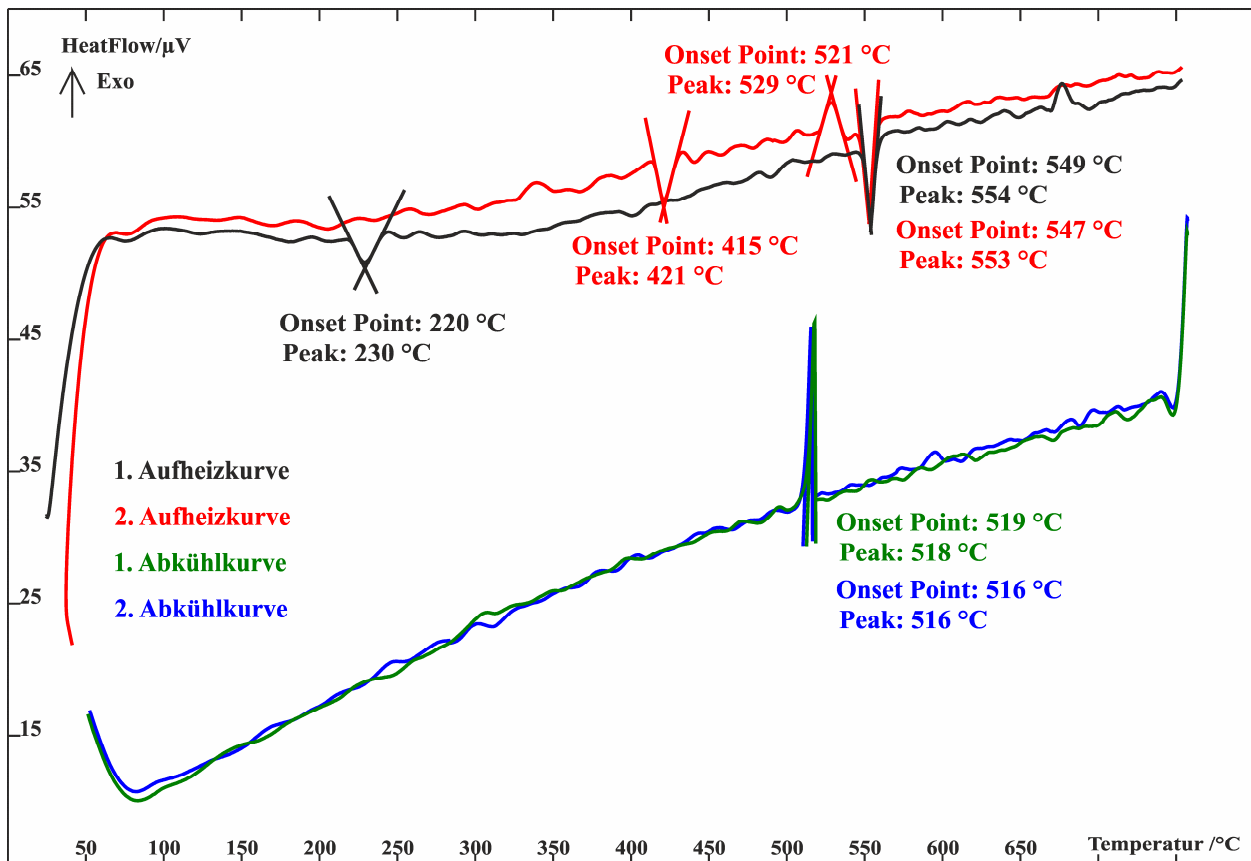


Abbildung 6.14 DTA-Messung von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ .

Das Thermogramm von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ , dargestellt in Abbildung 6.14, zeigt in der ersten Aufheizkurve zwei endotherme Peaks bei 220 °C und 549 °C. Die entsprechende Abkühlkurve beschreibt dagegen nur einen scharfen Rekristallisationspunkt, der zu einer tieferen Temperatur von 519 °C verschoben ist. Dies spricht, analog zu  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ , für eine irreversible Reaktion innerhalb des Systems. Der zweite Aufheizzyklus beschreibt zwei endotherme Peaks bei 415 °C und 547 °C,

sowie einen exothermen Peak bei 521 °C. Damit ist der thermische Effekt der ersten Aufheizkurve bei 220 °C gänzlich verschwunden. Der letzte sichtbare Peak bei 549 °C bzw. 547 °C ist in beiden Aufheizkurven nahezu identisch definiert. Die zweite Abkühlkurve gleicht der ersten Kurve mit einem scharfen exothermen Peak bei einer Temperatur von 516 °C. Das Thermogramm deutet somit auf eine irreversible Umwandlung oder Zersetzung der Substanz bereits ab dem ersten Aufheizen hin. Das sich gebildete, stabilere Derivat scheint einen Schmelzpunkt im Bereich von 549 °C zu besitzen. Nähere Untersuchungen der thermischen Effekte wurden mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie (Kapitel 6.6.2) durchgeführt.

### 6.6.2 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie

Für eine genaue Charakterisierung möglicher Phasenumwandlungen oder Zersetzungen, basierend auf den Ergebnissen der Differenzthermoanalyse, wurden temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Anhand der DTA-Messungen (Kapitel 6.6.1) konnte der relevante Temperaturbereich für beide Verbindungen bereits eingegrenzt werden.

Die Aufnahme der Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme erfolgte an einem STOE STADI P Pulverdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ . Dazu wurde das Diffraktometer mit einem Kapillarrofen der Firma STOE & Cie GmbH ausgerüstet. Die Substanzen wurden im Temperaturbereich von 25 °C – 550 °C und einem  $2\theta$ -Messbereich von  $5^\circ - 41^\circ$  untersucht. Dafür wurden die luftempfindlichen Proben in Quarzkapillaren ( $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ ) überführt, mit einem Silikonschlauch, versiegelt mit Schliff fett, verschlossen und vertikal im Ofen platziert.

Abbildung 6.15 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ . Im Temperaturbereich bis 350 °C treten keine signifikanten Veränderungen der Reflexpositionen und Intensitäten auf. Ab Temperaturen über 350 °C verschwinden die stärksten Reflexe im Bereich  $2\theta \approx 8.0^\circ$  und zusätzliche Reflexe einer neuen kristallinen Phase sind erkennbar. Diese Temperatur stimmt gut mit dem ersten endothermen Peak der DTA-Messung bei 361 °C überein (Kapitel 6.6.1). Bei höheren Temperaturen bis 550 °C sowie beim Abkühlzyklus zurück auf Raumtemperatur zeigen die Diffraktogramme keine weitere signifikante Veränderung des Reflexmusters, die den zusätzlichen endothermen Peaks der DTA-Kurven (496 °C und 530 °C) zugeordnet werden kann. Die Ausgangsmodifikation von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  hat sich demnach vollständig in eine neue, thermodynamisch stabilere Phase umgewandelt. Für die Indizierung dieser kristallinen Phase wurde das letzte Pulverdiffraktogramm der Messreihe bei 25 °C ausgewertet. Es konnten alle Reflexe der Phase in einer orthorhombischen Zelle indiziert und verfeinert werden. Die Gitterparameter sind  $a = 10.721(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.890(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.281(3) \text{ \AA}$  und  $V = 666(1) \text{ \AA}^3$ , die entsprechende Reflexliste befindet sich im Anhang (Tabelle A.4.5). Die erhaltenen Werte der neuen Phase lassen sich gut mit den Gitterparametern der

Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  vergleichen.<sup>[123]</sup> Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen auf Grundlage der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie und DTA-Messung bestätigen die Annahme einer neu gebildeten Phase von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ . Die Verbindung kristallisiert bei Temperaturen über 350 °C in einer orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation.

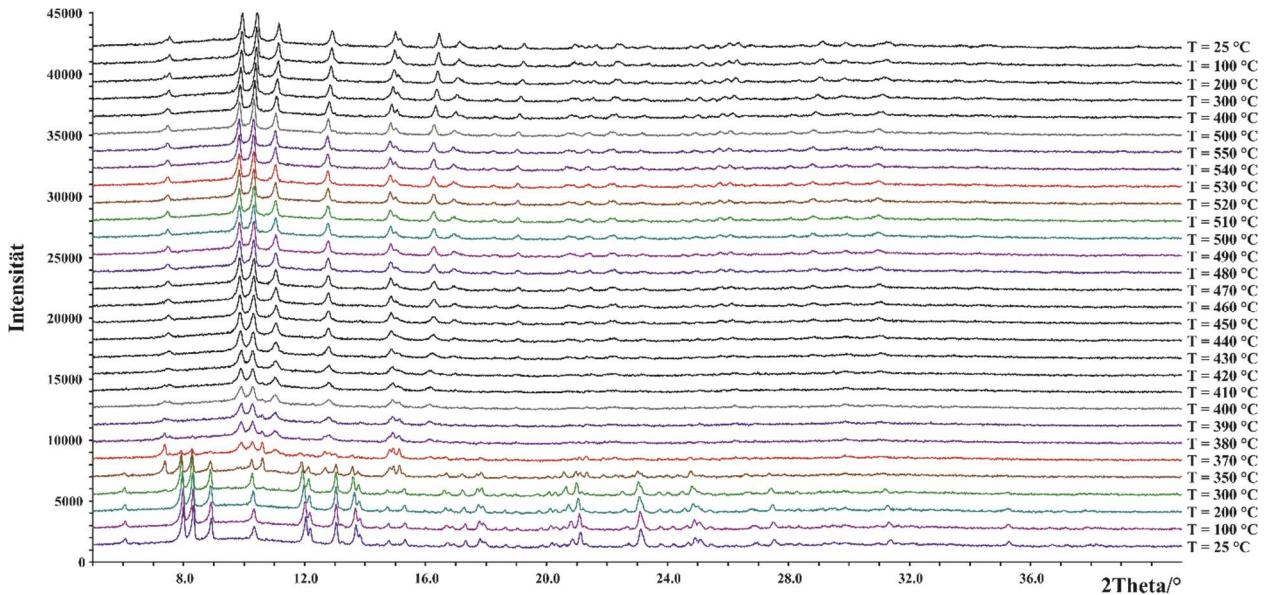


**Abbildung 6.15** Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Bereich von  $T = 25\text{ °C} - 550\text{ °C}$  von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ . Das Reflexmuster verändert sich ab einer Temperatur von 350 °C.

Die Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Die temperaturabhängigen Aufnahmen zeigen das zusätzliche Auftreten von mindestens zwei kristallinen Phasen, siehe Abbildung 6.16. Die erste signifikante Veränderung des Reflexmusters ist ab einer Temperatur von 350 °C erkennbar. In diesem Temperaturbereich treten laut DTA-Messung keine Umwandlungs- oder Zersetzungsreaktionen auf. Dafür konnte der erste endotherme Peak der DTA-Messung bei 230 °C röntgenographisch nicht beschrieben werden (Kapitel 6.6.1). Es handelt sich womöglich um eine irreversible Reaktion mit ausgeprägter Hysterese. Die dabei gebildeten Phasen sind bis zu einer Temperatur von 550 °C stabil. Ab dieser Temperatur verschwinden die intensivsten Reflexe und treten erst beim Abkühlen der Probe wieder auf. Im zuletzt aufgenommenen Pulverdiffraktogramm bei 25 °C können somit mindestens zwei kristalline Phasen identifiziert werden. Dabei handelt es sich primär um das binäre Zerfallsprodukt  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF2[42-1393])<sup>[180]</sup>. Das für diese Verbindung charakteristische Reflexmuster konnte den meisten Reflexen im Diffraktogramm eindeutig zugewiesen werden. Aufgrund des Schmelzpunktes von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bei  $\sim 550\text{ °C}$  sind in diesem Temperaturbereich keine Reflexe der binären Verbindung mehr detektierbar. Sie treten erst bei der Rekristallisation im Abkühlzyklus wieder auf, was das veränderte Reflexmuster im Diffraktogramm bei 550 °C erklärt. Eine Identifizierung der zweiten entstandenen kristallinen Phase war mittels röntgenographischer Methoden nicht erfolgreich. Es handelt sich womöglich um ein weiteres Zersetzungsprodukt, dessen Indizierung mit den gängigen Programmen (*WinXPOW*<sup>[43]</sup>, *MATCH!*<sup>[44]</sup>, *Jana2006*<sup>[45]</sup>)

noch keine nennenswerten Ergebnisse lieferte. Daher ist anzunehmen, dass für die Verbindung  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ , analog zu  $\text{Li}_3\text{SbO}_4$ <sup>[121]</sup>, keine entsprechende Hochtemperaturmodifikation existiert. Durch das Erhitzen der Probe kam es vielmehr zu einer thermodynamischen Produktkontrolle, bei der Antimon in seine bevorzugte Oxidationsstufe +III übergeht. Das kinetische Produkt  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  zersetzt sich irreversibel, wodurch es beim Abkühlzyklus zu keiner Rekristallisation der Verbindung mehr kommt. Das Pulverdiffraktogramm bei 25 °C mit der zugeordneten Phase von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  befindet sich im Anhang (Abbildung A.4.3).

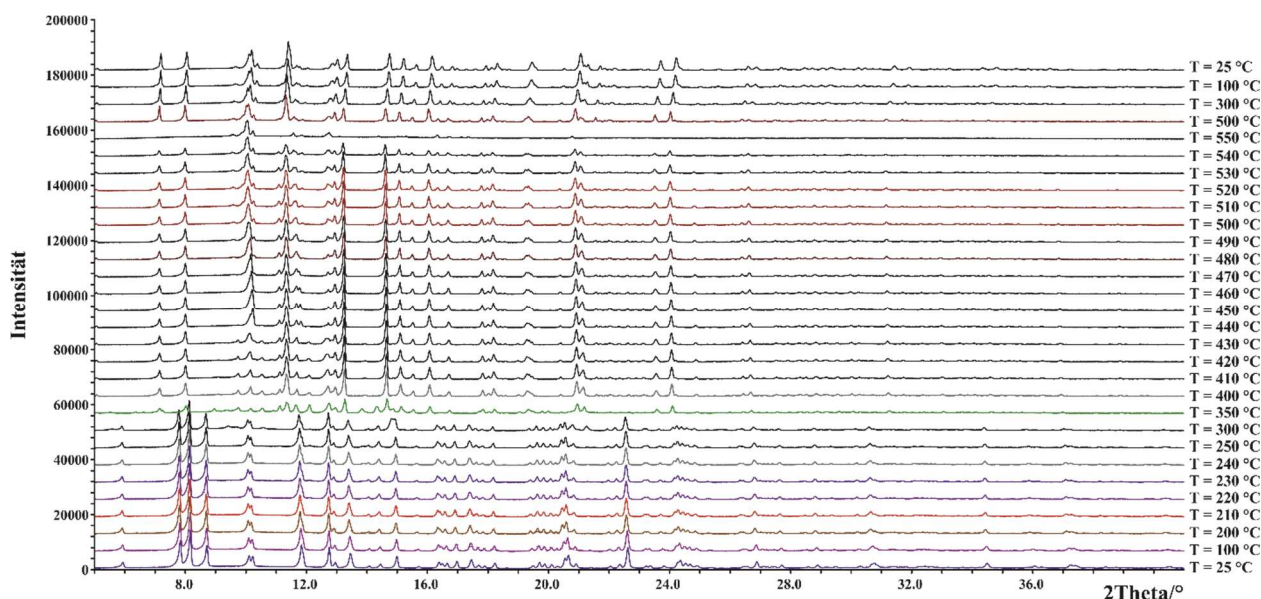


**Abbildung 6.16** Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Bereich von  $T = 25\text{ °C} - 550\text{ °C}$  von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ . Das Reflexmuster verändert sich ab einer Temperatur von  $350\text{ °C}$ . Das Zersetzungsprodukt  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  schmilzt bei  $550\text{ °C}$  und ist ab dieser Temperatur nicht mehr detektierbar. Die zweite Phase konnte nicht indiziert werden.

## 6.7 Vergleich und Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$

Mit  $\text{Li}_3\text{As}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{As}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_4$  und  $\text{Li}_3\text{As}_{0,3}\text{Sb}_{0,7}\text{S}_4$  konnten drei Vertreter der Mischreihe  $\text{Li}_3\text{AsS}_4 - \text{Li}_3\text{SbS}_4$  dargestellt und charakterisiert werden. Alle Zusammensetzungen kristallisieren isotyp zu den Randphasen in einem orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31). Tabelle 6.2 zeigt einen Vergleich der Zellparameter sämtlicher Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ , die im Zuge dieser Arbeit dargestellt werden konnten. Die Gitterparameter und Zellvolumina steigen signifikant mit Erhöhung des Antimonanteils. Von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  zu  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  wächst der Parameter  $a$  konstant um etwa 0.4 % (insgesamt 1.5 %), die Parameter  $b$  und  $c$  nehmen im Schnitt um etwa 0.6 % zu (insgesamt 2.4 % für  $b$  und 2.3 % für  $c$ ). Das Zellvolumen  $V$  steigt pro Substitutionsschritt um etwas mehr als 1.5 % (insgesamt 6.1 %). Folglich ist ein linearer Trend im System  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  erkennbar.

**Tabelle 6.2** Übersicht der Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  mit den entsprechenden Gitterparametern.

| Zusammensetzung                                       | $a / \text{\AA}$ | $b / \text{\AA}$ | $c / \text{\AA}$ | $V / \text{\AA}^3$ |
|-------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| $\text{Li}_3\text{AsS}_4$                             | 7.838(1)         | 6.677(1)         | 6.238(1)         | 326.5(1)           |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ | 7.871(1)         | 6.729(1)         | 6.285(1)         | 332.9(1)           |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ | 7.894(1)         | 6.761(1)         | 6.311(1)         | 336.8(1)           |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ | 7.924(1)         | 6.792(1)         | 6.341(1)         | 341.3(1)           |
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4$                             | 7.955(1)         | 6.840(1)         | 6.382(1)         | 347.3(1)           |

In einer Mischkristallreihe desselben Strukturtyps wird der konstante Zusammenhang zwischen den Zellparametern der Randphasen und der entsprechenden Mischkristalle als Vegardsche Regel beschrieben. Die dargestellten Zusammensetzungen kristallisieren im Wurtzstannittyp und verhalten sich gemäß dieser Regel. Dementsprechend sind die isotypen Randphasen ohne Mischungslücke miteinander substituierbar. Die lineare Abhängigkeit der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  sämtlicher Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  von ihrem  $x$ -Anteil ist in Abbildung 6.17 dargestellt.

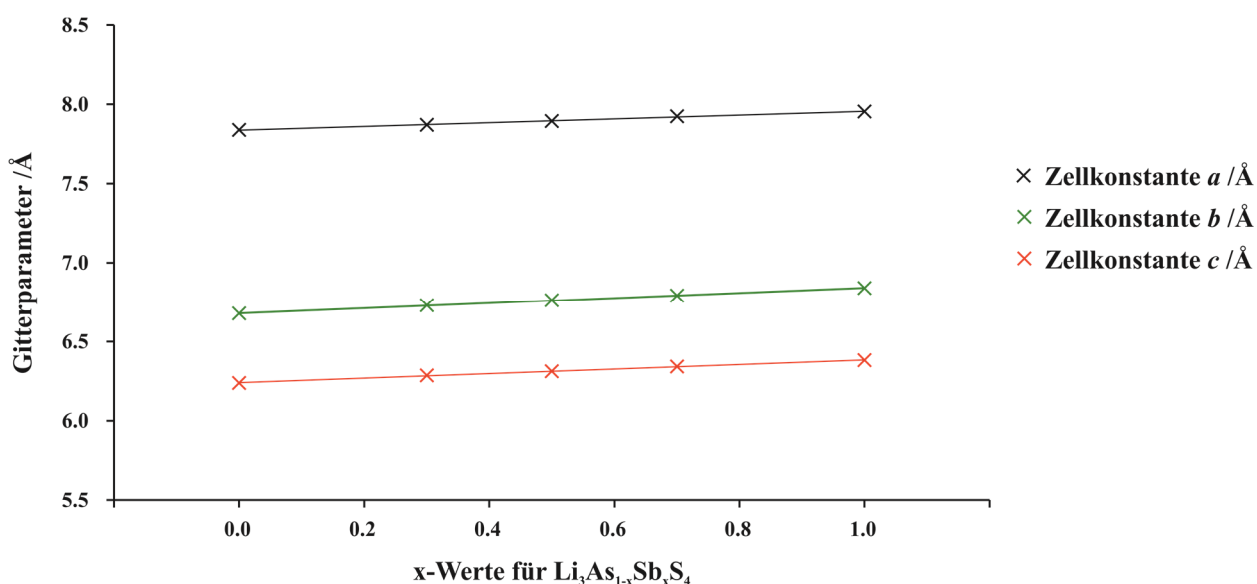
**Abbildung 6.17** Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

Abbildung 6.18 zeigt die separate Auftragung des linearen Zusammenhangs zwischen den verschiedenen Zellvolumina und dem jeweiligen  $x$ -Anteil der Komponenten. Zur Bestimmung der genauen stöchiometrischen Zusammensetzungen wurden die Werte der Zellvolumina der Mischkristalle in die aus den Werten der Randphasen ermittelte Geradengleichung ( $y = 20.8x + 326.5$ ) eingesetzt. Dadurch konnte der genaue  $x$ -Anteil der Komponenten berechnet werden. Er beträgt  $x = 0.31$  für  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ ,  $x = 0.50$  für  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  und  $x = 0.71$  für  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ . Diese Werte sind fast identisch mit den Angaben der Einwaage und bestätigen die Ergebnisse. Die exakten Zusammensetzungen sind  $\text{Li}_3\text{As}_{0.69}\text{Sb}_{0.31}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{As}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}\text{S}_4$  und  $\text{Li}_3\text{As}_{0.29}\text{Sb}_{0.71}\text{S}_4$ .

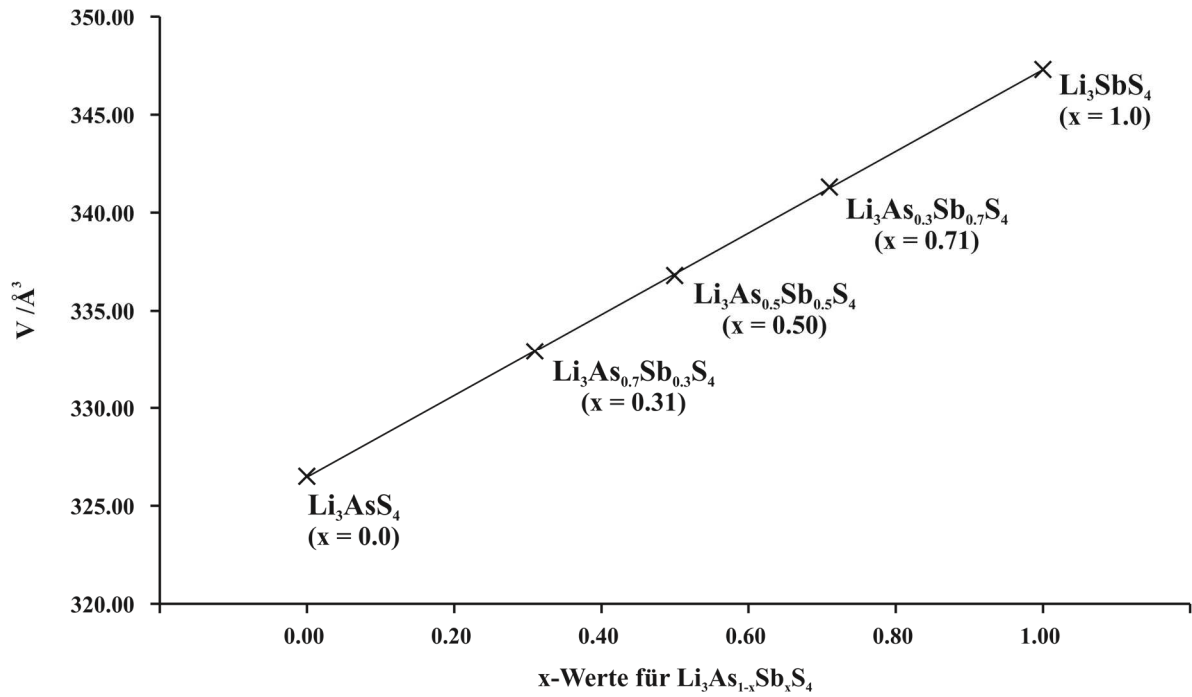


**Abbildung 6.18** Zellvolumina  $V$  im System  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

Tabelle 6.3 zeigt eine Übersicht der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten der Mischkristallreihe mit den entsprechenden Aktivierungsenergien ( $E_A$ ). Alle Zusammensetzungen zeigen das für ionenleitende Materialien charakteristische Verhalten. Die jeweiligen Arrhenius-Diagramme der Substitutionsverbindungen sind in Abbildung 6.19 vergleichend dargestellt.

**Tabelle 6.3** Übersicht der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  bei bestimmten Temperaturen und der Aktivierungsenergien  $E_A$  des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

| Zusammensetzung                                       | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (270 °C) | $\sigma_{\text{spez}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (300 °C) | $E_A$ / eV |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ <sup>[16]</sup>             | $2.8 \cdot 10^{-6}$                                           | $3.2 \cdot 10^{-5}$                                           | 1.3 & 2.3  |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ | $1.4 \cdot 10^{-6}$                                           | $4.1 \cdot 10^{-6}$                                           | 0.91       |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ | $1.7 \cdot 10^{-6}$                                           | $4.2 \cdot 10^{-6}$                                           | 0.81       |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ | $8.4 \cdot 10^{-7}$                                           | $2.7 \cdot 10^{-6}$                                           | 0.95       |
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ <sup>[16]</sup>             | $3.2 \cdot 10^{-7}$                                           | $2.3 \cdot 10^{-6}$                                           | 1.3        |

Die Substitutionsverbindungen  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  und  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  ordnen sich, analog zu ihren Randphasen, in die Reihe der Ionenleiter ein. Die spezifischen Leitfähigkeiten liegen für alle Zusammensetzungen in einem ähnlichen Bereich und kommen nicht an den hohen Wert von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  bei 300 °C heran. Eine Optimierung der Leitfähigkeit durch das Einbringen von Substitutions-Defekten war somit nicht möglich. Allerdings sinken die Aktivierungsenergien, verglichen mit den Edukten  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ , mit zunehmender Substitution. Die zentrale Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  besitzt innerhalb der Substitutionsverbindungen mit  $\sigma_{\text{spez}}(300 \text{ °C}) = 4.2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $E_A = 0.81 \text{ eV}$  die höchste Ionenleitfähigkeit, gepaart mit der niedrigsten Aktivierungsenergie. Die Verbindung  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$

weist insgesamt mit  $\sigma_{\text{spez}}(300\text{ °C}) = 3.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  die höchste ionische Leitfähigkeit in diesem System auf. Allerdings kann die zugehörige Aktivierungsenergie nur mit zwei Ausgleichsgeraden beschrieben werden. Sie besitzt je nach Temperaturbereich zwei unterschiedliche Werte, die jedoch beide mit  $E_A = 1.3 \text{ eV}$  (niedrige Temperaturen) und  $E_A = 2.3 \text{ eV}$  (höhere Temperaturen) in einem hohen Bereich liegen. Dieses thermische Verhalten ist ein erster Hinweis auf eine mögliche Phasenumwandlung von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ . Mittels Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie konnte eine neue orthorhombische Phase mit den Gitterparametern  $a = 10.721(9) \text{ Å}$ ,  $b = 9.890(7) \text{ Å}$ ,  $c = 6.281(3) \text{ Å}$  und  $V = 666(1) \text{ Å}^3$  indiziert und verfeinert werden. Dabei handelt es sich vermutlich um eine thermodynamisch stabile Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ , die sich auch beim Abkühlen nicht zersetzt oder reversibel in die Tieftemperaturmodifikation umwandelt. Die Tieftemperaturmodifikation kann nur durch eine kinetische Produktkontrolle phasenrein dargestellt werden, was in einer früheren Arbeit bereits diskutiert wurde.<sup>[16]</sup> Dabei sind die Probenpräparation, die Temperzeit von höchstens sieben Stunden und das Abschrecken der Probe an Luft entscheidend.

Ein Vergleich der gemessenen Schwingungen mittels Raman-Spektroskopie für die dargestellten Zusammensetzungen  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  und  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ , sowie beider Randphasen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ , ist in Tabelle 6.4 gezeigt. Mit steigender Substitution von Arsen durch Antimon wird auch der Einfluss der  $\text{SbS}_4$  Schwingungen im Wellenzahlbereich von  $380 \text{ cm}^{-1}$  deutlich. Allgemein betrachtet unterscheiden sich die gemessenen Ramanspektren jedoch nur geringfügig voneinander. Die Werte für die Gitterschwingungen liegen überwiegend in einem ähnlichen Bereich und lassen auf ein eher unbewegliches Zentralatom schließen. Allem Anschein nach besitzt der Schwefel eine entscheidende Funktion bei den durchgeführten schwingungsspektroskopischen Messungen, was die ähnlichen Ramanfrequenzen aller Zusammensetzungen erklärt.

**Tabelle 6.4** Übersicht der gemessenen Ramanfrequenzen des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

| <i>Zusammensetzung</i>                                | <i>Wellenzahl der Schwingungsbanden /cm<sup>-1</sup></i> |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\text{Li}_3\text{AsS}_4^{[17]}$                      | 461                                                      | 427 | 419 |     | 384 | 353 |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ | 449                                                      | 419 | 414 | 388 | 375 | 341 |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ | 444                                                      | 415 | 414 | 383 | 371 | 341 |
| $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ | 437                                                      | 417 | 414 | 381 | 365 | 337 |
| $\text{Li}_3\text{SbS}_4^{[17, 39]}$                  | 424                                                      |     | 389 | 380 | 371 | 339 |

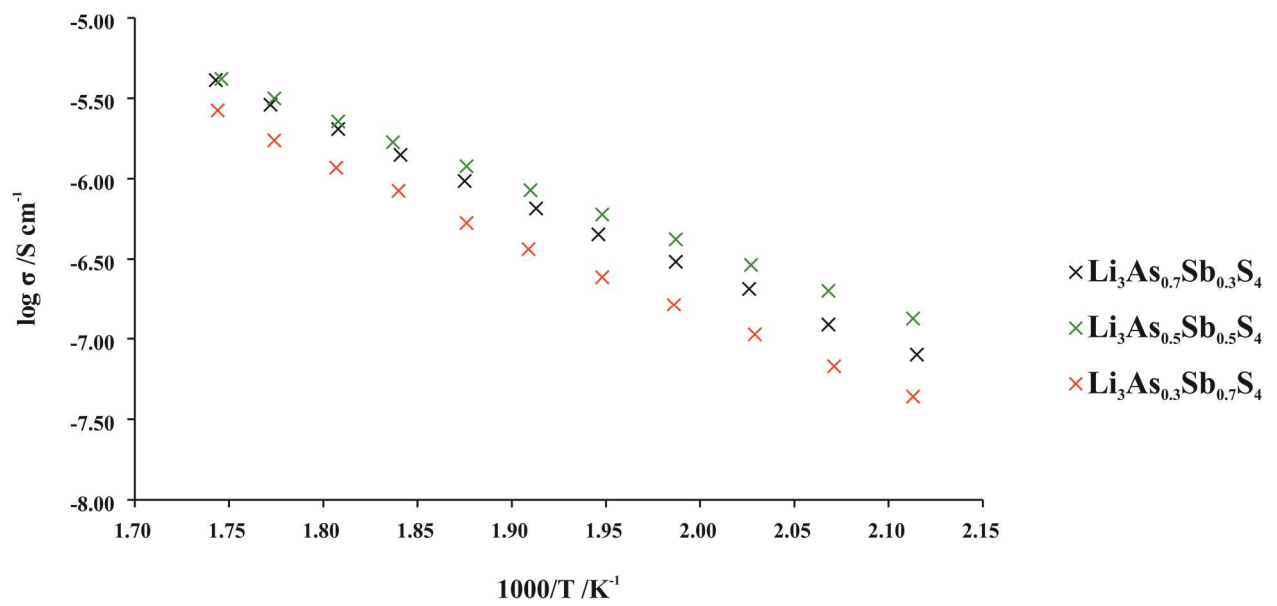


**Abbildung 6.19** Arrhenius-Diagramme der ionenleitenden Mischkristalle des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

## 7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung, Strukturchemie und spektroskopischen Charakterisierung kristalliner Lithiumverbindungen. Es konnten neue und bereits literaturbekannte Verbindungen vorgestellt und bezüglich ihrer Ionen- und halbleitenden Eigenschaften umfassend untersucht werden. Dabei handelt es sich um die neuen Substanzklassen der Arsenidosilicate und Arsenidogermanate, sowie um die Systeme  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ . Die Mischkristallreihe  $\text{Li}_3\text{SbS}_4 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$  konnte im Rahmen dieser Arbeit vollständig dargestellt und charakterisiert werden. Das System  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  diente als Forschungsgegenstand zur Analyse und möglichen Optimierung der Leitfähigkeit eines Lithiumfeststoffelektrolyten. Weiterhin wurde das thermische Verhalten der beiden Randphasen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  mittels Differenzthermoanalyse und Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht und die Verbindungen auf auftretende Phasenumwandlungen überprüft.

Der erste Teil behandelt die neuen Materialklassen der Arsenidosilicate und Arsenidogermanate. Die bereits bekannten Verbindungen  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ <sup>[95]</sup> und  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ <sup>[95]</sup> wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften neu charakterisiert und ausführlich beschrieben. Außerdem konnten drei weitere, noch unbekannte Vertreter dieser Substanzfamilie dargestellt und strukturell und impedanzspektroskopisch aufgeklärt werden.

Die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  und  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  sind isotyp und kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142). Die Kristallstrukturen beider Verbindungen sind ausschließlich aus vollbesetzten Atomlagen aufgebaut. Dabei sind Silicium bzw. Germanium tetraedrisch von Arsen koordiniert. Die Verbindungen bilden eckenverknüpfte  $Tt\text{As}_4$ -Tetraeder ( $Tt = \text{Si, Ge}$ ) aus, von denen jeweils vier Tetraeder eine Einheit aus Supertetraedern bilden. Diese Supertetraeder sind wiederum über gemeinsame Ecken zu Sechsringen verknüpft, die sich zu identischen, interpenetrierenden Netzwerken anordnen. Die Lithiumionen sitzen in den Lücken zwischen den Netzwerken. Beide Verbindungen zeigen eine große  $Tt$ -As Bindungsabstandsbreite ( $Tt = \text{Si, Ge}$ ), was zu einer leichten Verzerrung der Polyederstruktur, sowie zu einer geringen Abweichung der As- $Tt$ -As Tetraederwinkel ( $Tt = \text{Si, Ge}$ ) führt. Eine analoge Strukturverzerrung mit einem entsprechend großen Winkelbereich der Tetraeder konnte in der Literatur bereits beobachtet werden.<sup>[75, 97]</sup>  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$  und  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$  sind beides Ionenleitende Verbindungen mit bemerkenswerten spezifischen Leitfähigkeiten, gepaart mit niedrigen Aktivierungsenergien. Die höchste ionische Leitfähigkeit mit  $\sigma = 5.88 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 301.1 °C zeigt dabei das Arsenidogermanat  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .

Die isotypen Verbindungen  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$  und  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$  kristallisieren in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{a}3$  (Nr. 205). Beide Strukturen bestehen aus einer Tetrelatomlage, zwei Arsenlagen und fünf Lithiumlagen. Silicium bzw. Germanium sind tetraedrisch von Arsen koordiniert und bilden isolierte Tetraeder aus. Die Lithiumionen sitzen in den Tetraeder- und Oktaederlücken und

separieren die  $TtAs_4$  Einheiten ( $Tt = Si, Ge$ ) voneinander. Bei dem Arsenidosilicat  $Li_8SiAs_4$  handelt es sich um einen Halbleiter mit niedrigen Aktivierungsenergien. Das lithium- und arsenärmere Arsenidogermanat  $Li_{21}Ge_4As_{13}$  kristallisiert in der orthorhombischen, zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62). Die Kristallstruktur besteht ausschließlich aus vollbesetzten Atomlagen und ist aus kondensierten  $GeAs_4$ -Tetraedern aufgebaut. Die Tetraeder sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft und bilden eine Einheit aus vier Tetraedern. Eine verbrückende, homoatomare As-As Bindung verbindet zwei invertierte Tetraedereinheiten miteinander, was zu isolierten Ketten in  $b$ -Richtung führt. Lithium sitzt in den Lücken zwischen den ausgebildeten Tetraederketten.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit behandelt die Mischkristallreihe  $Li_3SbS_4 - Cu_3SbS_4$ . Fünf Substitutionsverbindungen dieses Systems sind bereits bekannt und wurden schon früher mittels Rietveldanalyse und temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert.<sup>[39]</sup> Durch die phasenreine Darstellung noch fehlender Substitutionsverbindungen konnte die Mischbarkeit des Systems und der Kupfergehalt, bei dem ein Wechsel der Überstruktur auftritt, genau bestimmt werden. Außerdem wurden anhand des Systems  $Li_{3-3x}Cu_{3x}SbS_4$  die für Tetraederverbindungen vorhandenen Strukturvorhersagekonzepte nach *Bernert*, *Pfitzner* und *Huber* genauer überprüft.<sup>[16, 34]</sup> Zuletzt erfolgte eine vollständige Charakterisierung der Verbindungen mittels Impedanz-Spektroskopie und UV-VIS Spektroskopie, welche eine Gegenüberstellung von thermischer und optischer Bandlücke ermöglichte.

Mit  $Li_{1.99}Cu_{1.01}SbS_4$ ,  $Li_{0.50}Cu_{2.50}SbS_4$ ,  $Li_{0.75}Cu_{2.25}SbS_4$  und  $Li_{0.89}Cu_{2.11}SbS_4$  konnten weitere Zusammensetzungen der Mischkristallreihe phasenrein dargestellt und charakterisiert werden. Das System  $Li_{3-3x}Cu_{3x}SbS_4$  zeigt ab einem Wert von  $0.43 \leq x \leq 0.70$  eine Mischungslücke. Substitutionsverbindungen, die stöchiometrisch innerhalb dieses Bereichs liegen, konnten folglich nicht dargestellt werden. Die lithiumreiche Zusammensetzung  $Li_{1.99}Cu_{1.01}SbS_4$  ist isotyp zu der entsprechenden Randphase  $Li_3SbS_4$ <sup>[16]</sup>.  $Li_{1.99}Cu_{1.01}SbS_4$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) in einem Abkömmling des Wurtzitstrukturtyps.  $Li_{0.50}Cu_{2.50}SbS_4$ ,  $Li_{0.75}Cu_{2.25}SbS_4$  und  $Li_{0.89}Cu_{2.11}SbS_4$  liegen auf der kupferreichen Seite der Mischreihe. Sie kristallisieren isotyp zu  $Cu_3SbS_4$ <sup>[150]</sup> in einer Zinkblendeüberstruktur in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  (Nr. 121). Die Atompositionen der monovalenten Kationen sind in allen Zusammensetzungen statistisch mit Lithium und Kupfer besetzt. Die eckenverknüpften  $SbS_4$  und  $Li/CuS_4$ -Tetraeder bilden die Basis beider Strukturen. Sämtliche Substitutionsverbindungen folgen der Vegardschen Regel. Die Gitterparameter der Wurtzit-Mischkristalle nehmen linear mit zunehmendem Kupferanteil ab. Innerhalb der Zinkblende-Mischkristalle sinken der Parameter  $a$  und das Zellvolumen  $V$  ebenfalls konstant in selbiger Reihenfolge, während  $c$  mit zunehmender Substitution von Lithium durch Kupfer ansteigt. Für Tetraederverbindungen dieser Art entwickelten *Bernert* und *Pfitzner* ein Modell zur Vorhersage des entsprechenden Aristotyps.<sup>[34]</sup> Das Konzept besagt, dass durch die durchschnittliche Abweichung der Tetraeder von ihrem mittleren Volumen  $\overline{\Delta V_t}$  der Überstrukturtyp bestimmt werden kann. Der Wurtzitstrukturtyp tritt

bei einem Wert von  $\overline{\Delta V_l} > 10 \%$  auf, der Zinkblendestrukturtyp bei  $\overline{\Delta V_l} < 5 \%$ . Zwischen beiden Werten kommt es zu einem Überlappungsbereich, in dem beide Strukturvarianten auftreten können. Laut *Bernert* sollten alle dargestellten Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  in einem Abkömmling der Zinkblendestruktur kristallisieren. Bei den kupferreichen Zusammensetzungen  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$  ( $\overline{\Delta V_l} = 3.8 \%$ ),  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$  ( $\overline{\Delta V_l} = 3.3 \%$ ) und  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  ( $\overline{\Delta V_l} = 3.7 \%$ ) trifft sein Vorhersagemodell zu und kann für kovalente Verbindungen bestätigt werden. Für die lithiumreichen Zusammensetzungen der Mischreihe mit erhöhtem ionischen Bindungscharakter muss das Strukturmodell von *Huber* angewendet werden.<sup>[16]</sup> Nach *Huber* wird der Zinkblendestrukturtyp nur favorisiert, wenn  $V_T(M^I) \leq V_T(Pn)$  gilt. Dieses Vorhersagemodell kann durch das System  $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_4$  sowohl für ionische, als auch für kovalente Verbindungen verifiziert werden.

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass es sich bei  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{2.35}\text{Cu}_{0.65}\text{SbS}_4$  und  $\text{Li}_{1.99}\text{Cu}_{1.01}\text{SbS}_4$  um ionenleitende Verbindungen mit ähnlichen Leitfähigkeiten handelt. Die Impedanzspektren von  $\text{Li}_{1.70}\text{Cu}_{1.30}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ ,  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$  und  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  zeigen dagegen das charakteristische Verhalten eines elektrischen Halbleiters mit niedrigen Bandlücken. Die Aktivierungsenergien nehmen allgemein von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  zu  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  kontinuierlich ab. Ein Vergleich der Impedanz- und UV/VIS-Messungen zeigt eine deutliche Abweichung der Werte für die thermischen und optischen Bandlücken. Die optischen Aktivierungsenergien sind signifikant höher als die thermischen Aktivierungsenergien, was auf eine indirekte Bandlücke der halbleitenden Materialien hinweist.

Zuletzt erfolgte eine umfassende Charakterisierung des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  mittels Röntgenbeugung, Impedanz- und Raman-Spektroskopie. Zusätzlich wurden die Randverbindungen  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  und  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  auf auftretende Phasenumwandlungen untersucht.

Die dargestellten Substitutionsverbindungen  $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  und  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  kristallisieren isotyp zu den Randphasen in der Raumgruppe  $Pmn2_1$  (Nr. 31) im Wurtzstannitstrukturtyp. Mit zunehmender Substitution von Arsen durch Antimon steigen die Gitterparameter der orthorhombischen Zelle linear an und verhalten sich gemäß der Vegardschen Regel. Innerhalb des Systems  $\text{Li}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  ist keine Mischungslücke erkennbar, was auf eine vollständige Mischbarkeit der Verbindungen untereinander schließen lässt.

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen der Mischkristalle zeigen das für einen Ionenleiter charakteristische Verhalten. Die spezifischen Leitfähigkeiten der drei dargestellten Zusammensetzungen liegen in einem ähnlichen Bereich, jedoch unter dem Wert von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ .  $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  besitzt innerhalb der Substitutionsverbindungen mit  $\sigma = 4.16 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei  $299.6 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $E_A = 0.81 \text{ eV}$  die höchste ionische Leitfähigkeit und die niedrigste Aktivierungsenergie. Durch das Einbringen von Substitutions-Defekten konnten die Aktivierungsenergien innerhalb der Mischreihe zu niedrigeren Werten optimiert werden.

Die aufgenommenen Ramanspektren sind von den intensiven Banden der  $Pn$ -S Streckschwingungen der  $Pn\text{S}_4$  Einheiten ( $Pn = \text{As}, \text{Sb}$ ) geprägt und passen gut zu den

Schwingungsbanden der Randphasen. Der zunehmende Einfluss des Antimonanteils ist ab der Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$  durch die Annäherung der Signale zu den entsprechenden Schwingungen von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  am deutlichsten erkennbar. Allgemein zeigen die gemessenen Ramanspektren jedoch sehr ähnliche Schwingungsfrequenzen, was auf ein eher unbewegliches Zentralatom schließen lässt.

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens mittels Differenzthermoanalyse und Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie konnte für die Verbindung  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$  eine Hochtemperaturphase mit einer orthorhombischen Zelle indiziert werden. Die Verbindung  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  zeigte bis zur Zersetzung kein derartiges Verhalten und scheint keine Hochtemperaturmodifikation zu bilden.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 320.
- [2] T. Nagaura, K. Tozawa, *Progress in Batteries & Solar Cells* **1990**, 9, 209.
- [3] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 212.
- [4] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188.
- [5] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587.
- [6] L. Wang, G. C. Liang, X. Q. Ou, X. K. Zhi, J. P. Zhang, J. Y. Cui, *J. Power Sources* **2009**, 189, 423.
- [7] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7904.
- [8] B. Koch, *Dissertation*, Universität Münster, **2009**.
- [9] P. G. Bruce, A. R. West, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 662.
- [10] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid State Ionics* **2000**, 130, 97.
- [11] V. Thangadurai, H. Kaack, W. J. F. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 437.
- [12] H. J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, 47, 755.
- [13] R. C. Agrawal, R. K. Gupta, *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 1131.
- [14] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 333.
- [15] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 558.
- [16] S. Huber, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2015**.
- [17] C. Pompe, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2016**.
- [18] D. Sauer, *Impedanzspektroskopie - Eine Methode, viele Anwendungen* **2006**, 99, 7.
- [19] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, 2112.
- [20] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 2883.
- [21] O. Ambacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, 31, 2653.
- [22] H. Bärnighausen, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **1980**, 9, 139.
- [23] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1519.
- [24] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2008**, 6. Auflage.
- [25] S. Greil, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2015**.

- [26] E. Parthé, *Crystal Chemistry of tetrahedral structures*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, **1964**.
- [27] E. Parthé, K. Yvon, R. H. Deitch, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1164.
- [28] E. Parthé, J. Garin, *Monatsh. Chem.* **1971**, 102, 1197.
- [29] M. Robbins, M. A. Miksovsky, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 462.
- [30] M. E. Fleet, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 1179.
- [31] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta. Cryst.* **1978**, 3519.
- [32] M. O'Keeffe, C. L. Shavers, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* **1981**, 39, 265.
- [33] T. Bernert, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2002**.
- [34] T. Bernert, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2005**.
- [35] A. Pfitzner, T. Bernert, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 20.
- [36] T. Bernert, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 968.
- [37] T. Bernert, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1213.
- [38] T. Bernert, M. Zabel, A. Pfitzner, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 849.
- [39] C. DeGiorgi, *Masterarbeit*, Universität Regensburg, **2015**.
- [40] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem.* **1937**, 37, 323.
- [41] R. E. Tate, F. W. Schonfield, *Trans. Metall. Soc. Aime* **1959**, 215, 296.
- [42] S.-T. Kong, *Dissertation*, Universität Siegen, **2010**.
- [43] STOE WinXPOW, Version 3.0.2.5, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [44] MATCH!, Version 3.8.0.137, Crystal Impact GbR, Bonn, **2019**.
- [45] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345.
- [46] CrysAlis Pro, Version 1.171.40.14a, Rigaku Oxford Diffraction, **2018**.
- [47] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786.
- [48] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3.
- [49] Endeavour, Version 1.7g, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [50] Zahner Meßtechnik GmbH & Co. KG, Version Z.3.03, Thales Flink, Kronach, **2015**.
- [51] E. Freudenthaler, *Dissertation*, Universität Siegen, **1997**.
- [52] OMNIC for Dispersive Raman, Version 9.2.98, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, **2012**.
- [53] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, 12, 593.

- [54] D. Friedrich, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2016**.
- [55] Omega 20, Version 5.50.0, Bruins Instruments, **2006**.
- [56] OriginPro, Version 8.5.0 SR1, OriginLab Corporation, **2010**.
- [57] M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7898.
- [58] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 48.
- [59] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1606.
- [60] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846.
- [61] Y. Oyama, O. Kamigaito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1971**, *10*, 1637.
- [62] K. H. Jack, W. I. Wilson, *Nature Physical Science* **1972**, *238*, 28.
- [63] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183.
- [64] J. Lang, J. P. Charlot, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, *7*, 121.
- [65] J. David, Y. Laurent, J. P. Charlot, J. Lang, *B. Soc. Fr. Mineral. Cr.* **1973**, *96*, 21.
- [66] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426.
- [67] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1579.
- [68] A. T. Dadd, P. Hubberstey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2175.
- [69] M. Casas-Cabanas, H. Santner, M. R. Palacin, *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 152.
- [70] H. Jacobs, H. Mengis, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1993**, *30*, 45.
- [71] J. David, J. P. Charlot, J. Lang, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, *11*, 405.
- [72] J. Guyader, P. L'Haridon, Y. Laurent, R. Jacquet, G. Roult, *J. Solid State Chem.* **1984**, *54*, 251.
- [73] A. Haffner, T. Bräuniger, D. Johrendt, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13783.
- [74] H. Eickhoff, L. Toffoletti, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6688.
- [75] L. Toffoletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. v. Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17635.
- [76] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *275*, 65.
- [77] A. Haffner, A.-K. Hatz, I. Moudrakovski, B. V. Lotsch, D. Johrendt, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6263.
- [78] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40*, 886.
- [79] K. Feng, L. Kang, W. Yin, W. Hao, Z. Lin, J. Yao, Y. Wu, *J. Solid State Chem.* **2013**, *205*, 129.
- [80] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39*, 736.

- [81] B. Eisenmann, J. Klein, *J. Less-Common Met.* **1991**, 175, 109.
- [82] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 92.
- [83] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 275, 65.
- [84] H. Eickhoff, S. Strangmüller, W. Klein, H. Kirchhain, C. Dietrich, W. G. Zeier, L. v. Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 6440.
- [85] K. Feng, W. Yin, R. He, Z. Lin, S. Jin, J. Yao, P. Fu, Y. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 484.
- [86] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 263.
- [87] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 267.
- [88] W.-M. Hurng, J. D. Corbett, S.-L. Wang, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2392.
- [89] W. M. Hurng, E. S. Peterson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4177.
- [90] J. Wolf, D. Weber, H. G. v. Schnering, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, 41, 731.
- [91] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 273.
- [92] M. Khatun, A. Mar, *Z. Naturforsch. B* **2016**, 71, 375.
- [93] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 265.
- [94] M. Khatun, S. Stoyko, A. Mar, *J. Solid State Chem.* **2016**, 238, 229.
- [95] K. Lee, *Dissertation*, University of California Davis, **2016**.
- [96] T. Wadsten, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 593.
- [97] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **1993**, 48, 452.
- [98] G. Achenbach, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 9.
- [99] J. H. Bryden, *Acta Cryst.* **1962**, 15, 167.
- [100] A. ElMaslout, J. P. Motte, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 250.
- [101] J. P. Motte, N. N. Greenwood, *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 41.
- [102] J. P. Motte, A. ElMaslout, P. Granger, *J. Solid State Chem.* **1975**, 15, 253.
- [103] G. A. Nazri, C. Julien, H. S. Mavi, *Solid State Ionics* **1994**, 70-71, 137.
- [104] H. D. Lutz, M. Jung, G. Wäschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 87.
- [105] W. N. Stassen, R. D. Heyding, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 2159.
- [106] J. Mark, J.-A. Dolyniuk, N. Tran, K. Kovnir, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 645, 242.
- [107] A. Haffner, D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 1717.

- [108] B. A. Huberman, P. N. Sen, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *33*, 1379.
- [109] P. N. Sen, B. A. Huberman, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34*, 1059.
- [110] S. J. Allen, J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *33*, 1478.
- [111] W. J. Pardee, G. D. Mahan, *J. Solid State Chem.* **1975**, *15*, 310.
- [112] M. A. Kraft, S. P. Culver, M. Calderon, F. Böcher, T. Krauskopf, A. Senyshyn, C. Dietrich, A. Zevalkink, J. Janek, W. G. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10909.
- [113] T. Krauskopf, S. Muy, S. P. Culver, S. Ohno, O. Delaire, Y. Shao-Horn, W. G. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14464.
- [114] T. Bernges, S. P. Culver, N. Minafra, R. Koerver, W. G. Zeier, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13920.
- [115] S. P. Culver, R. Koerver, T. Krauskopf, W. G. Zeier, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4179.
- [116] N. Minafra, S. P. Culver, T. Krauskopf, A. Senyshyn, W. G. Zeier, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 645.
- [117] M. A. Kraft, S. Ohno, T. Zinkevich, R. Koerver, S. P. Culver, T. Fuchs, A. Senyshyn, S. Indris, B. J. Morgan, W. G. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16330.
- [118] N. Minafra, S. P. Culver, C. Li, A. Senyshyn, W. G. Zeier, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 3794.
- [119] C. Keffer, A. D. Mighell, F. Mauer, H. Swanson, S. Block, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 119.
- [120] A. Elfakir, G. Wallez, M. Quarton, J. Pannetier, *Phase Transit.* **1993**, *45*, 281.
- [121] J. M. S. Skakle, M. A. R. Castellanos, S. TrujilloTovar, S. M. Fray, A. R. West, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1939.
- [122] J. Zemmann, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 863.
- [123] I. Abrahams, P. G. Bruce, W. I. F. David, A. R. West, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 243.
- [124] E. Lissel, M. Jansen, E. Jansen, G. Will, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 233.
- [125] M. Palazzi, F. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *8*, 2795.
- [126] B. Schwedes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *393*, 136.
- [127] J. M. Newsam, A. K. Cheetham, B. C. Tofield, *Solid State Ionics* **1980**, *1*, 377.
- [128] V. I. Voronin, Y. S. Ponomov, I. F. Berger, N. V. Proskurnina, V. G. Zubkov, A. P. Tyutyunnik, S. N. Bushmeleva, A. M. Balagurov, D. V. Sheptyakov, E. I. Burmakin, G. S. Shekhtman, E. G. Vovkotrub, *Inorg. Mater.* **2006**, *42*, 1001.
- [129] F. Emmerling, M. Idilbi, C. Roehr, *Z. Naturforsch. B.* **2002**, *57*, 599.
- [130] C. Hirschle, J. Rosstauscher, C. Roehr, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun* **2001**, *57*, 1239.
- [131] V. I. Voronin, I. F. Berger, N. V. Proskurnina, D. V. Sheptyakov, B. N. Goshchitskii, E. I. Burmakin, S. S. Stroev, G. S. Shekhtman, *Inorg. Mater.* **2008**, *44*, 646.

- [132] C. Hirschle, C. Roehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1305.
- [133] K. Snyder, B. Raguz, W. Hoffbauer, R. Glaum, H. Ehrenberg, M. Herklotz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 944.
- [134] R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr. Krist.* **1925**, 62, 529.
- [135] W. Klein, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1461.
- [136] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, R. Kanno, *Solid State Ionics* **2011**, 182, 53.
- [137] M. Palazzi, F. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1, 22.
- [138] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, J. Douglade, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 1887.
- [139] M. Jansen, U. Henseler, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 110.
- [140] S. Nishimura, N. Tanibata, A. Hayashi, M. Tatsumisago, A. Yamada, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 25025.
- [141] A. Banerjee, K. H. Park, J. W. Heo, Y. J. Nam, C. K. Moon, S. M. Oh, S.-T. Hong, Y. S. Jung, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2016**, 55, 9634.
- [142] H. A. Graf, H. Schaefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 67.
- [143] H. Schaefer, G. Schaefer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1965**, 20, 811.
- [144] M. Palazzi, S. Jaulmes, P. Laruelle, *Acta Crystallogr., B* **1974**, 30, 2378.
- [145] W. Bensch, P. Duerichen, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1997**, 212, 95.
- [146] L.-B. Wu, F.-Q. Huang, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 122.
- [147] W. Bensch, P. Duerichen, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 636.
- [148] W.-W. So, B. R. Martin, P. K. Dorhout, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 302.
- [149] A. Ferrari, L. Cavalca, *Gazz. Chim. Ital.* **1948**, 78, 283.
- [150] A. Pfitzner, S. Reiser, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 51.
- [151] L. Pauling, S. Weinbaum, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1934**, 88, 48.
- [152] V. Gaines, *Am. Mineral.* **1957**, 42, 766.
- [153] R. Blachnik, B. Gather, E. Andrae, *J. Therm. Anal.* **1991**, 37, 1289.
- [154] J. Rosenstingl, *Österreichische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte* **1993**, 130, 27.
- [155] H. Schaefer, G. Schaefer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B.* **1963**, 18, 665.
- [156] H. Graf, H. Schaefer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 1345.

- [157] L. Zhang, K. Yang, J. Mi, L. Lu, L. Zhao, L. Wang, Y. Li, H. Zeng, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1501294.
- [158] B.-C. Chan, P. L. Feng, Z. Hulvey, P. K. Dorhout, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 11.
- [159] P. W. Menezes, T. F. Faessler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2012**, 67, 651.
- [160] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, 44, 249.
- [161] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, 51, 32.
- [162] J. M. Knaust, P. K. Dorhout, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, 36, 217.
- [163] J. Garin, E. Parthé, *Acta Crystallogr., B* **1972**, 28, 3672.
- [164] R. Annamamedov, L. I. Berger, V. M. Petrov, S. V. Slobodchikov, *Inorg. Mater.* **1967**, 3, 1195.
- [165] A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 685.
- [166] L. I. Berger, R. Annamamedov, *Inorg. Mater.* **1965**, 1, 470.
- [167] H.-W. Ma, G.-C. Guo, W.-T. Chen, L. Deng, G.-W. Zhou, Z.-C. Dong, J.-S. Huang, *Jiegon Huaxue* **2003**, 22, 161.
- [168] A. Suzumura, M. Watanabe, N. Nagasako, R. Asahi, *J. Electron. Mater.* **2014**, 43, 2356.
- [169] A. S. Avilov, R. M. Imamov, L. A. Muradyan, *Kristallografiya* **1970**, 15, 716.
- [170] A. G. Alieva, Z. G. Pinsker, *Kristallografiya* **1961**, 6, 204.
- [171] T. K. Bera, J. H. Song, A. J. Freeman, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7946.
- [172] T. K. Bera, J. I. Jang, J.-H. Song, C. D. Malliakas, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3484.
- [173] J. E. Jerome, G. L. Shimek, G. W. Drake, J. W. Kolis, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 765.
- [174] C.-H. Ho, *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 7198.
- [175] J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle, C. W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, 2, 240.
- [176] K. Weiser, M. H. Brodsky, *Phys. Rev. B* **1970**, 1, 791.
- [177] L. Vegard, *Z. Physik* **1921**, 5, 17.
- [178] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Elektrochem.* **1934**, 40, 588.
- [179] R. Steudel, J. Steidel, R. Reinhardt, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, 38, 1548.
- [180] P. Bayliss, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1972**, 135, 308.

## A. Anhang

### A.1 Anhang zu Kapitel 3

**Tabelle A.1.1** Reflexliste der Verbindung  $\text{Li}_3\text{As}$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 28

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : -0.0025 ( refineable )

Symmetry : Hexagonal P

Initial cell parameters :

Cell\_A : 4.3774

Cell\_C : 7.7985

Refined cell parameters :

Cell\_A : 4.37742(9)

Cell\_C : 7.79851(12)

Cell\_Volume: 129.413(5)

Number of single indexed lines : 28

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.0025(9)

Final 2Theta window : 0.0100

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 22.786   | 0 | 0 | 2 | 22.787    | -0.0013  | 36.6  | 3.8995 | 3.8993  |
| 2  | 23.447   | 1 | 0 | 0 | 23.448    | -0.0006  | 24.7  | 3.7911 | 3.7910  |
| 3  | 26.114   | 1 | 0 | 1 | 26.115    | -0.0014  | 100.0 | 3.4096 | 3.4095  |
| 4  | 32.926   | 1 | 0 | 2 | 32.926    | -0.0001  | 11.9  | 2.7181 | 2.7181  |
| 5  | 41.212   | 1 | 1 | 0 | 41.212    | -0.0005  | 29.3  | 2.1887 | 2.1887  |
| 6  | 42.114   | 1 | 0 | 3 | 42.114    | -0.0001  | 32.0  | 2.1439 | 2.1439  |
| 7  | 46.544   | 0 | 0 | 4 | 46.545    | -0.0005  | 4.8   | 1.9496 | 1.9496  |
| 8  | 47.608   | 1 | 1 | 2 | 47.606    | 0.0015   | 22.4  | 1.9085 | 1.9086  |
| 9  | 47.954   | 2 | 0 | 0 | 47.956    | -0.0019  | 2.7   | 1.8956 | 1.8955  |
| 10 | 49.445   | 2 | 0 | 1 | 49.444    | 0.0003   | 12.9  | 1.8418 | 1.8419  |
| 11 | 52.757   | 1 | 0 | 4 | 52.756    | 0.0010   | 2.9   | 1.7338 | 1.7338  |
| 12 | 53.726   | 2 | 0 | 2 | 53.726    | -0.0003  | 2.5   | 1.7047 | 1.7047  |
| 13 | 60.391   | 2 | 0 | 3 | 60.391    | 0.0002   | 9.3   | 1.5316 | 1.5316  |
| 14 | 63.893   | 1 | 1 | 4 | 63.892    | 0.0007   | 7.7   | 1.4558 | 1.4558  |
| 15 | 64.559   | 1 | 0 | 5 | 64.558    | 0.0006   | 5.2   | 1.4424 | 1.4424  |
| 16 | 65.042   | 2 | 1 | 0 | 65.041    | 0.0016   | 1.8   | 1.4328 | 1.4328  |
| 17 | 66.269   | 2 | 1 | 1 | 66.268    | 0.0011   | 9.6   | 1.4092 | 1.4093  |
| 18 | 69.058   | 2 | 0 | 4 | 69.054    | 0.0045   | 0.9   | 1.3590 | 1.3590  |
| 19 | 69.886   | 2 | 1 | 2 | 69.884    | 0.0018   | 1.9   | 1.3449 | 1.3449  |
| 20 | 72.688   | 0 | 0 | 6 | 72.691    | -0.0024  | 1.3   | 1.2998 | 1.2998  |
| 21 | 75.119   | 3 | 0 | 0 | 75.118    | 0.0001   | 2.8   | 1.2637 | 1.2637  |
| 22 | 75.739   | 2 | 1 | 3 | 75.738    | 0.0007   | 7.5   | 1.2548 | 1.2548  |
| 23 | 77.587   | 1 | 0 | 6 | 77.587    | 0.0003   | 1.1   | 1.2295 | 1.2295  |

|    |        |   |   |   |        |         |     |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 24 | 79.521 | 2 | 0 | 5 | 79.521 | -0.0001 | 2.2 | 1.2044 | 1.2044 |
| 25 | 79.702 | 3 | 0 | 2 | 79.702 | 0.0001  | 3.4 | 1.2021 | 1.2021 |
| 26 | 83.699 | 2 | 1 | 4 | 83.698 | 0.0004  | 1.0 | 1.1546 | 1.1546 |
| 27 | 87.144 | 1 | 1 | 6 | 87.145 | -0.0011 | 3.3 | 1.1176 | 1.1176 |
| 28 | 89.474 | 2 | 2 | 0 | 89.479 | -0.0045 | 1.8 | 1.0944 | 1.0944 |

Average delta(2Theta) = 0.001

Maximum delta(2Theta) = 0.005 ( peak 18 ) = 4.3 \* average

Figure of Merit F(28) = 716.0 ( 0.001, 37 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.208 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 1.2363e-005

## A.2 Anhang zu Kapitel 4

**Tabelle A.2.1** Reflexliste der Verbindung  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 75

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0475 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I

Spacegroup : I 41/a c d ( No. 142 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 12.5796

Cell\_C : 19.3807

Refined cell parameters :

Cell\_A : 12.5796(5)

Cell\_C : 19.3807(11)

Cell\_Volume: 3066.9(3)

Number of single indexed lines : 60

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.0475(23)

Final 2Theta window : 0.0400

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1 | 13.497   | 1 | 1 | 2 | 13.502    | -0.0040  | 9.1   | 6.5549 | 6.5529  |
| 2 | 14.065   | 2 | 0 | 0 | 14.069    | -0.0045  | 2.5   | 6.2918 | 6.2898  |
| 3 | 16.391   | 2 | 1 | 1 | 16.394    | -0.0028  | 4.6   | 5.4037 | 5.4027  |
| 4 | 16.790   | 2 | 0 | 2 | 16.791    | -0.0011  | 1.2   | 5.2762 | 5.2759  |
| 5 | 20.921   | 2 | 1 | 3 | 20.922    | -0.0011  | 23.2  | 4.2428 | 4.2426  |
| 6 | 24.163   | 3 | 1 | 2 | 24.165    | -0.0022  | 17.7  | 3.6803 | 3.6800  |
| 7 | 27.195   | 2 | 2 | 4 | 27.195    | 0.0001   | 100.0 | 3.2764 | 3.2765  |
| 8 | 27.933   | 2 | 1 | 5 | 27.930    | 0.0025   | 2.0   | 3.1916 | 3.1919  |
| 9 | 28.353   | 4 | 0 | 0 | 28.356    | -0.0027  | 18.8  | 3.1452 | 3.1449  |

|    |        |   |   |    |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|----|--------|---------|------|--------|--------|
| 10 | 29.053 | 3 | 1 | 4  | 29.019 | 0.0342  | 1.7  | 3.0710 | 3.0745 |
|    |        | 3 | 2 | 3  | 29.064 | -0.0108 |      |        | 3.0699 |
| 11 | 29.398 | 1 | 1 | 6  | 29.394 | 0.0035  | 2.6  | 3.0358 | 3.0361 |
| 12 | 29.614 | 4 | 1 | 1  | 29.616 | -0.0024 | 14.5 | 3.0141 | 3.0139 |
| 13 | 29.849 | 4 | 0 | 2  | 29.845 | 0.0041  | 1.3  | 2.9909 | 2.9913 |
| 14 | 31.527 | 3 | 3 | 2  | 31.529 | -0.0018 | 11.6 | 2.8354 | 2.8353 |
| 15 | 31.785 | 4 | 2 | 0  | 31.787 | -0.0020 | 1.5  | 2.8131 | 2.8129 |
| 16 | 32.427 | 4 | 1 | 3  | 32.427 | 0.0005  | 1.7  | 2.7588 | 2.7588 |
| 17 | 33.135 | 4 | 2 | 2  | 33.136 | -0.0006 | 3.5  | 2.7014 | 2.7014 |
| 18 | 34.562 | 3 | 2 | 5  | 34.561 | 0.0009  | 15.5 | 2.5931 | 2.5932 |
| 19 | 35.782 | 3 | 1 | 6  | 35.780 | 0.0018  | 3.3  | 2.5074 | 2.5076 |
| 20 | 35.964 | 4 | 3 | 1  | 35.967 | -0.0021 | 6.3  | 2.4951 | 2.4950 |
| 21 | 36.920 | 4 | 2 | 4  | 36.921 | -0.0008 | 2.8  | 2.4327 | 2.4326 |
| 22 | 37.085 | 0 | 0 | 8  | 37.080 | 0.0051  | 7.5  | 2.4223 | 2.4226 |
| 23 | 37.589 | 5 | 1 | 2  | 37.591 | -0.0022 | 1.6  | 2.3909 | 2.3908 |
| 24 | 38.364 | 4 | 3 | 3  | 38.364 | -0.0002 | 3.1  | 2.3444 | 2.3444 |
| 25 | 40.531 | 4 | 4 | 0  | 40.534 | -0.0027 | 9.6  | 2.2239 | 2.2238 |
| 26 | 41.051 | 5 | 1 | 4  | 41.021 | 0.0301  | 1.3  | 2.1969 | 2.1985 |
|    |        | 5 | 2 | 3  | 41.054 | -0.0032 |      |        | 2.1968 |
| 27 | 44.139 | 4 | 1 | 7  | 44.135 | 0.0041  | 10.9 | 2.0501 | 2.0503 |
|    |        | 6 | 0 | 2  | 44.161 | -0.0214 |      |        | 2.0492 |
| 28 | 46.040 | 5 | 3 | 4  | 46.015 | 0.0250  | 2.9  | 1.9698 | 1.9708 |
|    |        | 6 | 1 | 3  | 46.045 | -0.0053 |      |        | 1.9696 |
| 29 | 46.270 | 5 | 1 | 6  | 46.268 | 0.0013  | 22.5 | 1.9606 | 1.9606 |
| 30 | 46.417 | 5 | 4 | 1  | 46.420 | -0.0022 | 8.9  | 1.9547 | 1.9546 |
| 31 | 46.575 | 6 | 2 | 2  | 46.576 | -0.0008 | 2.2  | 1.9484 | 1.9484 |
| 32 | 47.330 | 4 | 0 | 8  | 47.327 | 0.0027  | 15.6 | 1.9191 | 1.9192 |
| 33 | 48.013 | 1 | 1 | 10 | 48.006 | 0.0077  | 1.0  | 1.8934 | 1.8936 |
| 34 | 48.748 | 6 | 3 | 1  | 48.748 | 0.0003  | 2.0  | 1.8665 | 1.8665 |
| 35 | 49.498 | 6 | 2 | 4  | 49.498 | 0.0003  | 7.0  | 1.8400 | 1.8400 |
| 36 | 49.943 | 6 | 1 | 5  | 49.943 | -0.0005 | 3.3  | 1.8246 | 1.8246 |
| 37 | 50.645 | 6 | 3 | 3  | 50.647 | -0.0020 | 8.9  | 1.8010 | 1.8009 |
| 38 | 50.855 | 5 | 3 | 6  | 50.855 | -0.0002 | 2.7  | 1.7940 | 1.7940 |
| 39 | 51.118 | 5 | 2 | 7  | 51.119 | -0.0004 | 1.9  | 1.7854 | 1.7854 |
| 40 | 51.942 | 4 | 1 | 9  | 51.932 | 0.0099  | 7.4  | 1.7590 | 1.7593 |
|    |        | 6 | 0 | 6  | 51.954 | -0.0126 |      |        | 1.7586 |
| 41 | 52.233 | 7 | 1 | 2  | 52.237 | -0.0038 | 6.2  | 1.7499 | 1.7498 |
| 42 | 52.443 | 6 | 4 | 0  | 52.408 | 0.0354  | 6.1  | 1.7434 | 1.7445 |
|    |        | 3 | 1 | 10 | 52.478 | -0.0353 |      |        | 1.7423 |
| 43 | 54.107 | 6 | 2 | 6  | 54.106 | 0.0013  | 1.4  | 1.6936 | 1.6937 |
| 44 | 54.299 | 6 | 3 | 5  | 54.299 | -0.0007 | 2.3  | 1.6881 | 1.6881 |
| 45 | 54.956 | 7 | 1 | 4  | 54.936 | 0.0194  | 3.4  | 1.6695 | 1.6700 |
|    |        | 7 | 2 | 3  | 54.963 | -0.0073 |      |        | 1.6693 |
| 46 | 55.989 | 6 | 4 | 4  | 55.979 | 0.0098  | 3.2  | 1.6411 | 1.6413 |
| 47 | 56.468 | 7 | 3 | 2  | 56.468 | -0.0000 | 2.2  | 1.6283 | 1.6283 |
| 48 | 56.700 | 3 | 3 | 10 | 56.697 | 0.0031  | 4.1  | 1.6222 | 1.6223 |
| 49 | 57.438 | 5 | 4 | 7  | 57.471 | -0.0330 | 1.6  | 1.6031 | 1.6022 |
| 50 | 58.658 | 3 | 2 | 11 | 58.653 | 0.0046  | 2.8  | 1.5726 | 1.5727 |
|    |        | 8 | 0 | 0  | 58.664 | -0.0066 |      |        | 1.5724 |
| 51 | 59.406 | 8 | 1 | 1  | 59.377 | 0.0294  | 1.9  | 1.5546 | 1.5553 |
| 52 | 60.653 | 4 | 1 | 11 | 60.645 | 0.0077  | 1.4  | 1.5256 | 1.5257 |
|    |        | 8 | 2 | 0  | 60.656 | -0.0032 |      |        | 1.5255 |
| 53 | 61.007 | 2 | 2 | 12 | 60.985 | 0.0223  | 5.0  | 1.5176 | 1.5181 |
|    |        | 8 | 1 | 3  | 61.045 | -0.0386 |      |        | 1.5167 |
| 54 | 61.480 | 8 | 2 | 2  | 61.483 | -0.0034 | 0.9  | 1.5070 | 1.5069 |
| 55 | 61.996 | 3 | 1 | 12 | 61.963 | 0.0330  | 1.5  | 1.4957 | 1.4964 |
|    |        | 8 | 0 | 4  | 61.998 | -0.0026 |      |        | 1.4957 |
| 56 | 63.928 | 8 | 2 | 4  | 63.928 | -0.0002 | 1.8  | 1.4551 | 1.4551 |
| 57 | 64.311 | 8 | 1 | 5  | 64.306 | 0.0047  | 2.7  | 1.4473 | 1.4474 |

|    |        |    |   |    |        |         |     |        |        |
|----|--------|----|---|----|--------|---------|-----|--------|--------|
| 58 | 64.613 | 5  | 3 | 10 | 64.591 | 0.0225  | 1.1 | 1.4413 | 1.4417 |
|    |        | 2  | 1 | 13 | 64.624 | -0.0108 |     |        | 1.4411 |
| 59 | 67.895 | 8  | 2 | 6  | 67.894 | 0.0005  | 1.1 | 1.3794 | 1.3794 |
| 60 | 68.551 | 1  | 1 | 14 | 68.546 | 0.0050  | 1.4 | 1.3678 | 1.3679 |
| 61 | 68.948 | 9  | 2 | 1  | 68.936 | 0.0116  | 1.3 | 1.3609 | 1.3611 |
| 62 | 70.109 | 6  | 1 | 11 | 70.109 | 0.0003  | 1.1 | 1.3412 | 1.3412 |
| 63 | 71.996 | 7  | 1 | 10 | 71.995 | 0.0007  | 3.4 | 1.3106 | 1.3106 |
| 64 | 74.260 | 9  | 1 | 6  | 74.257 | 0.0031  | 1.5 | 1.2761 | 1.2762 |
| 65 | 75.558 | 10 | 0 | 0  | 75.518 | 0.0399  | 3.8 | 1.2574 | 1.2580 |
|    |        | 7  | 3 | 10 | 75.576 | -0.0180 |     |        | 1.2571 |
| 66 | 76.161 | 10 | 1 | 1  | 76.148 | 0.0138  | 0.9 | 1.2489 | 1.2491 |
| 67 | 77.277 | 7  | 2 | 11 | 77.276 | 0.0002  | 1.8 | 1.2337 | 1.2337 |
|    |        | 10 | 2 | 0  | 77.286 | -0.0096 |     |        | 1.2335 |
| 68 | 77.793 | 9  | 3 | 6  | 77.800 | -0.0064 | 1.9 | 1.2268 | 1.2267 |
| 69 | 78.486 | 10 | 0 | 4  | 78.491 | -0.0045 | 2.1 | 1.2176 | 1.2176 |
| 70 | 79.295 | 5  | 1 | 14 | 79.294 | 0.0005  | 1.2 | 1.2073 | 1.2073 |
| 71 | 82.583 | 7  | 5 | 10 | 82.582 | 0.0014  | 3.2 | 1.1673 | 1.1673 |
|    |        | 6  | 3 | 13 | 82.612 | -0.0290 |     |        | 1.1670 |
| 72 | 87.244 | 10 | 0 | 8  | 87.256 | -0.0117 | 1.5 | 1.1165 | 1.1164 |
| 73 | 88.397 | 10 | 3 | 7  | 88.409 | -0.0117 | 1.3 | 1.1049 | 1.1048 |
| 74 | 88.982 | 10 | 2 | 8  | 88.976 | 0.0060  | 1.3 | 1.0992 | 1.0992 |
| 75 | 89.662 | 7  | 1 | 14 | 89.668 | -0.0059 | 1.0 | 1.0926 | 1.0925 |

Average delta(2Theta) = 0.005

Maximum delta(2Theta) = 0.035 ( peak 42 ) = 7.0 \* average

Figure of Merit F(30) = 196.5 ( 0.003, 58 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.249 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 5.4803e-005

**Tabelle A.2.2** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$   | $U_{13}$  | $U_{23}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Si   | 0.0098(6) | 0.0087(5) | 0.0055(5) | 0.0003(4)  | 0.0006(4) | -0.0006(4) |
| As1  | 0.0081(3) | 0.0089(3) | 0.0058(3) | 0          | 0         | 0.0013(2)  |
| As2  | 0.0096(3) | 0.0103(3) | 0.0043(3) | -0.0006(2) | 0         | 0          |
| As3  | 0.0085(2) | 0.0108(2) | 0.0072(2) | -0.0000(1) | 0.0002(2) | 0.0019(2)  |
| Li1  | 0.019(3)  | 0.019*    | 0.009(5)  | 0.003(4)   | -0.003(3) | 0.003**    |
| Li2  | 0.022(4)  | 0.022*    | 0.009(5)  | -0.001(4)  | 0.000(3)  | 0.000**    |
| Li3  | 0.014(4)  | 0.020(4)  | 0.018(4)  | -0.006(3)  | -0.001(3) | 0.004(3)   |

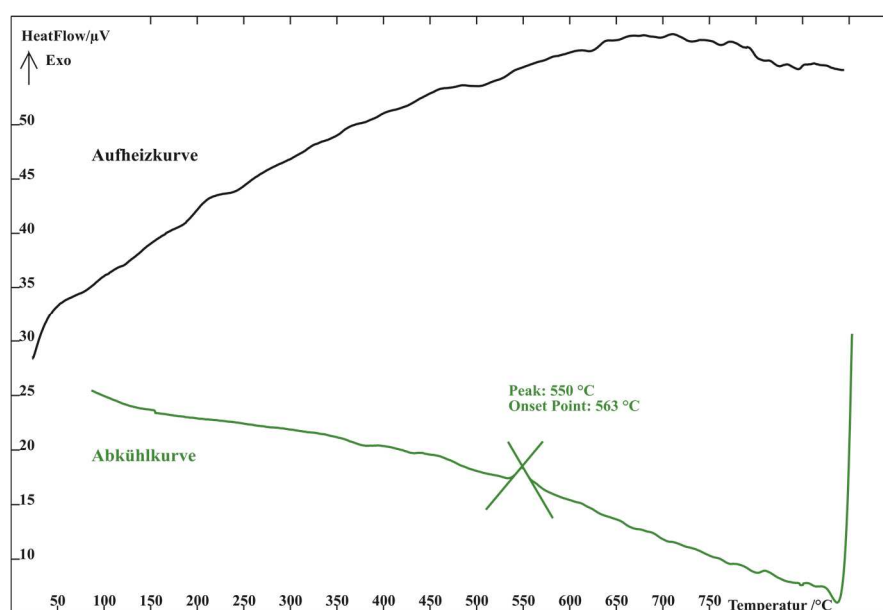
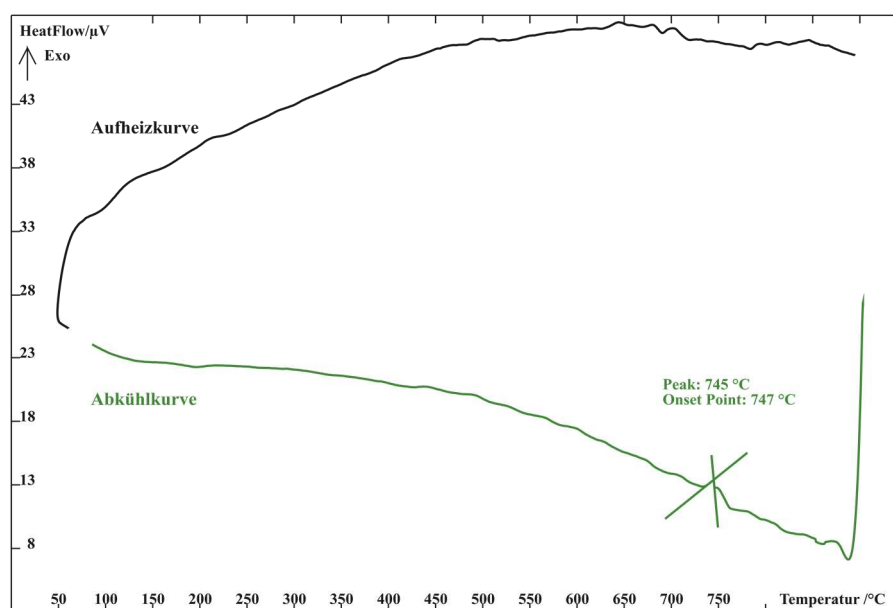
\*  $U_{22} = U_{11}$  \*\*  $U_{23} = U_{13}$ **Abbildung A.2.1** Zweite DTA-Messung von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .**Abbildung A.2.2** Dritte DTA-Messung von  $\text{Li}_2\text{SiAs}_2$ .

**Tabelle A.2.3** Reflexliste der Verbindung  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 74

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0334 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I

Spacegroup : I 41/a c d ( No. 142 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 12.7617

Cell\_C : 19.7215

Refined cell parameters :

Cell\_A : 12.7617(6)

Cell\_C : 19.7215(11)

Cell\_Volume: 3211.8(3)

Number of single indexed lines : 69

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.0334(25)

Final 2Theta window : 0.0300

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 13.278   | 1 | 1 | 2 | 13.289    | -0.0116  | 21.3  | 6.6629 | 6.6571  |
| 2  | 13.856   | 2 | 0 | 0 | 13.867    | -0.0115  | 5.3   | 6.3861 | 6.3808  |
| 3  | 16.149   | 2 | 1 | 1 | 16.154    | -0.0052  | 12.6  | 5.4840 | 5.4822  |
| 4  | 16.533   | 2 | 0 | 2 | 16.535    | -0.0011  | 2.3   | 5.3574 | 5.3571  |
| 5  | 20.589   | 2 | 1 | 3 | 20.592    | -0.0035  | 47.1  | 4.3104 | 4.3097  |
| 6  | 23.803   | 3 | 1 | 2 | 23.805    | -0.0014  | 28.1  | 3.7351 | 3.7349  |
| 7  | 25.552   | 3 | 2 | 1 | 25.548    | 0.0038   | 1.3   | 3.4833 | 3.4838  |
| 8  | 26.756   | 2 | 2 | 4 | 26.762    | -0.0054  | 100.0 | 3.3292 | 3.3285  |
| 9  | 27.942   | 4 | 0 | 0 | 27.943    | -0.0017  | 8.9   | 3.1906 | 3.1904  |
| 10 | 28.598   | 3 | 2 | 3 | 28.621    | -0.0229  | 5.6   | 3.1189 | 3.1164  |
| 11 | 29.182   | 4 | 1 | 1 | 29.182    | -0.0005  | 5.7   | 3.0578 | 3.0577  |
| 12 | 31.058   | 3 | 3 | 2 | 31.059    | -0.0017  | 11.2  | 2.8772 | 2.8771  |
| 13 | 31.932   | 4 | 1 | 3 | 31.933    | -0.0011  | 2.9   | 2.8004 | 2.8003  |
| 14 | 32.641   | 4 | 2 | 2 | 32.642    | -0.0008  | 5.3   | 2.7412 | 2.7411  |
| 15 | 34.003   | 3 | 2 | 5 | 34.005    | -0.0018  | 35.3  | 2.6344 | 2.6343  |
| 16 | 35.187   | 3 | 1 | 6 | 35.186    | 0.0016   | 13.6  | 2.5484 | 2.5486  |
| 17 | 35.435   | 4 | 3 | 1 | 35.434    | 0.0002   | 14.6  | 2.5312 | 2.5312  |
| 18 | 36.406   | 0 | 0 | 8 | 36.416    | -0.0099  | 3.2   | 2.4658 | 2.4652  |
| 19 | 37.780   | 4 | 3 | 3 | 37.780    | 0.0006   | 7.9   | 2.3793 | 2.3793  |
| 20 | 39.145   | 2 | 0 | 8 | 39.143    | 0.0020   | 5.2   | 2.2994 | 2.2995  |
| 21 | 39.327   | 4 | 0 | 6 | 39.324    | 0.0026   | 1.7   | 2.2892 | 2.2893  |
| 22 | 39.932   | 4 | 4 | 0 | 39.931    | 0.0020   | 25.7  | 2.2559 | 2.2560  |
| 23 | 40.431   | 5 | 2 | 3 | 40.428    | 0.0027   | 1.6   | 2.2292 | 2.2294  |
| 24 | 41.717   | 2 | 2 | 8 | 41.718    | -0.0010  | 1.7   | 2.1634 | 2.1633  |
| 25 | 42.265   | 5 | 3 | 2 | 42.265    | 0.0005   | 2.0   | 2.1366 | 2.1366  |
| 26 | 43.398   | 4 | 1 | 7 | 43.396    | 0.0014   | 15.1  | 2.0834 | 2.0835  |
| 27 | 45.517   | 5 | 1 | 6 | 45.517    | 0.0008   | 55.2  | 1.9912 | 1.9912  |
| 28 | 45.722   | 5 | 4 | 1 | 45.718    | 0.0037   | 14.4  | 1.9828 | 1.9829  |

|    |        |    |   |    |        |         |      |        |        |
|----|--------|----|---|----|--------|---------|------|--------|--------|
| 29 | 46.520 | 4  | 0 | 8  | 46.517 | 0.0028  | 47.0 | 1.9506 | 1.9507 |
| 30 | 47.132 | 1  | 1 | 10 | 47.132 | -0.0004 | 3.0  | 1.9267 | 1.9267 |
| 31 | 48.015 | 6  | 3 | 1  | 48.007 | 0.0087  | 2.0  | 1.8933 | 1.8936 |
| 32 | 48.727 | 6  | 2 | 4  | 48.722 | 0.0044  | 17.4 | 1.8673 | 1.8675 |
| 33 | 49.151 | 6  | 1 | 5  | 49.148 | 0.0031  | 9.7  | 1.8522 | 1.8523 |
| 34 | 49.863 | 6  | 3 | 3  | 49.862 | 0.0014  | 20.6 | 1.8274 | 1.8274 |
| 35 | 50.270 | 5  | 2 | 7  | 50.270 | 0.0007  | 4.9  | 1.8135 | 1.8135 |
| 36 | 51.041 | 4  | 1 | 9  | 51.025 | 0.0159  | 10.4 | 1.7879 | 1.7884 |
| 37 | 51.436 | 7  | 1 | 2  | 51.431 | 0.0052  | 13.3 | 1.7751 | 1.7753 |
| 38 | 51.586 | 6  | 4 | 0  | 51.604 | -0.0184 | 12.9 | 1.7703 | 1.7697 |
| 39 | 52.490 | 6  | 4 | 2  | 52.491 | -0.0007 | 3.0  | 1.7419 | 1.7419 |
| 40 | 53.229 | 6  | 2 | 6  | 53.224 | 0.0051  | 1.8  | 1.7195 | 1.7196 |
| 41 | 54.094 | 7  | 1 | 4  | 54.067 | 0.0269  | 12.4 | 1.6940 | 1.6948 |
|    |        | 7  | 2 | 3  | 54.102 | -0.0086 |      |        | 1.6938 |
| 42 | 55.097 | 6  | 4 | 4  | 55.091 | 0.0053  | 4.4  | 1.6655 | 1.6657 |
| 43 | 55.598 | 7  | 3 | 2  | 55.586 | 0.0117  | 4.8  | 1.6517 | 1.6520 |
| 44 | 55.694 | 3  | 3 | 10 | 55.686 | 0.0073  | 6.4  | 1.6491 | 1.6493 |
| 45 | 55.899 | 0  | 0 | 12 | 55.901 | -0.0013 | 2.5  | 1.6435 | 1.6435 |
| 46 | 56.485 | 6  | 5 | 1  | 56.464 | 0.0203  | 3.4  | 1.6278 | 1.6284 |
|    |        | 5  | 4 | 7  | 56.514 | -0.0293 |      |        | 1.6271 |
| 47 | 57.177 | 6  | 0 | 8  | 57.153 | 0.0241  | 3.6  | 1.6098 | 1.6104 |
| 48 | 57.585 | 3  | 2 | 11 | 57.583 | 0.0022  | 10.2 | 1.5993 | 1.5994 |
| 49 | 57.750 | 8  | 0 | 0  | 57.748 | 0.0027  | 3.0  | 1.5951 | 1.5952 |
| 50 | 57.892 | 2  | 0 | 12 | 57.894 | -0.0017 | 3.2  | 1.5916 | 1.5915 |
| 51 | 58.452 | 8  | 1 | 1  | 58.446 | 0.0067  | 8.4  | 1.5777 | 1.5778 |
| 52 | 58.573 | 8  | 0 | 2  | 58.571 | 0.0019  | 6.0  | 1.5747 | 1.5747 |
| 53 | 59.838 | 2  | 2 | 12 | 59.845 | -0.0069 | 4.6  | 1.5444 | 1.5442 |
| 54 | 62.911 | 8  | 2 | 4  | 62.891 | 0.0195  | 2.9  | 1.4761 | 1.4765 |
| 55 | 63.256 | 8  | 1 | 5  | 63.251 | 0.0051  | 4.0  | 1.4689 | 1.4690 |
| 56 | 63.404 | 2  | 1 | 13 | 63.390 | 0.0145  | 3.4  | 1.4658 | 1.4661 |
| 57 | 66.759 | 8  | 2 | 6  | 66.755 | 0.0032  | 2.1  | 1.4001 | 1.4001 |
| 58 | 67.032 | 9  | 1 | 2  | 67.028 | 0.0043  | 3.6  | 1.3950 | 1.3951 |
| 59 | 67.205 | 1  | 1 | 14 | 67.207 | -0.0027 | 4.8  | 1.3919 | 1.3918 |
| 60 | 67.833 | 9  | 2 | 1  | 67.817 | 0.0166  | 4.0  | 1.3805 | 1.3808 |
|    |        | 8  | 1 | 7  | 67.861 | -0.0280 |      |        | 1.3800 |
| 61 | 68.827 | 6  | 1 | 11 | 68.826 | 0.0006  | 3.9  | 1.3630 | 1.3630 |
| 62 | 70.695 | 7  | 1 | 10 | 70.698 | -0.0029 | 6.2  | 1.3315 | 1.3314 |
| 63 | 70.886 | 4  | 4 | 12 | 70.886 | 0.0001  | 2.8  | 1.3284 | 1.3284 |
| 64 | 72.284 | 9  | 2 | 5  | 72.281 | 0.0026  | 6.9  | 1.3061 | 1.3061 |
| 65 | 74.198 | 7  | 3 | 10 | 74.202 | -0.0042 | 8.6  | 1.2770 | 1.2770 |
| 66 | 76.443 | 9  | 3 | 6  | 76.447 | -0.0034 | 4.5  | 1.2450 | 1.2450 |
| 67 | 77.211 | 8  | 4 | 8  | 77.186 | 0.0245  | 2.8  | 1.2345 | 1.2349 |
|    |        | 8  | 3 | 9  | 77.237 | -0.0262 |      |        | 1.2342 |
| 68 | 78.352 | 8  | 5 | 7  | 78.348 | 0.0042  | 3.2  | 1.2194 | 1.2195 |
| 69 | 81.018 | 6  | 3 | 13 | 80.999 | 0.0184  | 8.3  | 1.1859 | 1.1861 |
|    |        | 7  | 5 | 10 | 81.045 | -0.0271 |      |        | 1.1855 |
| 70 | 82.540 | 10 | 3 | 5  | 82.561 | -0.0210 | 2.1  | 1.1678 | 1.1676 |
| 71 | 83.231 | 9  | 5 | 6  | 83.237 | -0.0062 | 5.4  | 1.1599 | 1.1598 |
| 72 | 83.999 | 8  | 5 | 9  | 84.011 | -0.0127 | 2.8  | 1.1512 | 1.1511 |
| 73 | 86.767 | 10 | 3 | 7  | 86.776 | -0.0089 | 3.2  | 1.1214 | 1.1214 |
| 74 | 87.831 | 7  | 1 | 14 | 87.843 | -0.0121 | 4.9  | 1.1106 | 1.1105 |

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.025 ( peak 67 ) = 4.0 \* average

Figure of Merit F(30) = 136.5 ( 0.004, 62 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.658 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 5.97e-005

**Tabelle A.2.4** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_2\text{GeAs}_2$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$   | $U_{13}$   | $U_{23}$  |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| Ge   | 0.0056(1) | 0.0060(1) | 0.0039(1) | 0.0003(1)  | -0.0005(1) | 0.0003(1) |
| As1  | 0.0084(2) | 0.0076(2) | 0.0039(2) | -0.0012(2) | 0          | 0         |
| As2  | 0.0054(2) | 0.0060(2) | 0.0054(2) | 0          | 0          | 0.0015(1) |
| As3  | 0.0058(1) | 0.0079(2) | 0.0072(2) | -0.0001(1) | 0.0000(1)  | 0.0021(1) |
| Li1  | 0.024(3)  | 0.024*    | 0.004(3)  | 0.007(3)   | 0.000(2)   | -0.000**  |
| Li2  | 0.015(2)  | 0.015*    | 0.013(4)  | 0.004(3)   | 0.002(2)   | -0.002**  |
| Li3  | 0.018(3)  | 0.015(3)  | 0.015(3)  | 0.001(2)   | 0.001(2)   | -0.002(2) |

\*  $U_{22} = U_{11}$  \*\*  $U_{23} = U_{13}$

**Tabelle A.2.5** Reflexliste der Verbindung  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 50

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : -0.0162 ( refineable )

Symmetry : Cubic P

Initial cell parameters :

Cell\_A : 12.0870

Refined cell parameters :

Cell\_A : 12.08700(16)

Cell\_Volume: 1765.86(4)

Number of single indexed lines : 50

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.0162(10)

Final 2Theta window : 0.0100

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1 | 12.669   | 1 | 1 | 1 | 12.675    | -0.0062  | 4.5   | 6.9818 | 6.9784  |
| 2 | 16.380   | 2 | 1 | 0 | 16.385    | -0.0054  | 8.9   | 5.4073 | 5.4055  |
| 3 | 17.957   | 2 | 1 | 1 | 17.962    | -0.0052  | 9.1   | 4.9359 | 4.9345  |
| 4 | 24.407   | 3 | 1 | 1 | 24.405    | 0.0018   | 1.0   | 3.6441 | 3.6444  |
| 5 | 25.507   | 2 | 2 | 2 | 25.508    | -0.0013  | 100.0 | 3.4894 | 3.4892  |
| 6 | 29.539   | 4 | 0 | 0 | 29.537    | 0.0017   | 40.2  | 3.0216 | 3.0218  |
| 7 | 31.375   | 3 | 3 | 0 | 31.374    | 0.0006   | 2.2   | 2.8489 | 2.8489  |
| 8 | 33.961   | 4 | 2 | 1 | 33.961    | -0.0002  | 2.3   | 2.6376 | 2.6376  |
| 9 | 34.785   | 3 | 3 | 2 | 34.785    | -0.0002  | 1.9   | 2.5770 | 2.5770  |

|    |        |    |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|----|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 10 | 37.926 | 5  | 1 | 0 | 37.926 | 0.0001  | 4.8  | 2.3705 | 2.3705 |
| 11 | 38.678 | 5  | 1 | 1 | 38.677 | 0.0010  | 3.1  | 2.3261 | 2.3261 |
| 12 | 40.142 | 5  | 2 | 0 | 40.143 | -0.0015 | 4.6  | 2.2446 | 2.2445 |
| 13 | 42.265 | 4  | 4 | 0 | 42.263 | 0.0020  | 60.0 | 2.1366 | 2.1367 |
| 14 | 43.630 | 5  | 3 | 0 | 43.629 | 0.0007  | 1.8  | 2.0729 | 2.0729 |
| 15 | 44.302 | 5  | 3 | 1 | 44.300 | 0.0024  | 1.5  | 2.0430 | 2.0431 |
| 16 | 46.265 | 6  | 1 | 1 | 46.265 | 0.0001  | 2.9  | 1.9608 | 1.9608 |
| 17 | 48.786 | 5  | 4 | 1 | 48.789 | -0.0024 | 1.5  | 1.8652 | 1.8651 |
| 18 | 50.017 | 6  | 2 | 2 | 50.015 | 0.0020  | 48.4 | 1.8221 | 1.8222 |
| 19 | 50.619 | 6  | 3 | 0 | 50.619 | -0.0000 | 2.5  | 1.8018 | 1.8018 |
| 20 | 51.222 | 6  | 3 | 1 | 51.219 | 0.0026  | 4.7  | 1.7820 | 1.7821 |
| 21 | 52.404 | 4  | 4 | 4 | 52.403 | 0.0008  | 9.7  | 1.7446 | 1.7446 |
| 22 | 54.148 | 7  | 1 | 1 | 54.145 | 0.0023  | 1.8  | 1.6925 | 1.6925 |
| 23 | 55.290 | 7  | 2 | 0 | 55.286 | 0.0040  | 3.3  | 1.6602 | 1.6603 |
| 24 | 55.852 | 7  | 2 | 1 | 55.850 | 0.0018  | 1.6  | 1.6448 | 1.6448 |
| 25 | 58.620 | 7  | 3 | 1 | 58.618 | 0.0022  | 2.7  | 1.5735 | 1.5736 |
| 26 | 59.702 | 6  | 5 | 0 | 59.702 | -0.0001 | 2.9  | 1.5476 | 1.5476 |
| 27 | 60.239 | 6  | 5 | 1 | 60.239 | 0.0002  | 3.5  | 1.5350 | 1.5351 |
| 28 | 61.312 | 8  | 0 | 0 | 61.306 | 0.0065  | 9.4  | 1.5107 | 1.5109 |
| 29 | 62.364 | 8  | 1 | 1 | 62.362 | 0.0019  | 2.2  | 1.4878 | 1.4878 |
| 30 | 63.927 | 8  | 2 | 1 | 63.927 | 0.0002  | 2.8  | 1.4551 | 1.4551 |
| 31 | 66.492 | 7  | 5 | 0 | 66.490 | 0.0015  | 3.0  | 1.4051 | 1.4051 |
| 32 | 67.501 | 6  | 6 | 2 | 67.502 | -0.0001 | 17.4 | 1.3865 | 1.3865 |
| 33 | 68.006 | 8  | 3 | 2 | 68.004 | 0.0016  | 2.8  | 1.3774 | 1.3774 |
| 34 | 69.504 | 8  | 4 | 0 | 69.502 | 0.0014  | 8.8  | 1.3513 | 1.3514 |
| 35 | 70.490 | 9  | 1 | 0 | 70.493 | -0.0032 | 1.4  | 1.3348 | 1.3348 |
| 36 | 72.458 | 9  | 2 | 1 | 72.456 | 0.0011  | 1.1  | 1.3034 | 1.3034 |
| 37 | 74.398 | 9  | 3 | 0 | 74.399 | -0.0011 | 1.2  | 1.2741 | 1.2741 |
| 38 | 76.322 | 9  | 3 | 2 | 76.323 | -0.0015 | 0.9  | 1.2467 | 1.2467 |
| 39 | 77.282 | 8  | 4 | 4 | 77.279 | 0.0028  | 15.0 | 1.2336 | 1.2336 |
| 40 | 78.233 | 7  | 7 | 0 | 78.232 | 0.0015  | 1.2  | 1.2210 | 1.2210 |
| 41 | 79.652 | 10 | 1 | 0 | 79.654 | -0.0022 | 2.1  | 1.2027 | 1.2027 |
| 42 | 80.129 | 10 | 1 | 1 | 80.127 | 0.0018  | 1.2  | 1.1968 | 1.1968 |
| 43 | 82.480 | 9  | 5 | 1 | 82.481 | -0.0018 | 2.1  | 1.1685 | 1.1685 |
| 44 | 82.951 | 10 | 2 | 2 | 82.951 | 0.0001  | 8.2  | 1.1631 | 1.1631 |
| 45 | 83.417 | 10 | 3 | 0 | 83.419 | -0.0023 | 1.2  | 1.1578 | 1.1577 |
| 46 | 83.888 | 10 | 3 | 1 | 83.888 | 0.0009  | 1.3  | 1.1524 | 1.1525 |
| 47 | 85.754 | 8  | 7 | 1 | 85.757 | -0.0033 | 1.6  | 1.1321 | 1.1321 |
| 48 | 86.223 | 9  | 5 | 3 | 86.223 | -0.0006 | 0.7  | 1.1271 | 1.1271 |
| 49 | 87.150 | 9  | 6 | 0 | 87.156 | -0.0055 | 2.3  | 1.1175 | 1.1174 |
| 50 | 87.618 | 9  | 6 | 1 | 87.622 | -0.0035 | 1.0  | 1.1127 | 1.1127 |

Average delta(2Theta) = 0.002

Maximum delta(2Theta) = 0.007 ( peak 28 ) = 3.4 \* average

Figure of Merit F(30) = 273.0 ( 0.002, 57 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.572 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 1.9025e-005

**Tabelle A.2.6** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_8\text{SiAs}_4$ .

| <i>Atom</i> | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$    | $U_{13}$   | $U_{23}$   |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|------------|
| Si          | 0.0067(2) | 0.0067*   | 0.0067*   | -0.0008(2)  | -0.0008**  | -0.0008**  |
| As1         | 0.0057(1) | 0.0077(1) | 0.0081(1) | -0.00056(8) | 0.00049(7) | 0.00070(9) |
| As2         | 0.0061(1) | 0.0061*   | 0.0061*   | -0.00089(7) | -0.00089** | -0.00089** |
| Li1         | 0.017(2)  | 0.017*    | 0.017*    | 0.001(2)    | 0.001**    | 0.001**    |
| Li2         | 0.013(2)  | 0.013(2)  | 0.018(2)  | 0.001(2)    | 0.001(2)   | 0.002(2)   |
| Li3         | 0.015(2)  | 0.015*    | 0.015*    | 0.000(2)    | 0.000**    | 0.000**    |
| Li4         | 0.012(2)  | 0.013(2)  | 0.020(2)  | 0.002(2)    | 0.007(2)   | 0.004(2)   |

\*  $U_{22} = U_{33} = U_{11}$  \*\*  $U_{13} = U_{23} = U_{12}$ **Tabelle A.2.7** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_8\text{GeAs}_4$ .

| <i>Atom</i> | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$   | $U_{13}$   | $U_{23}$   |
|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Ge          | 0.0093(2) | 0.0093*   | 0.0093*   | 0.0003(2)  | -0.0003**  | -0.0003**  |
| As1         | 0.0109(2) | 0.0115(3) | 0.0085(3) | -0.0022(2) | -0.0010(2) | -0.0007(2) |
| As2         | 0.0098(2) | 0.0098*   | 0.0098*   | -0.0009(2) | 0.0009**   | 0.0009**   |
| Li1         | 0.08(1)   | 0.08*     | 0.08*     | 0.02(2)    | -0.02**    | -0.02**    |
| Li2         | 0.012(5)  | 0.026(6)  | 0.056(8)  | -0.009(4)  | 0.017(5)   | -0.002(6)  |
| Li3         | 0.037(5)  | 0.037*    | 0.037*    | -0.012(6)  | 0.012**    | -0.012**   |
| Li4         | 0.016(3)  | 0.016(3)  | 0.016(3)  | 0          | 0          | 0          |
| Li5         | 0.05(2)   | 0.05(2)   | 0.05(2)   | 0          | 0          | 0          |

\*  $U_{22} = U_{33} = U_{11}$  \*\*  $U_{13} = U_{23} = U_{12}$

**Tabelle A.2.8** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_4\text{As}_{13}$ .

| <i>Atom</i> | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$   | $U_{13}$   | $U_{23}$   |
|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Ge1         | 0.0053(2) | 0.0056(2) | 0.0074(2) | 0          | -0.0004(2) | 0          |
| Ge2         | 0.0057(2) | 0.0046(2) | 0.0068(2) | 0          | -0.0007(2) | 0          |
| Ge3         | 0.0054(1) | 0.0051(2) | 0.0068(2) | 0.0001(1)  | -0.0001(1) | -0.0002(1) |
| As1         | 0.0056(2) | 0.0044(2) | 0.0065(2) | 0          | 0.0000(1)  | 0          |
| As2         | 0.0057(1) | 0.0078(2) | 0.0071(1) | 0.0002(1)  | -0.0007(1) | -0.0006(1) |
| As3         | 0.0054(1) | 0.0039(2) | 0.0066(2) | 0.0007(1)  | -0.0001(1) | -0.0001(1) |
| As4         | 0.0055(1) | 0.0062(2) | 0.0063(1) | 0.0001(1)  | -0.0003(1) | -0.0004(1) |
| As5         | 0.0070(2) | 0.0063(2) | 0.0062(2) | 0          | -0.0011(2) | 0          |
| As6         | 0.0050(2) | 0.0088(2) | 0.0069(2) | 0          | -0.0007(2) | 0          |
| As7         | 0.0055(1) | 0.0057(2) | 0.0061(1) | -0.0002(1) | 0.0008(1)  | 0.0004(1)  |
| As8         | 0.0047(1) | 0.0042(2) | 0.0065(2) | -0.0001(1) | -0.0000(1) | 0.0001(1)  |
| Li3         | 0.013(3)  | 0.016(3)  | 0.022(3)  | 0.004(2)   | -0.002(2)  | -0.002(2)  |
| Li4         | 0.010(3)  | 0.018(4)  | 0.009(3)  | 0          | 0.002(3)   | 0          |
| Li5         | 0.011(3)  | 0.008(4)  | 0.011(3)  | 0          | -0.001(3)  | 0          |
| Li6         | 0.014(3)  | 0.010(3)  | 0.012(3)  | 0.003(2)   | -0.001(2)  | -0.002(2)  |
| Li7         | 0.017(3)  | 0.022(3)  | 0.016(3)  | 0.004(2)   | -0.003(2)  | -0.003(2)  |
| Li8         | 0.009(2)  | 0.009(3)  | 0.010(2)  | 0.001(2)   | 0.001(2)   | -0.001(2)  |
| Li9         | 0.015(4)  | 0.023(5)  | 0.018(4)  | 0          | -0.007(3)  | 0          |
| Li10        | 0.011(3)  | 0.016(3)  | 0.017(3)  | -0.001(2)  | -0.001(2)  | 0.000(2)   |
| Li11        | 0.017(3)  | 0.012(3)  | 0.011(3)  | -0.002(2)  | 0.000(2)   | -0.002(2)  |
| Li12        | 0.019(3)  | 0.013(3)  | 0.018(3)  | 0.001(2)   | 0.000(2)   | 0.000(2)   |

### A.3 Anhang zu Kapitel 5

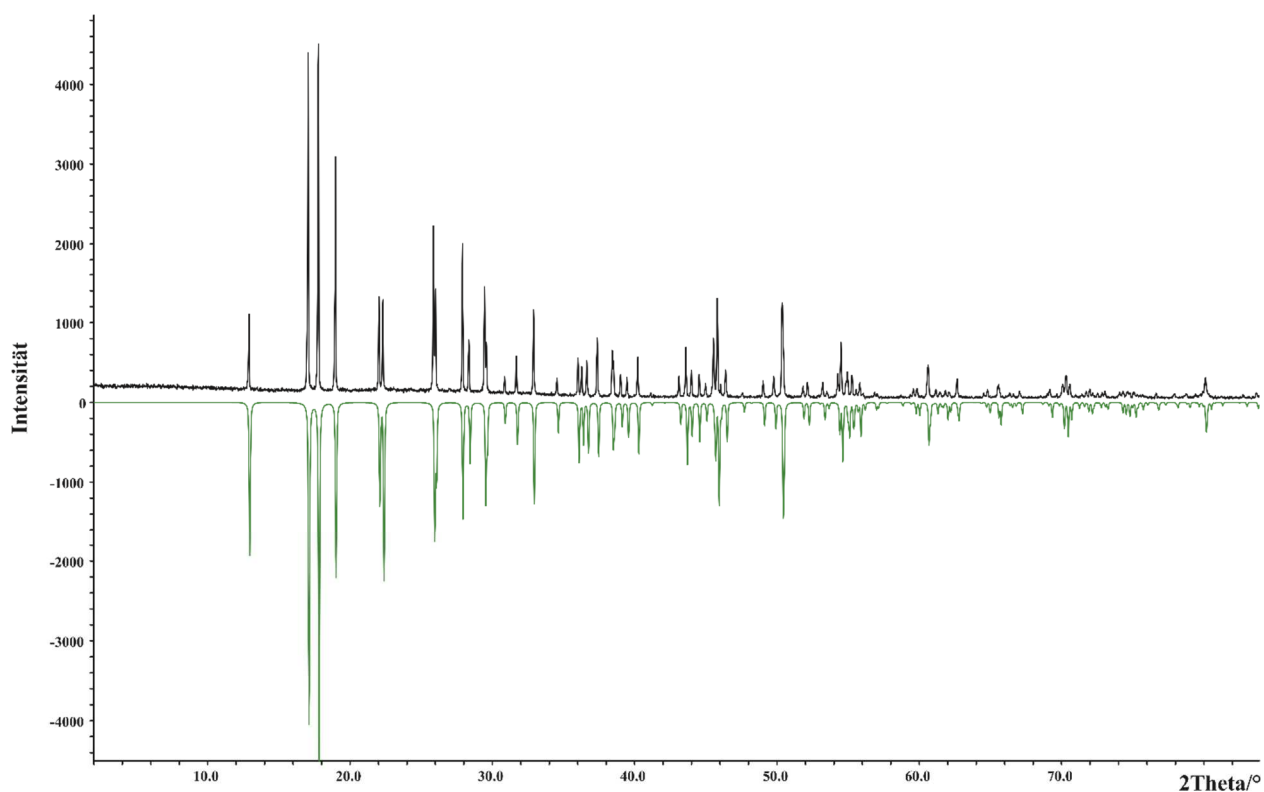


**Abbildung A.3.1** Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ .<sup>[16]</sup>

**Tabelle A.3.1** Reflexliste der Verbindung  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ .

```

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 68

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0320 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P
Spacegroup : P m n 21 ( No. 31 )

Initial cell parameters :
Cell_A : 7.9551
Cell_B : 6.8404
Cell_C : 6.3818

Refined cell parameters :
Cell_A : 7.9551(6)
Cell_B : 6.8404(5)
Cell_C : 6.3818(5)
Cell_Volume: 347.28(6)

Number of single indexed lines : 63
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.032(3)

Final 2Theta window : 0.0300

N  2Th[obs]  H  K  L  2Th[calc]  obs-calc  Int.  d[obs]  d[calc]

```

|    |        |   |   |   |        |         |       |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|-------|--------|--------|
| 1  | 12.932 | 0 | 1 | 0 | 12.932 | 0.0004  | 21.2  | 6.8402 | 6.8404 |
| 2  | 17.084 | 1 | 1 | 0 | 17.082 | 0.0019  | 93.7  | 5.1861 | 5.1866 |
| 3  | 17.802 | 1 | 0 | 1 | 17.804 | -0.0019 | 100.0 | 4.9785 | 4.9779 |
| 4  | 19.001 | 0 | 1 | 1 | 19.003 | -0.0018 | 67.3  | 4.6668 | 4.6663 |
| 5  | 22.065 | 1 | 1 | 1 | 22.067 | -0.0013 | 26.5  | 4.0252 | 4.0250 |
| 6  | 22.335 | 2 | 0 | 0 | 22.333 | 0.0018  | 27.0  | 3.9772 | 3.9775 |
| 7  | 25.895 | 2 | 1 | 0 | 25.891 | 0.0038  | 48.9  | 3.4380 | 3.4385 |
| 8  | 26.036 | 0 | 2 | 0 | 26.031 | 0.0044  | 30.0  | 3.4197 | 3.4202 |
| 9  | 27.934 | 0 | 0 | 2 | 27.939 | -0.0051 | 43.7  | 3.1915 | 3.1909 |
| 10 | 28.383 | 1 | 2 | 0 | 28.382 | 0.0013  | 15.3  | 3.1420 | 3.1421 |
| 11 | 29.485 | 2 | 1 | 1 | 29.484 | 0.0005  | 30.5  | 3.0270 | 3.0271 |
| 12 | 29.612 | 0 | 2 | 1 | 29.609 | 0.0028  | 15.1  | 3.0143 | 3.0146 |
| 13 | 30.895 | 0 | 1 | 2 | 30.898 | -0.0024 | 5.0   | 2.8920 | 2.8918 |
| 14 | 31.717 | 1 | 2 | 1 | 31.716 | 0.0011  | 11.2  | 2.8189 | 2.8190 |
| 15 | 32.926 | 1 | 1 | 2 | 32.930 | -0.0038 | 24.7  | 2.7181 | 2.7178 |
| 16 | 34.565 | 2 | 2 | 0 | 34.559 | 0.0061  | 4.8   | 2.5929 | 2.5933 |
| 17 | 36.053 | 2 | 0 | 2 | 36.056 | -0.0038 | 11.2  | 2.4892 | 2.4890 |
| 18 | 36.308 | 3 | 1 | 0 | 36.306 | 0.0021  | 9.1   | 2.4723 | 2.4724 |
| 19 | 36.671 | 3 | 0 | 1 | 36.670 | 0.0013  | 10.1  | 2.4486 | 2.4487 |
| 20 | 37.403 | 2 | 2 | 1 | 37.401 | 0.0019  | 16.9  | 2.4024 | 2.4025 |
| 21 | 38.456 | 2 | 1 | 2 | 38.457 | -0.0009 | 13.3  | 2.3390 | 2.3389 |
| 22 | 38.553 | 0 | 2 | 2 | 38.556 | -0.0030 | 8.8   | 2.3333 | 2.3332 |
| 23 | 39.041 | 3 | 1 | 1 | 39.038 | 0.0032  | 6.5   | 2.3053 | 2.3055 |
| 24 | 39.490 | 0 | 3 | 0 | 39.489 | 0.0012  | 5.2   | 2.2801 | 2.2801 |
| 25 | 40.247 | 1 | 2 | 2 | 40.249 | -0.0019 | 11.6  | 2.2390 | 2.2389 |
| 26 | 43.139 | 3 | 2 | 0 | 43.132 | 0.0067  | 6.1   | 2.0953 | 2.0956 |
| 27 | 43.627 | 1 | 3 | 1 | 43.626 | 0.0008  | 14.2  | 2.0730 | 2.0730 |
| 28 | 44.020 | 1 | 0 | 3 | 44.028 | -0.0074 | 7.8   | 2.0554 | 2.0551 |
| 29 | 44.563 | 0 | 1 | 3 | 44.570 | -0.0065 | 6.8   | 2.0316 | 2.0313 |
| 30 | 45.006 | 2 | 2 | 2 | 45.009 | -0.0032 | 3.6   | 2.0126 | 2.0125 |
| 31 | 45.571 | 4 | 0 | 0 | 45.576 | -0.0051 | 16.3  | 1.9890 | 1.9888 |
| 32 | 45.838 | 2 | 3 | 0 | 45.834 | 0.0039  | 29.7  | 1.9780 | 1.9782 |
| 33 | 46.074 | 1 | 1 | 3 | 46.081 | -0.0063 | 2.8   | 1.9684 | 1.9682 |
| 34 | 46.421 | 3 | 1 | 2 | 46.424 | -0.0028 | 7.9   | 1.9545 | 1.9544 |
| 35 | 47.589 | 4 | 1 | 0 | 47.577 | 0.0121  | 1.1   | 1.9092 | 1.9097 |
| 36 | 49.063 | 0 | 3 | 2 | 49.066 | -0.0027 | 4.6   | 1.8553 | 1.8552 |
| 37 | 49.804 | 4 | 1 | 1 | 49.800 | 0.0040  | 6.0   | 1.8294 | 1.8295 |
| 38 | 50.417 | 2 | 1 | 3 | 50.403 | 0.0142  | 28.1  | 1.8086 | 1.8091 |
| 39 | 51.856 | 1 | 2 | 3 | 51.862 | -0.0062 | 2.9   | 1.7617 | 1.7615 |
| 40 | 52.172 | 3 | 2 | 2 | 52.177 | -0.0042 | 4.2   | 1.7518 | 1.7516 |
| 41 | 53.240 | 4 | 2 | 0 | 53.236 | 0.0037  | 4.2   | 1.7191 | 1.7192 |
| 42 | 53.540 | 0 | 4 | 0 | 53.544 | -0.0035 | 1.5   | 1.7102 | 1.7101 |
| 43 | 54.307 | 4 | 0 | 2 | 54.309 | -0.0025 | 6.2   | 1.6879 | 1.6878 |
| 44 | 54.533 | 2 | 3 | 2 | 54.537 | -0.0034 | 14.7  | 1.6814 | 1.6813 |
| 45 | 54.955 | 3 | 3 | 1 | 54.982 | -0.0269 | 6.2   | 1.6695 | 1.6687 |
| 46 | 55.305 | 4 | 2 | 1 | 55.293 | 0.0113  | 6.6   | 1.6598 | 1.6601 |
|    |        | 3 | 0 | 3 | 55.320 | -0.0158 |       |        | 1.6593 |
| 47 | 55.596 | 0 | 4 | 1 | 55.593 | 0.0031  | 1.9   | 1.6517 | 1.6518 |
| 48 | 55.849 | 2 | 2 | 3 | 55.854 | -0.0048 | 4.0   | 1.6448 | 1.6447 |
| 49 | 56.892 | 1 | 4 | 1 | 56.885 | 0.0074  | 1.2   | 1.6171 | 1.6173 |
| 50 | 59.615 | 5 | 1 | 0 | 59.614 | 0.0010  | 2.3   | 1.5496 | 1.5497 |
| 51 | 59.865 | 5 | 0 | 1 | 59.864 | 0.0008  | 2.5   | 1.5437 | 1.5438 |
| 52 | 60.641 | 2 | 4 | 1 | 60.655 | -0.0142 | 9.5   | 1.5258 | 1.5255 |
| 53 | 61.187 | 4 | 2 | 2 | 61.186 | 0.0006  | 2.0   | 1.5135 | 1.5135 |
| 54 | 61.486 | 0 | 4 | 2 | 61.467 | 0.0191  | 1.2   | 1.5069 | 1.5073 |
| 55 | 61.858 | 4 | 3 | 0 | 61.855 | 0.0028  | 1.9   | 1.4987 | 1.4988 |
| 56 | 62.124 | 3 | 2 | 3 | 62.125 | -0.0012 | 1.4   | 1.4929 | 1.4929 |
| 57 | 62.681 | 1 | 4 | 2 | 62.683 | -0.0022 | 5.4   | 1.4810 | 1.4809 |
|    |        | 2 | 0 | 4 | 62.691 | -0.0102 |       |        | 1.4808 |
| 58 | 64.822 | 3 | 4 | 0 | 64.822 | 0.0008  | 2.1   | 1.4371 | 1.4372 |
| 59 | 65.593 | 1 | 2 | 4 | 65.569 | 0.0240  | 3.6   | 1.4221 | 1.4226 |
| 60 | 67.078 | 5 | 1 | 2 | 67.091 | -0.0126 | 1.5   | 1.3942 | 1.3940 |
| 61 | 69.192 | 4 | 3 | 2 | 69.197 | -0.0054 | 2.0   | 1.3567 | 1.3566 |
| 62 | 70.103 | 3 | 3 | 3 | 70.079 | 0.0247  | 3.4   | 1.3412 | 1.3417 |
| 63 | 70.339 | 0 | 5 | 1 | 70.317 | 0.0224  | 6.2   | 1.3373 | 1.3377 |
|    |        | 4 | 2 | 3 | 70.350 | -0.0108 |       |        | 1.3371 |
| 64 | 70.602 | 0 | 4 | 3 | 70.612 | -0.0098 | 3.5   | 1.3330 | 1.3328 |
| 65 | 71.761 | 1 | 4 | 3 | 71.747 | 0.0144  | 1.4   | 1.3143 | 1.3145 |
|    |        | 5 | 2 | 2 | 71.748 | 0.0127  |       |        | 1.3145 |
| 66 | 73.078 | 2 | 5 | 0 | 73.085 | -0.0070 | 1.4   | 1.2938 | 1.2937 |
| 67 | 76.676 | 1 | 5 | 2 | 76.665 | 0.0117  | 1.1   | 1.2418 | 1.2420 |
|    |        | 2 | 3 | 4 | 76.672 | 0.0043  |       |        | 1.2419 |
| 68 | 80.141 | 2 | 1 | 5 | 80.144 | -0.0030 | 5.0   | 1.1966 | 1.1966 |

Average delta(2Theta) = 0.005

Maximum delta(2Theta) = 0.027 ( peak 45 ) = 4.9 \* average

Figure of Merit  $F(30) = 333.4 (0.003, 32)$

Durbin-Watson serial correlation = 2.537 ( not significant )

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 5.9729\text{e-}005$

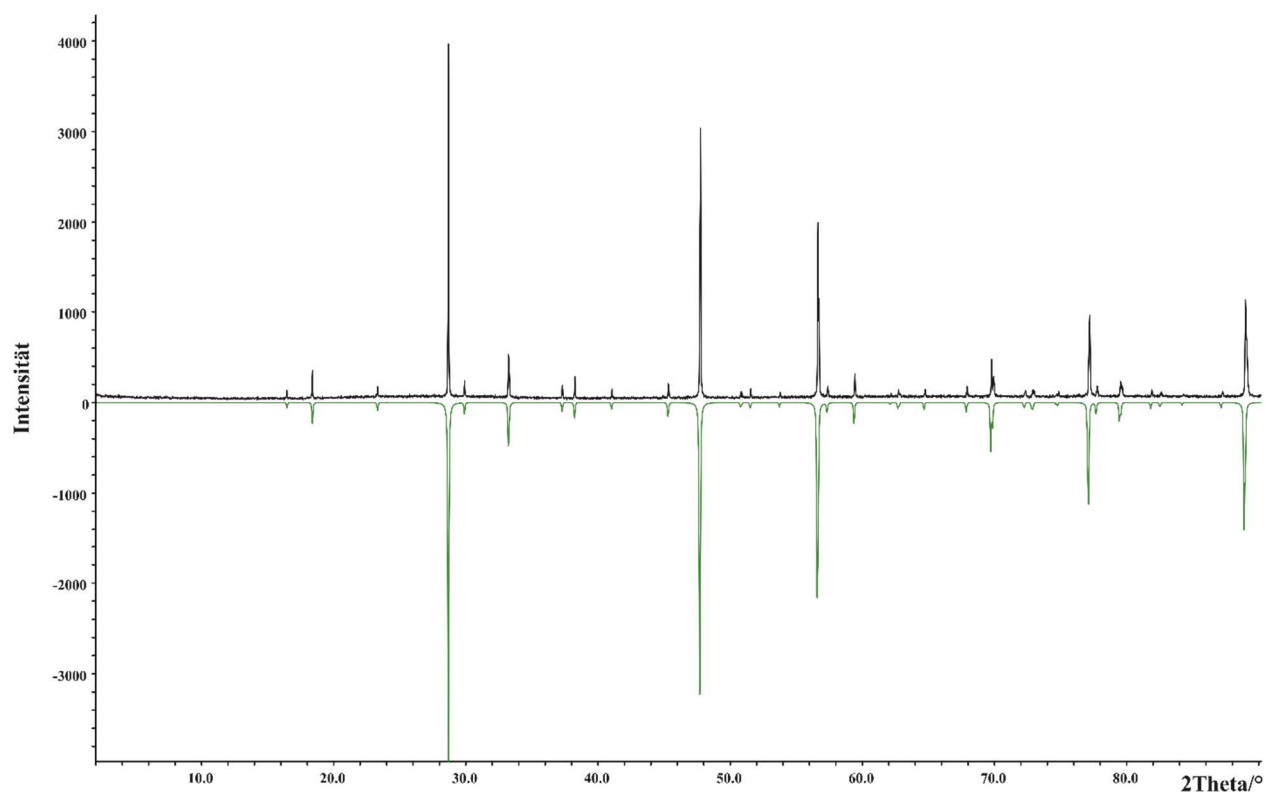


**Abbildung A.3.2** Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ .<sup>[150]</sup>

**Tabelle A.3.2** Reflexliste der Verbindung  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 34

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0264 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I  
Spacegroup : I -4 2 m ( No. 121 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.3836

Cell\_C : 10.7492

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.3836(6)

Cell\_C : 10.7492(12)

Cell\_Volume: 311.55(7)

Number of single indexed lines : 27

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.026(6)

Final 2Theta window : 0.0500

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 16.479   | 0 | 0 | 2 | 16.480    | -0.0010  | 2.1   | 5.3749 | 5.3746  |
| 2  | 18.415   | 1 | 0 | 1 | 18.417    | -0.0016  | 7.6   | 4.8140 | 4.8136  |
| 3  | 23.346   | 1 | 1 | 0 | 23.349    | -0.0027  | 3.1   | 3.8072 | 3.8068  |
| 4  | 28.712   | 1 | 1 | 2 | 28.714    | -0.0026  | 100.0 | 3.1068 | 3.1065  |
| 5  | 29.935   | 1 | 0 | 3 | 29.932    | 0.0027   | 4.4   | 2.9826 | 2.9828  |
| 6  | 33.257   | 2 | 0 | 0 | 33.257    | 0.0004   | 11.8  | 2.6918 | 2.6918  |
| 7  | 33.322   | 0 | 0 | 4 | 33.314    | 0.0075   | 5.7   | 2.6867 | 2.6873  |
| 8  | 37.330   | 2 | 0 | 2 | 37.332    | -0.0017  | 3.8   | 2.4069 | 2.4068  |
| 9  | 38.275   | 2 | 1 | 1 | 38.279    | -0.0041  | 6.5   | 2.3497 | 2.3494  |
| 10 | 41.083   | 1 | 1 | 4 | 41.081    | 0.0020   | 2.8   | 2.1953 | 2.1954  |
| 11 | 45.364   | 2 | 1 | 3 | 45.345    | 0.0197   | 4.5   | 1.9976 | 1.9984  |
|    |          | 1 | 0 | 5 | 45.389    | -0.0246  |       |        | 1.9965  |
| 12 | 47.773   | 2 | 2 | 0 | 47.744    | 0.0283   | 74.6  | 1.9023 | 1.9034  |
|    |          | 2 | 0 | 4 | 47.787    | -0.0143  |       |        | 1.9018  |
| 13 | 50.840   | 2 | 2 | 2 | 50.850    | -0.0098  | 1.9   | 1.7945 | 1.7942  |
| 14 | 50.941   | 0 | 0 | 6 | 50.931    | 0.0097   | 1.4   | 1.7912 | 1.7915  |
| 15 | 51.593   | 3 | 0 | 1 | 51.594    | -0.0014  | 2.6   | 1.7701 | 1.7700  |
| 16 | 53.803   | 3 | 1 | 0 | 53.804    | -0.0007  | 1.5   | 1.7025 | 1.7024  |
| 17 | 56.691   | 3 | 1 | 2 | 56.670    | 0.0213   | 39.8  | 1.6224 | 1.6230  |
| 18 | 57.412   | 3 | 0 | 3 | 57.380    | 0.0319   | 3.0   | 1.6037 | 1.6045  |
|    |          | 2 | 1 | 5 | 57.418    | -0.0054  |       |        | 1.6036  |
| 19 | 59.462   | 2 | 2 | 4 | 59.462    | -0.0004  | 6.7   | 1.5533 | 1.5532  |
| 20 | 62.787   | 3 | 2 | 1 | 62.778    | 0.0091   | 1.4   | 1.4788 | 1.4789  |
| 21 | 64.774   | 3 | 1 | 4 | 64.772    | 0.0023   | 2.2   | 1.4381 | 1.4381  |
| 22 | 67.959   | 3 | 2 | 3 | 67.958    | 0.0007   | 3.0   | 1.3782 | 1.3783  |
|    |          | 3 | 0 | 5 | 67.992    | -0.0333  |       |        | 1.3777  |
| 23 | 69.818   | 4 | 0 | 0 | 69.826    | -0.0071  | 10.8  | 1.3460 | 1.3459  |
| 24 | 69.973   | 0 | 0 | 8 | 69.960    | 0.0135   | 5.8   | 1.3434 | 1.3437  |
| 25 | 72.367   | 2 | 2 | 6 | 72.380    | -0.0130  | 1.5   | 1.3048 | 1.3046  |
| 26 | 72.977   | 2 | 1 | 7 | 73.021    | -0.0439  | 1.6   | 1.2954 | 1.2947  |
| 27 | 74.891   | 1 | 1 | 8 | 74.883    | 0.0078   | 1.4   | 1.2669 | 1.2670  |
| 28 | 77.224   | 3 | 3 | 2 | 77.179    | 0.0454   | 23.3  | 1.2344 | 1.2350  |
|    |          | 3 | 1 | 6 | 77.244    | -0.0192  |       |        | 1.2341  |
| 29 | 77.805   | 4 | 1 | 3 | 77.790    | 0.0156   | 2.9   | 1.2266 | 1.2268  |
|    |          | 3 | 2 | 5 | 77.822    | -0.0166  |       |        | 1.2264  |
| 30 | 79.576   | 4 | 2 | 0 | 79.566    | 0.0097   | 4.2   | 1.2037 | 1.2038  |
|    |          | 4 | 0 | 4 | 79.598    | -0.0223  |       |        | 1.2034  |
| 31 | 79.698   | 2 | 0 | 8 | 79.694    | 0.0041   | 2.8   | 1.2021 | 1.2022  |
| 32 | 81.941   | 4 | 2 | 2 | 81.951    | -0.0104  | 1.8   | 1.1748 | 1.1747  |
| 33 | 87.291   | 4 | 1 | 5 | 87.296    | -0.0052  | 1.5   | 1.1161 | 1.1160  |
| 34 | 89.064   | 4 | 2 | 4 | 89.039    | 0.0250   | 24.8  | 1.0984 | 1.0986  |

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.044 ( peak 26 ) = 5.0 \* average

Figure of Merit F(30) = 81.4 ( 0.008, 44 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.127 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 9.7139e-005

**Tabelle A.3.3** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{2.50}\text{SbS}_4$ .

| <i>Atom</i> | $U_{11}$  | $U_{22}$ | $U_{33}$  | $U_{12}$ | $U_{13}$  | $U_{23}$ |
|-------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| Sb1         | 0.0100(4) | 0.0100*  | 0.0059(7) | 0        | 0         | 0        |
| S1          | 0.0229(7) | 0.0229*  | 0.014(1)  | 0.002(2) | -0.002(1) | -0.002** |
| Cu1/Li1     | 0.0165(8) | 0.0165*  | 0.011(1)  | 0        | 0         | 0        |
| Cu2/Li2     | 0.011(1)  | 0.011*   | 0.008(2)  | 0        | 0         | 0        |

\*  $U_{22} = U_{11}$  \*\*  $U_{23} = U_{13}$ **Tabelle A.3.4** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{2.25}\text{SbS}_4$ .

| <i>Atom</i> | $U_{11}$  | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$  | $U_{23}$ |
|-------------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| S1          | 0.0127(8) | 0.0127*  | 0.011(1) | 0.001(2) | -0.002(1) | -0.002** |
| Cu1/Li1     | 0.009(1)  | 0.009*   | 0.006(2) | 0        | 0         | 0        |
| Cu2/Li2     | 0.006(2)  | 0.006*   | 0.010(3) | 0        | 0         | 0        |

\*  $U_{22} = U_{11}$  \*\*  $U_{23} = U_{13}$ **Tabelle A.3.5** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Li}_{0.89}\text{Cu}_{2.11}\text{SbS}_4$ .

| <i>Atom</i> | $U_{11}$ | $U_{22}$  | $U_{33}$ | $U_{12}$ | $U_{13}$ | $U_{23}$ |
|-------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| Cu1/Li1     | 0.017(1) | 0.017(1)* | 0.002(2) | 0        | 0        | 0        |
| Cu2/Li2     | 0.012(3) | 0.012(3)* | 0.008(4) | 0        | 0        | 0        |

\*  $U_{22} = U_{11}$ **Tabelle A.3.6** Reflexliste der ersten Phase des Ansatzes  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 43

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0300 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I

Spacegroup : I -4 2 m ( No. 121 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.4534

Cell\_C : 10.7116

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.4534(4)

Cell\_C : 10.7116(9)

Cell\_Volume: 318.56(6)

Number of single indexed lines : 41

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.030(5)

Final 2Theta window : 0.0400

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 16.536   | 0 | 0 | 2 | 16.539    | -0.0030  | 3.8   | 5.3567 | 5.3558  |
| 2  | 18.238   | 1 | 0 | 1 | 18.240    | -0.0021  | 19.2  | 4.8604 | 4.8598  |
| 3  | 23.047   | 1 | 1 | 0 | 23.046    | 0.0008   | 4.8   | 3.8560 | 3.8561  |
| 4  | 28.508   | 1 | 1 | 2 | 28.500    | 0.0086   | 100.0 | 3.1285 | 3.1294  |
| 5  | 29.888   | 1 | 0 | 3 | 29.887    | 0.0014   | 11.1  | 2.9871 | 2.9872  |
| 6  | 32.822   | 2 | 0 | 0 | 32.819    | 0.0025   | 7.0   | 2.7265 | 2.7267  |
| 7  | 33.428   | 0 | 0 | 4 | 33.435    | -0.0067  | 5.3   | 2.6784 | 2.6779  |
| 8  | 36.972   | 2 | 0 | 2 | 36.964    | 0.0079   | 3.9   | 2.4294 | 2.4299  |
| 9  | 37.792   | 2 | 1 | 1 | 37.802    | -0.0096  | 8.7   | 2.3786 | 2.3780  |
| 10 | 41.001   | 1 | 1 | 4 | 41.000    | 0.0009   | 3.4   | 2.1995 | 2.1995  |
| 11 | 44.971   | 2 | 1 | 3 | 44.977    | -0.0062  | 7.5   | 2.0141 | 2.0139  |
| 12 | 45.452   | 1 | 0 | 5 | 45.451    | 0.0012   | 4.4   | 1.9939 | 1.9940  |
| 13 | 47.092   | 2 | 2 | 0 | 47.096    | -0.0042  | 19.8  | 1.9282 | 1.9281  |
| 14 | 47.555   | 2 | 0 | 4 | 47.554    | 0.0017   | 43.0  | 1.9105 | 1.9106  |
| 15 | 50.244   | 2 | 2 | 2 | 50.253    | -0.0094  | 2.4   | 1.8144 | 1.8141  |
| 16 | 53.051   | 3 | 1 | 0 | 53.061    | -0.0101  | 2.6   | 1.7248 | 1.7245  |
| 17 | 55.980   | 3 | 1 | 2 | 55.973    | 0.0072   | 23.4  | 1.6413 | 1.6415  |
| 18 | 56.777   | 1 | 1 | 6 | 56.781    | -0.0040  | 16.3  | 1.6202 | 1.6201  |
|    |          | 3 | 0 | 3 | 56.785    | -0.0088  |       |        | 1.6199  |
| 19 | 57.187   | 2 | 1 | 5 | 57.186    | 0.0002   | 5.5   | 1.6095 | 1.6095  |
| 20 | 58.985   | 2 | 2 | 4 | 58.984    | 0.0016   | 4.6   | 1.5647 | 1.5647  |
| 21 | 61.903   | 3 | 2 | 1 | 61.907    | -0.0043  | 3.7   | 1.4977 | 1.4976  |
| 22 | 62.113   | 2 | 0 | 6 | 62.093    | 0.0198   | 2.5   | 1.4932 | 1.4936  |
| 23 | 63.027   | 1 | 0 | 7 | 63.045    | -0.0174  | 3.3   | 1.4737 | 1.4733  |
| 24 | 64.191   | 3 | 1 | 4 | 64.185    | 0.0064   | 3.1   | 1.4498 | 1.4499  |
| 25 | 67.173   | 3 | 2 | 3 | 67.160    | 0.0129   | 3.3   | 1.3925 | 1.3927  |
| 26 | 67.536   | 3 | 0 | 5 | 67.524    | 0.0116   | 2.7   | 1.3859 | 1.3861  |
| 27 | 68.825   | 4 | 0 | 0 | 68.805    | 0.0192   | 5.8   | 1.3630 | 1.3633  |
| 28 | 70.227   | 0 | 0 | 8 | 70.242    | -0.0150  | 4.5   | 1.3392 | 1.3389  |
| 29 | 71.868   | 4 | 1 | 1 | 71.863    | 0.0045   | 3.3   | 1.3126 | 1.3127  |
| 30 | 72.910   | 2 | 1 | 7 | 72.922    | -0.0118  | 3.6   | 1.2964 | 1.2962  |
| 31 | 76.082   | 3 | 3 | 2 | 76.092    | -0.0109  | 5.7   | 1.2500 | 1.2499  |
| 32 | 76.788   | 3 | 1 | 6 | 76.784    | 0.0039   | 13.1  | 1.2403 | 1.2403  |
|    |          | 4 | 1 | 3 | 76.789    | -0.0002  |       |        | 1.2403  |
| 33 | 77.128   | 3 | 2 | 5 | 77.134    | -0.0062  | 3.5   | 1.2357 | 1.2356  |
| 34 | 78.381   | 4 | 2 | 0 | 78.351    | 0.0302   | 2.5   | 1.2190 | 1.2194  |
| 35 | 78.692   | 4 | 0 | 4 | 78.694    | -0.0020  | 2.6   | 1.2150 | 1.2150  |
| 36 | 79.719   | 2 | 0 | 8 | 79.721    | -0.0021  | 2.7   | 1.2019 | 1.2019  |
| 37 | 80.742   | 4 | 2 | 2 | 80.761    | -0.0188  | 2.7   | 1.1892 | 1.1890  |
| 38 | 82.316   | 3 | 0 | 7 | 82.296    | 0.0199   | 2.5   | 1.1704 | 1.1707  |
| 39 | 82.992   | 1 | 0 | 9 | 82.974    | 0.0179   | 2.3   | 1.1626 | 1.1628  |
| 40 | 83.302   | 3 | 3 | 4 | 83.325    | -0.0232  | 2.1   | 1.1591 | 1.1588  |
| 41 | 86.384   | 4 | 1 | 5 | 86.385    | -0.0004  | 2.9   | 1.1254 | 1.1254  |
| 42 | 87.901   | 4 | 2 | 4 | 87.912    | -0.0107  | 10.9  | 1.1099 | 1.1098  |
| 43 | 88.919   | 2 | 2 | 8 | 88.922    | -0.0024  | 7.7   | 1.0998 | 1.0998  |

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.030 ( peak 34 ) = 3.6 \* average

Figure of Merit  $F(30) = 121.2$  ( 0.007, 35 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.414 ( not significant )

$\text{Sqrt}[ \text{sum}( w * \text{delta}(q)^2 ) / ( \text{Nobs} - \text{Nvar} ) ] = 8.735\text{e-}005$

**Tabelle A.3.7** Reflexliste der zweiten Phase des Ansatzes  $\text{Li}_{1.20}\text{Cu}_{1.80}\text{SbS}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 58

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0336 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup : P m n 21 ( No. 31 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.7983

Cell\_B : 6.6774

Cell\_C : 6.3354

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.7983(12)

Cell\_B : 6.6774(7)

Cell\_C : 6.3354(7)

Cell\_Volume: 329.90(9)

Number of single indexed lines : 54

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.034(5)

Final 2Theta window : 0.0400

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 13.230   | 0 | 1 | 0 | 13.249    | -0.0186  | 16.7  | 6.6867 | 6.6774  |
| 2  | 17.447   | 1 | 1 | 0 | 17.471    | -0.0235  | 52.8  | 5.0789 | 5.0721  |
| 3  | 18.013   | 1 | 0 | 1 | 18.025    | -0.0128  | 67.9  | 4.9207 | 4.9172  |
| 4  | 19.308   | 0 | 1 | 1 | 19.297    | 0.0113   | 28.3  | 4.5933 | 4.5959  |
| 5  | 22.442   | 1 | 1 | 1 | 22.436    | 0.0054   | 31.7  | 3.9585 | 3.9595  |
| 6  | 22.795   | 2 | 0 | 0 | 22.788    | 0.0072   | 20.5  | 3.8980 | 3.8992  |
| 7  | 26.443   | 2 | 1 | 0 | 26.449    | -0.0059  | 68.4  | 3.3679 | 3.3671  |
| 8  | 26.679   | 0 | 2 | 0 | 26.679    | 0.0002   | 51.6  | 3.3387 | 3.3387  |
| 9  | 28.149   | 0 | 0 | 2 | 28.148    | 0.0016   | 100.0 | 3.1675 | 3.1677  |
| 10 | 29.075   | 1 | 2 | 0 | 29.070    | 0.0043   | 25.8  | 3.0688 | 3.0692  |
| 11 | 30.041   | 2 | 1 | 1 | 30.030    | 0.0113   | 63.5  | 2.9722 | 2.9733  |
| 12 | 30.246   | 0 | 2 | 1 | 30.235    | 0.0114   | 39.5  | 2.9526 | 2.9536  |
| 13 | 31.244   | 0 | 1 | 2 | 31.227    | 0.0172   | 15.7  | 2.8604 | 2.8620  |
| 14 | 32.379   | 1 | 2 | 1 | 32.386    | -0.0076  | 22.9  | 2.7628 | 2.7622  |
| 15 | 33.327   | 1 | 1 | 2 | 33.321    | 0.0056   | 35.5  | 2.6863 | 2.6868  |
| 16 | 36.500   | 2 | 0 | 2 | 36.517    | -0.0174  | 14.4  | 2.4597 | 2.4586  |
| 17 | 37.095   | 3 | 1 | 0 | 37.083    | 0.0115   | 16.2  | 2.4216 | 2.4224  |

|    |        |   |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 18 | 37.355 | 3 | 0 | 1 | 37.363 | -0.0077 | 16.3 | 2.4054 | 2.4049 |
| 19 | 38.210 | 2 | 2 | 1 | 38.195 | 0.0159  | 15.9 | 2.3535 | 2.3544 |
| 20 | 39.010 | 2 | 1 | 2 | 39.008 | 0.0023  | 32.8 | 2.3071 | 2.3072 |
| 21 | 39.177 | 0 | 2 | 2 | 39.170 | 0.0069  | 23.6 | 2.2976 | 2.2980 |
| 22 | 39.826 | 3 | 1 | 1 | 39.808 | 0.0176  | 12.1 | 2.2617 | 2.2626 |
| 23 | 40.495 | 0 | 3 | 0 | 40.495 | -0.0002 | 10.8 | 2.2258 | 2.2258 |
| 24 | 40.923 | 1 | 2 | 2 | 40.908 | 0.0143  | 19.5 | 2.2035 | 2.2043 |
| 25 | 44.111 | 3 | 2 | 0 | 44.118 | -0.0062 | 13.3 | 2.0514 | 2.0511 |
| 26 | 44.390 | 1 | 0 | 3 | 44.407 | -0.0169 | 17.2 | 2.0391 | 2.0384 |
| 27 | 44.651 | 1 | 3 | 1 | 44.653 | -0.0022 | 21.3 | 2.0278 | 2.0277 |
| 28 | 46.547 | 4 | 0 | 0 | 46.546 | 0.0014  | 30.0 | 1.9495 | 1.9496 |
|    |        | 1 | 1 | 3 | 46.546 | 0.0008  |      |        | 1.9496 |
| 29 | 46.993 | 2 | 3 | 0 | 46.968 | 0.0251  | 58.2 | 1.9320 | 1.9330 |
| 30 | 50.038 | 0 | 3 | 2 | 50.044 | -0.0066 | 11.0 | 1.8214 | 1.8212 |
| 31 | 50.986 | 2 | 1 | 3 | 51.007 | -0.0206 | 63.1 | 1.7897 | 1.7890 |
| 32 | 51.135 | 0 | 2 | 3 | 51.139 | -0.0038 | 42.3 | 1.7849 | 1.7847 |
| 33 | 52.548 | 1 | 2 | 3 | 52.561 | -0.0126 | 13.0 | 1.7401 | 1.7398 |
| 34 | 53.143 | 3 | 2 | 2 | 53.156 | -0.0126 | 14.4 | 1.7221 | 1.7217 |
| 35 | 54.444 | 4 | 2 | 0 | 54.457 | -0.0126 | 16.5 | 1.6839 | 1.6836 |
| 36 | 54.951 | 0 | 4 | 0 | 54.960 | -0.0086 | 13.8 | 1.6696 | 1.6693 |
| 37 | 55.286 | 4 | 0 | 2 | 55.284 | 0.0018  | 22.9 | 1.6603 | 1.6603 |
| 38 | 55.658 | 2 | 3 | 2 | 55.658 | 0.0001  | 38.6 | 1.6501 | 1.6501 |
| 39 | 56.271 | 3 | 3 | 1 | 56.271 | 0.0004  | 20.8 | 1.6335 | 1.6335 |
| 40 | 56.550 | 4 | 2 | 1 | 56.513 | 0.0371  | 17.2 | 1.6261 | 1.6271 |
| 41 | 57.015 | 0 | 4 | 1 | 57.004 | 0.0112  | 15.7 | 1.6140 | 1.6142 |
| 42 | 57.869 | 3 | 1 | 3 | 57.882 | -0.0130 | 11.4 | 1.5921 | 1.5918 |
| 43 | 58.204 | 0 | 0 | 4 | 58.202 | 0.0025  | 12.3 | 1.5838 | 1.5838 |
| 44 | 58.334 | 1 | 4 | 1 | 58.327 | 0.0073  | 12.3 | 1.5806 | 1.5807 |
| 45 | 61.253 | 1 | 1 | 4 | 61.262 | -0.0088 | 15.5 | 1.5120 | 1.5118 |
| 46 | 61.644 | 1 | 3 | 3 | 61.651 | -0.0069 | 15.9 | 1.5034 | 1.5032 |
| 47 | 62.406 | 4 | 2 | 2 | 62.416 | -0.0100 | 14.7 | 1.4869 | 1.4866 |
| 48 | 63.354 | 2 | 0 | 4 | 63.328 | 0.0259  | 12.6 | 1.4669 | 1.4674 |
|    |        | 4 | 3 | 0 | 63.369 | -0.0151 |      |        | 1.4666 |
| 49 | 66.366 | 1 | 2 | 4 | 66.362 | 0.0043  | 14.7 | 1.4074 | 1.4075 |
| 50 | 68.449 | 5 | 1 | 2 | 68.453 | -0.0040 | 12.5 | 1.3696 | 1.3695 |
| 51 | 71.071 | 3 | 1 | 4 | 71.053 | 0.0176  | 12.9 | 1.3253 | 1.3256 |
| 52 | 71.647 | 4 | 2 | 3 | 71.626 | 0.0208  | 23.0 | 1.3161 | 1.3164 |
|    |        | 1 | 5 | 0 | 71.633 | 0.0137  |      |        | 1.3163 |
| 53 | 72.075 | 0 | 4 | 3 | 72.058 | 0.0165  | 21.2 | 1.3093 | 1.3096 |
| 54 | 73.692 | 3 | 4 | 2 | 73.724 | -0.0320 | 12.6 | 1.2845 | 1.2841 |
| 55 | 81.035 | 2 | 1 | 5 | 81.016 | 0.0191  | 26.8 | 1.1857 | 1.1859 |
| 56 | 82.020 | 2 | 5 | 2 | 82.051 | -0.0308 | 12.9 | 1.1739 | 1.1735 |
| 57 | 86.669 | 3 | 1 | 5 | 86.641 | 0.0275  | 14.4 | 1.1225 | 1.1228 |
|    |        | 6 | 3 | 0 | 86.677 | -0.0088 |      |        | 1.1224 |
| 58 | 87.617 | 0 | 6 | 0 | 87.602 | 0.0147  | 14.0 | 1.1127 | 1.1129 |

Average delta(2Theta) = 0.011

Maximum delta(2Theta) = 0.037 ( peak 40 ) = 3.3 \* average

Figure of Merit F(30) = 76.1 ( 0.010, 40 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.110 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00010718

**Tabelle A.3.8** Reflexliste der ersten Phase des Ansatzes  $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 24

2Theta window : 0.020

2Theta zeropoint : -0.0200 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I

Spacegroup : I -4 2 m ( No. 121 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 5.4532

Cell\_C : 10.7174

Refined cell parameters :

Cell\_A : 5.4532(4)

Cell\_C : 10.7174(10)

Cell\_Volume: 318.71(6)

Number of single indexed lines : 23

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.020(5)

Final 2Theta window : 0.0200

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 16.527   | 0 | 0 | 2 | 16.529    | -0.0028  | 9.8   | 5.3596 | 5.3587  |
| 2  | 18.236   | 1 | 0 | 1 | 18.238    | -0.0023  | 29.9  | 4.8609 | 4.8603  |
| 3  | 23.040   | 1 | 1 | 0 | 23.046    | -0.0063  | 9.5   | 3.8571 | 3.8560  |
| 4  | 28.496   | 1 | 1 | 2 | 28.495    | 0.0011   | 100.0 | 3.1298 | 3.1299  |
| 5  | 29.881   | 1 | 0 | 3 | 29.876    | 0.0057   | 15.0  | 2.9878 | 2.9883  |
| 6  | 32.819   | 2 | 0 | 0 | 32.820    | -0.0009  | 10.2  | 2.7267 | 2.7266  |
| 7  | 36.974   | 2 | 0 | 2 | 36.961    | 0.0130   | 6.1   | 2.4293 | 2.4301  |
| 8  | 37.798   | 2 | 1 | 1 | 37.802    | -0.0034  | 9.0   | 2.3782 | 2.3780  |
| 9  | 44.976   | 2 | 1 | 3 | 44.969    | 0.0071   | 9.2   | 2.0139 | 2.0142  |
| 10 | 45.432   | 1 | 0 | 5 | 45.428    | 0.0039   | 6.1   | 1.9947 | 1.9949  |
| 11 | 47.532   | 2 | 0 | 4 | 47.540    | -0.0086  | 36.3  | 1.9114 | 1.9111  |
| 12 | 55.965   | 3 | 1 | 2 | 55.971    | -0.0063  | 23.0  | 1.6417 | 1.6416  |
| 13 | 56.748   | 1 | 1 | 6 | 56.753    | -0.0052  | 17.5  | 1.6209 | 1.6208  |
| 14 | 58.974   | 2 | 2 | 4 | 58.973    | 0.0013   | 5.5   | 1.5649 | 1.5650  |
| 15 | 61.899   | 3 | 2 | 1 | 61.908    | -0.0093  | 4.6   | 1.4978 | 1.4976  |
| 16 | 67.145   | 3 | 2 | 3 | 67.155    | -0.0098  | 4.4   | 1.3930 | 1.3928  |
| 17 | 67.516   | 3 | 0 | 5 | 67.508    | 0.0085   | 4.1   | 1.3862 | 1.3864  |
| 18 | 68.825   | 4 | 0 | 0 | 68.808    | 0.0173   | 6.7   | 1.3630 | 1.3633  |
| 19 | 70.184   | 0 | 0 | 8 | 70.198    | -0.0138  | 5.6   | 1.3399 | 1.3397  |
| 20 | 72.906   | 2 | 1 | 7 | 72.889    | 0.0166   | 4.9   | 1.2964 | 1.2967  |
| 21 | 76.094   | 3 | 3 | 2 | 76.092    | 0.0020   | 8.9   | 1.2499 | 1.2499  |
| 22 | 76.778   | 3 | 1 | 6 | 76.762    | 0.0162   | 14.1  | 1.2404 | 1.2406  |
|    |          | 4 | 1 | 3 | 76.785    | -0.0068  |       |        | 1.2403  |
| 23 | 87.894   | 4 | 2 | 4 | 87.904    | -0.0105  | 10.1  | 1.1100 | 1.1099  |
| 24 | 88.884   | 2 | 2 | 8 | 88.881    | 0.0026   | 8.4   | 1.1001 | 1.1002  |

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.017 ( peak 18 ) = 2.5 \* average

Figure of Merit  $F(24) = 67.2$  ( 0.007, 52 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.339 ( not significant )

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 6.7783\text{e-}005$

**Tabelle A.3.9** Reflexliste der zweiten Phase des Ansatzes  $\text{Li}_{1.50}\text{Cu}_{1.50}\text{SbS}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 56

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0323 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup : P m n 21 ( No. 31 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.7814

Cell\_B : 6.6667

Cell\_C : 6.3309

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.7814(8)

Cell\_B : 6.6667(6)

Cell\_C : 6.3309(5)

Cell\_Volume: 328.42(7)

Number of single indexed lines : 51

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.032(3)

Final 2Theta window : 0.0300

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 13.262   | 0 | 1 | 0 | 13.270    | -0.0083  | 19.5  | 6.6708 | 6.6667  |
| 2  | 17.498   | 1 | 1 | 0 | 17.503    | -0.0049  | 78.2  | 5.0641 | 5.0627  |
| 3  | 18.056   | 1 | 0 | 1 | 18.049    | 0.0074   | 91.3  | 4.9089 | 4.9109  |
| 4  | 19.314   | 0 | 1 | 1 | 19.319    | -0.0047  | 32.6  | 4.5919 | 4.5908  |
| 5  | 22.470   | 1 | 1 | 1 | 22.468    | 0.0016   | 32.2  | 3.9537 | 3.9539  |
| 6  | 22.844   | 2 | 0 | 0 | 22.838    | 0.0052   | 18.6  | 3.8898 | 3.8907  |
| 7  | 26.511   | 2 | 1 | 0 | 26.504    | 0.0070   | 78.8  | 3.3594 | 3.3603  |
| 8  | 26.724   | 0 | 2 | 0 | 26.722    | 0.0019   | 60.9  | 3.3331 | 3.3334  |
| 9  | 28.165   | 0 | 0 | 2 | 28.168    | -0.0033  | 100.0 | 3.1658 | 3.1655  |
| 10 | 29.108   | 1 | 2 | 0 | 29.121    | -0.0123  | 20.7  | 3.0653 | 3.0641  |
| 11 | 30.097   | 2 | 1 | 1 | 30.084    | 0.0133   | 72.5  | 2.9668 | 2.9681  |
| 12 | 30.280   | 0 | 2 | 1 | 30.278    | 0.0014   | 44.2  | 2.9494 | 2.9495  |
| 13 | 31.253   | 0 | 1 | 2 | 31.255    | -0.0016  | 10.7  | 2.8596 | 2.8595  |
| 14 | 32.440   | 1 | 2 | 1 | 32.436    | 0.0042   | 17.0  | 2.7577 | 2.7580  |
| 15 | 33.343   | 1 | 1 | 2 | 33.356    | -0.0129  | 30.7  | 2.6850 | 2.6840  |
| 16 | 35.439   | 2 | 2 | 0 | 35.432    | 0.0071   | 7.8   | 2.5309 | 2.5314  |

|    |        |   |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 17 | 36.576 | 2 | 0 | 2 | 36.566 | 0.0097  | 10.2 | 2.4548 | 2.4554 |
| 18 | 37.164 | 3 | 1 | 0 | 37.164 | -0.0000 | 11.4 | 2.4173 | 2.4173 |
| 19 | 37.428 | 3 | 0 | 1 | 37.439 | -0.0111 | 11.4 | 2.4009 | 2.4002 |
| 20 | 38.250 | 2 | 2 | 1 | 38.262 | -0.0118 | 11.6 | 2.3511 | 2.3504 |
| 21 | 39.071 | 2 | 1 | 2 | 39.062 | 0.0099  | 29.8 | 2.3036 | 2.3041 |
| 22 | 39.214 | 0 | 2 | 2 | 39.216 | -0.0029 | 22.6 | 2.2955 | 2.2954 |
| 23 | 39.889 | 3 | 1 | 1 | 39.888 | 0.0006  | 8.8  | 2.2582 | 2.2583 |
| 24 | 40.548 | 0 | 3 | 0 | 40.563 | -0.0149 | 6.8  | 2.2230 | 2.2222 |
| 25 | 40.974 | 1 | 2 | 2 | 40.960 | 0.0139  | 17.1 | 2.2009 | 2.2016 |
| 26 | 44.204 | 3 | 2 | 0 | 44.209 | -0.0042 | 8.2  | 2.0472 | 2.0471 |
| 27 | 44.448 | 1 | 0 | 3 | 44.445 | 0.0033  | 14.6 | 2.0366 | 2.0367 |
| 28 | 44.732 | 1 | 3 | 1 | 44.726 | 0.0064  | 18.0 | 2.0243 | 2.0246 |
| 29 | 45.868 | 2 | 2 | 2 | 45.864 | 0.0046  | 6.5  | 1.9768 | 1.9770 |
| 30 | 46.639 | 4 | 0 | 0 | 46.653 | -0.0137 | 24.6 | 1.9459 | 1.9453 |
| 31 | 47.065 | 2 | 3 | 0 | 47.055 | 0.0104  | 63.2 | 1.9293 | 1.9297 |
| 32 | 50.119 | 0 | 3 | 2 | 50.114 | 0.0050  | 6.7  | 1.8186 | 1.8188 |
| 33 | 51.066 | 2 | 1 | 3 | 51.066 | 0.0007  | 67.7 | 1.7871 | 1.7871 |
| 34 | 51.188 | 0 | 2 | 3 | 51.191 | -0.0031 | 36.5 | 1.7831 | 1.7830 |
| 35 | 52.609 | 1 | 2 | 3 | 52.618 | -0.0097 | 8.5  | 1.7383 | 1.7380 |
| 36 | 53.238 | 3 | 2 | 2 | 53.247 | -0.0091 | 8.8  | 1.7192 | 1.7189 |
| 37 | 54.577 | 4 | 2 | 0 | 54.577 | -0.0000 | 12.1 | 1.6802 | 1.6802 |
| 38 | 55.055 | 0 | 4 | 0 | 55.055 | -0.0002 | 8.7  | 1.6667 | 1.6667 |
| 39 | 55.400 | 4 | 0 | 2 | 55.390 | 0.0098  | 17.6 | 1.6571 | 1.6574 |
| 40 | 55.745 | 2 | 3 | 2 | 55.746 | -0.0010 | 34.0 | 1.6477 | 1.6477 |
| 41 | 56.405 | 3 | 3 | 1 | 56.379 | 0.0252  | 13.9 | 1.6300 | 1.6306 |
|    |        | 1 | 4 | 0 | 56.414 | -0.0096 |      |        | 1.6297 |
| 42 | 61.107 | 5 | 1 | 0 | 61.097 | 0.0097  | 7.3  | 1.5153 | 1.5155 |
| 43 | 61.309 | 5 | 0 | 1 | 61.288 | 0.0213  | 10.9 | 1.5108 | 1.5113 |
|    |        | 1 | 1 | 4 | 61.317 | -0.0079 |      |        | 1.5106 |
| 44 | 61.732 | 1 | 3 | 3 | 61.731 | 0.0011  | 10.1 | 1.5015 | 1.5015 |
| 45 | 62.531 | 4 | 2 | 2 | 62.537 | -0.0061 | 10.2 | 1.4842 | 1.4841 |
| 46 | 63.004 | 0 | 4 | 2 | 62.977 | 0.0273  | 8.5  | 1.4742 | 1.4747 |
|    |        | 5 | 1 | 1 | 63.018 | -0.0137 |      |        | 1.4739 |
| 47 | 63.229 | 3 | 2 | 3 | 63.235 | -0.0061 | 7.0  | 1.4695 | 1.4693 |
| 48 | 63.415 | 2 | 0 | 4 | 63.393 | 0.0225  | 7.0  | 1.4656 | 1.4661 |
| 49 | 64.238 | 1 | 4 | 2 | 64.230 | 0.0072  | 9.2  | 1.4488 | 1.4490 |
| 50 | 66.429 | 1 | 2 | 4 | 66.430 | -0.0016 | 8.5  | 1.4062 | 1.4062 |
| 51 | 66.650 | 3 | 4 | 0 | 66.647 | 0.0027  | 7.0  | 1.4021 | 1.4022 |
| 52 | 71.122 | 3 | 1 | 4 | 71.145 | -0.0227 | 7.6  | 1.3245 | 1.3241 |
| 53 | 71.762 | 4 | 2 | 3 | 71.752 | 0.0107  | 20.8 | 1.3143 | 1.3144 |
|    |        | 1 | 5 | 0 | 71.767 | -0.0049 |      |        | 1.3142 |
| 54 | 72.162 | 0 | 4 | 3 | 72.163 | -0.0010 | 13.7 | 1.3080 | 1.3080 |
| 55 | 76.112 | 1 | 0 | 5 | 76.102 | 0.0098  | 13.2 | 1.2496 | 1.2497 |
|    |        | 5 | 3 | 1 | 76.107 | 0.0046  |      |        | 1.2497 |
| 56 | 81.102 | 2 | 1 | 5 | 81.101 | 0.0011  | 20.2 | 1.1848 | 1.1849 |

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.023 ( peak 52 ) = 3.4 \* average

Figure of Merit F(30) = 125.9 ( 0.007, 35 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.086 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 6.5563e-005

## A.4 Anhang zu Kapitel 6

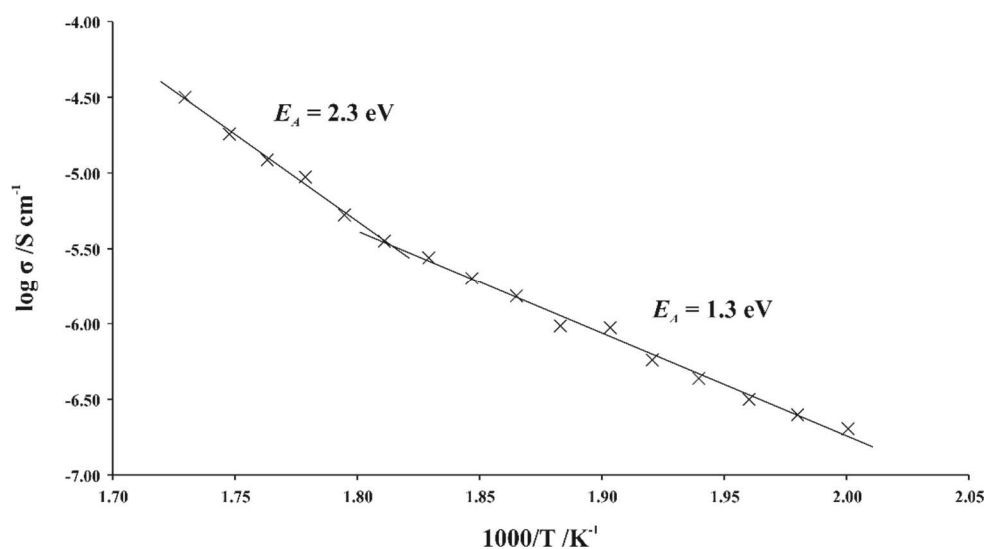


**Abbildung A.4.1** Arrheniusplot von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ . Die Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen wurde neu berechnet und besitzt den Wert  $E_A = 2.3 \text{ eV}$ .

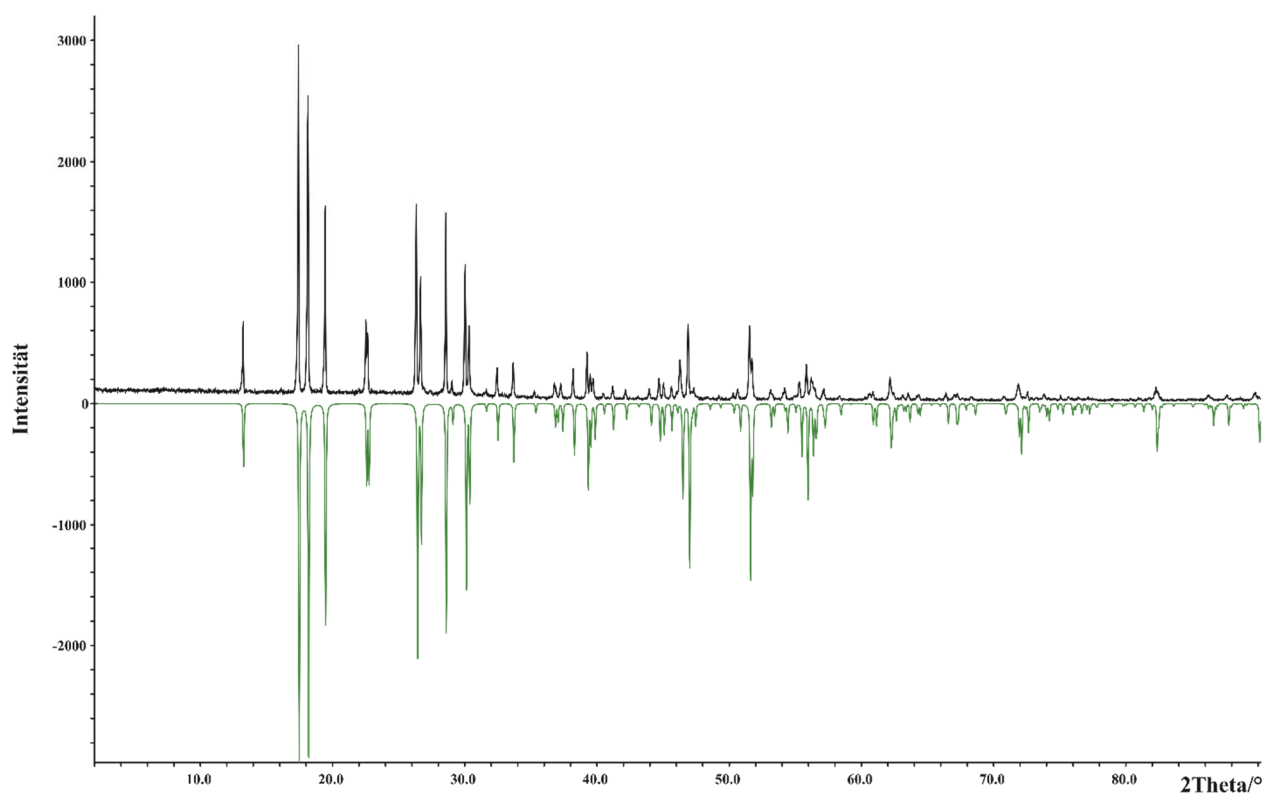


**Abbildung A.4.2** Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ .<sup>[16]</sup>

**Tabelle A.4.1** Reflexliste des Ansatzes  $\text{Li}_3\text{AsS}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 58

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0281 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P  
Spacegroup : P m n 21 ( No. 31 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.8380

Cell\_B : 6.6772

Cell\_C : 6.2382

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.8380(9)

Cell\_B : 6.6772(7)

Cell\_C : 6.2382(7)

Cell\_Volume: 326.48(8)

Number of single indexed lines : 51

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.028(4)

Final 2Theta window : 0.0500

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 13.252   | 0 | 1 | 0 | 13.249    | 0.0027   | 17.9  | 6.6759 | 6.6772  |
| 2  | 17.434   | 1 | 1 | 0 | 17.433    | 0.0003   | 100.0 | 5.0828 | 5.0828  |
| 3  | 18.156   | 1 | 0 | 1 | 18.160    | -0.0044  | 85.5  | 4.8822 | 4.8810  |
| 4  | 19.457   | 0 | 1 | 1 | 19.458    | -0.0007  | 55.1  | 4.5585 | 4.5584  |
| 5  | 22.550   | 1 | 1 | 1 | 22.546    | 0.0043   | 19.9  | 3.9397 | 3.9404  |
| 6  | 22.678   | 2 | 0 | 0 | 22.671    | 0.0072   | 16.8  | 3.9178 | 3.9190  |
| 7  | 26.348   | 2 | 1 | 0 | 26.348    | 0.0004   | 55.8  | 3.3798 | 3.3798  |
| 8  | 26.684   | 0 | 2 | 0 | 26.679    | 0.0042   | 32.6  | 3.3381 | 3.3386  |
| 9  | 28.592   | 0 | 0 | 2 | 28.596    | -0.0037  | 52.8  | 3.1195 | 3.1191  |
| 10 | 29.057   | 1 | 2 | 0 | 29.048    | 0.0091   | 3.7   | 3.0706 | 3.0716  |
| 11 | 30.044   | 2 | 1 | 1 | 30.046    | -0.0022  | 38.8  | 2.9719 | 2.9717  |
| 12 | 30.345   | 0 | 2 | 1 | 30.341    | 0.0043   | 20.8  | 2.9432 | 2.9436  |
| 13 | 31.626   | 0 | 1 | 2 | 31.635    | -0.0091  | 1.3   | 2.8268 | 2.8260  |
| 14 | 32.462   | 1 | 2 | 1 | 32.465    | -0.0030  | 8.1   | 2.7559 | 2.7556  |
| 15 | 33.684   | 1 | 1 | 2 | 33.686    | -0.0022  | 10.2  | 2.6586 | 2.6585  |
| 16 | 35.287   | 2 | 2 | 0 | 35.287    | -0.0009  | 1.9   | 2.5415 | 2.5414  |
| 17 | 36.803   | 2 | 0 | 2 | 36.798    | 0.0054   | 4.2   | 2.4401 | 2.4405  |
| 18 | 36.927   | 3 | 1 | 0 | 36.915    | 0.0120   | 2.4   | 2.4323 | 2.4330  |
| 19 | 37.282   | 3 | 0 | 1 | 37.283    | -0.0011  | 4.3   | 2.4099 | 2.4098  |
| 20 | 38.211   | 2 | 2 | 1 | 38.208    | 0.0029   | 8.9   | 2.3534 | 2.3536  |
| 21 | 39.275   | 2 | 1 | 2 | 39.273    | 0.0019   | 13.7  | 2.2921 | 2.2922  |
| 22 | 39.512   | 0 | 2 | 2 | 39.507    | 0.0052   | 6.8   | 2.2789 | 2.2792  |
| 23 | 39.724   | 3 | 1 | 1 | 39.733    | -0.0090  | 5.9   | 2.2672 | 2.2667  |
| 24 | 41.211   | 1 | 2 | 2 | 41.216    | -0.0043  | 3.7   | 2.1888 | 2.1885  |
| 25 | 42.185   | 1 | 3 | 0 | 42.172    | 0.0129   | 2.8   | 2.1405 | 2.1411  |
| 26 | 43.972   | 3 | 2 | 0 | 43.972    | 0.0003   | 3.0   | 2.0575 | 2.0575  |
| 27 | 44.717   | 1 | 3 | 1 | 44.713    | 0.0036   | 5.9   | 2.0250 | 2.0251  |
| 28 | 45.064   | 1 | 0 | 3 | 45.071    | -0.0067  | 4.5   | 2.0102 | 2.0099  |
| 29 | 45.655   | 0 | 1 | 3 | 45.659    | -0.0038  | 3.6   | 1.9855 | 1.9854  |
| 30 | 46.301   | 4 | 0 | 0 | 46.297    | 0.0048   | 10.9  | 1.9593 | 1.9595  |
| 31 | 46.911   | 2 | 3 | 0 | 46.907    | 0.0040   | 22.5  | 1.9352 | 1.9354  |
| 32 | 47.321   | 3 | 1 | 2 | 47.348    | -0.0261  | 2.5   | 1.9194 | 1.9184  |
| 33 | 50.661   | 4 | 1 | 1 | 50.668    | -0.0066  | 2.7   | 1.8004 | 1.8002  |
| 34 | 51.562   | 2 | 1 | 3 | 51.563    | -0.0004  | 21.1  | 1.7711 | 1.7711  |
| 35 | 51.749   | 1 | 3 | 2 | 51.746    | 0.0033   | 10.8  | 1.7651 | 1.7652  |
|    |          | 0 | 2 | 3 | 51.751    | -0.0021  |       |        | 1.7650  |
| 36 | 53.176   | 1 | 2 | 3 | 53.147    | 0.0287   | 2.5   | 1.7211 | 1.7219  |
| 37 | 54.215   | 4 | 2 | 0 | 54.235    | -0.0206  | 2.7   | 1.6905 | 1.6899  |
| 38 | 55.324   | 4 | 0 | 2 | 55.323    | 0.0006   | 4.9   | 1.6592 | 1.6592  |
| 39 | 55.864   | 2 | 3 | 2 | 55.861    | 0.0023   | 10.3  | 1.6445 | 1.6445  |
| 40 | 56.298   | 1 | 4 | 0 | 56.302    | -0.0039  | 5.3   | 1.6328 | 1.6327  |
| 41 | 57.161   | 4 | 1 | 2 | 57.158    | 0.0038   | 2.4   | 1.6102 | 1.6103  |
|    |          | 2 | 2 | 3 | 57.193    | -0.0317  |       |        | 1.6094  |

|    |        |   |   |   |        |         |     |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 42 | 60.653 | 5 | 1 | 0 | 60.630 | 0.0234  | 1.6 | 1.5256 | 1.5261 |
| 43 | 60.902 | 5 | 0 | 1 | 60.884 | 0.0183  | 1.8 | 1.5199 | 1.5203 |
|    |        | 0 | 3 | 3 | 60.922 | -0.0200 |     |        | 1.5195 |
| 44 | 62.210 | 1 | 3 | 3 | 62.181 | 0.0290  | 5.7 | 1.4911 | 1.4917 |
|    |        | 2 | 4 | 1 | 62.201 | 0.0089  |     |        | 1.4913 |
|    |        | 1 | 1 | 4 | 62.216 | -0.0053 |     |        | 1.4909 |
| 45 | 63.560 | 3 | 2 | 3 | 63.562 | -0.0022 | 1.8 | 1.4626 | 1.4626 |
| 46 | 64.311 | 1 | 4 | 2 | 64.353 | -0.0414 | 1.3 | 1.4473 | 1.4465 |
| 47 | 66.411 | 3 | 4 | 0 | 66.405 | 0.0066  | 1.8 | 1.4066 | 1.4067 |
| 48 | 67.062 | 4 | 1 | 3 | 67.055 | 0.0070  | 1.4 | 1.3945 | 1.3946 |
| 49 | 67.274 | 1 | 2 | 4 | 67.276 | -0.0023 | 1.5 | 1.3906 | 1.3906 |
| 50 | 71.895 | 4 | 2 | 3 | 71.941 | -0.0458 | 4.5 | 1.3122 | 1.3114 |
| 51 | 72.577 | 0 | 4 | 3 | 72.562 | 0.0147  | 2.1 | 1.3015 | 1.3017 |
| 52 | 73.843 | 3 | 4 | 2 | 73.842 | 0.0013  | 1.5 | 1.2823 | 1.2823 |
|    |        | 6 | 1 | 0 | 73.861 | -0.0183 |     |        | 1.2820 |
|    |        | 5 | 3 | 0 | 73.888 | -0.0450 |     |        | 1.2816 |
| 53 | 75.086 | 2 | 5 | 0 | 75.090 | -0.0040 | 1.2 | 1.2641 | 1.2641 |
| 54 | 75.684 | 6 | 1 | 1 | 75.672 | 0.0119  | 0.9 | 1.2556 | 1.2558 |
|    |        | 5 | 3 | 1 | 75.699 | -0.0146 |     |        | 1.2554 |
| 55 | 82.332 | 2 | 1 | 5 | 82.314 | 0.0174  | 3.2 | 1.1702 | 1.1704 |
| 56 | 86.283 | 6 | 3 | 0 | 86.271 | 0.0121  | 1.3 | 1.1265 | 1.1266 |
| 57 | 87.668 | 1 | 5 | 3 | 87.661 | 0.0068  | 1.3 | 1.1122 | 1.1123 |
| 58 | 89.801 | 6 | 1 | 3 | 89.799 | 0.0025  | 1.7 | 1.0913 | 1.0913 |
|    |        | 5 | 3 | 3 | 89.824 | -0.0231 |     |        | 1.0910 |

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.046 ( peak 50 ) = 5.8 \* average

Figure of Merit F(30) = 199.8 ( 0.004, 34 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.080 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 9.7664e-005

#### Tabelle A.4.2 Reflexliste des Ansatzes $\text{Li}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 71

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0291 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup : P m n 21 ( No. 31 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.8714

Cell\_B : 6.7291

Cell\_C : 6.2852

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.8714(8)

Cell\_B : 6.7291(7)

Cell\_C : 6.2852(7)

Cell\_Volume: 332.91(7)

Number of single indexed lines : 60

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.029(4)

Final 2Theta window : 0.0500

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 13.135   | 0 | 1 | 0 | 13.147    | -0.0117  | 15.0  | 6.7350 | 6.7291  |
| 2  | 17.313   | 1 | 1 | 0 | 17.324    | -0.0101  | 87.3  | 5.1178 | 5.1148  |
| 3  | 18.044   | 1 | 0 | 1 | 18.046    | -0.0027  | 100.0 | 4.9123 | 4.9115  |
| 4  | 19.307   | 0 | 1 | 1 | 19.309    | -0.0016  | 58.9  | 4.5936 | 4.5932  |
| 5  | 22.391   | 1 | 1 | 1 | 22.392    | -0.0014  | 22.1  | 3.9674 | 3.9672  |
| 6  | 22.565   | 2 | 0 | 0 | 22.574    | -0.0088  | 20.0  | 3.9372 | 3.9357  |
| 7  | 26.202   | 2 | 1 | 0 | 26.210    | -0.0080  | 56.4  | 3.3983 | 3.3973  |
| 8  | 26.461   | 0 | 2 | 0 | 26.470    | -0.0090  | 28.1  | 3.3657 | 3.3645  |
| 9  | 28.389   | 0 | 0 | 2 | 28.377    | 0.0114   | 58.0  | 3.1414 | 3.1426  |
| 10 | 28.830   | 1 | 2 | 0 | 28.835    | -0.0050  | 7.2   | 3.0943 | 3.0938  |
| 11 | 29.869   | 2 | 1 | 1 | 29.872    | -0.0029  | 40.0  | 2.9889 | 2.9886  |
| 12 | 30.100   | 0 | 2 | 1 | 30.103    | -0.0027  | 17.4  | 2.9665 | 2.9663  |
| 13 | 31.402   | 0 | 1 | 2 | 31.391    | 0.0105   | 2.9   | 2.8465 | 2.8474  |
| 14 | 32.223   | 1 | 2 | 1 | 32.224    | -0.0012  | 9.7   | 2.7758 | 2.7757  |
| 15 | 33.448   | 1 | 1 | 2 | 33.439    | 0.0091   | 20.0  | 2.6769 | 2.6776  |
| 16 | 35.052   | 2 | 2 | 0 | 35.060    | -0.0076  | 3.4   | 2.5579 | 2.5574  |
| 17 | 36.568   | 2 | 0 | 2 | 36.561    | 0.0073   | 8.1   | 2.4553 | 2.4558  |
| 18 | 36.723   | 3 | 1 | 0 | 36.735    | -0.0120  | 5.8   | 2.4453 | 2.4445  |
| 19 | 37.098   | 3 | 0 | 1 | 37.101    | -0.0027  | 7.8   | 2.4215 | 2.4213  |
| 20 | 37.952   | 2 | 2 | 1 | 37.953    | -0.0010  | 14.6  | 2.3689 | 2.3688  |
| 21 | 39.020   | 2 | 1 | 2 | 39.012    | 0.0080   | 19.3  | 2.3065 | 2.3069  |
| 22 | 39.200   | 0 | 2 | 2 | 39.195    | 0.0054   | 9.8   | 2.2963 | 2.2966  |
| 23 | 39.521   | 3 | 1 | 1 | 39.523    | -0.0015  | 8.1   | 2.2784 | 2.2783  |
| 24 | 40.160   | 0 | 3 | 0 | 40.171    | -0.0105  | 3.2   | 2.2436 | 2.2430  |
| 25 | 40.910   | 1 | 2 | 2 | 40.900    | 0.0098   | 8.3   | 2.2042 | 2.2047  |
| 26 | 41.840   | 1 | 3 | 0 | 41.843    | -0.0029  | 3.0   | 2.1573 | 2.1571  |
| 27 | 43.710   | 3 | 2 | 0 | 43.715    | -0.0048  | 5.7   | 2.0692 | 2.0690  |
| 28 | 44.362   | 1 | 3 | 1 | 44.363    | -0.0003  | 10.5  | 2.0403 | 2.0403  |
| 29 | 44.748   | 1 | 0 | 3 | 44.726    | 0.0218   | 8.5   | 2.0237 | 2.0246  |
| 30 | 45.321   | 0 | 1 | 3 | 45.297    | 0.0233   | 7.2   | 1.9994 | 2.0004  |
| 31 | 45.703   | 2 | 2 | 2 | 45.702    | 0.0014   | 2.8   | 1.9835 | 1.9836  |
| 32 | 46.092   | 4 | 0 | 0 | 46.089    | 0.0031   | 19.8  | 1.9677 | 1.9678  |
| 33 | 46.564   | 2 | 3 | 0 | 46.567    | -0.0026  | 37.6  | 1.9489 | 1.9488  |
| 34 | 46.813   | 1 | 1 | 3 | 46.822    | -0.0089  | 2.2   | 1.9391 | 1.9387  |
| 35 | 47.069   | 3 | 1 | 2 | 47.059    | 0.0101   | 7.5   | 1.9291 | 1.9295  |
| 36 | 49.922   | 0 | 3 | 2 | 49.912    | 0.0096   | 3.6   | 1.8254 | 1.8257  |
| 37 | 50.409   | 4 | 1 | 1 | 50.410    | -0.0003  | 7.0   | 1.8088 | 1.8088  |
| 38 | 51.203   | 2 | 1 | 3 | 51.185    | 0.0180   | 40.3  | 1.7827 | 1.7832  |
| 39 | 51.348   | 1 | 3 | 2 | 51.332    | 0.0158   | 22.3  | 1.7780 | 1.7785  |
|    |          | 0 | 2 | 3 | 51.332    | 0.0153   |       |        | 1.7785  |
| 40 | 52.741   | 1 | 2 | 3 | 52.725    | 0.0170   | 5.4   | 1.7342 | 1.7347  |
| 41 | 52.943   | 3 | 2 | 2 | 52.942    | 0.0012   | 3.9   | 1.7281 | 1.7281  |
| 42 | 53.932   | 4 | 2 | 0 | 53.934    | -0.0027  | 6.1   | 1.6987 | 1.6986  |
| 43 | 55.022   | 4 | 0 | 2 | 55.014    | 0.0084   | 11.0  | 1.6676 | 1.6678  |
| 44 | 55.444   | 2 | 3 | 2 | 55.435    | 0.0096   | 19.8  | 1.6559 | 1.6562  |
| 45 | 55.828   | 3 | 3 | 1 | 55.826    | 0.0014   | 15.3  | 1.6454 | 1.6455  |
|    |          | 1 | 4 | 0 | 55.840    | -0.0118  |       |        | 1.6451  |
| 46 | 56.101   | 3 | 0 | 3 | 56.134    | -0.0331  | 5.8   | 1.6381 | 1.6372  |
| 47 | 56.775   | 2 | 2 | 3 | 56.757    | 0.0180   | 5.3   | 1.6202 | 1.6207  |
| 48 | 57.920   | 1 | 4 | 1 | 57.895    | 0.0245   | 2.6   | 1.5909 | 1.5915  |
|    |          | 3 | 1 | 3 | 57.924    | -0.0043  |       |        | 1.5908  |
| 49 | 60.336   | 5 | 1 | 0 | 60.333    | 0.0029   | 4.0   | 1.5328 | 1.5329  |
| 50 | 60.576   | 5 | 0 | 1 | 60.586    | -0.0092  | 4.4   | 1.5273 | 1.5271  |
| 51 | 61.712   | 1 | 3 | 3 | 61.666    | 0.0457   | 15.5  | 1.5019 | 1.5029  |
|    |          | 2 | 4 | 1 | 61.705    | 0.0069   |       |        | 1.5021  |
|    |          | 1 | 1 | 4 | 61.706    | 0.0056   |       |        | 1.5020  |

|    |        |   |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 52 | 63.122 | 3 | 2 | 3 | 63.101 | 0.0209  | 3.9  | 1.4717 | 1.4721 |
| 53 | 63.792 | 1 | 4 | 2 | 63.810 | -0.0184 | 5.2  | 1.4579 | 1.4575 |
| 54 | 65.903 | 3 | 4 | 0 | 65.903 | 0.0001  | 4.6  | 1.4162 | 1.4162 |
| 55 | 66.693 | 1 | 2 | 4 | 66.711 | -0.0181 | 5.9  | 1.4013 | 1.4010 |
| 56 | 67.994 | 5 | 1 | 2 | 67.989 | 0.0052  | 2.4  | 1.3776 | 1.3777 |
| 57 | 70.286 | 2 | 2 | 4 | 70.251 | 0.0352  | 3.9  | 1.3382 | 1.3388 |
|    |        | 4 | 3 | 2 | 70.275 | 0.0110  |      |        | 1.3384 |
| 58 | 71.410 | 4 | 2 | 3 | 71.437 | -0.0272 | 11.4 | 1.3199 | 1.3194 |
| 59 | 71.940 | 6 | 0 | 0 | 71.912 | 0.0282  | 7.6  | 1.3115 | 1.3119 |
|    |        | 0 | 4 | 3 | 71.923 | 0.0177  |      |        | 1.3117 |
| 60 | 72.791 | 5 | 2 | 2 | 72.772 | 0.0181  | 2.7  | 1.2982 | 1.2985 |
|    |        | 1 | 5 | 1 | 72.807 | -0.0162 |      |        | 1.2980 |
| 61 | 74.444 | 2 | 5 | 0 | 74.444 | 0.0002  | 2.6  | 1.2734 | 1.2734 |
| 62 | 75.297 | 6 | 1 | 1 | 75.272 | 0.0248  | 2.1  | 1.2611 | 1.2615 |
| 63 | 81.670 | 0 | 2 | 5 | 81.712 | -0.0417 | 11.5 | 1.1780 | 1.1775 |
| 64 | 85.726 | 6 | 3 | 0 | 85.722 | 0.0045  | 5.8  | 1.1324 | 1.1324 |
|    |        | 0 | 5 | 3 | 85.732 | -0.0055 |      |        | 1.1323 |
| 65 | 86.828 | 1 | 5 | 3 | 86.832 | -0.0035 | 3.8  | 1.1208 | 1.1208 |
| 66 | 89.211 | 5 | 1 | 4 | 89.180 | 0.0309  | 8.3  | 1.0969 | 1.0972 |
|    |        | 6 | 1 | 3 | 89.203 | 0.0077  |      |        | 1.0970 |
|    |        | 0 | 3 | 5 | 89.249 | -0.0376 |      |        | 1.0966 |
| 67 | 89.768 | 4 | 4 | 3 | 89.780 | -0.0116 | 6.2  | 1.0916 | 1.0915 |
| 68 | 90.162 | 2 | 5 | 3 | 90.125 | 0.0363  | 4.1  | 1.0878 | 1.0882 |
| 69 | 92.604 | 6 | 3 | 2 | 92.612 | -0.0076 | 3.5  | 1.0654 | 1.0654 |
| 70 | 93.702 | 5 | 2 | 4 | 93.688 | 0.0140  | 4.9  | 1.0558 | 1.0559 |
|    |        | 6 | 2 | 3 | 93.711 | -0.0092 |      |        | 1.0557 |
| 71 | 94.789 | 1 | 6 | 2 | 94.751 | 0.0387  | 2.6  | 1.0466 | 1.0469 |
|    |        | 4 | 1 | 5 | 94.800 | -0.0106 |      |        | 1.0465 |

Average  $\Delta(2\Theta) = 0.010$

Maximum  $\Delta(2\Theta) = 0.042$  ( peak 63 ) =  $4.3 \cdot \text{average}$

Figure of Merit  $F(30) = 130.9$  ( 0.007, 32 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.658

$\sqrt{\sum (w \cdot \Delta(q)^2) / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})} = 0.00010303$

### Tabelle A.4.3 Reflexliste des Ansatzes $\text{Li}_3\text{As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ .

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 73

$2\Theta$  window : 0.050

$2\Theta$  zeropoint : -0.0257 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup : P m n 21 ( No. 31 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.8944

Cell\_B : 6.7606

Cell\_C : 6.3109

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.8944(4)  
 Cell\_B : 6.7606(4)  
 Cell\_C : 6.3109(6)  
 Cell\_Volume: 336.82(6)

Number of single indexed lines : 59  
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.026(3)

Final 2Theta window : 0.0500

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 13.076   | 0 | 1 | 0 | 13.085    | -0.0092  | 20.5  | 6.7654 | 6.7606  |
| 2  | 17.249   | 1 | 1 | 0 | 17.255    | -0.0057  | 98.9  | 5.1367 | 5.1350  |
| 3  | 17.974   | 1 | 0 | 1 | 17.981    | -0.0063  | 100.0 | 4.9311 | 4.9294  |
| 4  | 19.218   | 0 | 1 | 1 | 19.224    | -0.0054  | 67.9  | 4.6146 | 4.6133  |
| 5  | 22.298   | 1 | 1 | 1 | 22.302    | -0.0040  | 25.2  | 3.9838 | 3.9831  |
| 6  | 22.507   | 2 | 0 | 0 | 22.507    | -0.0005  | 23.6  | 3.9473 | 3.9472  |
| 7  | 26.119   | 2 | 1 | 0 | 26.121    | -0.0013  | 55.4  | 3.4089 | 3.4087  |
| 8  | 26.343   | 0 | 2 | 0 | 26.344    | -0.0013  | 36.0  | 3.3805 | 3.3803  |
| 9  | 28.255   | 0 | 0 | 2 | 28.259    | -0.0043  | 53.8  | 3.1559 | 3.1554  |
| 10 | 28.703   | 1 | 2 | 0 | 28.705    | -0.0024  | 10.1  | 3.1077 | 3.1074  |
| 11 | 29.765   | 2 | 1 | 1 | 29.765    | -0.0001  | 34.8  | 2.9992 | 2.9992  |
| 12 | 29.963   | 0 | 2 | 1 | 29.963    | -0.0005  | 18.2  | 2.9798 | 2.9798  |
| 13 | 31.262   | 0 | 1 | 2 | 31.257    | 0.0047   | 3.7   | 2.8589 | 2.8593  |
| 14 | 32.079   | 1 | 2 | 1 | 32.080    | -0.0008  | 11.6  | 2.7879 | 2.7878  |
| 15 | 33.297   | 1 | 1 | 2 | 33.300    | -0.0026  | 20.7  | 2.6886 | 2.6884  |
| 16 | 34.919   | 2 | 2 | 0 | 34.918    | 0.0012   | 3.7   | 2.5674 | 2.5675  |
| 17 | 36.422   | 2 | 0 | 2 | 36.424    | -0.0016  | 8.6   | 2.4648 | 2.4647  |
| 18 | 36.616   | 3 | 1 | 0 | 36.615    | 0.0004   | 6.1   | 2.4522 | 2.4523  |
| 19 | 36.983   | 3 | 0 | 1 | 36.982    | 0.0016   | 7.7   | 2.4287 | 2.4288  |
| 20 | 37.798   | 2 | 2 | 1 | 37.798    | 0.0007   | 15.5  | 2.3782 | 2.3782  |
| 21 | 38.859   | 2 | 1 | 2 | 38.860    | -0.0012  | 15.1  | 2.3157 | 2.3156  |
| 22 | 39.015   | 0 | 2 | 2 | 39.017    | -0.0021  | 9.2   | 2.3068 | 2.3066  |
| 23 | 39.392   | 3 | 1 | 1 | 39.388    | 0.0035   | 6.9   | 2.2856 | 2.2858  |
| 24 | 39.977   | 0 | 3 | 0 | 39.975    | 0.0021   | 3.9   | 2.2534 | 2.2535  |
| 25 | 40.717   | 1 | 2 | 2 | 40.719    | -0.0019  | 9.1   | 2.2142 | 2.2141  |
| 26 | 41.648   | 1 | 3 | 0 | 41.645    | 0.0033   | 2.0   | 2.1668 | 2.1670  |
| 27 | 43.554   | 3 | 2 | 0 | 43.551    | 0.0031   | 5.5   | 2.0763 | 2.0765  |
| 28 | 44.153   | 1 | 3 | 1 | 44.153    | 0.0005   | 12.1  | 2.0495 | 2.0495  |
| 29 | 44.534   | 1 | 0 | 3 | 44.538    | -0.0042  | 7.3   | 2.0329 | 2.0327  |
| 30 | 45.097   | 0 | 1 | 3 | 45.100    | -0.0039  | 6.1   | 2.0088 | 2.0086  |
| 31 | 45.513   | 2 | 2 | 2 | 45.510    | 0.0029   | 2.9   | 1.9914 | 1.9915  |
| 32 | 45.954   | 4 | 0 | 0 | 45.946    | 0.0074   | 17.4  | 1.9733 | 1.9736  |
|    |          | 3 | 2 | 1 | 45.975    | -0.0213  |       |        | 1.9724  |
| 33 | 46.360   | 2 | 3 | 0 | 46.358    | 0.0021   | 34.7  | 1.9570 | 1.9571  |
| 34 | 46.883   | 3 | 1 | 2 | 46.884    | -0.0015  | 5.7   | 1.9363 | 1.9363  |
| 35 | 49.673   | 0 | 3 | 2 | 49.674    | -0.0007  | 3.4   | 1.8339 | 1.8339  |
| 36 | 50.245   | 4 | 1 | 1 | 50.240    | 0.0046   | 5.7   | 1.8144 | 1.8145  |
| 37 | 51.005   | 2 | 1 | 3 | 50.972    | 0.0330   | 28.6  | 1.7891 | 1.7902  |
| 38 | 52.486   | 1 | 2 | 3 | 52.488    | -0.0018  | 4.0   | 1.7421 | 1.7420  |
| 39 | 52.727   | 3 | 2 | 2 | 52.729    | -0.0027  | 3.0   | 1.7347 | 1.7346  |
| 40 | 53.740   | 4 | 2 | 0 | 53.738    | 0.0015   | 4.5   | 1.7043 | 1.7044  |
| 41 | 54.230   | 0 | 4 | 0 | 54.227    | 0.0034   | 1.7   | 1.6901 | 1.6902  |
| 42 | 54.827   | 4 | 0 | 2 | 54.820    | 0.0072   | 6.8   | 1.6731 | 1.6733  |
| 43 | 55.184   | 2 | 3 | 2 | 55.182    | 0.0019   | 15.5  | 1.6631 | 1.6631  |
| 44 | 55.582   | 1 | 4 | 0 | 55.561    | 0.0213   | 11.3  | 1.6521 | 1.6527  |

|    |        |   |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
|    |        | 3 | 3 | 1 | 55.587 | -0.0053 |      |        | 1.6520 |
| 45 | 55.872 | 4 | 2 | 1 | 55.828 | 0.0435  | 5.3  | 1.6442 | 1.6454 |
|    |        | 3 | 0 | 3 | 55.913 | -0.0412 |      |        | 1.6431 |
| 46 | 56.312 | 0 | 4 | 1 | 56.305 | 0.0071  | 1.9  | 1.6324 | 1.6326 |
| 47 | 56.514 | 2 | 2 | 3 | 56.509 | 0.0047  | 4.3  | 1.6271 | 1.6272 |
| 48 | 57.622 | 1 | 4 | 1 | 57.606 | 0.0162  | 1.9  | 1.5984 | 1.5988 |
| 49 | 60.145 | 0 | 3 | 3 | 60.122 | 0.0227  | 3.1  | 1.5372 | 1.5378 |
|    |        | 5 | 1 | 0 | 60.133 | 0.0119  |      |        | 1.5375 |
|    |        | 0 | 1 | 4 | 60.179 | -0.0344 |      |        | 1.5364 |
| 50 | 60.395 | 5 | 0 | 1 | 60.386 | 0.0090  | 3.0  | 1.5315 | 1.5317 |
| 51 | 61.400 | 1 | 3 | 3 | 61.373 | 0.0270  | 11.6 | 1.5088 | 1.5094 |
|    |        | 2 | 4 | 1 | 61.405 | -0.0056 |      |        | 1.5087 |
|    |        | 1 | 1 | 4 | 61.429 | -0.0294 |      |        | 1.5081 |
| 52 | 61.816 | 4 | 2 | 2 | 61.817 | -0.0013 | 2.3  | 1.4996 | 1.4996 |
| 53 | 62.508 | 4 | 3 | 0 | 62.506 | 0.0021  | 1.6  | 1.4847 | 1.4847 |
| 54 | 62.831 | 3 | 2 | 3 | 62.832 | -0.0016 | 2.2  | 1.4778 | 1.4778 |
| 55 | 63.472 | 2 | 0 | 4 | 63.443 | 0.0288  | 4.4  | 1.4644 | 1.4650 |
|    |        | 1 | 4 | 2 | 63.490 | -0.0185 |      |        | 1.4640 |
| 56 | 65.597 | 3 | 4 | 0 | 65.594 | 0.0034  | 2.9  | 1.4220 | 1.4221 |
| 57 | 66.371 | 4 | 1 | 3 | 66.347 | 0.0236  | 5.2  | 1.4073 | 1.4078 |
|    |        | 1 | 2 | 4 | 66.400 | -0.0290 |      |        | 1.4068 |
| 58 | 67.050 | 5 | 2 | 1 | 67.027 | 0.0228  | 1.2  | 1.3947 | 1.3951 |
|    |        | 2 | 4 | 2 | 67.094 | -0.0444 |      |        | 1.3939 |
| 59 | 67.727 | 5 | 1 | 2 | 67.740 | -0.0130 | 1.4  | 1.3824 | 1.3822 |
| 60 | 69.958 | 2 | 2 | 4 | 69.926 | 0.0315  | 2.4  | 1.3437 | 1.3442 |
|    |        | 4 | 3 | 2 | 69.973 | -0.0150 |      |        | 1.3434 |
| 61 | 70.933 | 3 | 3 | 3 | 70.927 | 0.0058  | 3.7  | 1.3276 | 1.3277 |
|    |        | 3 | 1 | 4 | 70.979 | -0.0466 |      |        | 1.3268 |
| 62 | 71.133 | 4 | 2 | 3 | 71.137 | -0.0045 | 6.7  | 1.3243 | 1.3243 |
| 63 | 71.559 | 0 | 4 | 3 | 71.554 | 0.0045  | 3.6  | 1.3175 | 1.3176 |
| 64 | 72.466 | 1 | 5 | 1 | 72.419 | 0.0474  | 1.5  | 1.3032 | 1.3040 |
|    |        | 5 | 2 | 2 | 72.488 | -0.0217 |      |        | 1.3029 |
| 65 | 72.903 | 3 | 4 | 2 | 72.902 | 0.0018  | 1.9  | 1.2965 | 1.2965 |
| 66 | 73.184 | 0 | 3 | 4 | 73.167 | 0.0169  | 1.8  | 1.2922 | 1.2925 |
|    |        | 6 | 1 | 0 | 73.230 | -0.0457 |      |        | 1.2915 |
| 67 | 74.054 | 2 | 5 | 0 | 74.054 | 0.0004  | 1.7  | 1.2792 | 1.2792 |
| 68 | 74.980 | 6 | 1 | 1 | 75.005 | -0.0251 | 1.4  | 1.2656 | 1.2653 |
| 69 | 81.213 | 2 | 1 | 5 | 81.202 | 0.0107  | 6.4  | 1.1835 | 1.1836 |
|    |        | 5 | 2 | 3 | 81.261 | -0.0486 |      |        | 1.1829 |
| 70 | 85.350 | 6 | 3 | 0 | 85.364 | -0.0146 | 2.4  | 1.1364 | 1.1362 |
| 71 | 86.325 | 1 | 5 | 3 | 86.349 | -0.0235 | 2.1  | 1.1261 | 1.1258 |
| 72 | 88.804 | 0 | 3 | 5 | 88.773 | 0.0308  | 3.8  | 1.1009 | 1.1012 |
|    |        | 5 | 1 | 4 | 88.783 | 0.0214  |      |        | 1.1011 |
|    |        | 6 | 1 | 3 | 88.833 | -0.0292 |      |        | 1.1006 |
| 73 | 89.382 | 7 | 1 | 1 | 89.359 | 0.0226  | 3.2  | 1.0953 | 1.0955 |

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.041 ( peak 45 ) = 5.7 \* average

Figure of Merit F(30) = 349.4 ( 0.003, 32 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.809 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 6.4155e-005

**Tabelle A.4.4** Reflexliste des Ansatzes  $\text{Li}_3\text{As}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{S}_4$ .

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 74

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0067 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P

Spacegroup : P m n 21 ( No. 31 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.9236

Cell\_B : 6.7920

Cell\_C : 6.3413

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.9236(14)

Cell\_B : 6.7920(12)

Cell\_C : 6.3413(13)

Cell\_Volume: 341.27(14)

Number of single indexed lines : 55

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.007(3)

Final 2Theta window : 0.0300

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 5.975    | 0 | 1 | 0 | 5.986     | -0.0117  | 14.7  | 6.8053 | 6.7920  |
| 2  | 7.875    | 1 | 1 | 0 | 7.887     | -0.0119  | 74.2  | 5.1645 | 5.1567  |
| 3  | 8.207    | 1 | 0 | 1 | 8.215     | -0.0089  | 100.0 | 4.9563 | 4.9510  |
| 4  | 8.769    | 0 | 1 | 1 | 8.776     | -0.0074  | 62.4  | 4.6390 | 4.6351  |
| 5  | 10.175   | 1 | 1 | 1 | 10.171    | 0.0035   | 28.7  | 3.9995 | 4.0009  |
| 6  | 10.281   | 2 | 0 | 0 | 10.272    | 0.0088   | 27.0  | 3.9584 | 3.9618  |
| 7  | 11.899   | 2 | 1 | 0 | 11.897    | 0.0023   | 60.7  | 3.4215 | 3.4222  |
| 8  | 12.000   | 0 | 2 | 0 | 11.989    | 0.0106   | 25.5  | 3.3930 | 3.3960  |
| 9  | 12.841   | 0 | 0 | 2 | 12.844    | -0.0037  | 59.6  | 3.1716 | 3.1707  |
| 10 | 13.047   | 1 | 2 | 0 | 13.048    | -0.0008  | 12.8  | 3.1216 | 3.1214  |
| 11 | 13.534   | 2 | 1 | 1 | 13.526    | 0.0085   | 39.1  | 3.0097 | 3.0116  |
| 12 | 14.181   | 0 | 1 | 2 | 14.182    | -0.0010  | 5.1   | 2.8732 | 2.8730  |
| 13 | 14.547   | 1 | 2 | 1 | 14.551    | -0.0033  | 12.0  | 2.8011 | 2.8005  |
| 14 | 15.087   | 1 | 1 | 2 | 15.090    | -0.0032  | 30.5  | 2.7015 | 2.7010  |
| 15 | 15.810   | 2 | 2 | 0 | 15.812    | -0.0019  | 4.7   | 2.5787 | 2.5784  |
| 16 | 16.479   | 2 | 0 | 2 | 16.474    | 0.0054   | 15.5  | 2.4747 | 2.4755  |
| 17 | 16.577   | 3 | 1 | 0 | 16.567    | 0.0101   | 9.9   | 2.4601 | 2.4616  |
| 18 | 16.730   | 3 | 0 | 1 | 16.728    | 0.0023   | 13.0  | 2.4378 | 2.4382  |
| 19 | 17.077   | 2 | 2 | 1 | 17.078    | -0.0009  | 20.5  | 2.3886 | 2.3885  |
| 20 | 17.557   | 2 | 1 | 2 | 17.542    | 0.0150   | 23.4  | 2.3239 | 2.3258  |
| 21 | 17.784   | 3 | 1 | 1 | 17.781    | 0.0033   | 9.7   | 2.2944 | 2.2948  |
| 22 | 18.025   | 0 | 3 | 0 | 18.025    | -0.0001  | 4.9   | 2.2640 | 2.2640  |
| 23 | 18.348   | 1 | 2 | 2 | 18.349    | -0.0010  | 14.4  | 2.2245 | 2.2244  |
| 24 | 18.753   | 1 | 3 | 0 | 18.753    | 0.0002   | 1.6   | 2.1769 | 2.1769  |
| 25 | 19.590   | 3 | 2 | 0 | 19.588    | 0.0016   | 7.8   | 2.0847 | 2.0849  |
| 26 | 19.838   | 1 | 3 | 1 | 19.837    | 0.0011   | 17.0  | 2.0588 | 2.0589  |

|    |        |   |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 27 | 20.001 | 1 | 0 | 3 | 20.000 | 0.0013  | 12.7 | 2.0422 | 2.0423 |
| 28 | 20.241 | 0 | 1 | 3 | 20.241 | -0.0001 | 9.9  | 2.0183 | 2.0183 |
| 29 | 20.427 | 2 | 2 | 2 | 20.424 | 0.0034  | 4.3  | 2.0001 | 2.0004 |
| 30 | 20.631 | 4 | 0 | 0 | 20.627 | 0.0041  | 29.4 | 1.9805 | 1.9809 |
|    |        | 3 | 2 | 1 | 20.631 | 0.0007  |      |        | 1.9806 |
| 31 | 20.791 | 2 | 3 | 0 | 20.789 | 0.0022  | 42.7 | 1.9655 | 1.9657 |
| 32 | 21.018 | 3 | 1 | 2 | 21.019 | -0.0008 | 11.0 | 1.9445 | 1.9444 |
| 33 | 21.480 | 4 | 1 | 0 | 21.497 | -0.0164 | 1.6  | 1.9031 | 1.9017 |
| 34 | 22.194 | 0 | 3 | 2 | 22.195 | -0.0018 | 5.4  | 1.8426 | 1.8425 |
| 35 | 22.455 | 4 | 1 | 1 | 22.454 | 0.0003  | 10.1 | 1.8215 | 1.8215 |
| 36 | 22.759 | 2 | 1 | 3 | 22.747 | 0.0121  | 58.0 | 1.7974 | 1.7984 |
| 37 | 23.384 | 1 | 2 | 3 | 23.382 | 0.0021  | 6.4  | 1.7501 | 1.7502 |
| 38 | 23.496 | 3 | 2 | 2 | 23.494 | 0.0028  | 6.5  | 1.7418 | 1.7420 |
| 39 | 23.926 | 4 | 2 | 0 | 23.925 | 0.0010  | 7.9  | 1.7110 | 1.7111 |
| 40 | 24.375 | 4 | 0 | 2 | 24.374 | 0.0011  | 13.9 | 1.6799 | 1.6800 |
| 41 | 24.513 | 2 | 3 | 2 | 24.512 | 0.0005  | 24.8 | 1.6706 | 1.6707 |
| 42 | 24.683 | 1 | 4 | 0 | 24.668 | 0.0158  | 16.1 | 1.6593 | 1.6603 |
|    |        | 3 | 3 | 1 | 24.686 | -0.0032 |      |        | 1.6590 |
| 43 | 24.812 | 4 | 2 | 1 | 24.794 | 0.0189  | 11.1 | 1.6508 | 1.6520 |
|    |        | 3 | 0 | 3 | 24.819 | -0.0065 |      |        | 1.6503 |
| 44 | 25.056 | 2 | 2 | 3 | 25.061 | -0.0043 | 8.3  | 1.6349 | 1.6347 |
| 45 | 25.532 | 1 | 4 | 1 | 25.513 | 0.0192  | 3.1  | 1.6050 | 1.6062 |
|    |        | 3 | 1 | 3 | 25.553 | -0.0211 |      |        | 1.6037 |
| 46 | 26.574 | 0 | 1 | 4 | 26.561 | 0.0132  | 5.9  | 1.5431 | 1.5438 |
|    |        | 5 | 1 | 0 | 26.571 | 0.0032  |      |        | 1.5433 |
| 47 | 26.678 | 5 | 0 | 1 | 26.674 | 0.0046  | 4.9  | 1.5372 | 1.5374 |
| 48 | 27.062 | 1 | 3 | 3 | 27.049 | 0.0125  | 19.7 | 1.5158 | 1.5165 |
|    |        | 2 | 4 | 1 | 27.068 | -0.0059 |      |        | 1.5155 |
|    |        | 1 | 1 | 4 | 27.070 | -0.0083 |      |        | 1.5153 |
| 49 | 27.895 | 2 | 0 | 4 | 27.886 | 0.0095  | 7.6  | 1.4714 | 1.4719 |
|    |        | 1 | 4 | 2 | 27.905 | -0.0102 |      |        | 1.4708 |
| 50 | 28.754 | 3 | 4 | 0 | 28.754 | -0.0000 | 3.5  | 1.4283 | 1.4283 |
| 51 | 29.059 | 4 | 1 | 3 | 29.057 | 0.0026  | 9.9  | 1.4136 | 1.4137 |
|    |        | 1 | 2 | 4 | 29.062 | -0.0031 |      |        | 1.4135 |
| 52 | 29.337 | 5 | 2 | 1 | 29.336 | 0.0012  | 2.0  | 1.4005 | 1.4006 |
|    |        | 2 | 4 | 2 | 29.343 | -0.0061 |      |        | 1.4002 |
| 53 | 29.615 | 5 | 1 | 2 | 29.616 | -0.0007 | 3.0  | 1.3877 | 1.3876 |
| 54 | 30.469 | 2 | 2 | 4 | 30.450 | 0.0191  | 4.6  | 1.3496 | 1.3505 |
|    |        | 4 | 3 | 2 | 30.482 | -0.0123 |      |        | 1.3491 |
| 55 | 30.917 | 4 | 2 | 3 | 30.932 | -0.0150 | 12.0 | 1.3306 | 1.3299 |
| 56 | 31.625 | 3 | 4 | 2 | 31.606 | 0.0190  | 2.8  | 1.3015 | 1.3023 |
| 57 | 32.030 | 2 | 5 | 0 | 32.043 | -0.0131 | 1.8  | 1.2855 | 1.2850 |
| 58 | 32.418 | 6 | 1 | 1 | 32.430 | -0.0121 | 2.6  | 1.2705 | 1.2701 |
| 59 | 32.694 | 2 | 5 | 1 | 32.713 | -0.0190 | 2.1  | 1.2601 | 1.2594 |
| 60 | 33.448 | 1 | 5 | 2 | 33.421 | 0.0269  | 1.4  | 1.2324 | 1.2334 |
|    |        | 1 | 1 | 5 | 33.473 | -0.0246 |      |        | 1.2316 |
| 61 | 33.836 | 6 | 0 | 2 | 33.826 | 0.0106  | 1.2  | 1.2187 | 1.2191 |
|    |        | 4 | 3 | 3 | 33.848 | -0.0121 |      |        | 1.2183 |
|    |        | 4 | 1 | 4 | 33.865 | -0.0291 |      |        | 1.2177 |
| 62 | 34.140 | 6 | 2 | 1 | 34.138 | 0.0022  | 1.5  | 1.2082 | 1.2083 |
|    |        | 3 | 5 | 0 | 34.146 | -0.0057 |      |        | 1.2080 |
| 63 | 34.708 | 2 | 1 | 5 | 34.701 | 0.0062  | 12.6 | 1.1890 | 1.1892 |
|    |        | 0 | 2 | 5 | 34.735 | -0.0273 |      |        | 1.1881 |
| 64 | 36.040 | 1 | 4 | 4 | 36.035 | 0.0044  | 1.8  | 1.1464 | 1.1466 |
| 65 | 36.229 | 6 | 3 | 0 | 36.227 | 0.0024  | 4.7  | 1.1406 | 1.1407 |
| 66 | 36.543 | 0 | 6 | 0 | 36.516 | 0.0271  | 2.8  | 1.1312 | 1.1320 |
|    |        | 1 | 5 | 3 | 36.547 | -0.0040 |      |        | 1.1311 |
| 67 | 37.534 | 4 | 5 | 1 | 37.504 | 0.0297  | 6.2  | 1.1024 | 1.1032 |
| 68 | 38.093 | 4 | 3 | 4 | 38.119 | -0.0261 | 1.6  | 1.0868 | 1.0860 |

|    |        |   |   |   |        |         |     |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 69 | 38.588 | 7 | 2 | 0 | 38.569 | 0.0187  | 3.7 | 1.0734 | 1.0739 |
|    |        | 6 | 3 | 2 | 38.587 | 0.0003  |     |        | 1.0734 |
|    |        | 2 | 6 | 1 | 38.610 | -0.0227 |     |        | 1.0727 |
| 70 | 38.931 | 5 | 2 | 4 | 38.929 | 0.0027  | 2.5 | 1.0642 | 1.0643 |
|    |        | 6 | 2 | 3 | 38.954 | -0.0233 |     |        | 1.0636 |
| 71 | 39.248 | 1 | 6 | 2 | 39.226 | 0.0223  | 1.5 | 1.0560 | 1.0566 |
|    |        | 4 | 5 | 2 | 39.236 | 0.0117  |     |        | 1.0563 |
| 72 | 40.746 | 4 | 2 | 5 | 40.739 | 0.0071  | 3.4 | 1.0187 | 1.0189 |
| 73 | 41.979 | 8 | 0 | 0 | 41.964 | 0.0156  | 2.4 | 0.9901 | 0.9904 |
|    |        | 6 | 4 | 2 | 41.971 | 0.0085  |     |        | 0.9903 |
|    |        | 5 | 0 | 5 | 41.975 | 0.0045  |     |        | 0.9902 |
|    |        | 1 | 6 | 3 | 41.980 | -0.0004 |     |        | 0.9901 |
|    |        | 4 | 5 | 3 | 41.990 | -0.0105 |     |        | 0.9899 |
| 74 | 42.303 | 4 | 6 | 0 | 42.304 | -0.0015 | 1.2 | 0.9829 | 0.9828 |

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.030 ( peak 67 ) = 4.8 \* average

Figure of Merit F(30) = 192.3 ( 0.004, 35 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.230 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00032939

**Tabelle A.4.5** Reflexliste der indizierten Hochtemperaturmodifikation von Li<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 28

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0454 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell\_A : 10.7210

Cell\_B : 9.8900

Cell\_C : 6.2810

Refined cell parameters :

Cell\_A : 10.721(9)

Cell\_B : 9.890(7)

Cell\_C : 6.281(3)

Cell\_Volume: 666.0(11)

Number of single indexed lines : 19

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.045(12)

Final 2Theta window : 0.0300

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1 | 7.558    | 2 | 0 | 0 | 7.587     | -0.0289  | 17.3  | 5.3810 | 5.3606  |
| 2 | 9.982    | 2 | 0 | 1 | 9.980     | 0.0019   | 86.3  | 4.0766 | 4.0774  |
| 3 | 10.475   | 0 | 2 | 1 | 10.474    | 0.0004   | 100.0 | 3.8852 | 3.8854  |
| 4 | 11.197   | 2 | 2 | 0 | 11.199    | -0.0016  | 59.5  | 3.6353 | 3.6347  |
| 5 | 12.959   | 2 | 2 | 1 | 12.946    | 0.0131   | 48.0  | 3.1428 | 3.1459  |
|   |          | 0 | 0 | 2 | 12.969    | -0.0099  |       |        | 3.1404  |
| 6 | 15.049   | 2 | 0 | 2 | 15.041    | 0.0073   | 45.3  | 2.7083 | 2.7096  |
| 7 | 15.219   | 4 | 0 | 0 | 15.207    | 0.0116   | 22.5  | 2.6783 | 2.6803  |
| 8 | 16.495   | 0 | 4 | 0 | 16.493    | 0.0018   | 47.6  | 2.4723 | 2.4726  |
| 9 | 17.193   | 2 | 2 | 2 | 17.166    | 0.0270   | 19.6  | 2.3726 | 2.3763  |

|    |        |   |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 10 | 18.496 | 4 | 2 | 1 | 18.501 | -0.0047 | 8.7  | 2.2068 | 2.2063 |
| 11 | 19.307 | 2 | 4 | 1 | 19.314 | -0.0062 | 17.0 | 2.1149 | 2.1142 |
| 12 | 20.025 | 4 | 0 | 2 | 20.036 | -0.0113 | 2.5  | 2.0398 | 2.0387 |
| 13 | 21.053 | 0 | 4 | 2 | 21.037 | 0.0160  | 11.2 | 1.9412 | 1.9427 |
| 14 | 21.665 | 0 | 5 | 1 | 21.669 | -0.0045 | 9.9  | 1.8871 | 1.8867 |
|    |        | 4 | 2 | 2 | 21.691 | -0.0265 |      |        | 1.8848 |
| 15 | 22.387 | 2 | 4 | 2 | 22.393 | -0.0061 | 13.6 | 1.8269 | 1.8264 |
| 16 | 22.529 | 4 | 4 | 0 | 22.506 | 0.0230  | 12.3 | 1.8155 | 1.8174 |
|    |        | 2 | 2 | 3 | 22.547 | -0.0173 |      |        | 1.8142 |
| 17 | 22.901 | 6 | 0 | 0 | 22.896 | 0.0051  | 3.3  | 1.7865 | 1.7869 |
| 18 | 24.820 | 4 | 0 | 3 | 24.825 | -0.0058 | 6.2  | 1.6503 | 1.6499 |
|    |        | 0 | 6 | 0 | 24.849 | -0.0292 |      |        | 1.6484 |
| 19 | 25.194 | 4 | 1 | 3 | 25.174 | 0.0197  | 9.8  | 1.6262 | 1.6274 |
| 20 | 26.100 | 6 | 3 | 0 | 26.095 | 0.0051  | 12.4 | 1.5706 | 1.5709 |
|    |        | 0 | 0 | 4 | 26.107 | -0.0077 |      |        | 1.5702 |
| 21 | 26.381 | 1 | 0 | 4 | 26.391 | -0.0097 | 14.5 | 1.5542 | 1.5536 |
|    |        | 6 | 0 | 2 | 26.401 | -0.0195 |      |        | 1.5531 |
| 22 | 26.813 | 2 | 4 | 3 | 26.784 | 0.0287  | 6.2  | 1.5296 | 1.5312 |
|    |        | 2 | 6 | 1 | 26.838 | -0.0244 |      |        | 1.5282 |
| 23 | 27.227 | 2 | 0 | 4 | 27.225 | 0.0017  | 2.5  | 1.5068 | 1.5069 |
| 24 | 28.467 | 2 | 2 | 4 | 28.486 | -0.0193 | 3.7  | 1.4424 | 1.4414 |
| 25 | 29.173 | 2 | 6 | 2 | 29.172 | 0.0009  | 15.5 | 1.4082 | 1.4083 |
| 26 | 29.937 | 4 | 4 | 3 | 29.952 | -0.0151 | 10.7 | 1.3731 | 1.3724 |
| 27 | 30.344 | 7 | 3 | 1 | 30.317 | 0.0264  | 4.1  | 1.3551 | 1.3562 |
|    |        | 4 | 0 | 4 | 30.350 | -0.0061 |      |        | 1.3548 |
| 28 | 31.290 | 1 | 4 | 4 | 31.281 | 0.0099  | 11.7 | 1.3151 | 1.3155 |
|    |        | 6 | 4 | 2 | 31.289 | 0.0016  |      |        | 1.3151 |
|    |        | 3 | 7 | 0 | 31.318 | -0.0279 |      |        | 1.3139 |

Average delta(2Theta) = 0.010

Maximum delta(2Theta) = 0.029 ( peak 1 ) = 3.0 \* average

Figure of Merit F(28) = 14.1 ( 0.010, 205 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.937 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00052975

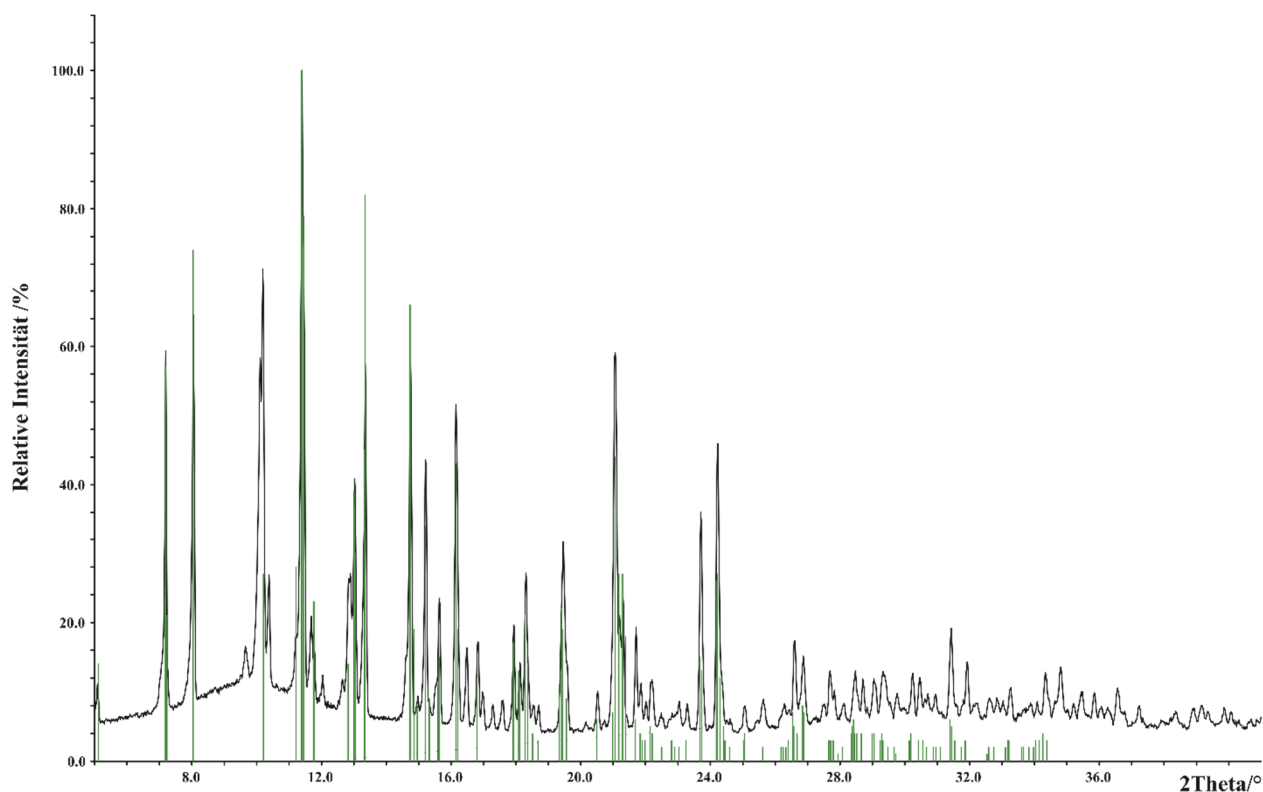


**Abbildung A.4.3** Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie bei 25 °C von  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$  (schwarz) mit den Reflexangaben des ICDD-Eintrags (PDF2[42-1393], grün)<sup>[180]</sup> von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .