

**Synthese, Strukturchemie und
Leitfähigkeitsmessungen kristalliner
Lithiumionenleiter**



DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT)
DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Thomas Rothenaigner

aus Gerzen

Februar 2021

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2015 bis Februar 2018 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: 02.02.2021

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2021

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

Meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Ich möchte mich bei folgenden Personen für Ihre Unterstützung, Ihre Geduld und Ihre Beiträge zur Entstehung dieser Arbeit bedanken:

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Überlassung des ausgesprochen interessanten Themas, die wissenschaftliche Freiheit in der Bearbeitung, die fachlichen und freundschaftlichen Gespräche sowie die Möglichkeit zur Teilnahme am German-Russian Travelling Seminar.

Herrn Prof. Dr. Richard Wehrich für die interessanten und sowohl fachlich als auch freundschaftlichen Diskussionen. Vor allem gilt mein Dank für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Frau Bianca Frömel für ihre Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten und ihre stets freundliche Art.

Frau Dr. Martina Andratschke für ihre Unterstützung bei Messungen am Pulverdiffraktometer, die hervorragende Zusammenarbeit bei der Praktikumsbetreuung und die zahlreichen freundschaftlichen Gespräche.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die sehr gute Zusammenarbeit hinsichtlich der Praktikumsbetreuung, für die Unterstützung bei der Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie sowie für Rat und Tat bei Fragen rund um die Pulverdiffraktometrie.

Herrn Dr. Michael Bodensteiner und Frau Dr. Stefanie Gärtner mit allen Mitarbeiter/Innen der zentralen Analytik für die zur Verfügung gestellte Messzeit am Einkristalldiffraktometer.

Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer und den Mitarbeiter/Innen seines Lehrstuhls für die Möglichkeit, Messungen am Ramanspektrometer durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenczka für die Möglichkeit der Durchführung der Hochtemperatur-Raman Untersuchungen und die Flexibilität beim Umbau seines Raman-Spektrometers sowie den Hilfestellungen zur Auswertung der Raman Daten.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker für die finanzielle Unterstützung bei Tagungsreisen.

Frau Freya von Krziwanek für ihre Geduld und die herausragende Zusammenarbeit bei der Praktikumsbetreuung sowie den sehr angenehmen Gesprächen.

Frau Ulrike Schießl für die Erklärungen und Durchführung der thermischen Analysen sowie für ihre immerzu freundliche Art in der gemeinsamen Praktikumsbetreuung.

Herrn Florian Truksa für seine stete Hilfsbereitschaft bei praktischen Angelegenheiten und die äußerst angenehme Zusammenarbeit in den Praktikumsbetreuungen.

Herrn Dr. Sebastian Huber für die kompetente Einweisung in die Bedienung der Impedanzanlage und Gloveboxen sowie die Unterstützung bei fachlichen und praktischen Problemen.

Herrn Dr. Constantin Pompe für die Einführung in die Rietveldanalyse und seinen fachlichen Hilfestellungen.

Herrn Dominik Gigl für die Einführung in die Bedienung des UV-VIS Spektrometers und den Tipps zur Auswertung.

Herrn Dr. Daniel Friedrich für die Messungen am DESY, die Unterstützung in kristallographischen Fragen und für die Bereitstellung des Raman-Ofens.

Herrn Alexander Spengler, Herrn Sebastian Fäth und Herrn Dr. Thomas Buchecker für die hervorragende Laborkameradschaft.

Frau Dr. Claudia De Giorgi, Herrn Severin Bauer, Herrn Sebastian Fäth, Herrn Dr. Daniel Fiedler, Herrn Dominik Gigl, Herrn Dr. Christian Klimas, Herrn Christian Meier, Herrn Dr. Phillip Peter, Herrn Maximilian Sehr, Herrn Alexander Spengler, Herrn Amadeus-Samuel Tragl und der Bierkassenrunde für das freundschaftliche Verhältnis an und außerhalb der Universität sowie den nötigen Ausgleich.

Den Teamkollegen der Anonymen für den zweimaligen Triumph beim Chem-Cup.

Dem Jungchemikerforum Regensburg für viele unterhaltsame Veranstaltungen und das angenehme Vereinsklima.

Allen Student/innen, die mit ihren Bachelor- und Forschungsarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für die angenehme Atmosphäre, das tolle Arbeitsklima und die unterhaltsamen Schafkopfrunden: Frau Elisabeth Bauer, Frau Daniela Garcia, Frau Latisha Mainka, Frau Dr. Ria Mandal, Frau Heidi Paulus, Frau Carola Prockl, Frau Dr. Victoria Telser, Frau Katharina Trögl, Frau Dr. Verena Winkler, Herrn Florian Buchecker, Herrn Dr. Sebastian Maderlehner, Herrn Maximilian Obermeier, Herrn Igor

Plokhikh, Herrn Dr. Stefan Rommel, Herrn Dr. Max Vilsmeier, Herrn Dr. Christoph Vitzthumecker und Herrn Dr. Wenjie Yan.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen, die das Gelingen dieser Arbeit erst möglich gemacht hat!

Der Freund, der neben mir fehlt,

ist im Herzen immer dabei.

Flo und Basti unvergessen!

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne zulässige 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, 02.02.2021

Thomas Rothenaigner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
3	Experimentelles	10
3.1	Verwendete Chemikalien.....	10
3.1.1	Reinigung von Arsen	10
3.1.2	Reinigung von Kupfer	10
3.2	Probenpräparation	11
3.3	Analysemethoden	12
3.3.1	Pulverdiffraktometrie.....	12
3.3.2	Röntgen-Einkristallstrukturanalyse	12
3.3.3	Thermoanalyse	13
3.3.4	Ramanspektroskopie	14
3.3.5	Impedanzspektroskopie.....	14
3.3.6	Bandlückenbestimmung	18
4	Die Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$	20
4.1	Einleitung	20
4.2	Literaturübersicht	20
4.3	Darstellung.....	26
4.4	Pulverdiffraktometrie	27
4.5	Einkristallstrukturanalyse	33
4.6	Ramanspektroskopie	41
4.7	Thermoanalyse	43
4.8	Impedanzspektroskopie.....	46
4.9	UV-VIS Spektroskopie.....	48
4.10	Zusammenfassung	50
5	Untersuchung der Hochtemperaturmodifikation von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$	52
5.1	Einleitung	52
5.2	Rietveld - Verfeinerung.....	53
5.3	Ramanspektroskopie	57
5.4	Zusammenfassung	59
6	Die Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$	61
6.1	Einleitung	61
6.2	Literaturübersicht.....	61
6.3	Darstellung.....	64
6.4	Pulverdiffraktometrie.....	64
6.5	Hochtemperaturpulverdiffraktometrie an $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$	72
6.6	Einkristallstrukturanalyse	74
6.7	Thermoanalyse	76
6.8	Impedanzspektroskopie.....	79
6.9	Zusammenfassung	80

7	Die Verbindung Li_3AsS_3	82
7.1	Literaturübersicht	82
7.2	Darstellung.....	83
7.3	Pulverdiffraktometrie	84
7.4	Ramanspektroskopie	85
7.5	Impedanzspektroskopie.....	86
7.6	UV-VIS Spektroskopie	87
7.7	Zusammenfassung	88
8	Die Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$	90
8.1	Darstellung.....	90
8.2	Pulverdiffraktometrie	90
8.3	Einkristallstrukturanalyse	91
8.4	Ramanspektroskopie	96
8.5	Impedanzspektroskopie.....	98
8.6	Zusammenfassung	99
9	Zusammenfassung.....	101
10	Literaturverzeichnis	106
A	Anhang.....	110
A.1	Definitionen	110
A.2	Anhang zu Kapitel 4.....	111
A.2.1	Anhang zu Kapitel 4.4.....	111
A.2.2	Anhang zu Kapitel 4.5.....	132
A.2.3	Anhang zu Kapitel 4.6.....	133
A.2.4	Anhang zu Kapitel 4.7.....	137
A.2.5	Anhang zu Kapitel 4.9.....	143
A.3	Anhang zu Kapitel 5.....	149
A.4	Anhang zu Kapitel 6.....	150
A.4.1	Anhang zu Kapitel 6.4 ($\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$)	150
A.4.2	Anhang zu Kapitel 6.4 ($\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$)	156
A.5	Anhang zu Kapitel 8.....	169
A.5.1	Anhang zu Kapitel 8.2.....	169
A.5.2	Anhang zu Kapitel 8.3.....	172

1 Einleitung

In unserer modernen Gesellschaft wird großer Wert auf Mobilität gelegt. Ob es darum geht, ständig auf dem Smartphone erreichbar zu sein oder an jedem beliebigen Ort am Notebook Tätigkeiten zu verrichten, kommt man ohne leistungsfähige Energiespeicher nicht aus. Hierfür haben sich vor allem Lithiumionenakkumulatoren etabliert.

Den Grundstein für die Entwicklung von Lithiumionenakkumulatoren legte Stanley M. Whittingham in den 1970er Jahren.^[1,2] Dieser zeigte, dass sich in Übergangsmetallsulfiden wie TiS_2 Lithiumionen einlagern können. Anhand der elektrochemischen Zelle $\text{Li}_x\text{TiS}_2/\text{Li}$ zeigte er, dass TiS_2 ein potentielles Elektrodenmaterial für Akkumulatoren darstellt.^[3,4] Der große Vorteil dieser Zelle bestand beispielsweise darin, dass über den gesamten Bereich $0 \leq x \leq 1$ Lithium reversibel eingelagert werden kann. Jedoch zeigten sich auch Probleme wie die geringe Spannung von 2 V.^[5]

Mit der Beschreibung von Li_xCoO_2 beziehungsweise LiMPO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) als Elektrodenmaterial gelang es John B. Goodenough, Nachteile von TiS_2 zu beheben. Zum Beispiel zeigt die Zelle $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}$ mit 4 V eine doppelt so hohe Spannung wie die vergleichbare Zelle von Whittingham.^[6]

Aufbauend auf den Arbeiten von Whittingham und Goodenough präsentierte Akira Yoshino 1985 den ersten Prototypen eines kommerziellen Lithiumionenakkumulators. Im Gegensatz zu seinen Vorgängern setzte er statt auf elementares Lithium als Gegenelektrode auf Polyacetylen. Somit konnte er die Nachteile einer Elektrode aus elementarem Lithium wie die hohe Reaktivität umgehen und einen sicheren Lithiumionenakkumulator herstellen.^[7,8] Das Nobelpreiskomitee sah in diesen Arbeiten einen großen Nutzen für die Menschheit und zeichnete die drei Wissenschaftler im Jahr 2019 mit dem Nobelpreis für Chemie aus. Die erste kommerzielle Anwendung erfolgte von Sony im Jahr 1991.^[9,10] Da Lithiumionenakkumulatoren kaum Selbstentladung zeigen, keinen Memory-Effekt besitzen, eine hohe Energiedichte aufweisen und eine große Anzahl an Lade-/Entladezyklen

durchlaufen können, eignen sie sich hervorragend für den mobilen Gebrauch.^[11] Mit immer leistungsfähigeren Geräten stiegen auch die Anforderungen an die Lithiumionenakkumulatoren. Deshalb wurde in den vergangenen Dekaden ein starker Fokus auf die Erforschung neuer Materialien gelegt, die für eine Anwendung als Elektrolyt oder Elektrode relevant sind. Während bisher hauptsächlich flüssige Elektrolyte Verwendung fanden, rücken zunehmend sogenannte Feststoffelektrolyte in den Fokus von Forschung und Industrie. Dies hat mehrere gute Gründe. Kommt es zu einer Beschädigung eines Akkumulators mit flüssigem Elektrolyten, kann der Elektrolyt auslaufen und Umweltschäden verursachen beziehungsweise in Brand geraten. Außerdem zeigen flüssige Elektrolyten üblicherweise nur eine begrenzte elektrochemische Stabilität gegenüber den Elektrodenmaterialien. Das kann eine Zersetzung des Elektrolyten zur Folge haben und so zur Zerstörung des Akkumulators führen. Auch das bisher größte Manko, die im Vergleich zu flüssigen Lösungen stark verringerte Leitfähigkeit, wird immer mehr behoben. Auf dem Gebiet der Feststoffionenleiter (sog. solid-state ionic conductor SSIC) wurden in der Vergangenheit große Fortschritte erzielt. Es handelt sich um Substanzen, die eine höhere chemische Stabilität zeigen und es daher möglich machen, höhere Zellspannungen zu erzeugen. Außerdem zeigen sich Feststoffelektrolyte widerstandsfähiger gegenüber thermischer und mechanischer Belastung. Daher wird diese Substanzklasse verbreitet in modernen Geräten verwendet. Doch nicht nur in tragbaren elektronischen Geräten kommen Lithiumionenakkumulatoren zum Einsatz. Vor allem in der Automobilindustrie setzt man große Hoffnungen und Erwartungen auf Elektroautos, die mit Lithiumionenakkumulatoren ausgestattet sind. Der klare Vorteil dieser Technologie ist das emissionslose Fahren. Das könnte der Schlüssel dafür sein, die Reinheit der Luft in Städten zu verbessern, da keine schädlichen Stickoxide oder Rußpartikel beim Betrieb von elektrischen Fahrzeugen ausgestoßen werden. Außerdem bietet diese Art der Fortbewegung eine gute Möglichkeit, die CO₂ Emissionen zu senken und somit dem drohenden Klimawandel entgegen zu wirken. Problematisch bleibt aber die Gewinnung des dafür benötigten elektrischen Stroms, denn eine Erzeugung aus Kohle und Erdgas würde die Entstehung der Emissionen nur verlagern. Um den nötigen Strombedarf zu decken, wird deshalb vermehrt auf Erneuerbare Energien, wie Wind- und Solarenergie,

gesetzt. Da die Erzeugung von Strom aus Wind- und Sonnenkraft von Bedingungen wie Wetter, Tages- und Jahreszeiten abhängt, benötigt man Speicherkapazitäten für den an sonnen- und windreichen Tagen überschüssig erzeugten Strom. Die Lithiumionenakkumulatoren der Elektroautos eignen sich hervorragend für diese Aufgabe.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung kristalliner Lithiumionenleiter. Die Arbeit gliedert sich dabei in folgende Kapitel:

Kapitel 2 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. Dabei wird ein allgemeiner Überblick über die Ionenleitung im Festkörper und die physikalischen Faktoren der Impedanzspektroskopie gegeben. In Kapitel 3 werden Angaben zu den in dieser Arbeit verwendeten präparativen Arbeiten und Messmethoden gemacht. Kapitel 4 beleuchtet die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$. Die beiden Randphasen Li_3SbS_3 und Cu_3SbS_3 sind Vertreter von Lithiumfeststoff-Ionenleitern mit guten Leitfähigkeiten. Durch die Darstellung weiterer Substitutionsverbindungen innerhalb dieses Systems wurde mittels Defekten versucht, die Leitfähigkeit dieser Substanzklasse noch zu verbessern. In vorangegangenen Arbeiten wurde bereits die Raumtemperaturmodifikation der Verbindung $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ beschrieben. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$. Dafür wurden Beugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung und Hochtemperatur-Ramanspektroskopie durchgeführt. In Kapitel 6 werden strukturelle und physikalische Eigenschaften der Substitutionsverbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ mittels Röntgenbeugung, Impedanzspektroskopie und Differenzthermoanalyse untersucht. Da es bisher noch nicht gelang, Li_3AsS_3 phasenrein herzustellen, wird in Kapitel 7 ein Fokus auf die Synthese und anschließende Charakterisierung dieser Verbindung mittels Raman-, Impedanz- und Absorptionsspektroskopie gerichtet. In Kapitel 8 wird die Darstellung und die Charakterisierung der bisher unbekanntenen Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$, ein Vertreter im quasibinären Schnitt $\text{Li}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_3\text{AsS}_3$ des quasiternären Phasendiagramms $\text{Li}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$ behandelt.

2 Theoretische Grundlagen

Die elektrische Leitfähigkeit von Feststoffen beruht auf der Bewegung von Ladungen. Dies kann durch den Transport von Ionen oder Elektronen erfolgen. Bei der Leitung von Ionen unterscheidet man zwischen Kationen- und Anionenleitern. In einer Lambda-Sonde ist die bewegliche Spezies negativ geladene Sauerstoffatome. Damit handelt es sich um einen Vertreter der Anionenleiter. Von deutlich größerem Interesse sind die Kationenleiter, auf denen Batterien oder Akkumulatoren basieren. Allen voran die Lithiumionen-Akkumulatoren. Die Leitfähigkeit ist generell anhängig davon, wie beweglich die Ladungsträger sind. In Lösungen herrscht üblicherweise eine sehr hohe Leitfähigkeit, da hier die Ionen weitestgehend frei beweglich sind. In Feststoffen stellt dies eine größere Schwierigkeit dar, da hier die Ionen auf festen Plätzen zu finden sind. Jedoch gibt es oberhalb von 0 K keinen perfekten Kristall und jeder Festkörper ist von sogenannten Defekten durchzogen. Häufig auftretende Formen sind der Frenkel- beziehungsweise der Schottkydefekt. Bei beiden handelt es sich um Punktdefekte. Beim Frenkeldefekt besetzen Ionen die Zwischenräume des Ionengitters und hinterlassen freie Ionenplätze. Der Schottkydefekt zeigt sich daran, dass je ein negativ und ein positiv geladenes Ion im Gitter fehlen und somit Fehlstellen auftreten. Diese Fehlstellen können nun Ionen nutzen, um ihren festen Gitterplatz zu verlassen. Voraussetzung dafür ist, dass die Energiebarriere nicht zu hoch ist und die entsprechende Energie z.B. in Form von Wärme oder elektrischem Strom zur Verfügung gestellt wird. Abbildung 2.1 beziehungsweise Abbildung 2.2 zeigen beispielhaft beide Defektformen.

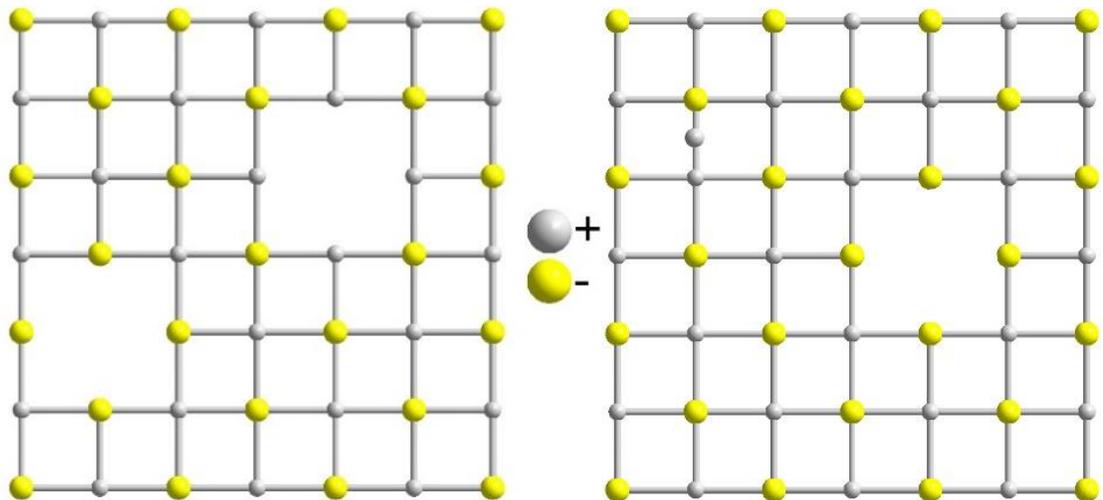


Abbildung 2.1 Schottky-Defekt (links) und Frenkel Defekt (rechts).

Durch Verunreinigung oder die gezielte Dotierung mit Fremdatomen können extrinsische Punktedefekte generiert werden. Die eingebrachten Atome können sowohl reguläre Gitterplätze im Kristall als auch Zwischengitterplätze besetzen.

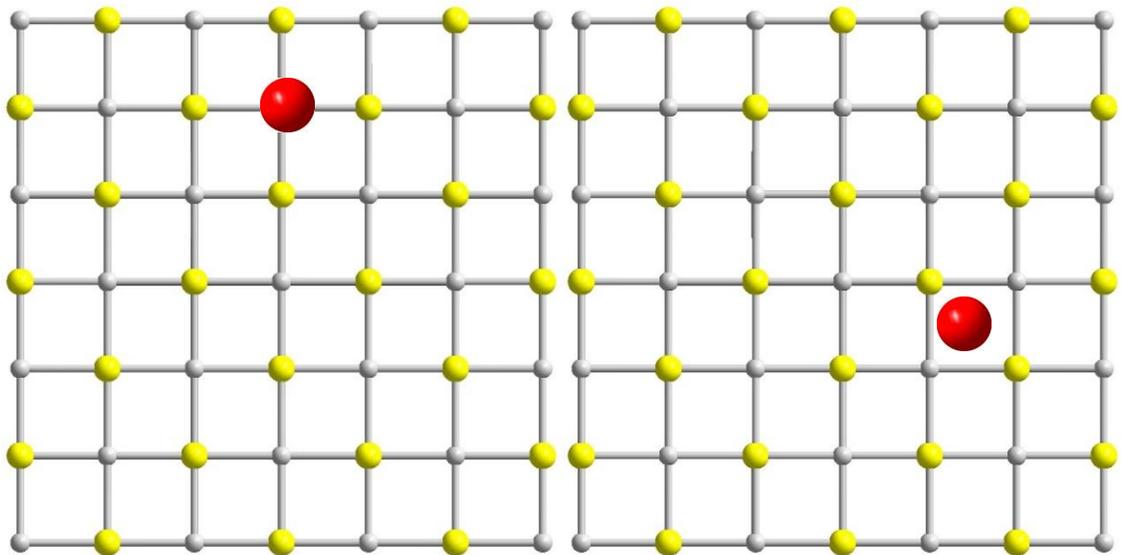


Abbildung 2.2 Fremdatom auf regulärem Gitterplatz (links) und auf Zwischengitterplatz (rechts).

Bei den Elektronenleitern unterscheidet man auch zwei Formen. Ausschlaggebend ist hierbei der energetische Abstand des Valenz- und des Leitungsbandes des Festkörpers, der sogenannten Bandlücke. Bei Metallen berühren oder überschneiden sich diese Bänder und ein Elektron kann ohne großen

Energieaufwand in das Leitungsband angehoben werden. Deshalb zeigen die meisten Metalle eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit. Gibt es jedoch zwischen den beiden Bändern energetisch verbotene Zustände, spricht man von einem Halbleiter. Je nach Größe der Bandlücke richtet sich der benötigte Energiebetrag, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Wird die Bandlücke zu groß, ist eine Anhebung eines Elektrons nicht mehr möglich und man spricht von einem Isolator. Die Größenordnungen, in denen sich die Leitfähigkeit der oben beschriebenen Leitertypen bewegen, sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1 Spezifische Leitfähigkeiten von Festkörpermaterialeien bei Raumtemperatur.^[12]

		$\sigma_{RT} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
Ionenleiter	Superionenleiter	$\sim 10^{-4} - 10^{-1}$
	durchschnittliche Ionenleiter	$\sim 10^{-10} - 10^{-5}$
	schlechte Ionenleiter	$< 10^{-10}$
Elektronenleiter	Metalle	$\sim 10^5$
	Halbmetalle	$\sim 10^{-5} - 1$

Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit und der Ionenbeweglichkeit kann durch folgende mathematische Beziehungen veranschaulicht werden:^[13,14]

Die Mobilität der Ionen in einem Festkörper hängt einerseits von einem elektrochemischen und andererseits von einem Konzentrationsgradienten ab. Beide Gradienten lassen sich durch das Ficksche Gesetz wie folgt beschreiben:

$$J_{el} = n \cdot \beta \cdot \frac{d\varphi}{dx}$$

$$J_{ch} = -D \cdot \frac{dn}{dx}$$

n entspricht der Konzentration, β dem kinetischen Koeffizienten und $\frac{d\varphi}{dx}$ dem Potenzialgradienten. Der Diffusionskoeffizient D und der Konzentrationsgradient $\frac{dn}{dx}$ bestimmen den chemischen Fluss J_{ch} . Im Gleichgewicht gilt:

$$J_{el} = J_{ch}$$

Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}$ ist definiert als

$$\tilde{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \varphi$$

wobei μ dem chemischen Potential, φ dem elektrischen Potential, z der Ladungszahl und F der Faraday - Konstante entspricht. Im Gleichgewicht ergibt sich für das elektrochemische Potential folgender Zusammenhang:

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

$$\rightarrow \frac{d\mu}{dx} = -z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx}$$

Aus der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials folgt:

$$\frac{d\mu}{dx} = R \cdot T \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}$$

mit der Gaskonstante R , der Temperatur T und der Konzentration n . Der chemische Fluss lässt sich somit wie folgt beschreiben:

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

Schließlich lässt sich mit $\beta = u$ als Ionenmobilität die Nernst-Einstein-Beziehung formulieren. Im Gleichgewicht gilt:

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

$$\frac{D}{R \cdot T} = \frac{u}{z \cdot F}$$

Somit lässt sich anhand der Mobilität der Ionen (u) ein direkter Zusammenhang zwischen der Diffusion (D) und der Leitfähigkeit (σ_i) herstellen:

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

Die Leitfähigkeit σ_i lässt sich folglich durch die Erhöhung der Mobilität u_i oder der Konzentration der Ladungsträger c_i steigern. Die Mobilität kann durch Fehlordnungen im Kristallgitter wie zum Beispiel Defekte verbessert werden.

Die Art und der Betrag der Leitfähigkeit lässt sich mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmen. Dafür wird der Wechselstromwiderstand gemessen und daraus die entsprechende spezifische Leitfähigkeit abgeleitet. Aus der Form des Messspektrums lassen sich zudem Aussagen treffen, um welche Art von elektrischen Leiter es sich handelt. So zeigt zum Beispiel das Nyquist Diagramm eines Halbleiters einen Halbkreis auf, während für einen Ionenleiter ein charakteristischer Spike beobachtet werden kann. Für die Messung des Widerstands wird an die Probe eine sinusförmige Wechselspannung (U) mit der Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ angelegt. U ist folgendermaßen definiert:

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

wobei U_0 die Amplitude, ω die Kreisfrequenz und ϕ_U der Phasenwinkel ist. Aus der angelegten Wechselspannung resultiert ein sinusförmiger Strom mit selber Frequenz:

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

Die Impedanz stellt den komplexen Widerstand dar. Formt man U und I in ihre entsprechenden komplexen Größen \check{U} und \check{I} um, erhält man folgende mathematische Beziehungen:

$$\check{U} = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi)}$$

$$\check{I} = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi)}$$

Der ohmsche Widerstand ist definiert als $R = \frac{U}{I}$. Setzt man für U und I die komplexen Größen \check{U} und \check{I} ein, ergibt sich für die Impedanz Z :

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

Für das weitere Vorgehen wird die Eulersche Formel herangezogen. Damit lässt sich der Realteil und der Imaginärteil des Wechselstromwiderstandes aufspalten:

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

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

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

Aus dieser Herleitung folgert sich für den Realteil der Impedanz:

$$Z^{Re} = |Z| \cos \phi$$

Und für den Imaginärteil:

$$-Z^{Im} = |Z| \sin \phi$$

Die Visualisierung der Messdaten erfolgt in einem Nyquist - Diagramm. Dafür wird der Imaginärteil der Impedanz Z^{Re} gegen den Realteil Z^{Im} aufgetragen.

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.1 listet alle in dieser Arbeit verwendeten Substanzen mit Reinheit, Form und Hersteller auf.

Tabelle 3.1 Liste der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Form	Hersteller
Antimon(III)-sulfid	99 %	Pulver	Merck
Antimon	99,5 %	Pulver	Sigma Aldrich
Arsen	Sublimiert, phasenrein	Pulver	ChemPur
Kupfer	Gereinigt, phasenrein	Pulver	Merck
Lithium	≥ 99 %	Stangen	Merck
Lithiumsulfid	99.98 %	Pulver	Sigmar Aldrich
Schwefel	99.999 %	Granalien	ChemPur
Silber(I)-sulfid	99.9 %	Pulver	Merck

Die gekauften Chemikalien Arsen und Kupfer sind aufgrund von Oxidation mit Luftsauerstoff häufig oberflächlich mit den entsprechenden Oxiden verunreinigt und wurden deshalb vor Verwendung durch Sublimation beziehungsweise im H₂-Strom gereinigt.

3.1.1 Reinigung von Arsen

Das für die Synthese der arsenhaltigen Verbindungen benötigte Arsen wurde vor Gebrauch bei 300 °C für drei Stunden in einem evakuierten Schlenkrohr sublimiert, um es von Verunreinigung durch As₂O₃ zu befreien. Das Arsenoxid schied sich am kühleren Bereich des Schlenkrohrs wieder ab und zurück blieb gereinigtes Arsen.

3.1.2 Reinigung von Kupfer

Um die gebildete Oxidschicht des vorhandenen Kupferpulvers zu entfernen, wurde es in Korundschiffchen aufgeteilt und in ein Quarzrohr gegeben. Das Kupferpulver wurde in einem Argon-Wasserstoffstrom (Verhältnis 2:1) bei 800 °C für vier Stunden behandelt. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte in einem Argonstrom. Durch einen Schlauch am hinteren Ende der Apparatur wurde das bei der Reaktion

entstandene Kondenswasser aufgefangen. In den Korundschiffchen blieb phasenreines Kupfer zurück.

3.2 Probenpräparation

Die präparativen Arbeiten fanden aufgrund der hohen Sensibilität von elementarem Lithium sowie Lithiumsulfid gegenüber Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff ausschließlich in einer Glovebox unter Argon-Schutzgas statt.

Die Edukte wurden in Quarzampullen zur Reaktion gebracht. Lithiumverbindungen greifen während der Synthese die Glaswand der Quarzampullen an. Um die Ampullen vor der hohen Reaktivität der verwendeten Lithiumverbindung zu schützen, wurde die Ampullenwand mit einer schützenden Graphitschicht überzogen. Dafür wurde ein Tropfen Aceton im Innenraum der Quarzampulle in die Gasphase überführt und mit Hilfe des Gebläsebrenners an der Ampulleninnenwand pyrolysiert. Für Ansätze mit elementarem Lithium reicht jedoch die dünne Graphitschicht nicht aus, um eine Beschädigung der Ampulle auszuschließen. Deshalb wurden Sigradurtiegel (Glaskohlenstoff-Tiegel) der Firma Wegold, die vorher in Quarzampullen eingeschmolzen wurden, verwendet. Alle Ampullen wurden vor Gebrauch in einem Laugen- und in einem Säurebad gereinigt und anschließend bei 120 °C in einem Trockenschrank zur Trocknung gelagert. Unmittelbar vor Gebrauch wurden die Ampullen zusätzlich unter Vakuum ausgeheizt.

Für die Einwaage der Edukte wurde eine Analysenwaage der Firma Kern (Ablesegenauigkeit ± 0.1 mg) verwendet. Die abgewogenen Chemikalien wurden in einem Achatmörser homogenisiert und mit Hilfe eines Trichters in die Ampullen überführt. Diese wurden dann bis zu einem Druck von 10^{-3} mbar evakuiert, mit einem Knallgasbrenner luftdicht abgeschmolzen und in schräggestellten Röhrenöfen getempert.

3.3 Analysemethoden

3.3.1 Pulverdiffraktometrie

Die in dieser Arbeit verwendeten Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem STADI P Diffraktometer der Firma STOE & Cie GmbH, Darmstadt, aufgenommen. Als Röntgenstrahlung stand sowohl $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) als auch $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) zur Verfügung. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte in Transmissionsgeometrie mittels eines Dectris Mythen 1k Detektors mit einer Auflösung von $2\theta = 0.015^\circ$. Als Monochromator wurde ein gebogener Germaniumeinkristall verwendet. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit LaB_6 als externer Standard. Um sicherzustellen, dass die luftempfindlichen Substanzen während der Messung nicht mit der Luftatmosphäre in Kontakt kommen und damit reagieren, wurden die Proben in der Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen der Firma WJM - Glas/Müller GmbH mit einem Durchmesser $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ für Messungen mit Kupferstrahlung und $\varnothing = 0.5 \text{ mm}$ für Messungen mit Molybdänstrahlung gefüllt und mit Hilfe eines Nadelbrenners luftdicht abgeschmolzen.

Die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur erfolgte mittels STOE Kapillarofen 0.65. Die Temperatur wurde von einem Eurotherm 24.16 Controller gesteuert. Aufgrund der Ofengeometrie konnten die Proben ausschließlich in hängenden Markröhrchen gemessen werden. Die luftempfindlichen Proben wurden dafür in einer Quarzkapillare ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) unter Vakuum eingeschmolzen und in einer Quarzkapillare mit dem Durchmesser $\varnothing = 0.5 \text{ mm}$ platziert.

Zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme wurde das Programm *WinXPow* der Firma STOE & Cie GmbH herangezogen.^[15] Mit diesem Programmpaket wurden die theoretischen Pulverdiffraktogramme generiert, sowie die Zellparameter indiziert und verfeinert.

3.3.2 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

In einer Glovebox wurden unter einem Lichtmikroskop geeignete Kristalle ausgewählt und in Mineralöl von potentiellen Verunreinigungen und Verwachsungen

befreit. Die Kristalle wurden mit einer Nylonöse auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Bestimmung der Beugungsintensitäten fand an einem Agilent SuperNova Vierkreisdiffraktometer mit integriertem EOS Charge-Coupled Device (CCD) Detektor statt. Als Röntgenstrahlung diente $\text{MoK}\alpha$ der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Aufgrund der starken, durch Molybdänstrahlung induzierten Fluoreszenz von Arsen, wurden die arsenhaltigen Proben an einem Agilent SuperNova Vierkreisdiffraktometer mit CCD-Detektor beziehungsweise Agilent GV1000 mit Titan Detektor untersucht. An beiden Geräten wurden die Beugungsexperimente mit Kupferstrahlung $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Messungen fanden bei 123 K statt. Diese Temperatur wurde mit Hilfe eines Cryosystems der Firma Oxford in Kombination mit flüssigem Stickstoff erreicht. Für die Steuerung der Diffraktometer, für die Datenerfassung und die anschließende Datenreduktion wurde das Programm *CrysAlis Pro*^[16] eingesetzt. Durch das in *CrysAlis Pro* integrierte Programm *Gral* konnte anhand der Auslöschungsbedingungen und Intensitätsverteilungen die Raumgruppe bestimmt werden. Zudem war es mit *CrysAlis Pro* möglich, eine Absorptionskorrektur durchzuführen. Die Strukturlösung erfolgte mit *ShelXT*^[17] welches in der Programmoberfläche *WinGX*^[18] implementiert war. Für die Verfeinerung der Lösungen wurde mit *ShelXL*^[19] oder *Jana2006*^[20] gearbeitet. Mit dem Programm *Platon*^[21] wurde überprüft, ob eine Verzwilligung vorliegt (*TwinRotMat*) oder ein Symmetrieelement übersehen wurde (*ADDSYM*). Die Visualisierungen der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *Endeavour*.^[22]

3.3.3 Thermoanalyse

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurden Differenz-Thermo-Analysen (DTA) - Messungen durchgeführt. Durch dieses Verfahren konnten auftretende Phasenumwandlungen und Schmelzübergänge in einem bestimmten Temperaturbereich charakterisiert werden. Dafür wurde die Probe in Quarzampullen ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) gegeben, auf einen Druck von 10^{-3} bar evakuiert und luftdicht mit einem Nadelbrenner abgeschmolzen. Die Messungen erfolgten an einem TG - DTA 92 16.18 der Firma Setaram. Die Aufheiz-/Abkühlrate betrug $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Zur Überprüfung der Reversibilität der Phasenumwandlung wurden zwei Zyklen gefahren. Als Referenzsubstanz diente Al_2O_3 .

Zur Identifikation von Phasenumwandlungen unterhalb von 0 °C wurde Differential Scanning Calorimetry (DSC) verwendet. Die Messungen erfolgten an einem Toledo DSC 30 von Mettler. Für eine Messung wurden circa 5 – 10 mg der zu untersuchenden Substanz in einen Aluminiumtiegel gegeben. Als Referenz wurde ein leerer Aluminiumtiegel verwendet. Die Messung fand unter Stickstoffatmosphäre statt.

Während bei der DTA der Unterschied der Temperatur von Probe und Referenz betrachtet wird, wird bei der DSC ein Wärmestrom zwischen Probe und Referenz detektiert. Dieser Wärmefluss führt zu Peaks im Thermogramm. Die Fläche unterhalb des Peaks ist proportional zur Wärmemengendifferenz, was Schlüsse auf den Betrag der Umwandlungsenthalpie zulässt.

3.3.4 Ramanspektroskopie

Für die schwingungsspektroskopischen Messungen wurde ein DXR™ SmartRaman Spektrometer der Firma Thermo Scientific mit integriertem DXR Laser verwendet. Die Messung erfolgte bei verschiedenen Belichtungszeiten mit einem niederenergetischen, monochromatischen Dioden - LASER mit der Anregungswellenlänge $\lambda = 780 \text{ nm}$. Die Auflösung der Spektren reichte von $1.6 - 2.0 \text{ cm}^{-1}$. Für die Messung wurde die zu untersuchende Substanz in ein Glaskapillarröhrchen ($\varnothing = 1.0 \text{ mm}$) gefüllt und mit einem Nadelbrenner luftdicht abgeschmolzen. Zur Auswertung und Darstellung der Spektren wurde das Programm *OMNIC* benutzt.^[23]

Die Hochtemperatur-Ramanuntersuchung wurde in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Alkwin Slenczka* durchgeführt. Der genaue Aufbau des eigens konstruierten Raman-Spektrometers sowie des beheizbaren Probenhalters ist in Kapitel 5.3 und bei *Friedrich*^[24] ausführlich beschrieben.

3.3.5 Impedanzspektroskopie

Die Messung der Leitfähigkeiten erfolgte an einem Zahner Zennium Impedanzstand. Zum Schutz der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben befanden sich die

Messzelle und der Röhrenofen innerhalb einer Glovebox unter Argon - Schutzgasatmosphäre. Für die Steuerung der Hardware wurde das Softwarepaket *Thales Flink* der Firma Zahner verwendet.^[25] Die Temperaturprogramme wurden von einem PID - Temperaturregler 2132 der Firma Eurotherm gesteuert und von einem Ni - Cr/Ni - Thermoelement überprüft. Eine detaillierte Beschreibung des gesamten Messaufbaus kann in vorangegangenen Arbeiten nachgelesen werden.^[26,27]

Aufgrund der starken Luftempfindlichkeit der Substanzen wurde die Probenpräparation komplett unter Argon - Schutzatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. Die zu untersuchende Probe wurde für mindestens 30 Minuten in einem Achatmörser gemörsert, um Korngrenzen im Pressling zu reduzieren. In einem Presswerkzeug wurde mit Hilfe einer Ölhydraulikpresse bei sechs Tonnen über einen Zeitraum von 30 Minuten ein Pressling geformt. Der Pressling wurde zwischen zwei Goldplättchen eingebracht und mit zwei Platinelektroden kontaktiert. Diese Anordnung wurde mit Hilfe zweier Korundplättchen isoliert. Eine anschauliche Zeichnung der Messzelle findet sich bei *Huber*.^[27]

Für die Messung befand sich die Messzelle in einem Röhrenofen. Mittels Thermoelemente konnte für jeden Messpunkt die exakte Temperatur der Probe bestimmt werden. Es wurden stets zwei Aufheiz- beziehungsweise Abkühlzyklen gemessen. Im ersten Zyklus wurde die Temperatur zwischen zwei Messungen um 20 °C, im zweiten Messzyklus um 10 °C variiert. Vor jeder Messung wurde eine Wartezeit von 20 Minuten eingestellt, um für die Messung eine konstante Temperatur nahe der gewünschten Messtemperatur sicherzustellen. Damit wurde gewährleistet, dass sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befand. Die Hauptaufgabe des ersten Zyklus bestand darin, den für die Messung relevanten Frequenzbereich einzugrenzen und durch Tempern Risse im Pressling zu beseitigen, um die Kontaktierung zu optimieren. Aufgrund der genaueren Werte wurde stets eine Messung des zweiten Messzyklus zur Auswertung verwendet.

Für die Auswertung wurde die Software *Thales Flink* der Firma Zahner verwendet.^[25] Die Werte und die Art der Leitfähigkeit, also ob es sich um einen Halbleiter oder einen Ionenleiter handelt, wurden anhand einer Nyquist Auftragung bestimmt. Bei diesen Diagrammen wird der Imaginärteil der Impedanz (Z^m) gegen den Reateil (Z^{Re}) aufgetragen. Der Schnittpunkt des Halbkreises mit der Abszisse entspricht dem gesuchten Wert des realen Widerstandes. Hiermit lässt sich für jede Temperatur aus dem realen Widerstand R_{real} der spezifische Widerstand R_{spez} errechnen. Dafür wird ein von der Probengeometrie abhängiger Korrekturfaktor ρ eingeführt:

$$\rho = \frac{\rho_{Pr}}{\rho_X}$$

ρ_X ist die röntgenographische Dichte der Probensubstanz und ρ_{Pr} die gemessene Dichte des Presslings. Der Dichtefaktor ρ der für die Messungen verwendeten Presslinge lag immer oberhalb von 90 % der theoretischen Dichte. ρ_{Pr} lässt sich mit folgender mathematischer Gleichung beschreiben:

$$\rho_{Pr} = \frac{m_{Pr}}{V_{Pr}} = \frac{m_{Pr}}{r^2 \cdot \pi \cdot h}$$

m_{Pr} bezeichnet die Masse des Presslings und V_{Pr} dessen Volumen. Das Volumen berechnet sich aus der Kreiszahl π sowie dem Quadrat des Radius r und der Dicke h des Presslings. Dafür wurde der Pressling gewogen und mit einer Bügelmessschraube die Dicke auf 0,01 mm genau bestimmt. Der Wert des Radius wird durch das Presswerkzeug vorgegeben und beträgt immer 4.00 mm. ρ_X ist definiert als:

$$\rho_X = \frac{Z \cdot M}{V_{EZ} \cdot N_A}$$

Z steht für die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, M repräsentiert die Molmasse der Verbindung, V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle und N_A ist die Avogadrokonstante. Bis auf letzteren Wert, der eine Naturkonstante darstellt,

wurden alle Werte aus dem entsprechenden Cystallographic Information File (cif) entnommen. Aus der Probengeometrie und dem Korrekturfaktor kann nun der spezifische Widerstand R_{spez} berechnet werden:

$$R_{spez} = \frac{r^2 \cdot \pi \cdot R_{real}}{h} \cdot \rho$$

Laut Definition entspricht die Leitfähigkeit σ dem Kehrwert des Widerstands R . Somit gilt für die spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} :

$$\sigma_{spez} = \frac{1}{R_{spez}} = \frac{h}{R_{real} \cdot r^2 \cdot \pi \cdot \rho}$$

Mathematisch lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ_{spez} durch folgende Arrhenius-Beziehung ausdrücken:

$$\sigma_{spez} = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_b \cdot T}\right)$$

Mit einer substanzabhängigen Konstante σ_0 , der Boltzmannkonstante k_b und der Aktivierungsenergie E_A . Die Aktivierungsenergie ist äquivalent zur von einem Ion benötigten Energie, um die Barriere zum Verlassen der Position im Kristallgitter zu überwinden. Durch Logarithmieren erhält man aus dieser exponentiellen Darstellung die lineare Beziehung:

$$\ln \sigma_{spez} = \ln \sigma_0 + \frac{-E_A}{k_b} \cdot \frac{1}{T}$$

Vergleicht man diesen Term mit der allgemeinen Geradengleichung $y = m \cdot x + t$, erschließt sich, dass sich aus der Steigung m die Aktivierungsenergie ermitteln lässt:

$$m = -\frac{E_A}{k_b} \Rightarrow E_A = -m \cdot k_b$$

3.3.6 Bandlückenbestimmung

Die optische Bandlücke wurde mittels UV-VIS Spektroskopie bestimmt. Dabei wurde die diffuse Reflexion von Licht an der rauen Oberfläche der Probe detektiert. Mit Hilfe dieses spektroskopischen Verfahrens wurde das Absorptionsverhalten der Proben untersucht. Mittels der Kubelka - Munk Auftragung der Absorptionsbande konnte die optische Bandlücke ermittelt werden. Die Kubelka - Munk - Beziehung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen diffuser Reflexion und Absorption:^[24,28]

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

wobei K den Lichtabsorptionskoeffizienten, S den Lichtstreuoeffizienten und R_{∞} die Reflexion einer theoretisch unendlich dicken Proben beschreibt.

Die Messungen wurden an einem Omega 20 UV-VIS Photometer der Firma Bruins Instruments mit Ulbrichtkugel durchgeführt. Das Photometer wurde über das Programm *OMEGA*^[29] bedient. Zur Probenbereitung wurde das Messgerät mit einer Glasvorrichtung bedeckt. Dieser Aufbau wurde anschließend mit Stickstoff geflutet, um auch luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen vermessen zu können. Durch kleine Öffnungen konnte in den Glaskasten gegriffen und die empfindlichen Proben unter Schutzgas präpariert werden. Ein vollständiger Ausschluss von Atmosphärenluft war jedoch nicht garantiert. BaSO₄ diente zur Verdünnung der gemessenen Proben, um eine erhöhte Reflexion zu erreichen. Für die Messung wurden circa 100 mg der Probensubstanz mit 300 mg BaSO₄ in einer Reibschale vermischt, auf Metallträger aufgebracht und dort zu dünnen Schichten gepresst. Außerdem wurde BaSO₄ als Weißstandard verwendet. Der untersuchte Wellenlängenbereich erstreckte sich von 380 nm < λ < 800 nm. Die Reflexionsspektren wurden von der geräteinternen Software durch die Kubelka - Munk Transformation in Absorptionsspektren umgewandelt. Die Spektren konnten daraufhin in die modifizierte Kubelka - Munk Funktion transformiert und gegen die Photonenenergie E aufgetragen werden. Der Schnittpunkt zwischen

Grundlinie und Absorptionskante entspricht dabei dem Wert der optischen Bandlücke. Mittels der Software *OriginPro*^[30] konnten die Spektren ausgewertet werden. Eine detaillierte Beschreibung des für die Bandlückenbestimmung verwendeten Formalismus und Erklärungen zur Theorie finden sich anschaulich beschrieben bei *Cammenga*^[31] und *Dankesreiter*.^[32]

4 Die Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_x\text{SbS}_3$

4.1 Einleitung

Das folgende Kapitel handelt von einer Mischkristallreihe der beiden Randphasen Li_3SbS_3 und Cu_3SbS_3 . Dafür wurde die Zusammensetzung in 10 % Schritten variiert. Daraus ergibt sich für die Mischkristallreihe die allgemeine Zusammensetzung $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_x\text{SbS}_3$ ($0 < x < 1$ mit $\Delta x = 0.1$). Erste Ergebnisse konnten bereits im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit erhalten werden.^[33] In jener Arbeit wurden weniger Mischkristalle untersucht, so dass nur zu einer geringen Anzahl von Zusammensetzungen die elektrischen Eigenschaften sowie die Kristallstruktur aufgeklärt werden konnten. Ziel dieser Arbeit ist es, die Mischkristallreihe detaillierter zu betrachten und bezüglich ihrer Eigenschaft als Ionenleiter zu validieren sowie das strukturelle und physikalische Verhalten zu beleuchten.

4.2 Literaturübersicht

Die beiden Ausgangsverbindungen Li_3SbS_3 und Cu_3SbS_3 werden in der Literatur ausführlich behandelt. Neben diesen Verbindungen sind weitere mit der allgemeinen Zusammensetzung $M_3^I\text{SbS}_3$ ($M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$) literaturbekannt. Während von den Alkalimetallthioantimonaten und von Tl_3SbS_3 immer nur eine Modifikation vorkommt, weisen die entsprechenden Münzmetallanalogen Phasenübergänge auf. Für Tl_3SbS_3 wurde von *Rey et al.* sowie von *Hussain et al.* die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}m$ bestimmt.^[34,35] Die Verbindungen $M_3^I\text{SbS}_3$ mit den schwereren Homologen von Lithium kristallisieren alle in der kubischen Raumgruppe $P2_13$.^[36,37] Für Ag_3SbS_3 sind mit $P2_1/c$ ^[38] und $R3c$ ^[39,40] zwei Raumgruppen bekannt. Bei $P2_1/c$ handelt es sich um die Tieftemperaturmodifikation. Oberhalb von 7 °C ist die trigonale Raumgruppe $R3c$ stabil.

In der Literatur sind nicht nur ternäre Verbindungen mit der allgemeinen Formel $M_3^I\text{SbS}_3$ ($M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$) beschrieben, sondern es finden sich mit $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ ^[41], K_2CuSbS_3 ^[42], $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ^[43] und $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ^[43] auch eine Reihe von quarternären Alkalimetallthioantimonaten. Im Unterschied zu der vorliegenden Arbeit erfolgten die Synthesen durch Solvothermalverfahren in Autoklaven. Einzig

K_2CuSbS_2 synthetisierte man durch Hochtemperatursynthese. Bis auf $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ kristallisieren die genannten Verbindungen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Bei *Olivier-Fourcade et al.* wird Li_3SbS_3 zum ersten Mal erwähnt, jedoch ohne genaue Angaben über die Raumgruppe beziehungsweise die Gitterparameter.^[44] *Huber et al.* gelang es, an einem Einkristall die Struktur aufzuklären. Li_3SbS_3 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. *Huber* beschreibt Li_3SbS_3 als Ionenleiter mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sigma = 5.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 294 °C.^[27] Die von *Olivier-Fourcade et al.* als $\beta\text{-Li}_3\text{SbS}_3$ beschriebene Hochtemperaturmodifikation konnte von *Huber* als $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ identifiziert werden.^[27]

Cu_3SbS_3 wurde in der Literatur erstmals 1971 von *Godovikov et al.*^[45] und im Folgejahr von *Skinner et al.* beschrieben.^[46] Das entsprechende Mineral *Skinnerit* wurde von *Karup-Møller et al.* entdeckt.^[47] Die beobachtete Polymorphie von Cu_3SbS_3 wurde erstmals von *Whitfield*^[48] und anschließend von *Pfitzer*^[49] genauer beleuchtet. Bei Temperaturen unterhalb von -9 °C liegt $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ vor. Zwischen -9 °C und 122 °C ist die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ ($\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$) stabil. Die Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ existiert oberhalb von 122 °C und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ zeichnet sich durch eine hohe Ionenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-3} - $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ aus.^[49,50] Cu_3SbS_3 ist ebenso Bestandteil der aktuellen Forschung. Vor allem die Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikel^[51,52] sowie die Verwendung von Cu_3SbS_3 als Absorber in Solarzellen^[53], als Photokatalysator^[54] oder dotiert mit Übergangsmetallen wie Eisen als Thermoelektrikum^[55] geraten zunehmend in den Fokus der Forschung.

Cu_3SbSe_3 kristallisiert nach *Whitfield*^[48] und *Pfitzer*^[56] in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Von *Pfitzer*^[57] und *Fiedler*^[58] wurden Untersuchungen an der Mischkristallreihe $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-3x}\text{Se}_{3x}$ durchgeführt.

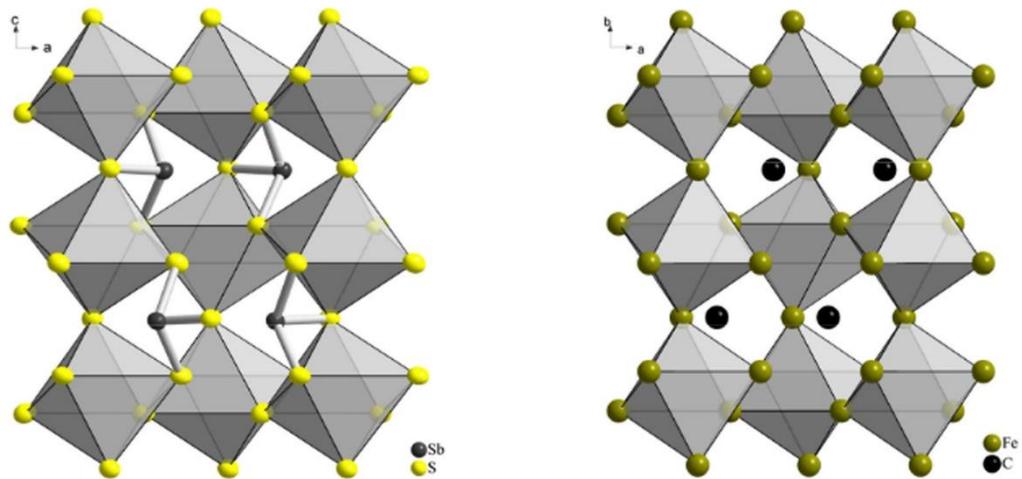


Abbildung 4.1 Vergleich von Li_3SbS_3 (links, Lithium nicht dargestellt) mit Fe_3C (rechts).^[59]

Sowohl Cu_3SbS_3 als auch Li_3SbS_3 lassen sich vom Fe_3C - Typ ableiten. Eisencarbid kommt in der Natur als Mineral Zementit vor. Dieses besteht aus von Eisenatomen gebildeten, nicht besetzten Fe_6 - Oktaedern, sowie trigonalen Fe_6 - Prismen, die durch Kohlenstoffatome zentriert sind (vgl. Abbildung 4.1). Abbildung 4.2 zeigt vom Aristotyp Fe_3C ausgehend anhand eines „Bärnighausen - Stammbaum“ die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von Fe_3C und Li_3SbS_3 .^[59,60] Abbildung 4.3 zeigt mittels „Bärnighausen - Stammbaum“ die strukturellen Zusammenhänge der drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 .^[57,60]

Im Vergleich zu Fe_3C werden in Cu_3SbS_3 beziehungsweise Li_3SbS_3 die Eisenpositionen von Schwefelatomen und die Kohlenstoffpositionen von Antimonatomen eingenommen. Die Lage der Antimonatome ist jedoch in Richtung zu einer der Dreiecksflächen hin verschoben, sodass trigonal - pyramidale SbS_3 - Baueinheiten resultieren. In der Kristallstruktur von Cu_3SbS_3 beziehungsweise Li_3SbS_3 treten zusätzliche Atompositionen auf, sodass man von einem aufgefüllten Fe_3C - Typ spricht. Diese Atomlagen werden in Cu_3SbS_3 von Kupferatomen und in Li_3SbS_3 von Lithiumatomen besetzt.

		t_2		
		→		
<i>Pnma</i> Fe_3C				<i>Pna2</i> ₁ Li_3SbS_3
		<i>a, c, -b</i> $+(0, 0, \frac{1}{4})$		
		→		
<i>Pnma</i> <i>a, b, c</i> Fe_3C		→	<i>Pnam</i> <i>a, c, -b</i> Fe_3C	→
			→	<i>Pna2</i> ₁ $+(0, 0, \frac{1}{4})$
				→
				<i>Pna2</i> ₁ Li_3SbS_3
				4a: 1 0.1815 0.3375 0.1834
				4a: 1 0.8185 0.6625 0.3166
				4a: S1 1 0.1633 0.3034 0.1826
				4a: S3 1 0.8212 0.7039 0.3073
8d: Fe1 0.1815 0.0666 0.3375	→	8d: Fe1 0.1815 0.3375 0.9334	↗ ↘	
				4a: 1 0.0367 0.8402 0
				4a: S2 1 0.0367 0.8637 0.9919
4c: Fe2 .m. 0.0367 $\frac{1}{4}$ 0.8402		4c: Fe2 .m. 0.0367 0.8402 $\frac{3}{4}$		
				4a: 1 0.8770 0.4440 0
				4a: S2 1 0.7646 0.3951 0
4c: C .m. 0.8770 $\frac{1}{4}$ 0.4440		4c: Fe2 .m. 0.8770 0.4440 $\frac{3}{4}$		

Abbildung 4.2 Strukturverwandschaft von Zementit (Fe_3C) und Li_3SbS_3 anhand eines Bärnighausen Stammbaums.^[59,60] Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Struktur von Li_3SbS_3 invertiert.

Die Kristallstruktur von Li_3SbS_3 setzt sich aus isolierten, trigonal pyramidalen SbS_3 - Einheiten, die zick-zack-artig entlang *a* gestapelt sind, zusammen. Die trigonalen SbS_3 - Pyramiden sind untereinander über LiS_x - Einheiten verknüpft. In Li_3SbS_3 liegen die Lithiumatome entweder verzerrt oktaedrisch (Li1) oder verzerrt tetraedrisch (Li2 und Li3) von Schwefel koordiniert vor (vgl. Abbildung 4.4).

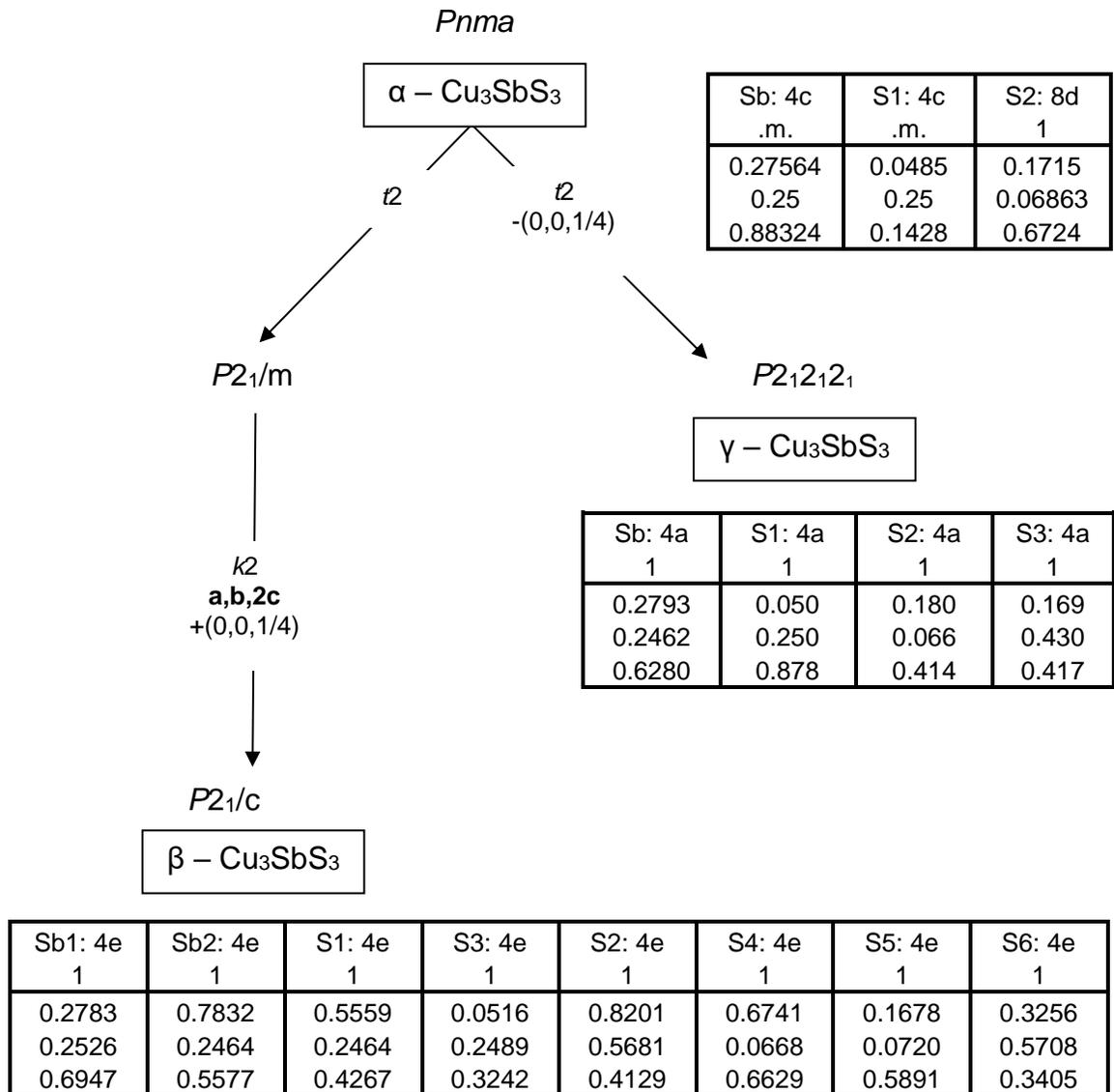


Abbildung 4.3 Gruppe-Untergruppe-Beziehung für drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 . Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten für $\beta - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ in die äquivalente Zelle mit dem Ursprung bei 0, 0.5, 0.5 transformiert.^[49,57,60]

Die Atomabstände innerhalb der $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Baueinheiten sind im Bereich von $d(\text{Sb} - \text{S}) = 2.42 - 2.45 \text{ \AA}$. Zwei LiS_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft. Die Abstände zwischen Lithium und Schwefel liegen im Bereich von $d(\text{Li}_2 - \text{S}) = 2.41 - 2.49 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li}_3 - \text{S}) = 2.42 - 2.60 \text{ \AA}$. Li_1 ist zu einer Ecke des LiS_6 -Oktaeders hin verschoben. Daraus ergibt sich eine 5 + 1 Koordination mit Schwefel. Die Abstände betragen $d(\text{Li}_1 - \text{S}) = 2.52 - 2.78 \text{ \AA}$ für die fünf kürzeren Bindungen und $d(\text{Li}_1 - \text{S}) = 3.52 \text{ \AA}$ für die Längere.^[27]

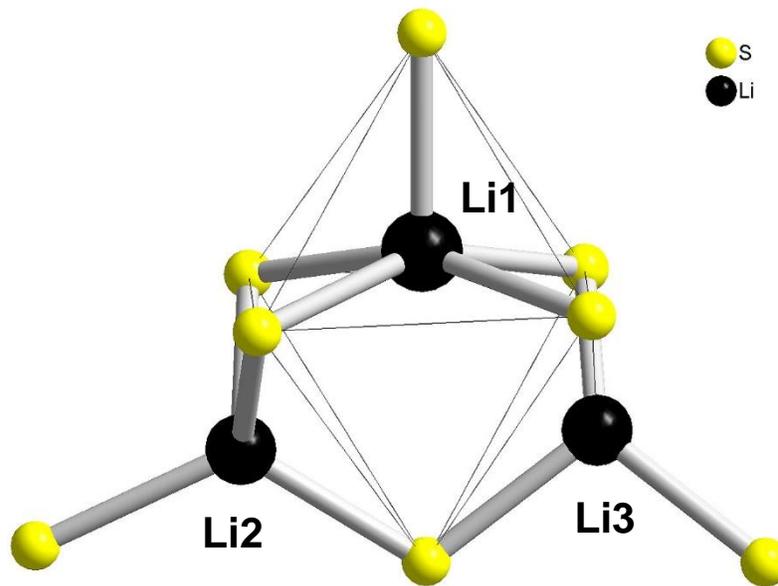


Abbildung 4.4 Koordination der Lithiumlagen durch Schwefelatome.

Wie einleitend beschrieben, sind von Cu_3SbS_3 drei Modifikationen bekannt. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Belegung der Oktaederflächen mit Kupfer. *Pfitzner* zeigte, dass es vier Möglichkeiten gibt, wie sich die Kupferatome auf die Oktaederflächen verteilen. Kupfer kann auf zwei Flächen, die eine gemeinsame Ecke oder Kante besitzen, auf zwei gegenüberliegenden Flächen oder auf vier Flächen liegen. In α - Cu_3SbS_3 ist Kupfer entweder tetraedrisch oder trigonal-planar von Schwefel koordiniert. Die trigonal-planar koordinierten Positionen verteilen sich auf vier Flächen der Oktaeder. Die zwischenatomaren Abstände betragen $d(\text{Sb} - \text{S}) = 2.46 \text{ \AA}$, $d(\text{Cu} - \text{S}) = 2.17 - 2.32 \text{ \AA}$ für trigonal und $d(\text{Cu} - \text{S}) = 2.11 - 2.61 \text{ \AA}$ für tetraedrisch koordinierte Kupferatome. Außerdem tritt ein kurzer Abstand $d(\text{Sb} - \text{Cu}) = 2.61 \text{ \AA}$ auf. Aufgrund der Unordnung der Kupferlagen kommen besonders kurze Abstände $d(\text{Cu} - \text{Cu}) = 1.27 - 2.10 \text{ \AA}$ zwischen zwei benachbarten Lagen vor. Bei $121 \text{ }^\circ\text{C}$ findet ein Übergang höherer Ordnung von α - Cu_3SbS_3 nach β - Cu_3SbS_3 statt. Dabei spalten die Antimonposition und eine Schwefelposition in zwei symmetrieunabhängige Lagen und eine

Schwefellage in vier Positionen auf. Während in α - Cu_3SbS_3 noch eine Kupferlage tetraedrisch koordiniert ist, liegt Kupfer in β - Cu_3SbS_3 ausschließlich trigonal - planar koordiniert vor. In α - Cu_3SbS_3 erfolgt die Verteilung der Kupferatome auf die Oktaederflächen einheitlich, in β - Cu_3SbS_3 treten zwei unterschiedliche Verteilungen auf. So werden einerseits gegenüberliegende und andererseits eckenverknüpfte Oktaederflächen von Kupfer besetzt. Durch diese unterschiedliche Besetzung sind die Oktaederlücken nicht mehr symmetrieäquivalent und es tritt eine Verdopplung der c - Achse auf. In β - Cu_3SbS_3 sind die Abstände $d(\text{Sb} - \text{S}) = 2.45 - 2.48 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu} - \text{S}) = 2.24 - 2.36 \text{ \AA}$. Die Abstände zwischen Kupferlagen sind mit $d(\text{Cu} - \text{Cu}) = 2.63 - 3.02 \text{ \AA}$ deutlich länger wie in α - Cu_3SbS_3 . Der Übergang von β - Cu_3SbS_3 nach γ - Cu_3SbS_3 bei $-9 \text{ }^\circ\text{C}$ ist erster Ordnung und erfolgt unter Erhöhung der Symmetrie. Wie in β - Cu_3SbS_3 sind die Kupferatome in γ - Cu_3SbS_3 ausschließlich trigonal - planar koordiniert. Im Gegensatz zu β - Cu_3SbS_3 erfolgt in γ - Cu_3SbS_3 die Verteilung von Kupfer einheitlich auf eckenverknüpfte Oktaederflächen und somit verschwindet die Verdoppelung der c - Achse. Die zwischenatomaren Abstände liegen im Bereich $d(\text{Sb} - \text{S}) = 2.45 - 2.50 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu} - \text{S}) = 2.20 - 2.36 \text{ \AA}$. Allen Modifikationen ist gemeinsam, dass die Kupferatome in den Schichten der Oktaederlücken parallel zu (010) lokalisiert sind. Daraus ergeben sich Bereiche, in denen entweder $[\text{CuS}_3]$ - oder $[\text{SbS}_3]$ - Einheiten vorliegen.^[50,57]

4.3 Darstellung

Für die Synthese der zu untersuchenden Mischkristalle wurde Lithiumsulfid, Kupfer, Antimon und Schwefel in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen eingewogen, homogenisiert und in einen Graphittiegel gegeben. Der Tiegel wurde luftdicht in eine Quarzampulle eingeschmolzen und mit einer Heizrate von $0.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in einem Röhrenofen auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das langsame Heizen sollte verhindern, dass Schwefel zu schnell in die Gasphase übergeht und so die Ampulle zum Zerbersten bringt. Ein anderer Aspekt für die niedrige Heizrate war, für eine kontrollierte Reaktion des Schwefels mit elementarem Kupfer zu sorgen. Denn diese Reaktion ist stark exotherm und kann auch zu Beschädigungen der Ampulle führen. Nach 24 Stunden bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Temperatur mit $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht

und bei der Temperatur für sechs Tage belassen. Nachfolgend wurden die Quarzampullen in Wasser abgeschreckt, der Inhalt der Graphittiegel gemörsert und für weitere sieben Tage bei 500 °C in einer graphitierten Quarzampulle getempert. Nach Abkühlen ohne Kühlrate und erneutem Homogenisieren wurden die Proben final für zwei Wochen bei 500 °C getempert. Abschließend kühlten die Ampullen mit einer Kühlrate von 0.3 °C/min ab. Anschließende Pulverdiffraktometrie zeigte die Phasenreinheit der Mischkristalle (siehe Kapitel 4.4). Vereinzelt konnte eine leichte Verbreiterung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden, was auf eine statistische Verteilung von Mischkristallen mit einer ähnlichen Zusammensetzung hindeutete. Dies konnte jedoch durch erneutes Homogenisieren und anschließendes Tempern für sieben Tage beseitigt werden. Die Produkte weisen eine hohe Instabilität gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit auf.

4.4 Pulverdiffraktometrie

Die Produkte wurden in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert und in Markröhrchen ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) gefüllt. Die Messungen erfolgten an einem STOE STADI P mit $\text{MoK}\alpha_1$ - Strahlung ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$). Die Produkte sind phasenrein entstanden. Die verfeinerten Zellparameter der synthetisierten Produkte der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die zugehörigen Reflexlisten befinden sich im Anhang A.2.1. In Abbildung 4.5 sind die erhaltenen Gitterparameter der Substitutionsverbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ graphisch aufgetragen. Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 zeigen den Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ als einen Vertreter der kupferreichen Seite der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ mit dem Pulverdiffraktogramm von β - Cu_3SbS_3 beziehungsweise γ - Cu_3SbS_3 . Die Vergleiche zeigen teils deutliche Unterschiede. Ausschnitte der zugehörigen Pulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ im Vergleich mit den Randphasen zeigt Abbildung 4.8.

Wie aus Tabelle 4.1 und Abbildung 4.5 hervorgeht, lässt sich bei der Änderung der Länge der b - Achse der Mischkristalle mit zunehmendem Kupfergehalt kein Trend erkennen. Die Werte für die a - und c - Achse sowie das Volumen V nehmen hingegen kontinuierlich bis $x = 0.6$ ab. Anschließend steigen sie wieder an.

Die Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$

Das deutet darauf hin, dass ab der Zusammensetzung $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ auch strukturelle Änderungen auftreten. Dafür wurden die Intensitäten bestimmter Reflexe betrachtet. Die Reflexlagen und Intensitäten listet Tabelle 4.2 auf.

Tabelle 4.1 Übersicht über die aus Pulverdiffraktometrie erhaltenen Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ im Vergleich mit den Randphasen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die b - und c -Achse bei Cu_3SbS_3 invertiert.

Zusammensetzung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Li_3SbS_3 ^[59]	7.967(1)	6.788(1)	10.091(1)	545.8(1)
$\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$	7.919(2)	6.742(2)	10.085(2)	538.4(3)
$\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$	7.883(2)	6.700(1)	10.073(2)	532.0(2)
$\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$	7.846(1)	6.665(1)	10.077(2)	526.9(2)
$\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$	7.822(2)	6.622(2)	10.101(1)	523.2(3)
$\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$	7.767(2)	6.590(2)	10.076(3)	515.8(3)
$\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$	7.722(2)	6.559(2)	10.087(3)	511.0(3)
$\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$	7.751(3)	6.573(2)	10.172(3)	518.2(4)
$\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$	7.750(3)	6.573(2)	10.211(3)	520.1(4)
$\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$	7.774(2)	6.585(3)	10.240(3)	524.2(3)
α - Cu_3SbS_3 ^[49]	7.828(3)	6.604(3)	10.276(4)	531.2(2)
β - Cu_3SbS_3 ^[49]	7.808(1)	13.268(2) $\beta = 90.31(1)$	10.233(2)	1060.1(2)
γ - Cu_3SbS_3 ^[49]	7.884(2)	6.623(2)	10.219(2)	533.6(2)

Bei genauer Untersuchung der Reflexpositionen lässt sich erkennen, dass zum Beispiel sich die Position des (200) - Reflexes mit zunehmendem Kupfergehalt zuerst nach größeren Werten von 2Θ verschiebt und sich ab der Zusammensetzung von $x = 0.6$ wieder zu kleineren Winkeln bewegt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Änderung der Länge der a -Achse. Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Produkte der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ zeigt zudem, dass beispielsweise die Intensität des (011) oder des (111) - Reflexes im Bereich von circa 7° beziehungsweise 9° 2Θ mit zunehmendem Kupfergehalt abnimmt, wobei der (011) - Reflex zuerst ansteigt, ab $x = 0.3$ wieder abnimmt und ab einer Zusammensetzung von $x = 0.7$ komplett verschwindet. Wie der (200) - Reflex verschiebt sich der (131) Reflex bis zu einer Zusammensetzung von $x = 0.6$ zu größeren Werten von 2Θ . Anschließend bewegt er sich wieder zu kleineren Werten von 2Θ . Hinweise für eine Strukturänderung können jedoch nicht gezogen werden, da die auftretenden Reflexe bezüglich der systematischen

Auslöschungsbedingungen der jeweiligen Raumgruppen sowohl in $Pna2_1$ als auch in $Pnma$ erlaubt sind.

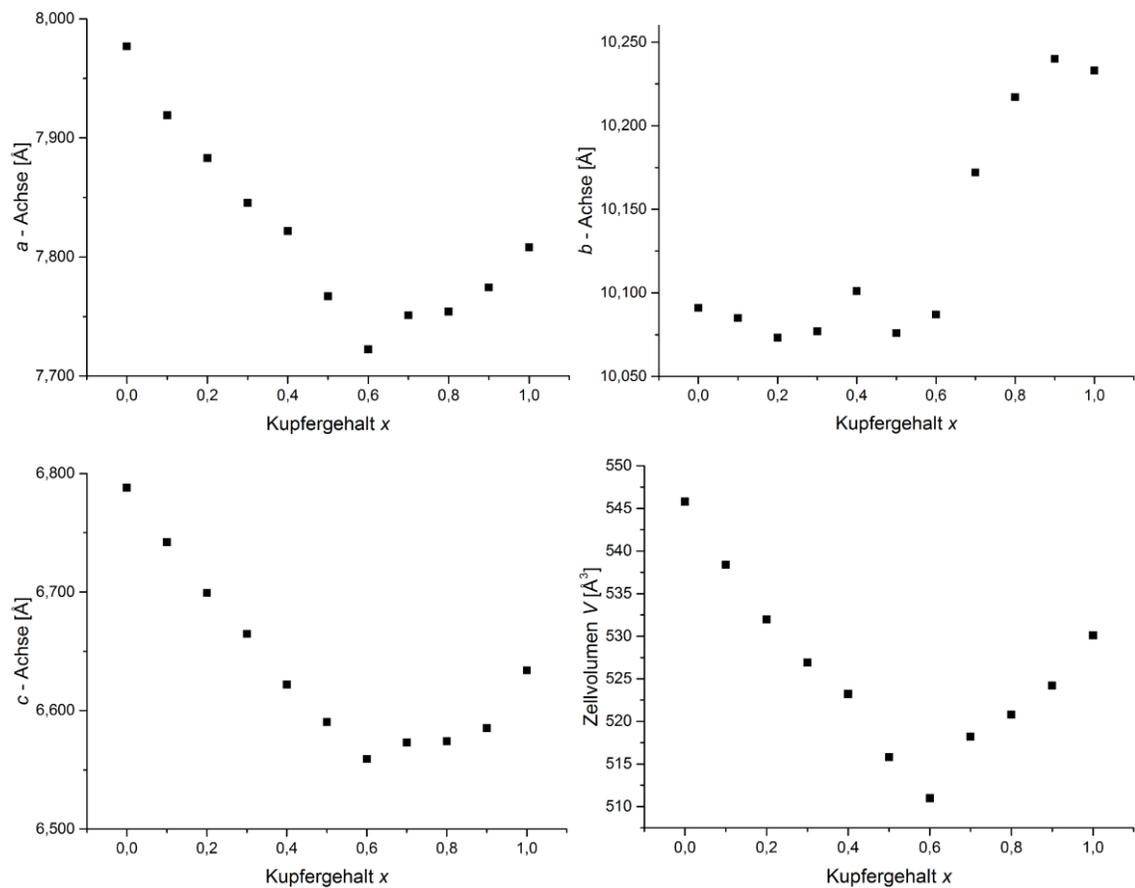


Abbildung 4.5 Graphische Auftragung der erhaltenen Gitterparameter im Vergleich mit den Randphasen Li_3SbS_3 und α - Cu_3SbS_3 . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die entsprechenden Gitterparameter von β - und γ - Cu_3SbS_3 nicht aufgeführt.

Tabelle 4.2 Übersicht über Position und relative Intensität ausgewählter Reflexe in $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_3\text{SbS}_3$.

Reflex	(011)		(111)		(200)		(131)	
	Position [$^{\circ} 2\theta$]	Intensität (relativ)	Position [$^{\circ} 2\theta$]	Intensität (relativ)	Position [$^{\circ} 2\theta$]	Intensität (relativ)	Position [$^{\circ} 2\theta$]	Intensität (relativ)
$\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$	7.256	43.5	8.892	100	10.272	36.9	14.487	78.8
$\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$	7.291	47.4	8.935	97.6	10.325	38.9	14.520	100
$\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$	7.312	52.5	8.965	93.0	10.366	39.7	14.541	100
$\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$	7.404	40.0	9.086	25.5	10.541	55.0	14.598	100
$\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$	7.372	15.1	9.045	37.7	10.481	39.5	14.595	100
$\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$	7.402	6.8	9.086	32.9	10.542	59.3	14.608	100
$\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$	-	0	9.035	14.6	10.502	42.0	14.465	100
$\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$	-	0	9.040	20.1	10.500	49.4	14.466	100
$\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$	-	0	9.017	13.4	10.466	37.5	14.430	100

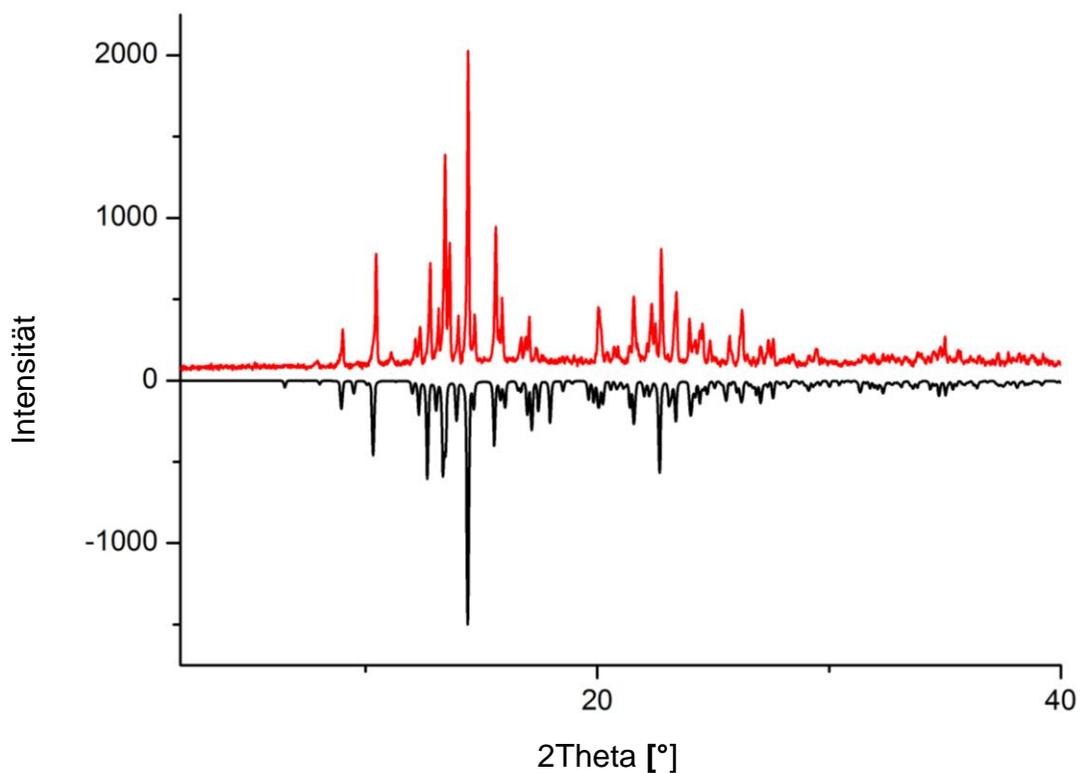


Abbildung 4.6 Gemessenes (positive Intensität) von $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ und das aus Einkristalldaten berechnete (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von $\beta - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$.

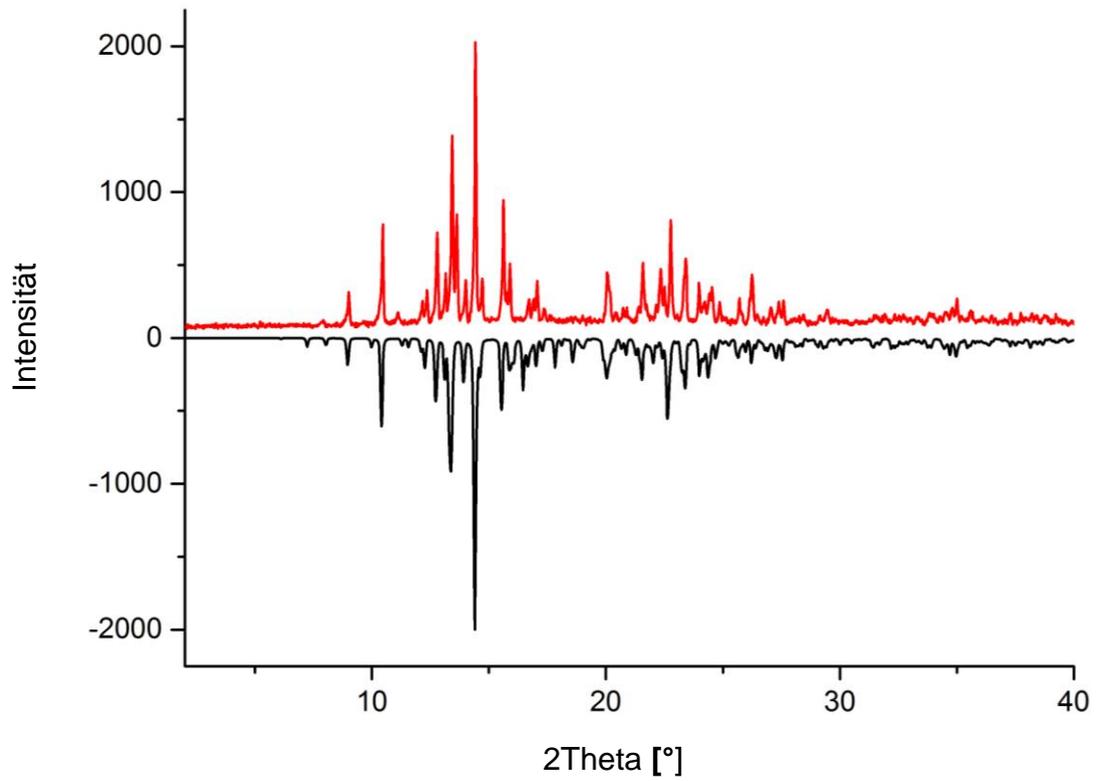


Abbildung 4.7 Gemessenes (positive Intensität) von $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ und das aus Einkristalldaten berechnete (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von $\gamma\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$.

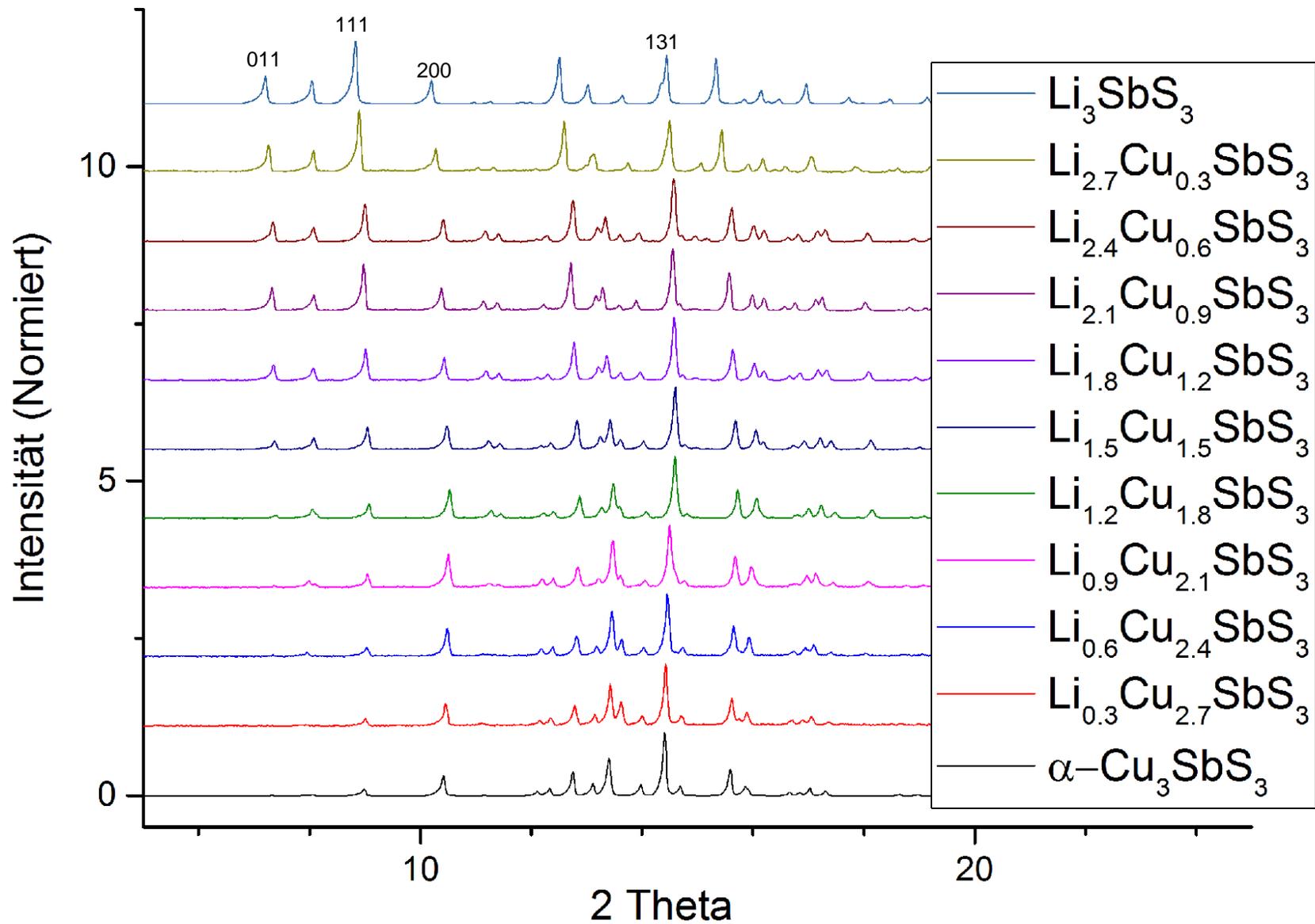


Abbildung 4.8 Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Vertreter der Mischkristallreihe mit den Randphasen Li_3SbS_3 und Cu_3SbS_3 . Aus Gründen der Übersicht wurde nur das Diffraktogramm von $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ aufgeführt.

Zur weiteren Überprüfung wurde von einer Verbindung mit einem höheren und von einer Verbindung mit einem niedrigeren Kupfergehalt als $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ Strukturanalyse am Einkristall vorgenommen (siehe Kapitel 4.5). Aus den in Kapitel 4.5 erhaltenen Strukturdaten wurden theoretische Pulverdiffraktogramme berechnet und mit den gemessenen verglichen. Beide gemessenen Diffraktogramme zeigen große Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten. Abbildung 4.9 zeigt beispielhaft den Vergleich für $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$.

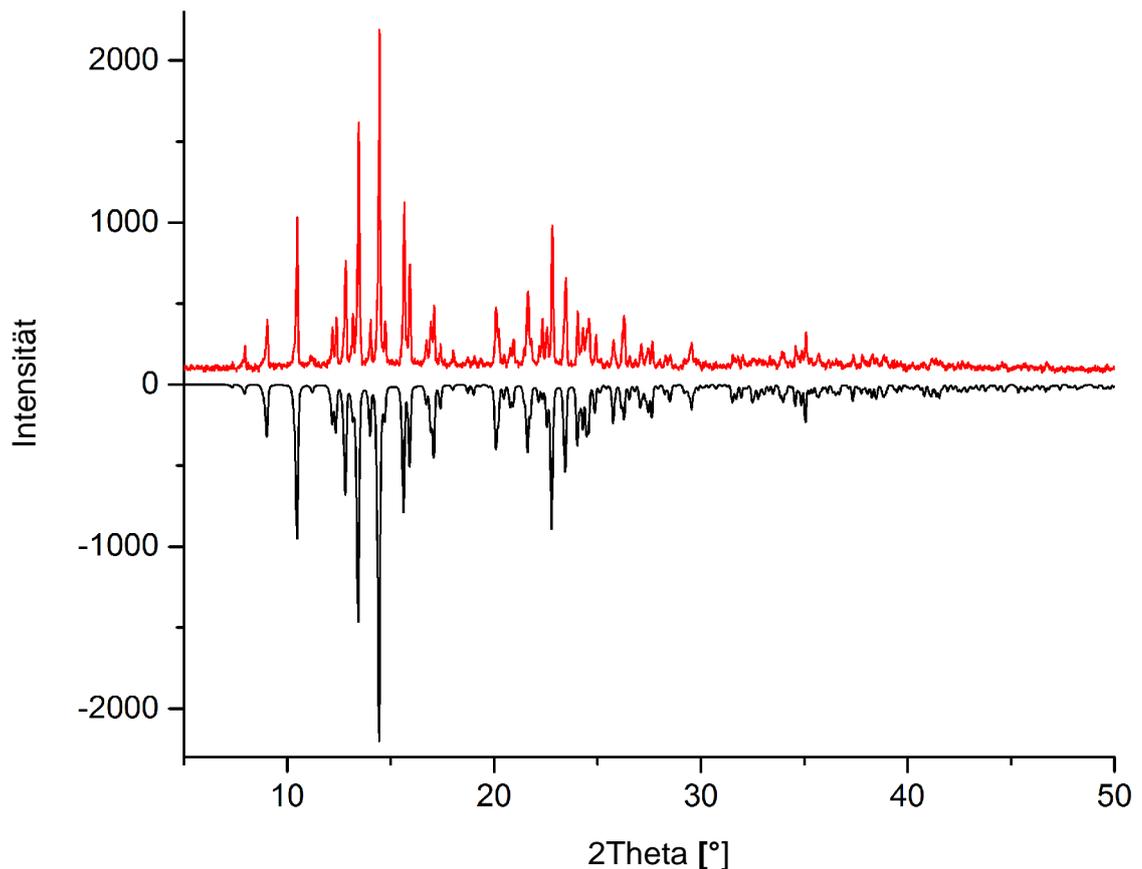


Abbildung 4.9 Vergleich von gemessenem und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$.

4.5 Einkristallstrukturanalyse

Im Folgenden werden zwei Einkristallstrukturen, $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ als Vertreter für die lithium- und $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ repräsentativ für die kupferreiche Seite der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$, vorgestellt und untereinander sowie mit den Randphasen Li_3SbS_3 und Cu_3SbS_3 verglichen.

Die Struktur von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ wurde mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse anhand eines roten Kristalls an einem Agilent SuperNova

Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei 123 K bestimmt. Bei dem betrachteten Kristall handelte es sich um einen Inversionszwilling. Die Lösung der Struktur erfolgte mit *ShelxT*, die Strukturverfeinerung mit *ShelxL*. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ kristallisiert isotyp zu Li_3SbS_3 in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterparametern $a = 7.777(1) \text{ \AA}$, $b = 6.629(1)$, $c = 10.035(1) \text{ \AA}$, $V = 517.4(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die Atomlagen sind in Tabelle 4.3, die kristallographischen Daten in Tabelle 4.5 und die Auslenkungsparameter im Anhang A.2.2 aufgelistet. Ausgewählte Bindungsabstände sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} [\text{\AA}^2]$ für $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$.

Atom	Wyck	sof	x	y	z	Ueq
Sb1	4a	1.0	0.2312(3)	0.1166(4)	0.6867(6)	0.00767(7)
S1	4a	1.0	0.3438(2)	0.3171(2)	0.5013(2)	0.0089(2)
S2	4a	1.0	0.1705(2)	0.8094(2)	0.3808(2)	0.0088(2)
S3	4a	1.0	0.4640(1)	0.8639(2)	0.6916(2)	0.0100(2)
Li1/Cu1	4a	0.48/0.52	0.3956(1)	0.6676(1)	0.5069(1)	0.0126(2)
Li2/Cu2	4a	0.51/0.49	0.2467(4)	0.1419(5)	0.3076(4)	0.017(1)
Li3	4a	1.0	0.056(1)	0.464(2)	0.461(1)	0.021(2)

Tabelle 4.4 Ausgewählte interatomare Bindungslängen [\AA] in $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$.

Sb1	- S1	2.448(2)	Li2/Cu2	- S1	2.52(1)	Li1/Cu1	- Li2/Cu2	2.78(1)
	- S2	2.452(2)		- S3	2.68(1)		- Li2/Cu2	3.00(1)
	- S3	2.467(1)		- S3	2.79(1)		- Li3	2.387(4)
						- Li3	3.219(4)	
Li1/Cu1	- S1	2.359(2)	Li3	- S2	2.398(4)			
	- S2	2.356(2)		- S3	2.491(4)	Li3	- Li2/Cu2	2.94(1)
	- S2	2.489(2)		- S3	2.534(4)		- Li2/Cu2	3.02(1)
	- S3	2.326(2)				- Sb	3.377(3)	

Tabelle 4.5 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$.

Verbindung	$\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	221.79
Farbe des Kristalls	rot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$ (No. 33)
Messtemperatur	123 K
Gitterkonstante a [\AA]	7.777(4)
Gitterkonstante b [\AA]	6.629(3)
Gitterkonstante c [\AA]	10.035(5)
Zellvolumen V [\AA^3]	517.4(4)
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
berechnete Dichte ρ_{calc}	2.847
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	7.850
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung [\AA]	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Absorptionskorrektur	numerisch
2θ -Bereich [$^\circ$]	$3.684 \leq 2\theta \leq 37.442$
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 15$
Anzahl der Reflexe, R_{int}	8223, 0,0408
Anzahl unabhängiger Reflexe	2401
Anzahl der Parameter	67
Strukturlösung	<i>ShelxT</i> ^[17]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL</i> ^[19]
R_1 , wR_2 ($I > 3\sigma$)	0.0316, 0.0679
R_1 , wR_2 (gesamte Reflexe)	0.0292, 0.0666
Goof	1.097
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	$\rho_{\text{min}} = -1.29$; $\rho_{\text{max}} = 1.84$
BASF	0.46(4)

$\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ ist isotyp zu Li_3SbS_3 und Li_3AsS_3 . Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ baut sich aus trigonal pyramidalen SbS_3 -Einheiten auf. Diese Baueinheiten sind zick-zack-förmig entlang der a -Achse angeordnet (vgl. Abbildung 4.10). Zwei der drei Antimon-Schwefel Abstände sind mit $d(\text{Sb1} - \text{S}) = 2.45 \text{ \AA}$ gleich lang. Die dritte Bindung weist eine Länge von $d(\text{Sb1} - \text{S}) = 2.47 \text{ \AA}$ auf und ist daher nur minimal länger.

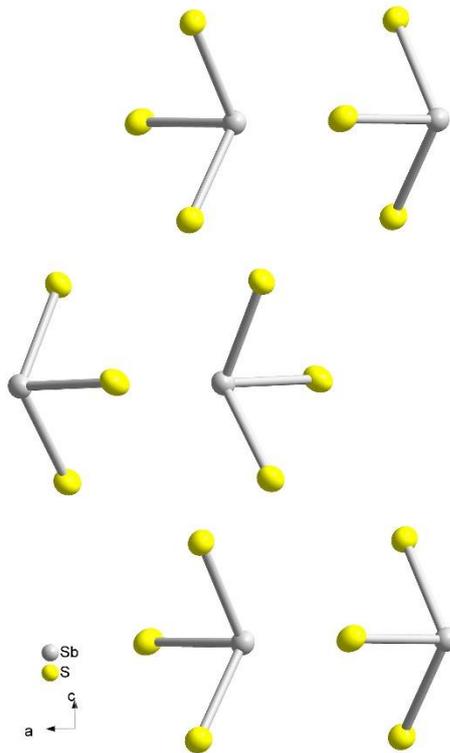


Abbildung 4.10 Darstellung der Anordnung der SbS_3 - Einheiten.

Abbildung 4.11 zeigt die Koordination der reinen Lithiumlage Li_3 (rot) und der beiden mit Lithium und Kupfer mischbesetzten Lagen Li_1/Cu_1 und Li_2/Cu_2 (cyan). Die $\text{Li}/\text{Cu} - \text{S}$ Abstände sind in beiden Lagen mit $d(\text{Li}_1/\text{Cu}_1 - \text{S}) = 2.33 - 2.49 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li}_2/\text{Cu}_2 - \text{S}) = 2.39 - 2.53 \text{ \AA}$ nahezu identisch. Die Bindungsabstände sind damit etwas kürzer wie in der Randphase Li_3SbS_3 ($d(\text{Li} - \text{S}) = 2.41 - 2.49 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li} - \text{S}) = 2.42 - 2.60 \text{ \AA}$, vgl. Kapitel 4.2).^[59] Die Besetzungsverteilung der Lage Li_1/Cu_1 beträgt 0.48 zu 0.52 und die der Lage Li_2/Cu_2 0.51 zu 0.49. Während Lithium sowohl tetraedrisch als auch verzerrt oktaedrisch koordiniert vorkommt, besetzen die Kupferatome ausschließlich die tetraedrisch koordinierten Lagen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Cu' in Festkörperstrukturen tetraedrische oder trigonale Koordinationssphären bevorzugt. Die rein mit Lithium besetzte Lage Li_3 weist analog zu der Randphase Li_3SbS_3 eine 5+1 Koordination mit Schwefel auf. Die Abstände der fünf kürzeren Bindungen liegen zwischen $d(\text{Li}_3 - \text{S}) = 2.47 - 2.79 \text{ \AA}$. Die längere Bindung beträgt $d(\text{Li}_3 - \text{S}) = 3.45 \text{ \AA}$. Dadurch entsteht ein verzerrter Oktaeder und Li_3 ist zu einer Ecke des Oktaeders hin verschoben.

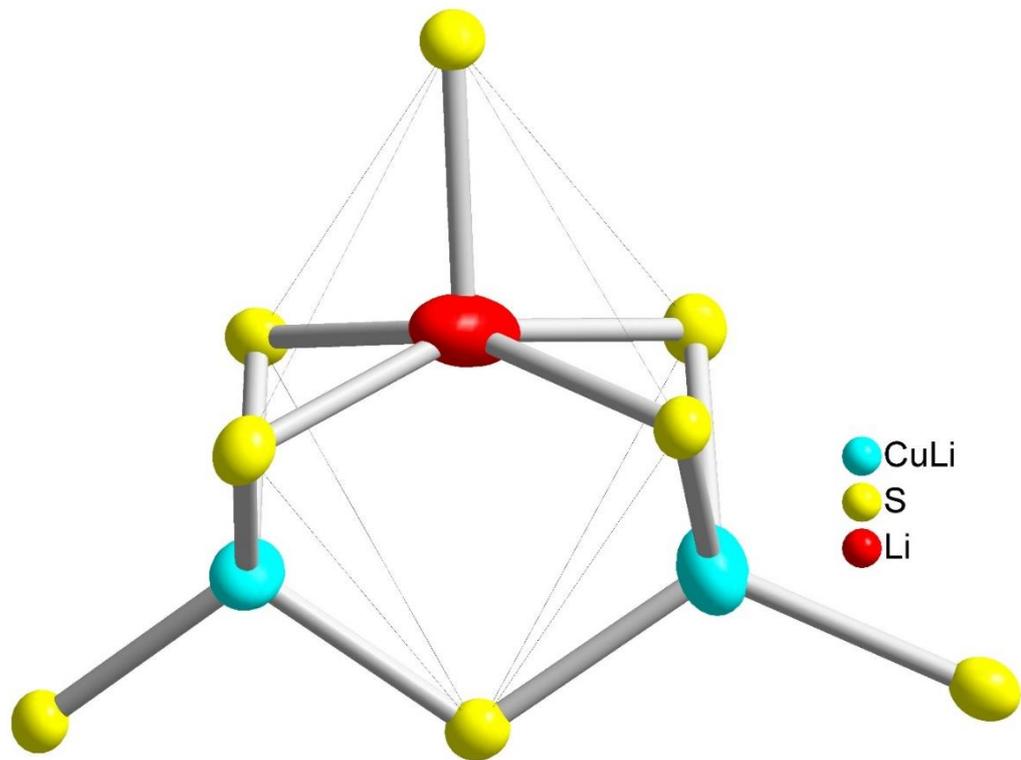


Abbildung 4.11 Die beiden Li/Cu - Mischlagen (cyan) liegen auf zwei eckenverknüpften Oktaederflächen. Die reine Lithiumlage (rot) liegt innerhalb des verzerrten S_6 - Oktaeders, aber deutlich zur Spitze hin verschoben.

Anhand von Pulverdiffraktometrie lässt sich zeigen, dass alle Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$, die einen höheren Kupfergehalt als $\text{LiCu}_2\text{SbS}_3$ aufweisen, eine Änderung der Struktur erfahren (siehe Kapitel 4.4). Um die Struktur der Vertreter der kupferreichen Seite näher zu beleuchten, wurde Röntgen - Einkristallstrukturanalyse an einem violetten Einkristall mittels Agilent SuperNova Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) herangezogen. $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterparametern $a = 7.754(1) \text{ \AA}$, $b = 10.221(1)$, $c = 6.584(1) \text{ \AA}$, $V = 521.8(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die Atomlagen sind in Tabelle 4.6, die kristallographischen Daten in Tabelle 4.7 und die Auslenkungsparameter im Anhang A.2.2 aufgelistet.

Tabelle 4.6 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$.

Atom	Wyck.	sof	x	y	z	U_{eq}
Sb1	4c	1.0	0.7799(1)	0	0.75	0.0144(1)
S1	8d	1.0	0.1710(3)	0.4325(2)	0	0.0144(2)
S2	4c	1.0	0.5468(5)	0.75	0.3619(5)	0.0185(4)
Cu1	8d	0.56	0.1711(1)	0.5956(7)	0.3332(1)	0.067(2)
Cu2	8d	0.32	0.0725(6)	0.5367(4)	0.2228(1)	0.0252(7)
Cu3	8d	0.27	0.3498(8)	0.5956(5)	0.4044(7)	0.0222(6)
Cu4	8d	0.125	0.239(3)	0.618(2)	-0.522(6)	0.049(4)
Li1	4c	0.61	0.097(5)	0.75	0.330(3)	0.029(7)

Tabelle 4.7 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$.

Verbindung	$\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	383.4
Farbe des Kristalls	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (No. 62)
Messtemperatur	123 K
Gitterkonstante <i>a</i> [\AA]	7.754(1)
Gitterkonstante <i>b</i> [\AA]	10.221(1)
Gitterkonstante <i>c</i> [\AA]	6.584(1)
Zellvolumen <i>V</i> [\AA^3]	521.8(1)
Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	4
berechnete Dichte ρ_{calc}	4.8812
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	16.378
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung [\AA]	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Absorptionskorrektur	numerisch
2θ -Bereich [$^\circ$]	$3.68 \leq 2\theta \leq 37.43$
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 11$
Anzahl der Reflexe, R_{int}	8374, 0.04
Anzahl unabhängiger Reflexe	1401
Anzahl der Parameter	133
Strukturlösung	<i>ShelxT</i> ^[19]
Strukturverfeinerung	<i>Jana2006</i> ^[20]
R_1 , wR_2 ($I > 3\sigma$)	0.0335, 0.0526
R_1 , wR_2 (gesamte Reflexe)	0.0389, 0.0535
Goof	2.550
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	$\rho_{\text{min}} = -1.14$; $\rho_{\text{max}} = 1.61$

Ähnlich der Kristallstruktur von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ besteht $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ aus trigonal pyramidalen SbS_3 -Baueinheiten, die ebenso im Zick-Zack in a -Richtung angeordnet sind und bei denen zwei der drei Sb - S Bindungen mit $d(\text{Sb} - \text{S}) = 2.46 \text{ \AA}$ identisch sind. Die dritte Bindung ist ebenfalls mit $d(\text{Sb} - \text{S}) = 2.48 \text{ \AA}$ nur geringfügig länger. Jedoch liegen die SbS_3 -Einheiten nicht isoliert vor. Mit einem Abstand von nur 2.57 \AA liegt die Antimonlage beträchtlich nah an der Lithiumlage. Wenn man die Koordination der Lithiumlage genauer betrachtet, wird deutlich, dass eine Wechselwirkung des Lithiums mit dem freien Elektronenpaar des Antimons vorliegt. Lithium ist trigonal - planar von Schwefel koordiniert. Jedoch ist die Position des Lithiums aus der von den Schwefelatomen aufgespannten Ebene heraus in Richtung des Antimons verschoben. Dies lässt sich auch anhand der Bindungswinkel erkennen. Im Gegensatz zu einem Winkel von 120° bei einer idealen trigonal planaren Koordination betragen die von Schwefel und Lithium aufgespannten Winkel in $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ 127.6° beziehungsweise 99.6° . Die Schwefelatome bilden eckenverknüpfte Oktaeder. Die Hälfte der Oktaederflächen sind mit Kupferlagen besetzt. Dabei sind immer zwei Lagen auf benachbarten, kantenverknüpften Flächen. Spiegelt man die beiden Kupferlagen am Inversionszentrum des Oktaeders, erhält man die beiden verbleibenden Kupferpositionen (vgl. Abbildung 4.12).

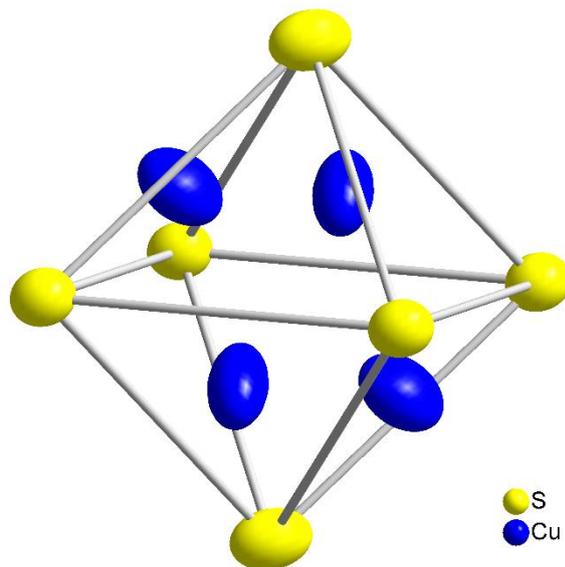


Abbildung 4.12 In $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ bilden sechs Schwefelatome ein Oktaeder, auf dessen Dreiecksflächen Kupferlagen liegen.

Der kürzeste Abstand zwischen zwei benachbarten Kupferlagen beträgt lediglich 1.95 Å und liegt somit in einem ähnlichen Bereich wie in α - Cu_3SbS_3 (2.10 Å, vgl. Kapitel 4.2). Zwischen zwei benachbarten Kupferlagen eckenverknüpfter Oktaeder befinden sich zusätzlich zwei stark delokalisierte Kupferlagen. Dies führt zur Bildung von einer Kette von Kupferatomen und ist ein Indiz für die hohe Beweglichkeit der Kupferionen. In Abbildung 4.13 wird die Besetzung im Oktaeder dargestellt sowie die Verknüpfung zweier Oktaeder und die Besetzung der Zwischenräume zwischen den Oktaedern. Ausgewählte Bindungsabstände sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

Tabelle 4.8 Ausgewählte interatomare Bindungslängen [Å] in $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$.

Sb1	- S1	2.460(2) x2	Cu2	- S1	2.251(1)	Cu4	- S1	2.272(1)
	- S2	2.477(1)		- S1	2.293(1)		- S1	2.325(1)
	- Li	2.573(2)		- S2	2.268(1)		- Li1	2.017(2)
Cu1	- S1	2.272(2)	Cu3	- S1	2.274(2) x2	Li1	- S1	2.442(1) x2
	- S1	2.335(2)		- S2	2.193(4)		- S2	2.132(1)
	- S2	2.233(1)		-Cu4	1.949(3)		- Cu1	1.909(1) x2

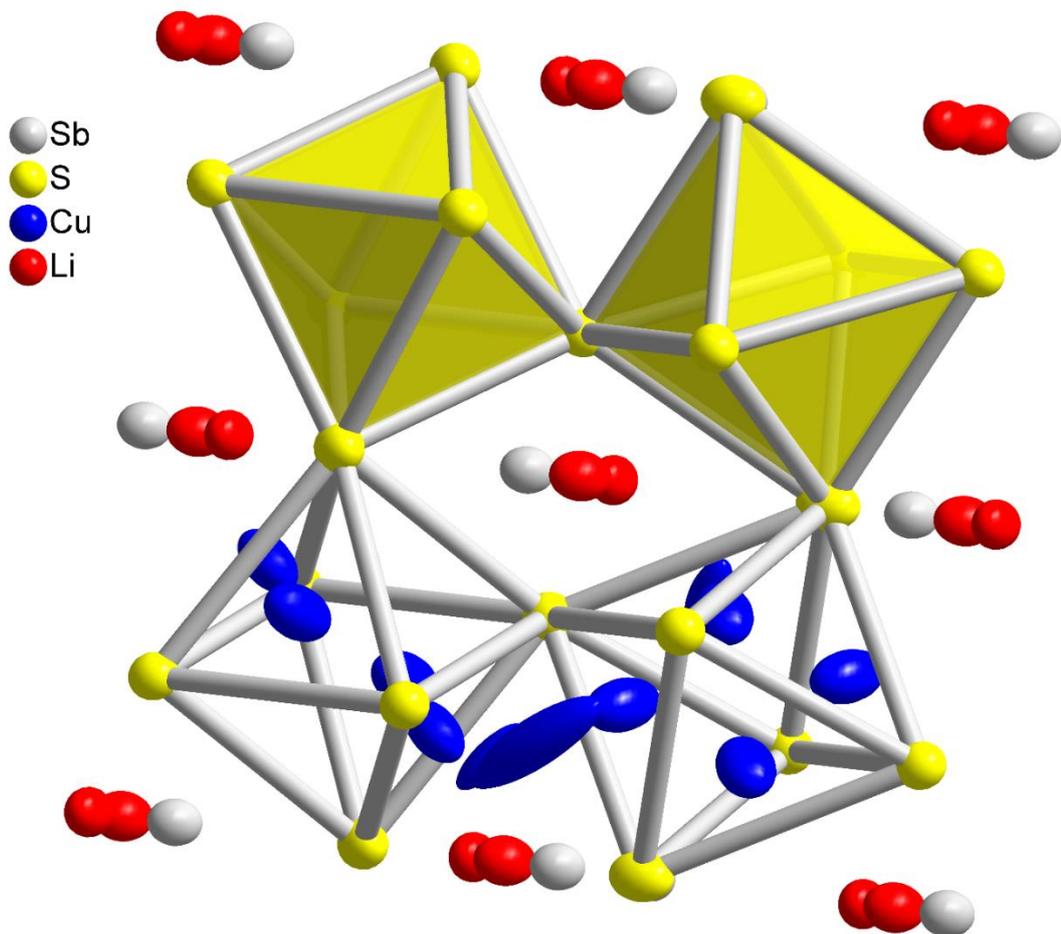


Abbildung 4.13 Verknüpfung von vier S_6 - Oktaeder in $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$.

Es bilden sich Schichten aus eckenverknüpften gegeneinander verkippten S_6 -Oktaedern. Innerhalb einer Oktaederschicht befinden sich die Kupferatome. Zwischen den Oktaederschichten befinden sich die Lithium- und Antimonpositionen. Zur besseren Übersicht sind in den beiden oberen Oktaedern die Kupferlagen nicht eingezeichnet und nur die Polyeder angedeutet. In den beiden unteren Oktaedern sind die Kupferlagen dargestellt und man erkennt deutlich deren Delokalisierung.

4.6 Ramanspektroskopie

Für die Ramanmessung wurden die Proben der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert und in Duranglaskapillaren ($\varnothing = 1.0 \text{ mm}$) überführt. Die Auflösung der Spektren betrug 2 cm^{-1} . Die Messung erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 780 nm mit einer Laserintensität von 10 mW und einer Belichtungsdauer von 30 Sekunden . Abbildung 4.14 zeigt das Ramanspektrum der Verbindung $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$ exemplarisch für die gesamte Mischkristallreihe. Die jeweiligen Spektren der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ befinden sich in Anhang A.2.3. In Tabelle 4.9 sind die Lagen der beobachteten Banden $\tilde{\nu}$ aufgelistet.

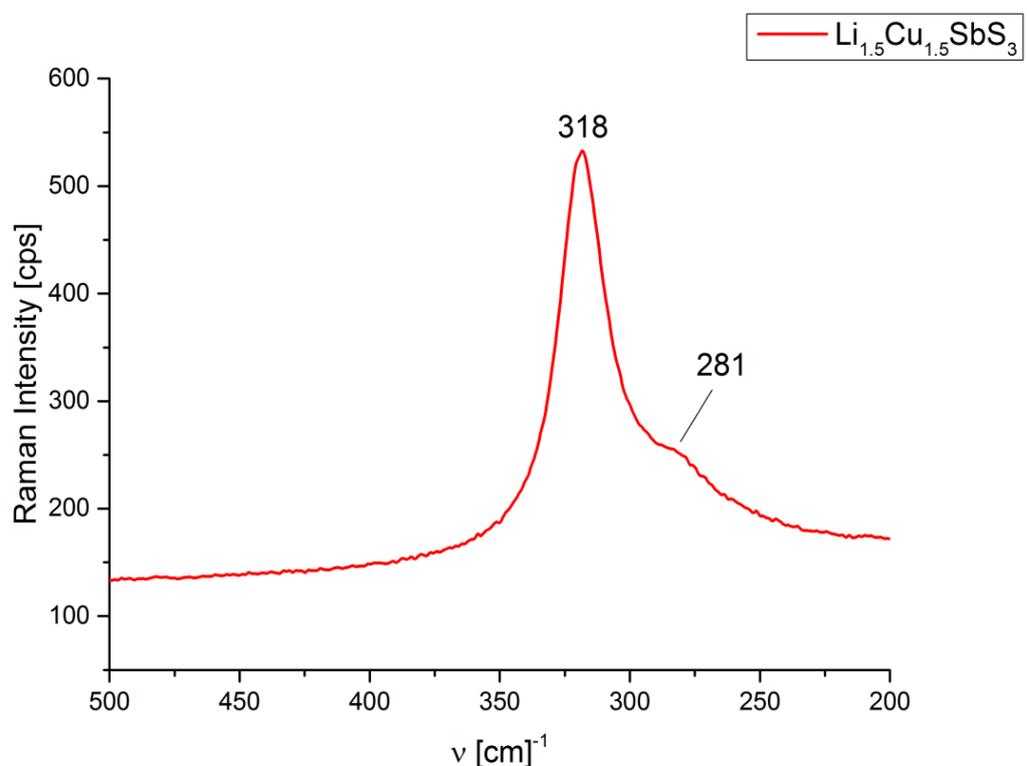
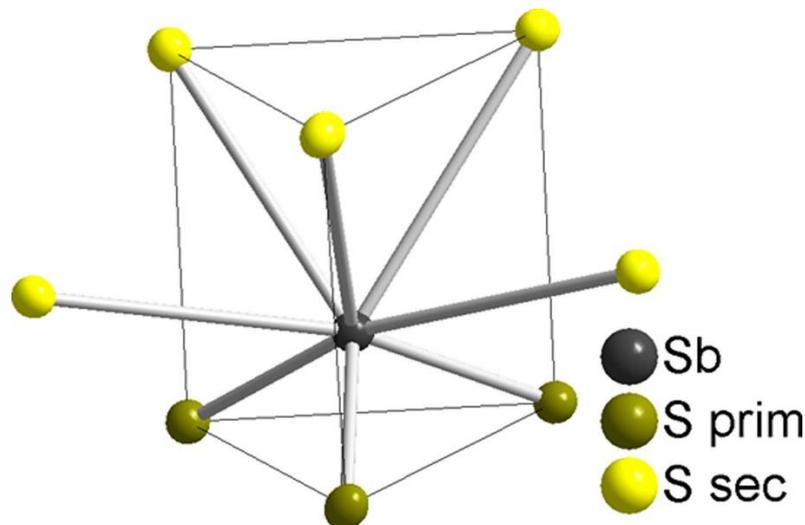


Abbildung 4.14 Ramanspektrum des Mischkristalls $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$.

Tabelle 4.9 Übersicht über die Werte der gemessenen Schwingungsbanden $\tilde{\nu}_i$.

Zusammensetzung	$\tilde{\nu}_1$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_2$ [cm^{-1}]
Li_3SbS_3 ^[59]	333	317,301
$\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$	328	297
$\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$	331	295
$\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$	321	286
$\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$	319	286
$\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$	318	281
$\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$	317	280
$\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$	317	282
$\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$	317	284
$\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$	317	280
Cu_3SbS_3 ^[61]	321	290

Bei allen untersuchten Vertretern der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ treten die beobachteten Banden bei annähernd gleichen Wellenzahlen auf. $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ rühren von Sb - S Schwingungen in den $[\text{SbS}_3]^{3-}$ - Einheiten her. Für Sb - (SR_3) ($R = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) liegen die Banden laut Literatur im Bereich zwischen 365 cm^{-1} und 380 cm^{-1} , was in Widerspruch zu den erhaltenen Ergebnissen liegt.^[62] Die Ursache für die Rotverschiebung erklärt *Pfitzner* anhand der Verbindung β - Cu_3SbS_3 mit einer zweiten Koordinationssphäre von fünf weiteren Schwefelatomen um das Antimon (siehe Abbildung 4.15).

**Abbildung 4.15** Primäre (olivgrün) und sekundäre (gelb) Koordination des Antimons mit Schwefel.^[33]

Die von ihm für die Verbindung Cu_3SbS_3 erhaltenen Werte betragen 321 cm^{-1} und 290 cm^{-1} , was in gutem Einklang mit den Resultaten dieser Arbeit steht.^[61]

Außerdem weisen die Spektren eine hohe Ähnlichkeit auf. Somit lässt sich darauf schließen, dass die Rotverschiebung bei den Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ auch von der sekundären Koordinationsphase herrührt.^[49] Der Unterschied zu dem Ramanspektrum von Li_3SbS_3 liegt darin, dass ein weiterer Peak bei 301 cm^{-1} auftritt. Das ist dem Umstand geschuldet, dass die $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten in Li_3SbS_3 eine niedrigere Symmetrie aufweisen. Während bei Cu_3SbS_3 und den betrachteten Vertretern der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ zwei der drei Sb - S Bindungen gleich lang sind, weisen in Li_3SbS_3 alle drei Sb - S Bindungen eine unterschiedliche Länge auf. Dies führt zum Verschwinden der Spiegelebene innerhalb der trigonal-pyramidalen $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten und folglich zu einer Erniedrigung der Symmetrie von C_3 auf C_1 . Somit kommt es zum Auftreten einer weiteren Schwingung, welche in einem zusätzlichen Peak im Ramanspektrum resultiert.

4.7 Thermoanalyse

Wie einleitend erwähnt, weist Cu_3SbS_3 zwei Phasenumwandlungen auf. Einerseits den Übergang von γ - Cu_3SbS_3 nach β - Cu_3SbS_3 bei -9 °C und andererseits den Übergang von β - Cu_3SbS_3 nach α - Cu_3SbS_3 bei 121 °C .^[49] Von Li_3SbS_3 ist nur eine Modifikation bekannt. Trotzdem zeigt das Thermogramm von Li_3SbS_3 bei 523 und 561 °C zwei endotherme Peaks. *Olivier-Fourcade* interpretierte den ersten Peak als Phasenumwandlung von α - Li_3SbS_3 nach β - Li_3SbS_3 .^[44] Um diese These zu überprüfen temperte *Huber* einen Ansatz von Li_3SbS_3 bei Temperaturen zwischen 530 und 560 °C und schreckte die Ampulle anschließend in Eiswasser ab. Pulverdiffraktometrie zeigte, dass es sich nicht um eine zweite Modifikation handelte, sondern um die bekannte Verbindung $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$. Er schloss daraus, dass es sich bei diesem Peak um keine Phasenumwandlung handelt, sondern um eine peritektische Zersetzung von Li_3SbS_3 in $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ und Schmelze.^[27] Um zu untersuchen, ob in der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ Phasenumwandlungen auftreten, wurden DSC und DTA Messungen herangezogen. Die DSC Messungen erfolgten an einem Toledo DSC 30 von *Mettler*. Untersucht wurde der Temperaturbereich von -170 °C bis Raumtemperatur. Für jede Messung wurden etwa 10 mg der Probensubstanz in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre in einen Aluminiumtiegel gegeben. Der Aluminiumtiegel wurde mit Hilfe einer Handpresse verschlossen. Als Referenz diente ein leerer Aluminiumtiegel. Die Messungen

fanden unter Stickstoffatmosphäre statt. Keine der Messungen zeigte Hinweise auf eine Modifikationsänderung. Die Thermogramme der Mischkristalle befinden sich im Anhang A.2.4.

Die DTA Messungen wurden an einem TG-DTA 92 16.18 der Firma Setaram durchgeführt. Stellvertretend für die lithiumreichen Mischkristalle der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ wurden die thermischen Eigenschaften von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$ untersucht. Für die kupferreichen Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ wurde exemplarisch $\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$ betrachtet. Außerdem wurde das thermische Verhalten von $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ bestimmt, um das Verhalten an der Grenze der beiden Strukturen zu beleuchten. Die Probensubstanz wurde für die Messung in Quarzampullen ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) überführt, auf einen Druck von circa 10^{-3} mbar evakuiert und mit Hilfe eines Nadelbrenners luftdicht abgeschmolzen. Al_2O_3 wurde als Referenz verwendet. Der untersuchte Messbereich erstreckte sich von Raumtemperatur bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aufheiz-/ Abkühlrate betrug $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Zur Überprüfung, ob auftretende Phasenumwandlungen reversibel verlaufen, wurden zwei Messzyklen durchgeführt. Eine Phasenumwandlung, wie sie in Cu_3SbS_3 bei $122 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet, konnte nicht nachgewiesen werden. Die in den Thermogrammen auftretenden Peaks können den jeweiligen Schmelzpunkten der Mischkristalle zugeordnet werden. Der Schmelzpunkt beträgt für $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$ $563 \text{ }^\circ\text{C}$, für $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ $572 \text{ }^\circ\text{C}$ und für $\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$ $577 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Randphase Li_3SbS_3 schmilzt bei $561 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[59] und die Randphase Cu_3SbS_3 bei $615 \text{ }^\circ\text{C}$.^[48,49] Somit ist von Li_3SbS_3 ausgehend über die betrachteten Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ bis hin zu Cu_3SbS_3 eine kontinuierliche Zunahme der Schmelztemperatur zu verzeichnen. In Tabelle 4.10 sind die erhaltenen Schmelzpunkte aufgeführt.

Tabelle 4.10 Übersicht über die gemessenen Schmelzpunkte.

Zusammensetzung	T_s [$^\circ\text{C}$]
Li_3SbS_3 ^[59]	561
$\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$	563
$\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$	574
$\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$	578
Cu_3SbS_3 ^[48,49]	615

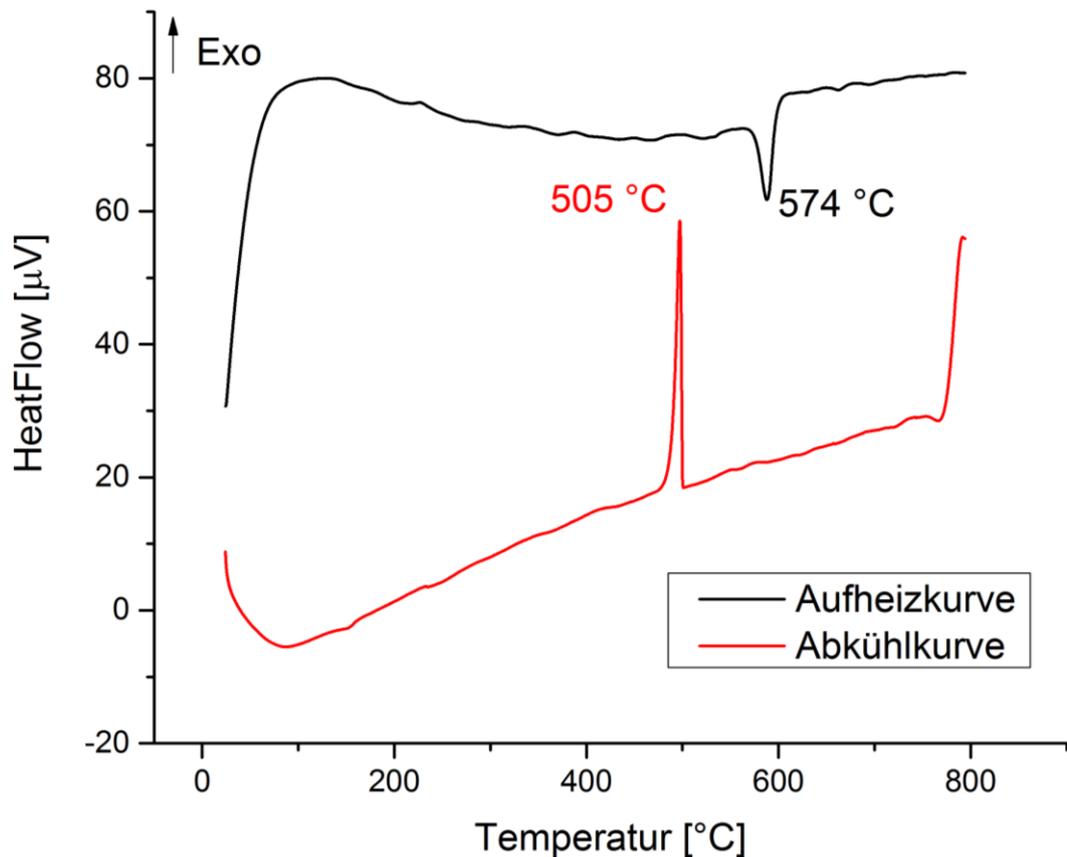


Abbildung 4.16 DTA - Messung von $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$.

Die Aufheiz- und Abkühlkurven beider Zyklen sind identisch. Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft den ersten Heizzyklus des Thermogramms von $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$. Weitere Thermogramme sind in Anhang A.2.4 abgebildet.

Generell konnte in keiner der beiden Messmethoden DTA und DSC eine Änderung der Modifikation beobachtet werden. Während dies auf der lithiumreichen Seite der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ nicht verwunderlich ist, hätte man auf der kupferreichen Seite der Mischkristallreihe durchaus eine Phasenumwandlung analog zur Randphase Cu_3SbS_3 erwarten können.

4.8 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Untersuchung wurden die Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die tatsächliche Dichte der Tabletten lag immer über 90 % der theoretischen Dichte. Die Messung erfolgte in zwei Zyklen von 50 – 300 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz. Die Anregungsspannung betrug 100 mV. Der Bulkwiderstand wurde im Nyquist-Plot durch Extrapolation der Halbkreise auf die x - Achse bestimmt. Die Aktivierungsenergie konnte aus der Steigung der Geraden im Arrheniusplot bestimmt werden. Dafür wurde das Inverse der Temperatur gegen den Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit aufgetragen. Die ermittelten Werte der spezifischen Leitfähigkeit σ und die Aktivierungsenergie E_A der Mischkristalle sind in Tabelle 4.11 aufgeführt.

Abbildung 4.17 zeigt ein Nyquist-Diagramm der Verbindung $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ als Vertreter der lithiumreichen Seite der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ bei 50 °C und bei 300 °C. Während bei der Messung bei 50 °C der zweite Halbkreis, welcher charakteristisch für Halbleitermaterialien ist, nur im Ansatz erkennbar ist, ist er bei 300 °C deutlich ausgeprägt. Die spezifische Leitfähigkeit σ von liegt im Bereich von $1.09 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis $8.42 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 50 °C und $2.24 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis $1.19 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300 °C. Das Nyquist-Diagramm für die Verbindung $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$, repräsentativ für die kupferreiche Seite der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$, ist in Abbildung 4.18 aufgeführt. Im Gegensatz zu $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ weisen die Nyquist-Diagramme von $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$ bis $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$ neben einem ersten Halbkreis einen Spike auf und gehören mit Leitfähigkeitswerten in der Größenordnung von $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ - $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 50 °C und von $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300 °C zu den guten Ionenleitern.

Tabelle 4.11 Übersicht über die Werte der gemessenen Leitfähigkeiten bei 50 °C (σ_{50}) und 300 °C (σ_{300}) sowie die Aktivierungsenergie E_A .

Zusammensetzung	σ_{50} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	σ_{300} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	E_A [eV]
Li_3SbS_3 ^[59]	$1.60 \cdot 10^{-9}$	$5.40 \cdot 10^{-5}$	0.72
$\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$	$3.21 \cdot 10^{-6}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$	0.50
$\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$	$1.28 \cdot 10^{-7}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	0.57
$\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$	$2.70 \cdot 10^{-8}$	$2.38 \cdot 10^{-3}$	0.67
$\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$	$8.42 \cdot 10^{-9}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	0.78
$\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$	$1.06 \cdot 10^{-7}$	$3.08 \cdot 10^{-3}$	0.65
$\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$	$1.09 \cdot 10^{-6}$	$2.42 \cdot 10^{-2}$	0.56
$\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$	$6.96 \cdot 10^{-6}$	$2.13 \cdot 10^{-2}$	0.53
$\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$	$4.11 \cdot 10^{-5}$	$3.66 \cdot 10^{-2}$	0.45
$\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$	$3.62 \cdot 10^{-4}$	$5.55 \cdot 10^{-2}$	0.34
Cu_3SbS_3 ^[57]	10^{-4}	10^{-3*}	0.31

* Leitfähigkeit bei 200 °C bestimmt

Auf den ersten Blick scheint es überraschend, dass die lithiumreichen Mischkristalle Halbleiter und nicht, wie die Randphase Li_3SbS_3 , Ionenleiter sind. Bei genauer Betrachtung der Kristallstruktur wird offensichtlich, dass die in Li_3SbS_3 vorliegenden Lithiumketten in $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ von Lithium und Kupfer statistisch mischbesetzten Atomlagen unterbrochen werden (vgl. Kapitel 4.5). Die Lithiumatome benötigen somit einen höheren Energiebetrag, um auf ihrem Weg durch den Kristall das deutlich massereichere Kupferatom von einer Atomlage zu verdrängen. Dadurch sind die Diffusionspfade blockiert und der Anteil der elektrischen Leitung überwiegt. Dass die Ionenleitfähigkeit in Verbindungen mit statistisch mischbesetzten Atomlagen abnimmt, wurde vor allem an Alkalimetallgläsern untersucht und als „mixed-alkali-effect“ bezeichnet.^[63,64]

Die hohe spezifische Leitfähigkeit der kupferreichen Mischkristalle korreliert mit den Ergebnissen aus der Einkristallstrukturanalyse. Denn die Kupferlagen weisen kurze Cu - Cu - Abstände auf und sind nicht auf festen Positionen, sondern sind über die Elementarzelle verschmiert. Daraus folgert sich, dass es sich bei diesen Substitutionsverbindungen hauptsächlich um Kupferionenleiter handelt.

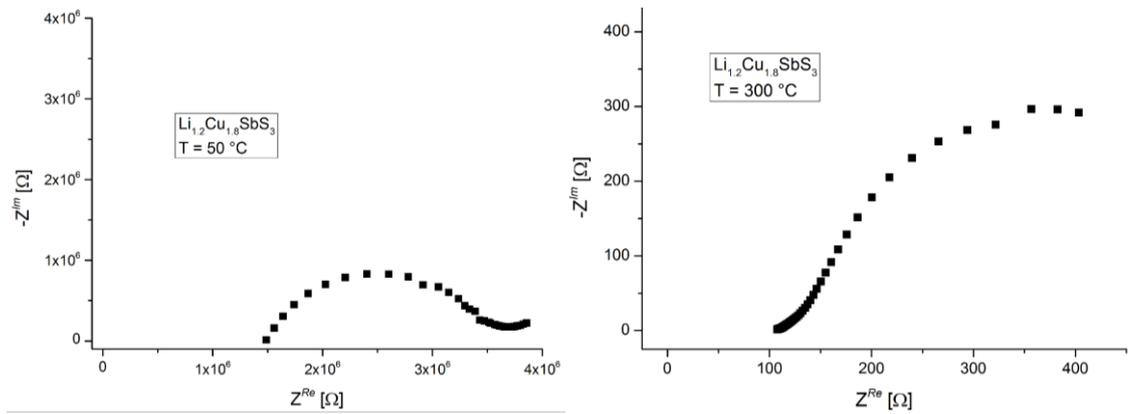


Abbildung 4.17 Nyquist-Diagramm des Mischkristalls $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ bei 50 °C (links) und 300 °C (rechts).

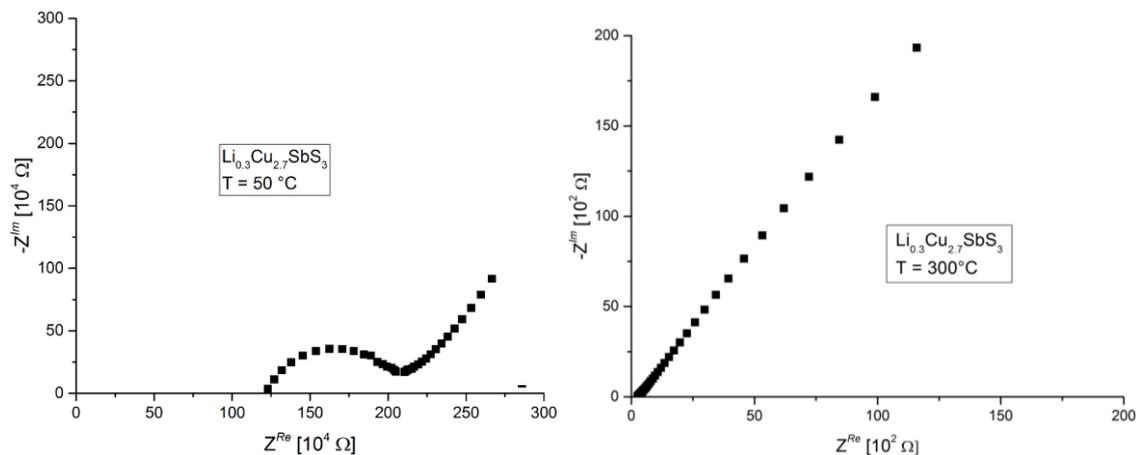


Abbildung 4.18 Nyquist-Diagramm des Mischkristalls $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$ bei 50 °C (links) und 300 °C (rechts).

4.9 UV-VIS Spektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ wurde UV-VIS Spektroskopie betrieben. Dafür wurden die Proben in einem Glaskasten unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre homogenisiert, mit BaSO_4 als Weißstandard verdünnt und zu dünnen Schichten gepresst. Anhand der Absorptionsspektren wurde die optische Bandlücke E_A als Schnittpunkt zwischen Grundlinie und Absorptionskante bestimmt. In Abbildung 4.19 ist das UV-VIS Spektrum der Substitutionsverbindung $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$ aufgeführt. Die weiteren UV-VIS Spektren finden sich in Anhang A.2.5. Von Li_3SbS_3 wird in der Literatur bisher nur ein durch DFT-Rechnung theoretisch berechneter Wert von ca. 3,0 eV angegeben. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die optische Bandlücke praktisch bestimmt. Die Bandlücke von Li_3SbS_3 beträgt 2.35 eV. Das zugehörige UV-VIS Spektrum zeigt Abbildung A.2.5.1 im Anhang A.2.5. Da für Cu_3SbS_3 in der Literatur widersprüchliche Angaben zu finden sind, wurde die

Bandlücke von Cu_3SbS_3 ebenfalls bestimmt (vgl. Anhang A.2.5 Abbildung A.2.5.10). Cu_3SbS_3 besitzt eine Bandlücke von 1.70 eV.

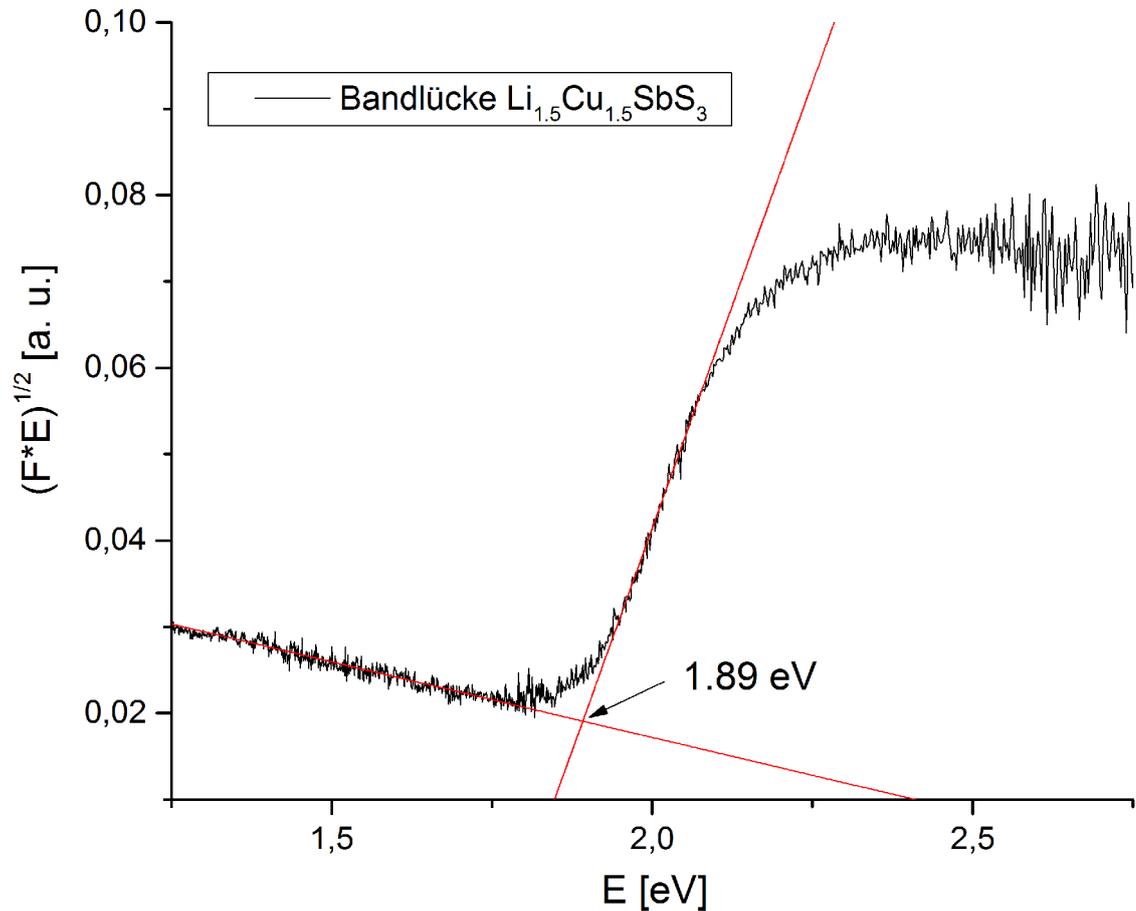


Abbildung 4.19 UV-VIS Spektrum von $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$.

Das Farbspektrum in der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ reicht von grau-braun über rot nach schwarz. Tabelle 4.12 listet die gemessene Bandlücke der entsprechenden Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ sowie die daraus resultierende Wellenlänge und die beobachtete Farbe auf. Die erhaltenen Werte stimmen mit der jeweils beobachteten Farbe der Substanzen überein. Die jeweilige Bandlücke der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ nimmt mit zunehmendem Kupfergehalt von 2.35 eV für Li_3SbS_3 bis hin zu 1.70 eV für Cu_3SbS_3 ab. Daraus ergibt sich ein Wellenlängenspektrum von 528 nm für Li_3SbS_3 bis 729 nm für Cu_3SbS_3 .

Tabelle 4.12 Übersicht über die Werte der gemessenen Bandlücken und der daraus resultierenden Wellenlänge sowie der beobachteten Farbe.

Zusammensetzung	Bandlücke [eV]	Wellenlänge [nm]	Beobachtete Farbe
Li_3SbS_3	2.35	528	grau
$\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$	2.26	549	grau-braun
$\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$	2.13	582	braun
$\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$	2.02	614	hellbraun
$\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$	1.95	636	hellrot
$\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$	1.89	656	rot
$\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$	1.82	681	dunkelrot
$\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$	1.77	701	schwarz
$\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$	1.76	705	schwarz
$\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$	1.75	709	schwarz
Cu_3SbS_3	1.70	729	schwarz

4.10 Zusammenfassung

Es konnte eine Mischkristallreihe aus den beiden Randphasen Li_3SbS_3 sowie Cu_3SbS_3 der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ mit $0 < x < 1$ und $\Delta x = 0.1$ phasenrein dargestellt und charakterisiert werden. Die Überprüfung auf Fremdphasen und die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie. Auffällig ist, dass mit zunehmendem Kupferanteil das Zellvolumen der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ linear abnimmt, bis es ab dem Mischkristall $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$ wieder zunimmt. Zur Überprüfung der strukturellen Eigenschaften wurde Einkristallstrukturanalyse an einem Vertreter der lithiumreichen ($\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$) und an einem Vertreter der kupferreichen Seite ($\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$) der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ durchgeführt. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ kristallisiert isotyp zur Randphase Li_3SbS_3 . Bei dem Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ entspricht die Kristallstruktur der von α - Cu_3SbS_3 . Impedanzspektroskopie zeigt, dass die lithiumreichen Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ halbleitende Eigenschaften aufweisen, während es sich bei den kupferreichen Mischkristallen um Ionenleiter handelt. Die spezifische Leitfähigkeit der Mischkristalle auf der lithiumreichen Seite liegt zwischen $1.09 \cdot 10^{-6}$ und $8.42 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 50°C und im Bereich von $1.19 \cdot 10^{-6}$ bis $2.13 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300°C . Die Aktivierungsenergie variiert von 0.50 bis 0.78 eV. Ein Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der lithiumreichen Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ mit der spezifischen Leitfähigkeit der Randphase Li_3SbS_3 lässt sich nicht ziehen, da es sich bei

Li_3SbS_3 , im Gegensatz zu diesen Materialien, um keinen Halbleiter, sondern einen Ionenleiter handelt. Ab dem Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$ ändert sich das Nyquist-Diagramm und es ist ein für die Ionenleitung spezifischer Spike zu erkennen. Bei den kupferreichen Vertretern der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ handelt es sich somit um Ionenleiter. Die spezifische Leitfähigkeit der Mischkristalle nimmt mit steigendem Kupfergehalt bei 50 °C von $6.96 \cdot 10^{-6}$ auf $3.62 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ sowie bei 300 °C von $2.13 \cdot 10^{-2}$ auf $5.55 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ zu. Die Aktivierungsenergien nehmen kontinuierlich von 53 auf 34 eV ab. Im Unterschied zu der Randphase Cu_3SbS_3 weisen die Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ keine verschiedenen Modifikationen auf. Der Schmelzpunkt der Substitutionsverbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ steigt mit größer werdendem Kupfergehalt von 561 °C für Li_3SbS_3 über beispielsweise 574 °C für $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$ bis zu 615 °C für Cu_3SbS_3 an. Mit zunehmendem Kupfergehalt ändert sich die Farbe der Substanzen von grau-braun über rot nach schwarz. Die durch UV-VIS Spektroskopie erhaltenen Werte für die entsprechenden Bandlücken, die in guter Übereinstimmung zu den beobachteten Farben stehen, liegen zwischen 2.35 eV für Li_3SbS_3 und 1.70 eV für Cu_3SbS_3 .

5 Untersuchung der Hochtemperaturmodifikation von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$

5.1 Einleitung

In vorhergegangenen Arbeiten wurde bereits die Verbindung $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ beschrieben.^[33,65] Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 24.411(3) \text{ \AA}$, $b = 10.620(1) \text{ \AA}$, $c = 6.939(1) \text{ \AA}$, $V = 1798.9(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 12$. Jedoch wurde dabei noch nicht detailliert auf die Hochtemperaturmodifikation eingegangen, welche oberhalb von $235 \text{ }^\circ\text{C}$ auftritt. Da sich die Hochtemperaturmodifikation nicht durch Abschrecken in Eiswasser stabilisieren lässt, wurde Pulverdiffraktometrie und Ramanspektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Im Folgenden wird die Raumtemperaturmodifikation mit $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP84$ und die Hochtemperaturphase als $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP28$ bezeichnet. In Abbildung 5.1 ist die Elementarzelle von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP84$ dargestellt.

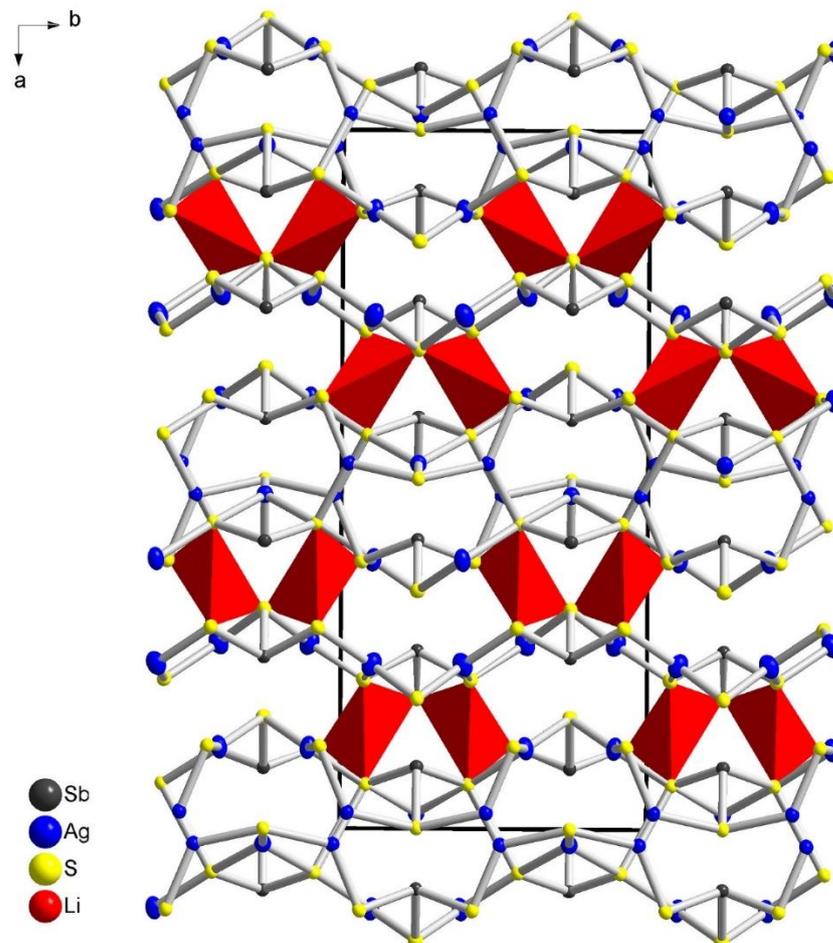


Abbildung 5.1 Elementarzelle von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP84$.

5.2 Rietveld - Verfeinerung

Eine Strukturlösung am Einkristall war nicht möglich, da ausschließlich Kristalle der Raumtemperaturmodifikation erhalten wurden. Somit wurde die Strukturlösung anhand von Pulverdaten in Betracht gezogen. Eine Strukturaufklärung durch Rietveld-Verfeinerung gestaltet sich jedoch aus mehreren Gründen äußerst schwierig, denn es ist nicht trivial, die Lithiumlagen neben schweren Elementen wie Antimon und Silber zu detektieren. Andererseits lässt die sehr hohe Ionenleitfähigkeit von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ auf eine hohe Beweglichkeit der Lithium- und Silberionen schließen. Mehrfachmessungen an einem STOE STADI P mit Molbydänstrahlung $\text{MoK}\alpha_1$ der Wellenlänge $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ brachten keine Pulverdiffraktogramme ausreichender Qualität. Deshalb wurden Messungen mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.20717 \text{ \AA}$ am **Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY)** durchgeführt. Die dafür verwendeten Glasröhrchen hatten einen Innendurchmesser von $\varnothing = 1.5 \text{ mm}$. Die Messtemperatur betrug $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Zudem wurde eine Vergleichsmessung bei Raumtemperatur durchgeführt. Beide Diffraktogramme sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist das Verschwinden mehrerer Reflexe bis circa $2^\circ 2\theta$. Besonders markant ist die Abwesenheit des (002) - Reflexes bei circa $1^\circ 2\theta$. Die Verfeinerung des Profils des Pulverdiffraktogramms erfolgte anhand des Le Bail Algorithmus. Der sehr hohe Untergrund wurde mit einem Legendre-Polynom fünfzehnten Grades korrigiert. Der Fit der Reflexprofile wurde mit einer Pseudo-Voigt Profildfunktion und einem achtfachen FWHM (Full Width at Half Maximum) durchgeführt. Es wurden die Profilparameter (GW , Lx und Ly), die Gitterkonstanten (a , b und c) und der Nullpunkt verfeinert. Für die Verfeinerung wurde nur der Bereich $2^\circ < 2\theta < 13^\circ$ betrachtet.

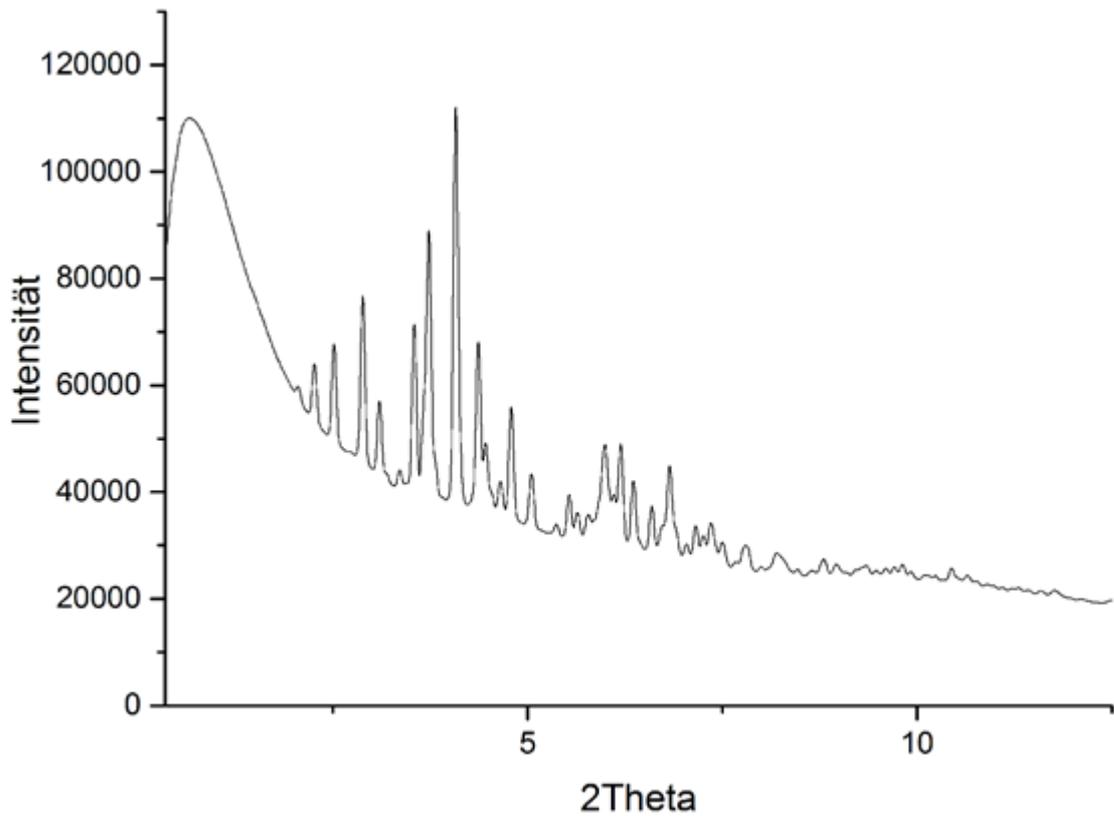
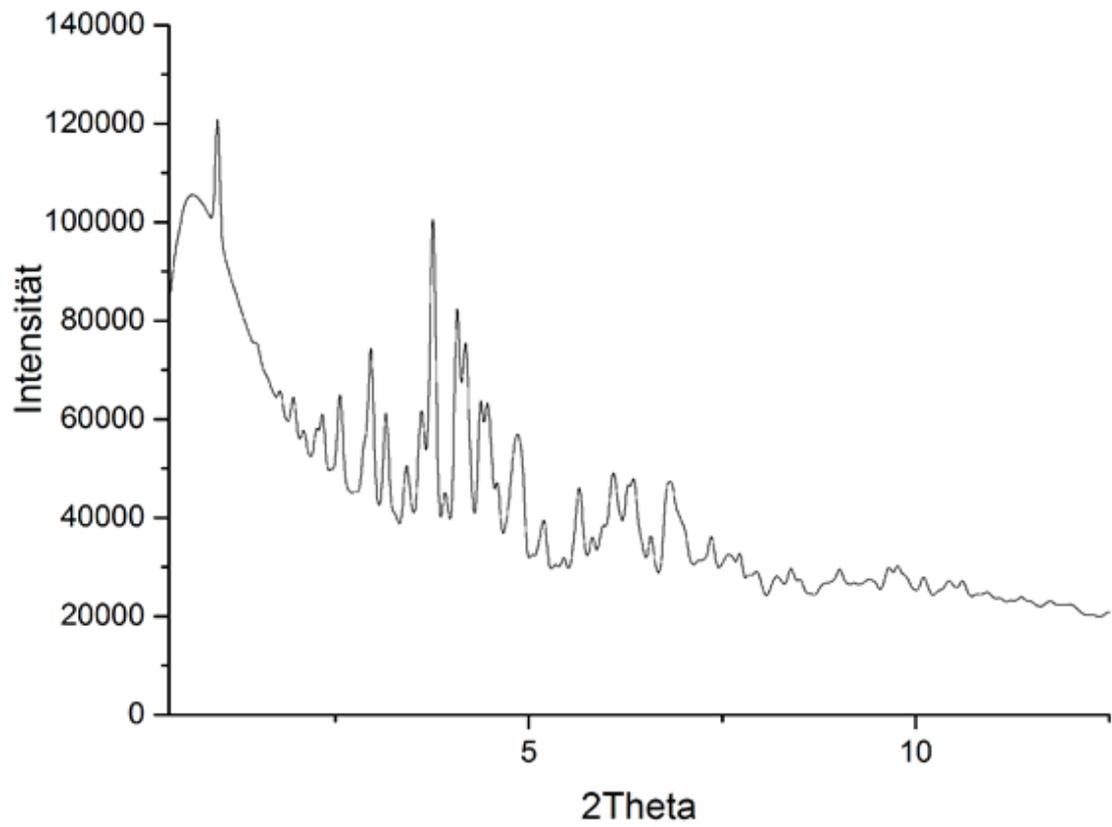


Abbildung 5.2 Die mit Synchrotronmessungen erhalten Pulverdiffraktogramme.
Oben: $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - RT; unten: $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - 300 °C.

Das gemessene Diffraktogramm mit angepasstem Fit und zugehörigem Differenzplot zeigt Abbildung 5.3. Die Gütefaktoren der Profilanpassung betragen basierend auf 5000 Messpunkte $R_p = 0.40\%$ und $wR_p = 0.57\%$ (erwartet 0.53%). Obwohl bei der Verfeinerung viele strukturelle Aspekte vernachlässigt wurden und man auf eine anharmonische Verfeinerung verzichtete, erreichten die Gütefaktoren der Strukturlösung mit $R_{obs} = 0.95\%$ ($R_{all} = 0.95\%$) und $wR_{obs} = 1.33\%$ ($wR_{all} = 1.33\%$) gute Werte. Der GooF beträgt 1.08. Die Atomlagen sind in Tabelle 5.1, die kristallographischen Daten in Tabelle 5.2 und die Auslenkungsparameter im Anhang A.3 (Tabelle A.3.1) aufgelistet.

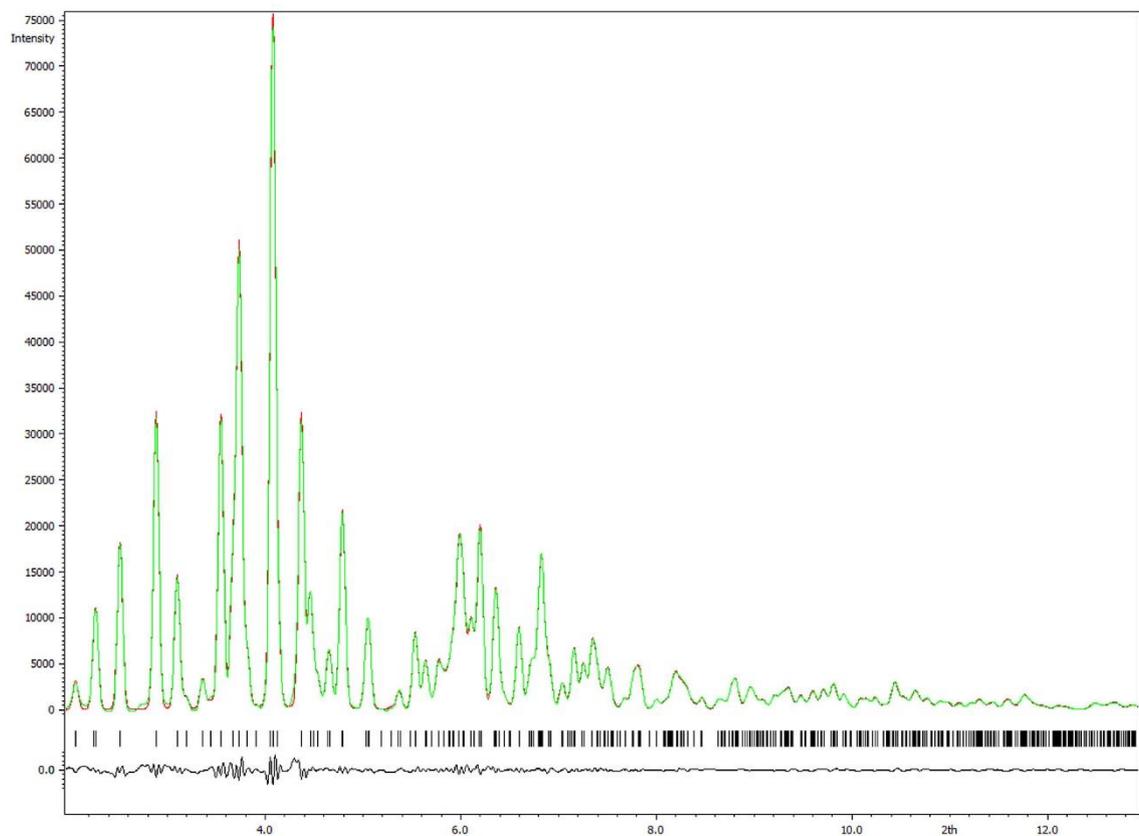


Abbildung 5.3 Gefittetes Pulverdiffraktogramm der Rietveldverfeinerung von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* mit entsprechendem Differenzplot. Die Messpunkte sind rot dargestellt, der Fit grün.

Tabelle 5.1 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [\AA^2] für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP28$.

Atom	Wyck	sof	x	y	z	Ueq
Sb1	4c	1.0	0.2564(3)	¼	0.6042(2)	0.0483(6)
Ag1	8d	0.118	0.097(2)	-0.006(4)	0.396(6)	0.41(3)
Ag2	8d	0.491	0.124(3)	0.085(2)	0.161(3)	0.195(9)
Ag3	8d	0.164	0.271(4)	0.141(2)	0.079(5)	0.17(1)
Ag4	4c	0.076	0.013(8)	¼	0.060(8)	0.26(5)
S1	8d	1.0	0.3344(7)	0.571(6)	0.294(6)	0.049(2)
S2	4c	1.0	0.0369(8)	¼	0.3695(9)	0.058(2)

Tabelle 5.2 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP28$.

Verbindung	$\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP28$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	473.87
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$ (No. 62)
Messtemperatur	575 K
Gitterkonstante a [\AA]	8.2260(3)
Gitterkonstante b [\AA]	10.4666(3)
Gitterkonstante c [\AA]	6.8917(3)
Zellvolumen V [\AA^3]	593.36(4)
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
berechnete Dichte ρ_{calc} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4.788
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung [\AA]	Synchrotron, $\lambda = 0.20717$
2θ -Bereich [$^\circ$]	$0.002 \leq 2\theta \leq 22.498$
Schrittweite 2θ [$^\circ$]	0.004
Strukturlösung	<i>Jana2006</i> ^[20]
Strukturverfeinerung	<i>Jana2006</i> ^[20]
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundfunktion	Legrende-Polynom 15. Grades
Anzahl Messpunkte	5000
Anzahl der Parameter	105
R_p , wR_p , erwartet wR_p	0.004, 0.0057, 0.0053
R_1 , wR_2 (gemessene Reflexe)	0.0095, 0.0133
R_1 , wR_2 (gesamte Reflexe)	0.0095, 0.0133
GooF	1.08
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	$\rho_{\text{min}} = -0.60$; $\rho_{\text{max}} = 0.52$

Mit steigender Temperatur nimmt die thermisch bedingte Schwingung der Atome um ihre Position im Kristallgitter zu. Dies führt zu einer größeren statistischen Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome und somit zu einer Ordnung der Struktur. Daher wurden aus den drei Antimonlagen, die in $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP84$ unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit

benachbarten Silberlagen aufzeigten und somit auch unterschiedlich lange Schwefelbindungen aufwiesen, eine einzige Atomlage. Dementsprechend reduzierte sich auch die Anzahl der Schwefellagen von sechs auf zwei. Es handelt sich um einen Unordnungs - Ordnungs - Übergang, der mit einem Verlust der dreifachen Überstruktur einhergeht. Das zeigt sich deutlich bei der genaueren Betrachtung der erhaltenen Gitterkonstanten. Liegen diese bei Raumtemperatur bei $a = 24.411(3) \text{ \AA}$, $b = 10.620(1) \text{ \AA}$, $c = 6.939(1) \text{ \AA}$, $V = 1798.9(5) \text{ \AA}^3$, betragen die Gitterkonstanten von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP28$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ $a = 8.226(1) \text{ \AA}$, $b = 10.466(1) \text{ \AA}$, $c = 6.892(1) \text{ \AA}$, $V = 593.4(1) \text{ \AA}^3$. Während die b - und c - Achse annähernd gleich sind, ist die a - Achse in etwa um ein Drittel kürzer. Das spiegelt sich auch im Volumen V wieder, das gegenüber dem Volumen von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP84$ auch nur noch ein Drittel beträgt. Es lässt sich daraus folgern, dass der Übergang von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP84$ nach $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP28$ eine Phasenumwandlung erster Ordnung darstellt. Vergleichbares Verhalten kann bei den Mischkristallen $\text{Cu}_3\text{SbS}_{2.7}\text{Se}_{0.3} - \text{Cu}_3\text{SbS}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ beobachtet werden.^[57,58] Da die Modifikationsänderung in $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ drauf zurückzuführen ist, dass sich aufgrund der zunehmenden thermischen Schwingungen der Antimonatome diese nicht mehr unterscheiden lassen, lässt sich erklären, warum keine Kristalle von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP28$ durch Abschrecken hergestellt werden konnten.

5.3 Ramanspektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP28$ wurde Ramanspektroskopie herangezogen. Dafür wurde $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ in einer Glovebox in Duranglaskapillaren mit einem Durchmesser von 1.5 mm gefüllt und anschließend luftdicht abgeschmolzen. Die Messung wurde an einem selbst konstruierten Raman-Spektrometer mit koaxialem Aufbau in Kooperation mit *Prof. Dr. Alkwin Slenczka* durchgeführt. Als Strahlungsquelle fungierte ein Helium - Neon Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$). Für die Fokussierung wurde ein Olympus LMPLFL 50x/0.5 Mikroskopobjektiv verwendet. Damit der Laserstrahl im richtigen Winkel auf die Probe traf, wurde er über einen Spiegel auf einen Notchfilter gelenkt. Der Notchfilter verhinderte außerdem, dass weder Anteile der Rayleigh-Streuung noch Reflexionen des Lasers den Detektor erreichten. Die Kalibration fand unter Verwendung der Spektrallinien einer Argon-Neon Lampe statt. Die Detektion erfolgt in koaxialer Rückstreugeometrie an einem Oriel MS

260i Spektrographen mit einer Andor DB401-UV CCD Kamera. Zur Durchführung der Messung wurde ein von *Friedrich*^[24] selbstkonstruierter, beheizbarer Probenhalter aus Stahl verwendet (Abbildung 5.4). Dieses Stahlgestell kann mit einem Keramik-Infrarotstrahler der Firma RS Components GmbH mit einer Leistung von 500 W auf bis zu 750 °C erhitzt werden. Der Abstand zwischen Strahler und Heizplatte ließ sich mit einer Schiene variieren. Mit Hilfe einer Vorrichtung konnte die Temperatur unmittelbar neben der Probe mittels eines Thermoelements gesteuert werden. Anhand einer kleinen Öffnung in der Frontplatte gelangt der Laserstrahl in die Probenkammer. Das Streulicht wird im 180° - Winkel in Rückstrahlgeometrie detektiert. Eine weitere lichtundurchlässige Stahlplatte zwischen der Probe und dem Heizelement verhindert, dass dessen Infrarotstrahlung vom Detektor erfasst wird. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit der Andor SOLIS Software.^[66]

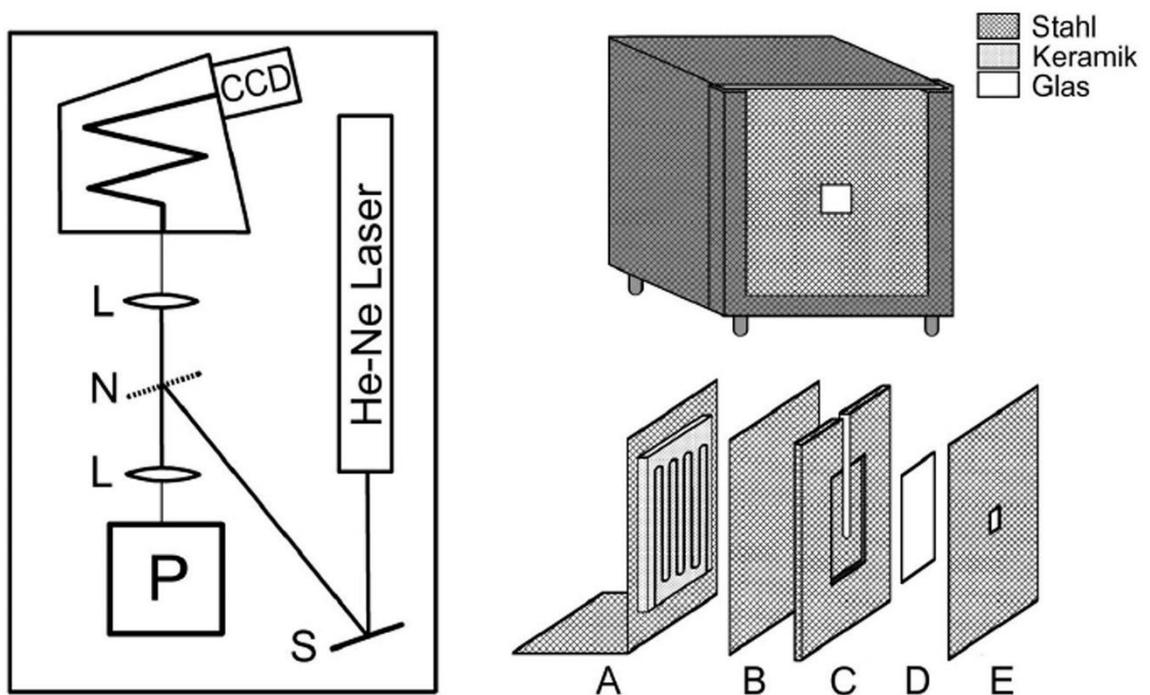


Abbildung 5.4 Links: Schematischer Aufbau und Darstellung des verwendeten Raman-Spektrometers (S = Spiegel, P = Probenhalter, L = Linse, N = Notchfilter. Rechts: Zeichnung der beheizbaren Probenvorrichtung (oben) und detaillierte Darstellung des Probenraums. (A = Keramik-Infrarotstrahler, B = Stahlplatte zur Abschirmung von Infrarotstrahlung, C = Stahlplatte mit Probenraum, D = Glasfenster, E = Stahlplatte mit Fenster).^[24]

Zum Vergleich des Spektrums bei 300 °C wurde auch ein Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Beide Ramanspektren werden von den

Streckschwingungen der $[\text{SbS}_3]$ - Einheiten dominiert (siehe Abbildung 5.5). Die entsprechenden Banden liegen bei 329 und 295 cm^{-1} für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP84* und bei 333 und 300 cm^{-1} für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28*. Die geringfügige Abweichung zwischen beiden Messungen liegt im Rahmen der Messgenauigkeit. Da die beiden Ramanspektren nahezu identisch sind, stützt das die Erkenntnisse aus der Strukturaufklärung, dass sich die Kristallstruktur bei dem Phasenübergang von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP84* nach $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* nicht grundlegend ändert, sondern nur eine Ordnung der Antimonlagen stattfindet und sich die bei $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* auftretenden drei Antimonlagen nicht mehr voneinander unterscheiden.

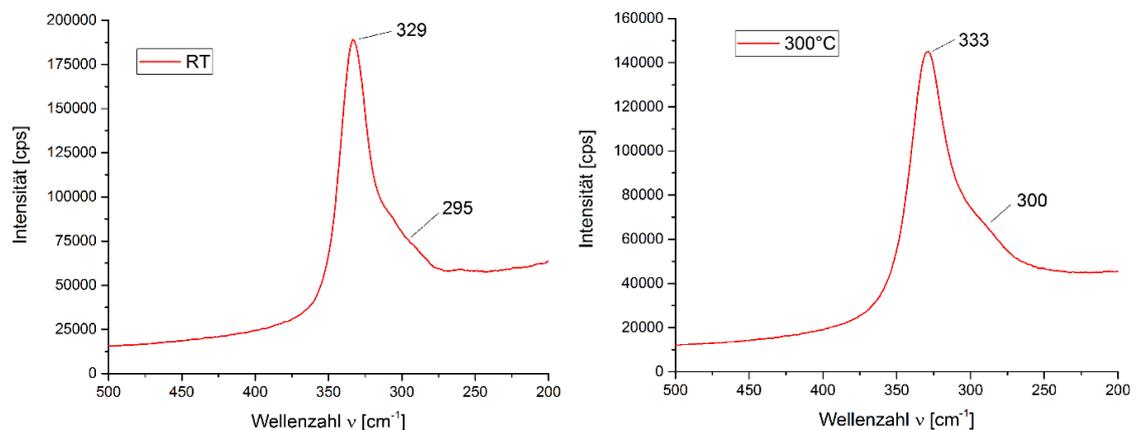


Abbildung 5.5 Ramanspektrum von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ bei Raumtemperatur (links) und bei 300 °C (rechts). Signifikant sind die Streckschwingungen der SbS_3 - Einheiten. Die Abweichungen der Position der Banden bewegt sich im Rahmen der Messgenauigkeit.

5.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die strukturellen Eigenschaften der Hochtemperaturmodifikation $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* genauer zu beleuchten. Da Hochtemperaturmessungen am Labordiffraktometer keine auswertbaren Daten lieferten, wurden Messungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Anhand der erhaltenen Daten konnten bei einer Temperatur von 300 °C folgende Werte für die Zellparameter von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* bestimmt werden: $a = 8.226(1) \text{ Å}$, $b = 10.466(1) \text{ Å}$, $c = 6.892(1) \text{ Å}$, $V = 593.4(1) \text{ Å}^3$. Im Vergleich dazu sind die Zellparameter der Raumtemperaturmodifikation $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP84* $a = 24.411(3) \text{ Å}$, $b = 10.620(1) \text{ Å}$, $c = 6.939(1) \text{ Å}$, $V = 1798.9(5) \text{ Å}^3$. Beim Übergang von $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP84* nach $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* reduziert sich

die Länge der a -Achse um zwei Drittel. Da die b - und c -Achse nahezu konstant bleiben, resultiert daraus eine Abnahme des Zellvolumens um ebenfalls zwei Drittel. Anhand der Daten der Pulverdiffraktometrie wurde mittels Rietveld - Verfeinerung die Kristallstruktur näher beleuchtet. Die Strukturverfeinerung ergab, dass aus den drei Antimonlagen, die in $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP84$ unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit benachbarten Silberlagen aufzeigten und somit auch unterschiedlich lange Schwefelbindungen aufwiesen, eine einzige Atomlage resultierte. Dementsprechend reduzierte sich auch die Anzahl der Schwefellagen von sechs auf zwei. Es handelt sich also um einen Unordnungs - Ordnungs - Übergang, der mit einem Verlust der dreifachen Überstruktur einhergeht. Dies korreliert mit dem für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP28$ bestimmten Zellvolumen. Die Ursache für die Ordnung der Kristallstruktur liegt in der zunehmenden thermisch bedingten Schwingung der Atome um ihre Kristallpositionen und der damit resultierenden größeren statistischen Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Antimonatome. Die drei Antimonlagen in der Raumtemperaturmodifikation $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP84$ können in der Hochtemperaturmodifikation $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP28$ nicht mehr voneinander unterschieden werden. Zusätzlich wurde Raman - Spektroskopie bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und das Spektrum mit einem bei Raumtemperatur gemessenen verglichen. Beide Spektren weisen eine hohe Ähnlichkeit auf. Die Abweichung in der Verschiebung der Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_1 = 300\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 333\text{ cm}^{-1}$ für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP28$ und $\tilde{\nu}_1 = 295\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 329\text{ cm}^{-1}$ für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - $oP84$) liegt im Bereich der Messgenauigkeit.

6 Die Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$

6.1 Einleitung

Das folgende Kapitel behandelt die Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ mit $0 < x < 1$, $\Delta x = 0.1$. Ausgangspunkt für diese Versuchsreihe war der Aspekt, dass in der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Ag}_{3x}\text{SbS}_3$, welche in einer vorangegangenen Arbeit untersucht wurde, als Nebenphase LiSbS_2 beziehungsweise AgSbS_2 entstand. Jedoch wichen die Gitterkonstanten leicht von den Literaturwerten ab. Deshalb wird im folgenden Kapitel untersucht, ob Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ entstanden sind. Es wurden die strukturellen Aspekte und die elektrischen Eigenschaften der Mischkristalle beleuchtet. Da die beiden Randphasen eine Phasenumwandlung von monoklin c -zentriert nach kubisch flächenzentriert durchlaufen, wurde auch ein Fokus auf das thermische Verhalten der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ gelegt und die strukturellen Aspekte beleuchtet.

6.2 Literaturübersicht

Verbindungen der Zusammensetzung $A'\text{SbQ}_2$ mit $A' = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag}$ und $Q_2 = \text{S, Se, Te}$ sind in der Literatur eingehend untersucht (siehe Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1 Übersicht über die literaturbekannten Verbindungen der Zusammensetzung $A'\text{SbQ}_2$ mit $A' = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag}$ und $Q_2 = \text{S, Se, Te}$.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag
S	$C2/c^{[67]}$ $Fm\bar{3}m^{[44]}$	$C2/m^{[44]}$ $Fm\bar{3}m^{[44]}$	$C2/c^{[68]}$	$P\bar{1}^{[69]}$	$P2/a^{[70]}$	$Pnma^{[71]}$	$C2/c^{[72]}$ $Fm\bar{3}m^{[73]}$
Se	$Fm\bar{3}m^{[74]}$	$Fm\bar{3}m^{[75]}$	$P1^{[76]}$	$P1^{[77]}$	$P2_1/a^{[70]}$	$Pnma^{[71]}$	$Fm\bar{3}m^{[78]}$
Te	$Fm\bar{3}m^{[79]}$	$Fm\bar{3}m^{[80]}$	-	-	-	$R3m^{[81]}$	$Fm\bar{3}m^{[78]}$

Die Verbindungen $A'\text{SbQ}_2$ mit $A' = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ und $Q_2 = \text{S, Se}$ wurden von *Berul' et al.*^[82] und von *Bazakutsa et al.*^[83] charakterisiert. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen AgSbQ_2 mit $Q_2 = \text{S, Se, Te}$ wurden durch *Berri et al.*^[84] beziehungsweise *Wojciechowski et al.*^[85] bestimmt. Weitergehende Untersuchungen wurden besonders an $A' = \text{Li, Na, Cu}$ und Ag durchgeführt. Der Brennpunkt der Forschung verlagert sich dabei zunehmend zur Synthese und Charakterisierung von Nanomaterialien aus NaSbS_2 ^[86], CuSbS_2 ^[87,88], CuSbSe_2 ^[88-90], AgSbS_2 ^[91], AgSbSe_2 ^[92], AgSbTe_2 ^[93]. Außerdem werden

praktische Anwendungen diskutiert. Beispielsweise gelten NaSbSe_2 ^[94], CuSbSe_2 ^[88], CuSbTe_2 ^[88], AgSbSe_2 ^[95] und AgSbTe_2 ^[96] als vielversprechende Thermoelektrika sowie NaSbS_2 ^[86,97], NaSbSe_2 ^[98], CuSbS_2 ^[99,100], CuSbSe_2 ^[101] und AgSbS_2 ^[102] als mögliche Absorbermaterialien in Photovoltaikanlagen. Für CuSbS_2 ergibt sich als theoretisches Elektrodenmaterial für Lithiumionenakkumulatoren eine weitere potentielle Verwendung.^[103] LiSbTe_2 wird als Katalysator für die Oxidation von Methan erforscht.^[104]

LiSbS_2 steht schon seit längerer Zeit im Fokus der Forschung. Bereits 1983 veröffentlichte *Olivier-Fourcade et al.* erste Ergebnisse und identifizierte drei Modifikationen, welche anhand der griechischen Buchstaben α , β und γ - LiSbS_2 benannt wurden. Während für die α - Modifikation keine Angaben bezüglich Raumgruppe oder Gitterkonstanten gemacht wurden, wurde für die β - Phase die trigonale Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Gitterkonstanten $a = 13.7 \text{ \AA}$, $c = 9.85 \text{ \AA}$ und $V = 1601.06 \text{ \AA}^3$ und für die γ - Modifikation die kubische Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.72 \text{ \AA}$ und $V = 187.15 \text{ \AA}^3$ vorgeschlagen.^[44] In neueren Untersuchungen zeigten *Huber et al.*, dass es sich bei β - LiSbS_2 nicht um eine Modifikation handelt, sondern um die Verbindung $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$.^[27] *Huber* bestimmte mittels Rietveld - Verfeinerung die Kristallstruktur von α - LiSbS_2 . α - LiSbS_2 kristallisiert in der monoklin c-zentrierten Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 8.021(1) \text{ \AA}$, $b = 7.924(1) \text{ \AA}$, $c = 6.699(1) \text{ \AA}$, $\beta = 126.303(6)^\circ$ und $V = 343.11(7) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 4$.^[27] Nachfolgernd werden für α - LiSbS_2 und γ - LiSbS_2 das entsprechende Pearsonsymbol $\text{LiSbS}_2 - mC16$ und $\text{LiSbS}_2 - cF8$ verwendet. Im Gegensatz zu $\text{LiSbS}_2 - cF8$, bei dem die beiden Kationentypen eine Atomposition im Verhältnis 1:1 statistisch mischbesetzen, treten bei $\text{LiSbS}_2 - mC16$ je eine Lithium- und eine Antimonlage auf. Beide Modifikationen besitzen nur eine vollbesetzte Schwefellage. $\text{LiSbS}_2 - mC16$ kristallisiert in einer geordneten NaCl - Überstruktur. Abbildung 6.1 zeigt die Elementarzelle von $\text{LiSbS}_2 - mC16$. Die Struktur von γ - LiSbS_2 wurde von *Huber* mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt. γ - LiSbS_2 kristallisiert in der kubischen zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstante $a = 5.5825(6) \text{ \AA}$, $V = 173.97(6) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$.^[105]

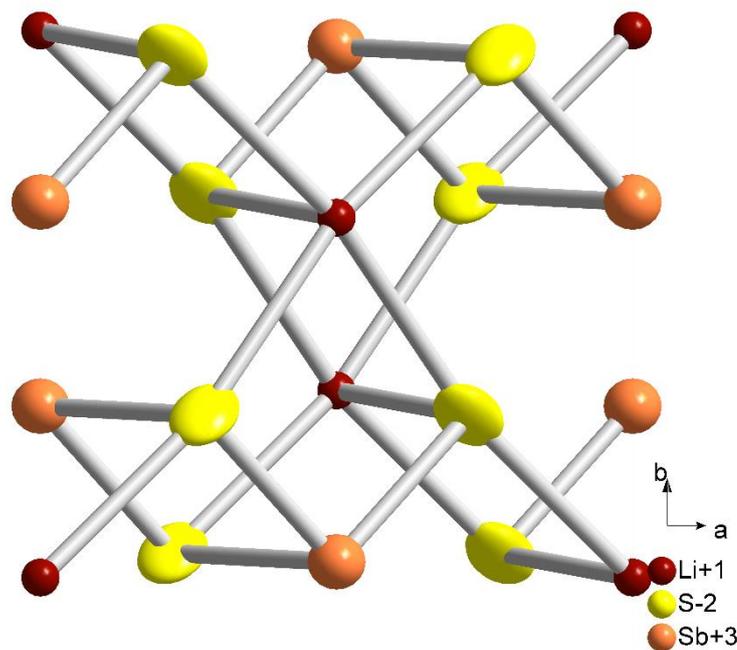


Abbildung 6.1 Elementarzelle von LiSbS_2 - $mC16$.

Die strukturelle Aufklärung von AgSbS_2 erfolgte an dem Mineral Miargyrit. Wie bei LiSbS_2 treten zwei unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Eine kubische Hochtemperaturmodifikation mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und den Gitterkonstanten $a = 5.653 \text{ \AA}$ und $V = 180.65 \text{ \AA}^3$ mit $Z = 2$. Die kubische Modifikation kristallisiert im NaCl - Strukturtyp. Somit gibt es eine Anionen- und eine Kationenlage. Die Anionenposition wird ausschließlich von Schwefel, die Kationenposition von Silber und Antimon im Verhältnis 1:1 statistisch mischbesetzt.^[73]

Zudem ist eine monokline Tieftemperaturmodifikation mit der Raumgruppe $C2/c$ und den Gitterkonstanten $a = 12.824(1) \text{ \AA}$, $b = 4.406(1) \text{ \AA}$, $c = 13.193(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98.567(6)^\circ$ und $V = 737.1(2) \text{ \AA}^3$ mit $Z = 8$ bekannt. Die Kationenlagen, die bei der kubischen Modifikation aufgrund der thermischen Schwingung noch im Zentrum eines Oktaeders lagen, bewegen sich nun in Richtung einer der Oktaederecken. Somit entsteht aus einer oktaedrischen Koordination eine 3+3 Koordination, wobei drei kürzere und drei längere Bindungen vorkommen. Auch die statistische Mischbesetzung der Kationenlage verschwindet und es treten zwei Silber- und eine Antimonlage auf. Schwefel besetzt in der Tieftemperaturmodifikation zwei Atompositionen.^[72]

In Anlehnung an die von *Huber* verwendete Pearson - Nomenklatur bei der Charakterisierung der Randphase LiSbS_2 wird im Folgenden die Tieftemperaturmodifikation als $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$ und die Hochtemperaturmodifikation als $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$ bezeichnet.^[27] Bei der monoklinen Tieftemperaturmodifikation wird aus Gründen, die in Kapitel 6.6 behandelt werden, nicht das vollständige Pearsonsymbol verwendet, sondern nur das Kristallsystem und die Zentrierung.

6.3 Darstellung

Die Synthese der entsprechenden Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ erfolgte aus den Edukten Li_2S , Ag_2S und Sb_2S_3 im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre eingewogen, gemörsert und in graphitierte Ampullen überführt. Die Ampullen wurden unter Vakuum luftdicht abgeschmolzen und mit einer Heizrate von 5 °/min in einem Röhrenofen auf 500 °C erhitzt. Die Edukte wurden sieben Tage bei 500 °C getempert. Das Abkühlverhalten hatte weiteren Einfluss auf die Beschaffenheit der Verbindungen. Lässt man die Ampullen sehr langsam mit einer Abkühlrate von 0.2 °/min auf Raumtemperatur kommen, erhält man eine monoklin primitive Zelle. Schreckt man die Ampullen in Eiswasser ab, so lässt sich die kubisch - flächenzentrierte Hochtemperaturmodifikation stabilisieren (siehe Kapitel 6.4). Eine Verbreiterung der Reflexe, wie es bei der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ auftrat, konnte nicht beobachtet werden.

6.4 Pulverdiffraktometrie

Die schwarzen Produkte wurden in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert und in Markröhrchen ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) gefüllt. Die Messungen erfolgten an einem STOE STADI P mit $\text{MoK}\alpha_1$ - Strahlung ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$).

Aus den Diffraktogrammen lässt sich für die Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$ eine kubisch flächenzentrierte Zelle indizieren. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tabelle 6.2 aufgelistet und in Abbildung 6.2 graphisch aufgetragen. Keines der Diffraktogramme zeigt Fremdreflexe. Wie aus Abbildung 6.2 beziehungsweise Tabelle 6.2 zudem hervorgeht, liegen die Gitterkonstanten der Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$ zwischen den Werten der

beiden Randphasen LiSbS_2 und AgSbS_2 . Der Wert des Volumens der Elementarzelle der Mischkristalle $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$ steigt mit zunehmendem Silbergehalt linear an. Die zugehörigen Reflexlisten sind im Anhang A.4.1 aufgeführt.

Tabelle 6.2 Übersicht über die aus Pulverdiffraktometrie erhaltenen Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$ im Vergleich mit den Randphasen.

Zusammensetzung	a [Å]	V [Å ³]
LiSbS_2 ^[67]	5.566(2)	172.44(3)
$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{SbS}_2$	5.572(1)	172.95(2)
$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{SbS}_2$	5.585(1)	174.18(1)
$\text{Li}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{SbS}_2$	5.597(1)	175.34(2)
$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{SbS}_2$	5.600(1)	175.64(1)
$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$	5.612(2)	176.71(1)
$\text{Li}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{SbS}_2$	5.621(1)	177.56(1)
$\text{Li}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{SbS}_2$	5.628(1)	178.24(1)
$\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{SbS}_2$	5.639(1)	179.27(1)
$\text{Li}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbS}_2$	5.647(1)	180.06(1)
AgSbS_2 ^[72]	5.658(3)	181.13(2)

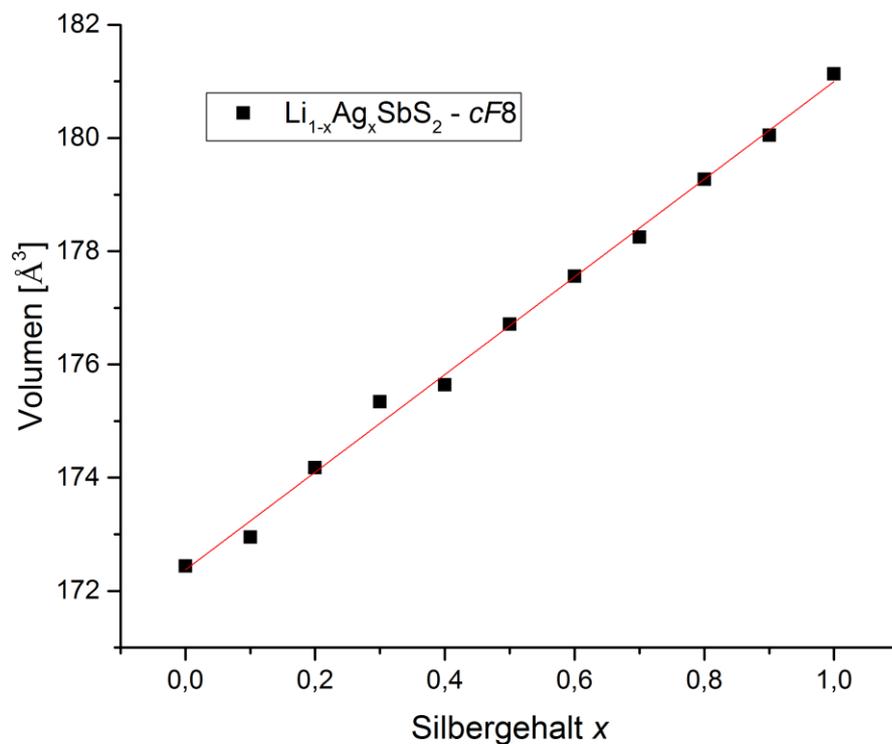


Abbildung 6.2 Graphische Auftragung des Volumens in Abhängigkeit des Silbergehaltes.^[67,72]

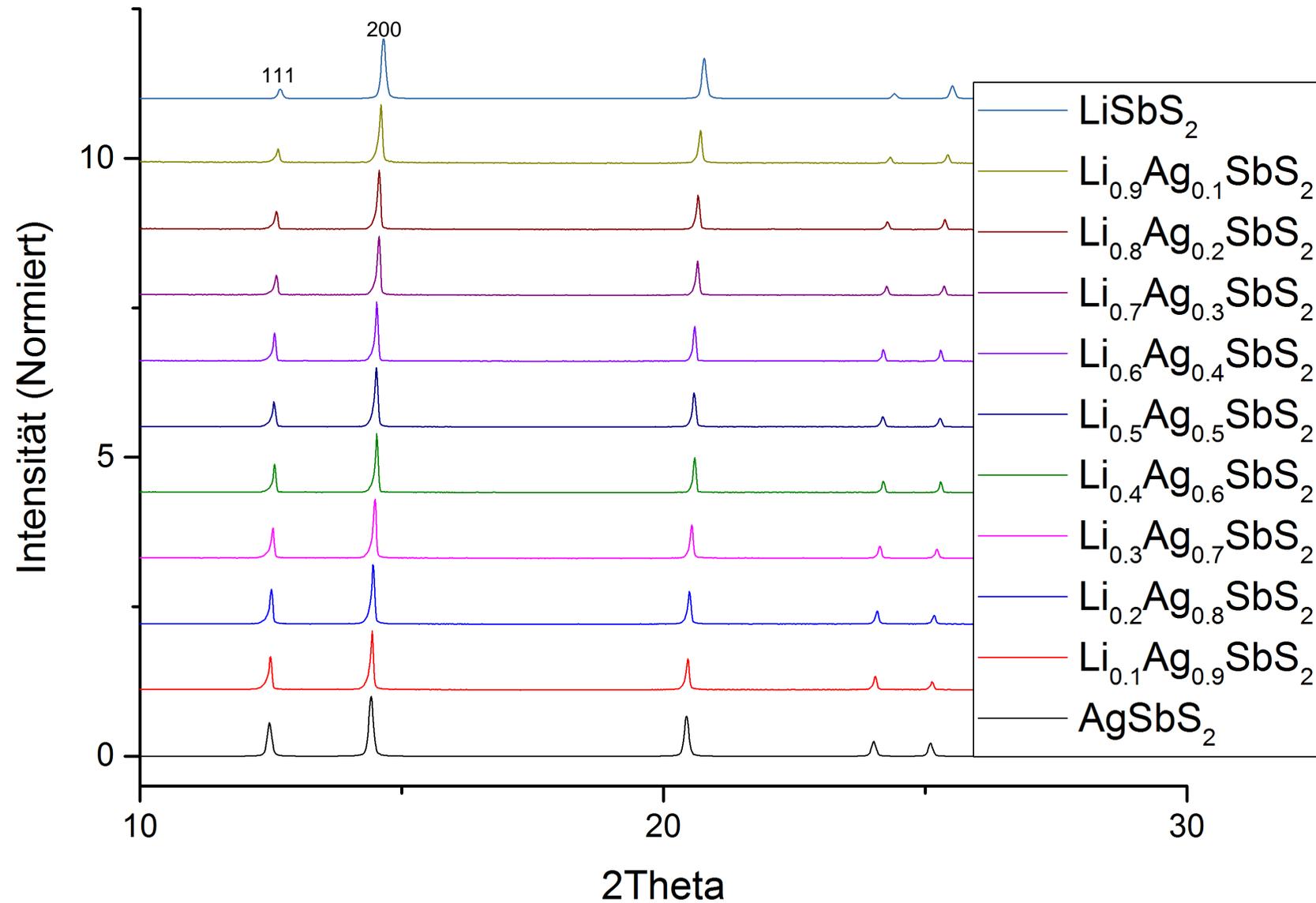


Abbildung 6.3 Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Hochtemperaturmodifikation der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ mit den Randphasen $\text{LiSbS}_2 - cF8$ und $\text{AgSbS}_2 - cF8$.^[67,72]

Abbildung 6.3 zeigt den Vergleich aller gemessenen Pulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$ mit den Diffraktogrammen der Randphasen. Man kann deutlich die Verschiebung der Reflexpositionen zu kleineren Werten von 2θ bei zunehmendem Silbergehalt erkennen. Diese Verschiebung wird beispielsweise an dem (111) und (200) Reflex in Tabelle 6.3 verdeutlicht. Aufgrund der identischen Kristallstrukturen von $\text{LiSbS}_2 - cF8$ und $\text{AgSbS}_2 - cF8$ war dieses Verhalten zu erwarten.

Tabelle 6.3 Übersicht über Position und relative Intensität ausgewählter Reflexe der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$.

Reflex	(111)		(200)	
	Position [° 2 θ]	Intensität (relativ)	Position [° 2 θ]	Intensität (relativ)
$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{SbS}_2$	12.636	23.2	14.601	100
$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{SbS}_2$	12.613	32.8	14.574	100
$\text{Li}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{SbS}_2$	12.604	36.7	14.563	100
$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{SbS}_2$	12.603	32.1	14.563	100
$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$	12.572	43.0	14.526	100
$\text{Li}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{SbS}_2$	12.548	45.0	14.500	100
$\text{Li}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{SbS}_2$	12.532	50.2	14.481	100
$\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{SbS}_2$	12.510	61.0	14.455	100
$\text{Li}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbS}_2$	12.471	52.9	14.424	100

Anders verhält es sich bei der Tieftemperaturmodifikation $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$. Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, sind die Raumgruppen der Tieftemperaturmodifikationen der Randphasen LiSbS_2 und AgSbS_2 mit $C2/c$ beide monoklin c -zentriert, jedoch mit deutlich verschiedenen Gitterkonstanten. Das spiegelt sich auch in den Pulverdiffraktogrammen der beiden Verbindungen wieder und sie zeigen deutlich weniger Gemeinsamkeiten als die Diffraktogramme der entsprechenden Hochtemperaturmodifikationen. Die gemessenen Diffraktogramme der Produkte der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$ weisen große Ähnlichkeiten mit dem Diffraktogramm der Randphase LiSbS_2 auf. In Abbildung 6.4 werden die gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen der beiden Randphasen $\text{LiSbS}_2 - mC16$ und $\text{AgSbS}_2 - mC32$ verglichen. Besonders deutlich sind folgende Veränderungen erkennbar. So verschwindet der (110) - Reflex bei circa $8^\circ 2\theta$ mit zunehmendem Silbergehalt, während der (021) - Reflex bei circa $12^\circ 2\theta$ signifikant an Intensität zunimmt. Bemerkenswert ist, dass bis zu einem

Silbergehalt von $x = 0.7$ der (-221) - Reflex der Reflex mit der höchsten Intensität ist. Ab $x = 0.8$ stellt der (021) - Reflex den Hauptreflex dar. Die genauen Reflexlagen und Intensitäten listet Tabelle 6.4 auf.

Tabelle 6.4 Übersicht über Position und relative Intensität ausgewählter Reflexe der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$.

Reflex	(110)		(021)		(-221)	
	Position [° 2 θ]	Intensität (relativ)	Position [° 2 θ]	Intensität (relativ)	Position [° 2 θ]	Intensität (relativ)
$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{SbS}_2$	8.161	79.3	12.718	26.8	14.450	100
$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{SbS}_2$	8.163	85.0	12.688	33.9	14.533	100
$\text{Li}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{SbS}_2$	8.162	62.4	12.680	48.3	14.558	100
$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{SbS}_2$	8.156	33.1	12.666	51.4	14.557	100
$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$	8.144	23.2	12.647	60.7	14.541	100
$\text{Li}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{SbS}_2$	8.123	10.3	12.617	73.7	14.496	100
$\text{Li}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{SbS}_2$	8.118	8.3	12.612	72.7	14.488	100
$\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{SbS}_2$	8.130	7.7	12.601	100	14.480	86.9
$\text{Li}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbS}_2$	8.067	2.0	12.601	100	14.462	94.1

Mit den Werten der Gitterkonstanten der Randphasen können, im Gegensatz zu den Mischkristallen von $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$, nicht alle Reflexe der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$ indiziert werden. Zusätzlich wurde zur Indizierung auf den Louer sowie den Visser Algorithmus zurückgegriffen. Bei der Verfeinerung der so erhaltenen Gitterkonstanten konnten nicht mehr als 50 % der Reflexe indiziert werden. Für die weitere Betrachtung wurden deshalb die Gitterkonstanten von $\text{LiSbS}_2 - mC$ herangezogen. Aussagen zu den Fremdphasen können aufgrund der geringen Intensität und möglicher Überlagerung der Reflexe nicht gemacht werden. Die verfeinerten Zellparameter der synthetisierten Produkte der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$ sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die entsprechenden Reflexlisten befinden sich in Anhang A.4.2. Abbildung 6.5 zeigt die Auftragung der Gitterkonstanten a , b , c , β und V in Abhängigkeit vom Silbergehalt.

Tabelle 6.5 Übersicht über die aus Pulverdiffraktometrie erhaltenen Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$ im Vergleich mit den Randphasen.

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
$\text{LiSbS}_2 - mC16$	8.021(1)	7.924(1)	6.699(1)	126.30(1)	343.1(7)
$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{SbS}_2$	7.939(7)	7.920(9)	6.678(5)	126.07(4)	339.4(7)
$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{SbS}_2$	7.906(8)	7.928(5)	6.731(5)	126.69(4)	338.3(6)
$\text{Li}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{SbS}_2$	7.920(6)	7.932(9)	6.760(1)	126.44(5)	341.7(9)
$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{SbS}_2$	7.895(6)	7.913(5)	6.770(5)	126.41(4)	340.4(5)
$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$	7.884(5)	7.907(6)	6.768(9)	126.42(4)	339.5(8)
$\text{Li}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{SbS}_2$	7.886(7)	7.907(6)	6.763(6)	126.51(6)	338.9(6)
$\text{Li}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{SbS}_2$	7.885(6)	7.901(6)	6.762(5)	126.53(3)	338.5(5)
$\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{SbS}_2$	7.881(1)	7.900(1)	6.766(9)	126.52(9)	338.5(1)
$\text{Li}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbS}_2$	7.868(9)	7.909(2)	6.760(8)	126.59(4)	337.8(1)
$\text{AgSbS}_2 - mC32$	12.824(1)	4.406(1)	13.193(1)	98.567(6)	737.1(2)

Systematische Trends in der Änderung der Gitterkonstanten konnten nicht festgestellt werden und jede Auftragung weist Ausreißer auf. Jedoch zeigt die Veränderung der a - und b -Achse sowie des Volumens V eine Tendenz in Richtung niedrigere Werte, für den Winkel β und die c -Achse eine Zunahme der Werte. Die Abweichungen in der Länge der Achsen liegen für alle drei unterhalb von 0.1 Å, der maximale Unterschied im Zellvolumen beträgt nur circa 5 Å³. Ein Grund dafür könnte sein, dass kein Mischkristall, sondern eine neue Verbindung entstanden ist, analog zu $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ im quasi-binären System Li_3SbS_3 und Ag_3SbS_3 (siehe Kapitel 5), die in allen untersuchten Proben die Hauptphase darstellt. Die Abnahme des Zellvolumens mit zunehmendem Silbergehalt ist gegensätzlich dem Verhalten des Zellvolumens bei $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$, welches mit zunehmendem Silbergehalt stetig zunimmt. Auch das spricht gegen eine Mischbarkeit von $\text{LiSbS}_2 - mC$ und $\text{AgSbS}_2 - mC$, denn man würde eine Zunahme des Zellvolumens erwarten, wenn man die Lithiumatome durch voluminösere Silberatome substituiert. Zusätzliche Messungen mit reproduzierten Vertretern der Mischkristallreihe ergaben keine signifikanten Abweichungen von den hier aufgeführten Gitterkonstanten.

Die Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$ lassen sich, im Gegensatz zu den beiden Randphasen, nur in einer monoklin primitiven und nicht mehr in einer monoklin c -zentrierten Zelle verfeinern. Deshalb wird die Bezeichnung $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$ verwendet.

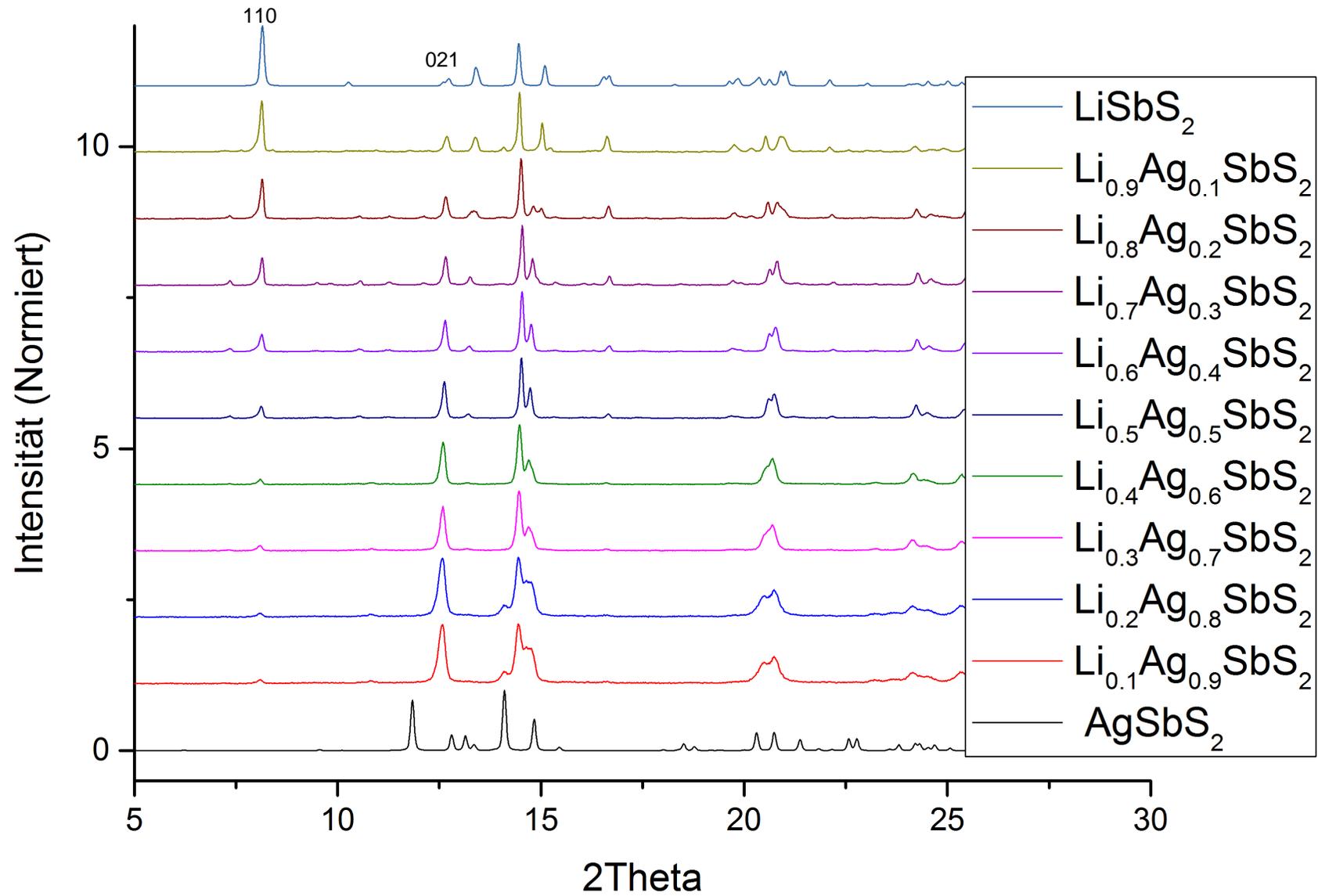


Abbildung 6.4 Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Tieftemperaturmodifikation der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ mit den Randphasen LiSbS_2 - *mC16* und AgSbS_2 - *mC32*.^[67,72]

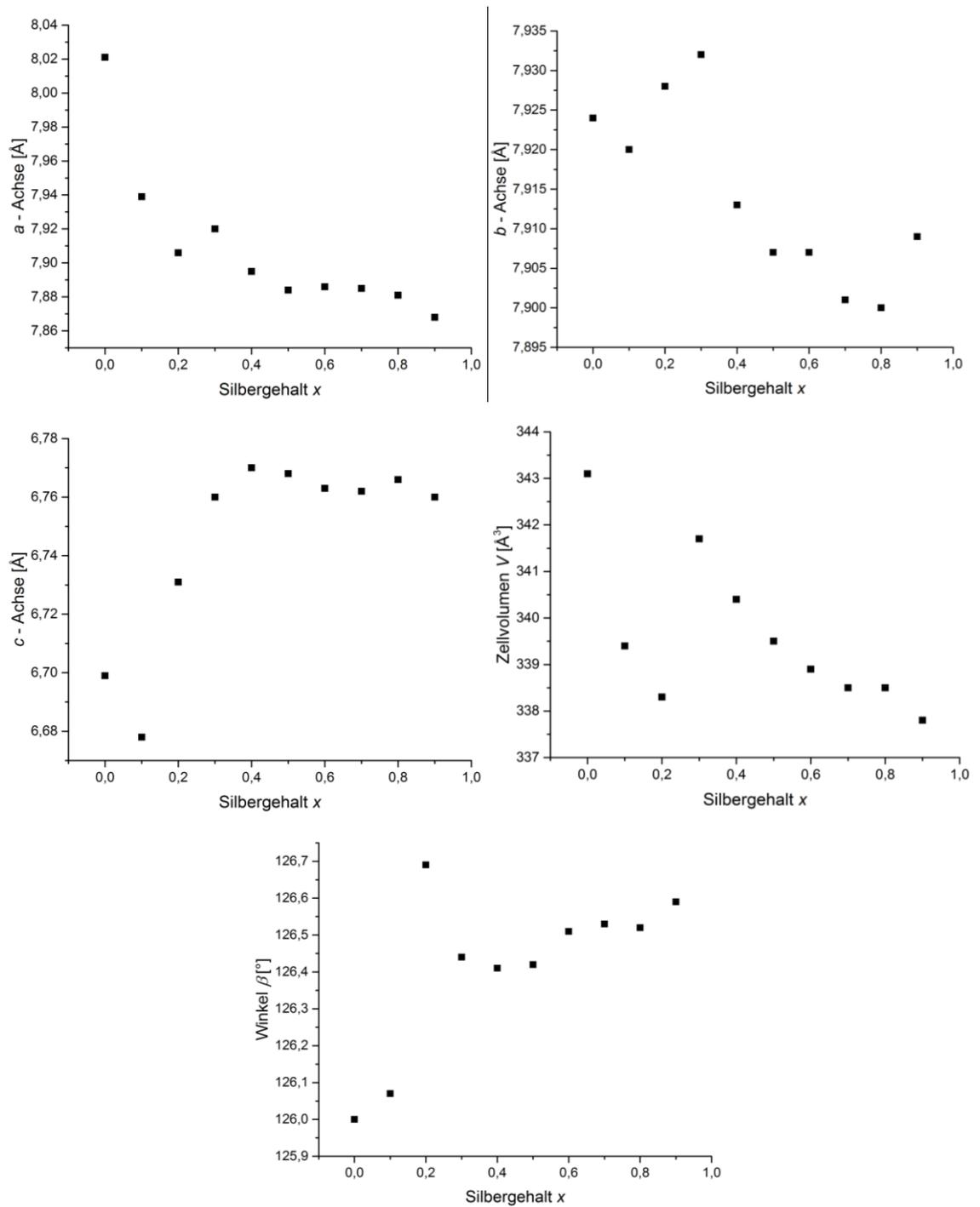


Abbildung 6.5 Graphische Auftragung der Gitterkonstanten a , b , c , β und V der Mischkristalle $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - mP in Abhängigkeit vom Silbergehalt.

6.5 Hochtemperaturpulverdiffraktometrie an $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$

Mittels Hochtemperaturpulverdiffraktometrie an $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ wurde beispielhaft die Polymorphie der Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *mP* untersucht.

Für die Messung wurde $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ in eine Quarzkapillare ($\varnothing = 0.3$ mm) gefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und in einer Quarzkapillare mit dem Durchmesser ($\varnothing = 0.5$ mm) versenkt (vgl. Kapitel 3.3.1). Es wurden sowohl während des Aufheizvorgangs als auch beim Abkühlen Aufnahmen bei 200 °C, 250 °C, 300 °C und bei 400 °C durchgeführt. Dabei betrug die Aufheiz-/Abkühlrate 10 °C/min. Vor jeder Messung wurde die Temperatur für eine Stunde konstant gehalten, damit sich ein thermisches Gleichgewicht einstellte. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme zeigt Abbildung 6.6.

Im Bereich von 25 – 300 °C zeigen die Pulverdiffraktogramme hinsichtlich Lage und Intensität kaum Unterschiede und können der Tieftemperaturmodifikation $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ - *mP* zugeordnet werden. Das Pulverdiffraktogramm bei 400 °C ist verschieden zu den vorangegangenen und kann mit der kubisch-flächenzentrierten Zelle von $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ - *cF8* verfeinert werden. Der Unterschied zwischen dem Pulverdiffraktogramm oberhalb von 300 °C und denen unterhalb von 300 °C zeigt sich deutlich anhand der Reflexe bei circa 14.5 ° und 20.5 ° 2θ . Hier verschmelzen zwei benachbarte Reflexe zu einem. Die Reflexe bei circa 8 ° und 16.5 ° 2θ verschwinden gänzlich. Die während des Abkühlvorgangs gemessenen Diffraktogramme unterscheiden sich von dem bei 400 °C aufgenommenem, jedoch nicht so deutlich wie die Diffraktogramme während der Aufheizphase. So spaltet sich zum Beispiel der Reflex bei circa 14.5 ° 2θ kaum auf und der signifikante Reflex bei circa 15 ° 2θ nimmt nur langsam an Intensität zu. Deshalb lässt sich darauf schließen, dass die Rückwandlung von $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ - *cF* nach $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ - *mP* stark gehemmt ist und nur sehr langsam abläuft.

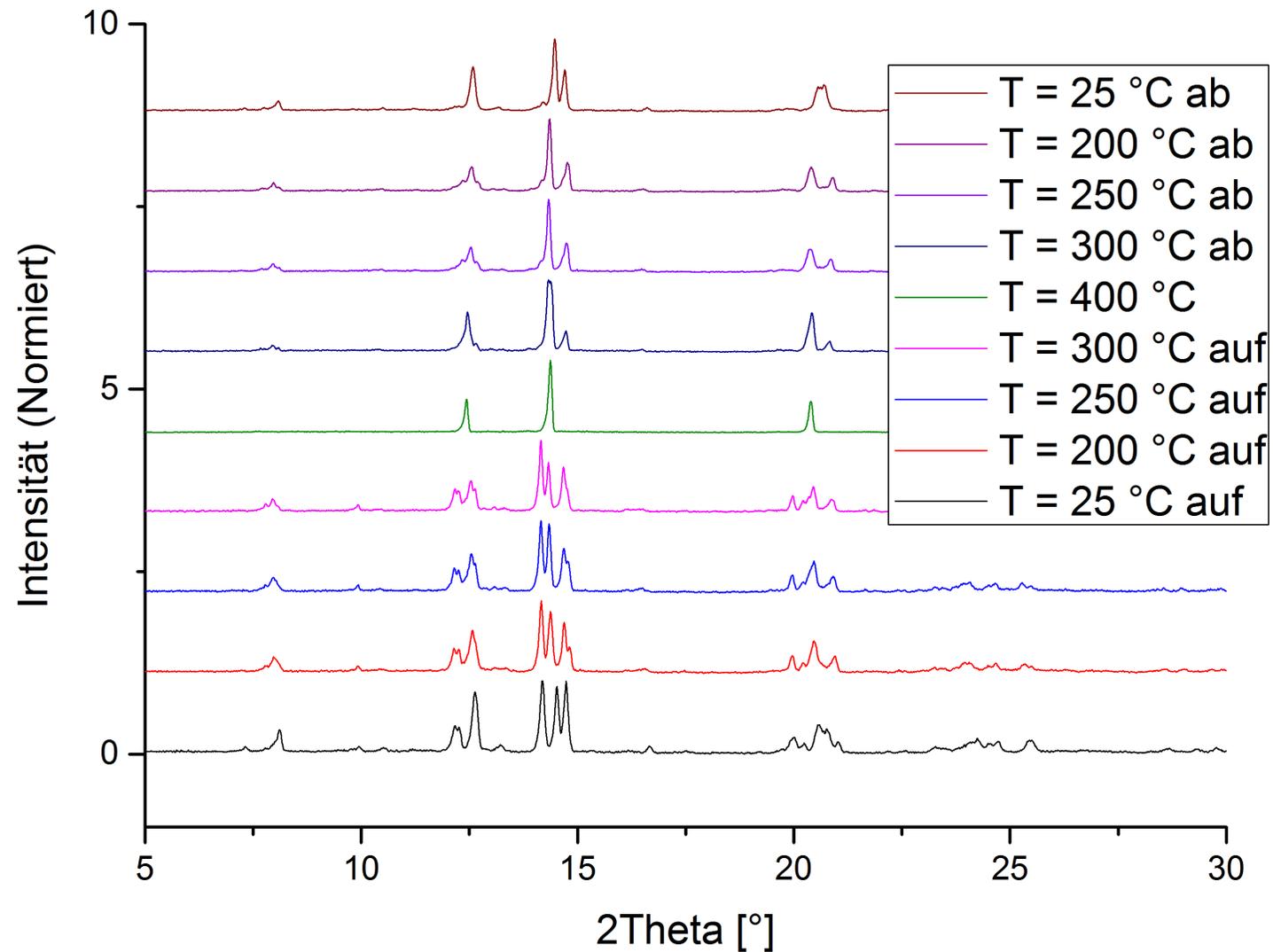


Abbildung 6.6 Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Es wurden während des Aufheiz-/ beziehungsweise Abkühlvorgangs bei 25 °C, 200 °C, 250 °C und 300 °C Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Zudem wurde ein Diffraktogramm bei 400 °C, was oberhalb der Umwandlungstemperatur (318 °C) von *mP* nach *cF* liegt, gemessen.

6.6 Einkristallstrukturanalyse

In den Ampullen, die bei 500 °C abgeschreckt wurden, fanden sich eine Vielzahl würfelförmiger Kristalle. An einem schwarzen Einkristall aus dem Ansatz $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ wurde Einkristallstrukturanalyse bei 120 K an einem Agilent SuperNova Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit *ShelxT*, die Strukturverfeinerung mit *ShelxL*. Für die genaue Zusammensetzung ergab die Verfeinerung $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$. Hinweise darauf, dass bei der Abkühlung eine Phasenumwandlung stattgefunden hätte, konnten nicht entdeckt werden. $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.594(1) \text{ \AA}$, $V = 175.02 \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Für die Hochtemperaturmodifikation wird die Bezeichnung $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$ - *cF8* verwendet. Die Atomlagen listet Tabelle 6.6 auf, die kristallographischen Daten Tabelle 6.7.

Tabelle 6.6 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} [\text{\AA}^2]$ für $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$.

Atom	Wyck.	sof	x	y	z	U_{eq}
Sb/Li/Ag	4a	0.5/0.23/0.27	1.0	0.5	0.5	0.0423(5)
S	4a	1.0	0.5	0.5	0.5	0.080(3)

Tabelle 6.7 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$.

Verbindung	$\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	243.28
Farbe des Kristalls	schwarz
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (No. 225)
Messtemperatur	123 K
Gitterkonstante a [\AA]	5.594(1)
Zellvolumen V [\AA^3]	175.02(2)
Formeleinheiten pro Zelle Z	2
berechnete Dichte ρ_{calc}	4.616
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	11.502
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung [\AA]	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Absorptionskorrektur	numerisch
2θ -Bereich [$^\circ$]	$6.318 \leq 2\theta \leq 31.593$
hkl -Bereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-7 \leq l \leq 8$
Anzahl der Reflexe, R_{int}	8223, 0,0408
Anzahl unabhängiger Reflexe	865
Anzahl der Parameter	6
Anzahl Restriktionen	2
Strukturlösung	<i>ShelxT</i> ^[17]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL</i> ^[19]
R_1 , wR_2 ($I > 3\sigma_I$)	0.0173, 0.0173
R_1 , wR_2 (gesamte Reflexe)	0.0357, 0.0357
Goof	1.391
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	$\rho_{\text{min}} = -0.720$; $\rho_{\text{max}} = 0.697$

Abbildung 6.7 zeigt die Elementarzelle von $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2 - cF8$. $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2 - cF8$ kristallisiert im NaCl-Strukturtyp. Von den Schwefelatomen wird ein kubisch flächenzentriertes Gitter gebildet. Besonders an der Struktur von $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2 - cF8$ ist, dass die so entstandenen Oktaederlücken von Antimon, Lithium und Silber statistisch mischbesetzt werden. Somit ergibt sich für die drei Kationen eine einzige gemeinsame Lage. Die Abstände betragen $d(\text{Sb/Li/Ag} - \text{S}) = 2.80 \text{ \AA}$. Aus dem Wert für Z ergibt sich, dass die eingangs eingeführte Bezeichnung $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - cF8$ für die Vertreter der genannten Mischkristallreihe korrekt ist. Versuche, Kristalle der Tieftemperaturmodifikation zu züchten, schlugen fehl. Auch dreimonatiges Tempern bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ führte zu keinerlei Einkristallwachstum. Da somit keine Formeleinheiten pro Zelle bestimmt

werden konnten, wird bei der Pearson-Nomenklatur der Tieftemperaturphase nur das Kristallsystem und die Zentrierung genannt.

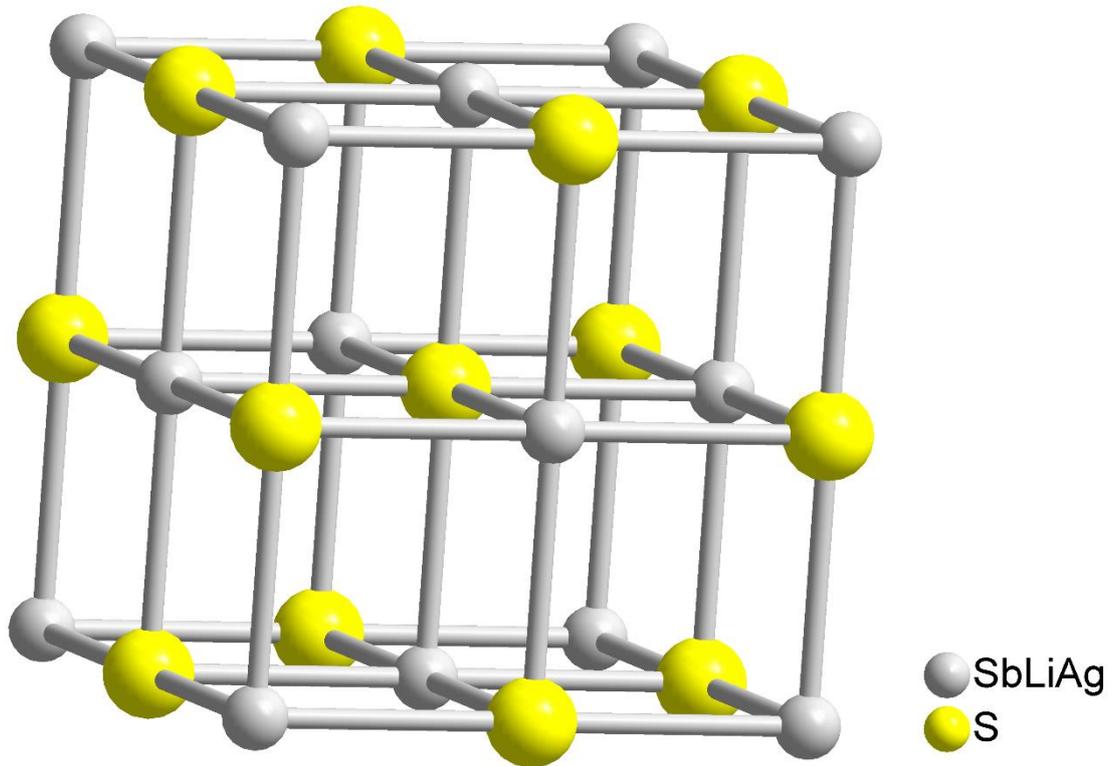


Abbildung 6.7 Elementarzelle von $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$ - $cF8$.

6.7 Thermoanalyse

Zur Untersuchung der Phasenumwandlung wurde Differenzthermoanalyse herangezogen. Die thermischen Eigenschaften der Randphasen LiSbS_2 und AgSbS_2 sind in der Literatur beschrieben. So findet *Huber* für LiSbS_2 einen exothermen Peak bei 209 °C , den er einer Phasenumwandlung von LiSbS_2 - $cF8$ nach LiSbS_2 - $mC16$ zuordnet. Die endotherme Rückwandlung von der monoklinen in die kubische Modifikation findet bei 391 °C statt. Der endotherme Peak bei 647 °C entspricht dem Schmelzpunkt von LiSbS_2 . Die beiden Heiz- und Abkühlzyklen sind identisch.^[27] Diese Ergebnisse bestätigen die von *Olivier-Fourcade et al.* veröffentlichten Werte.^[44] Auch das thermische Verhalten von AgSbS_2 wurde bereits in der Literatur beleuchtet. So betrieb *Razmara* neben einer DSC Messung auch Pulverdiffraktometrie bei unterschiedlichen Temperaturen. *Razmara* findet bei 210 °C beziehungsweise 300 °C endotherme Phasenumwandlungen, die er als Übergang von AgSbS_2 - $cF8$ nach AgSbS_2 - $mC32$ beziehungsweise die Rückwandlung von AgSbS_2 - $mC32$ nach AgSbS_2 - $cF8$ identifiziert. Die DSC Messung von AgSbS_2 zeigt jedoch noch

einen dritten endothermen Peak (460 °C), der bei LiSbS_2 nicht auftritt. *Razmara* gelang es jedoch nicht, diese Modifikation durch Pulverdiffraktometrie näher zu charakterisieren. Den Schmelzpunkt von AgSbS_2 fand er bei 520 °C. Im Gegensatz zu den Thermogrammen von *Huber* für LiSbS_2 sind bei AgSbS_2 die Aufheiz- und Abkühlkurven nicht identisch. *Razmara* vermutete, dass die Rückwandlung von AgSbS_2 -*cF8* nach AgSbS_2 -*mC32* gehemmt ist und nur durch sehr langsames Abkühlen realisiert werden kann.^[106]

Für die DTA - Messung wurde $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ - *mP* in eine Quarzampulle ($\varnothing = 2$ mm) gegeben, evakuiert und abgeschmolzen. Die Messung erfolgte an einem TG-DTA 92 16.18 der Firma Setaram. Al_2O_3 wurde als Referenz verwendet. Der untersuchte Messbereich erstreckte sich von Raumtemperatur bis 1000 °C. Die Aufheiz-/ Abkühlrate betrug 10 °C/min. Es wurden zwei Zyklen gemessen. Abbildung 6.8 zeigt die entsprechenden Thermogramme. In der ersten Aufheizkurve sind deutlich zwei Peaks bei 318 °C und 560 °C zu erkennen, während in der ersten Abkühlkurve nur ein Peak bei 599 °C beobachtet werden kann. Der endotherme Peak bei 318 °C entspricht dem Übergang von monoklin primitiver Zentrierung nach kubisch-flächenzentriert. Bei 560 °C schmilzt $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$. Der einzige in der Abkühlkurve auftretende Peak (599 °C) entspricht der Rekristallisationstemperatur. Im Gegensatz zum ersten Zyklus weist die zweite Aufheizkurve einen exothermen Peak bei 233 °C auf. Dabei handelt es sich um einen Übergang von *cF* nach *mP*. In der zweiten Abkühlkurve deutet sich bei 321 °C ein weiterer Peak an, aber es tritt weiterhin nur ein signifikanter Peak auf. Das Fehlen eines deutlichen Peaks in der Abkühlkurve, der die Rückwandlung von *cF* nach *mP* widerspiegelt, ist darauf zurückzuführen, dass die Hochtemperaturmodifikation energetisch sehr stabil ist und daher nur eine langsame Rückwandlung in die Tieftemperaturmodifikation stattfindet.

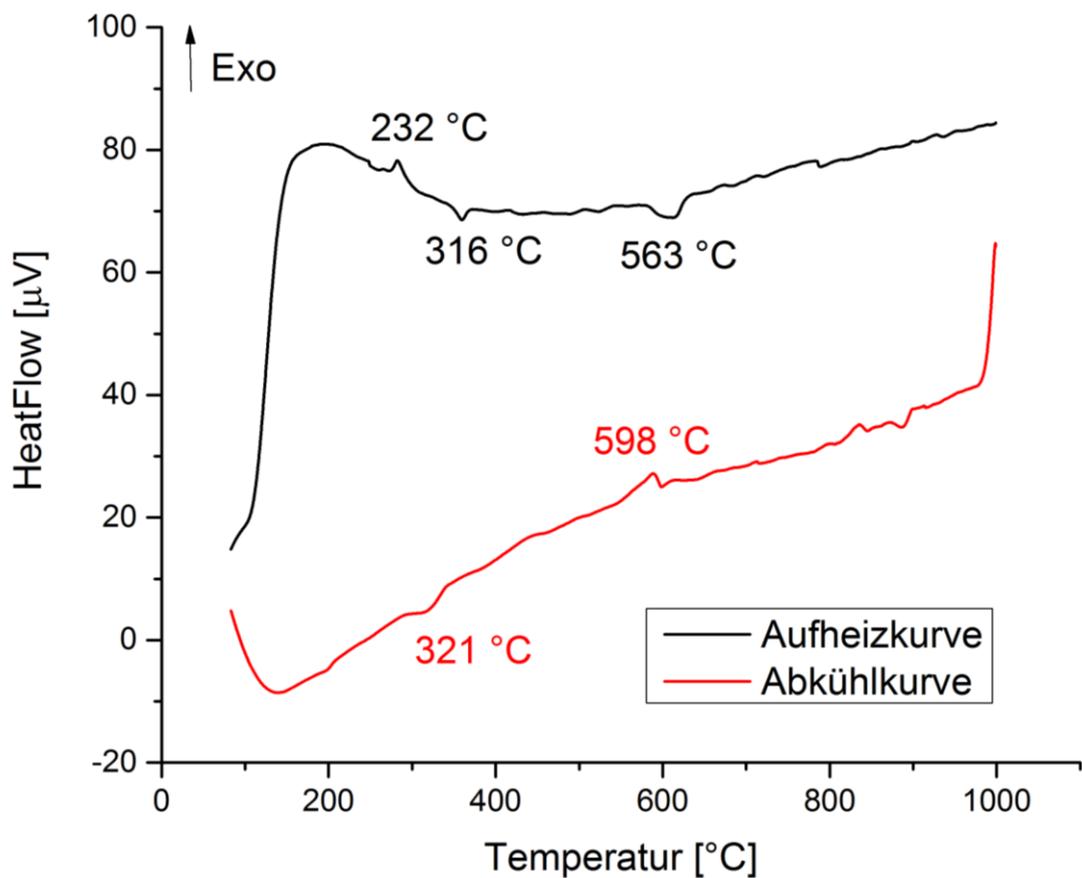
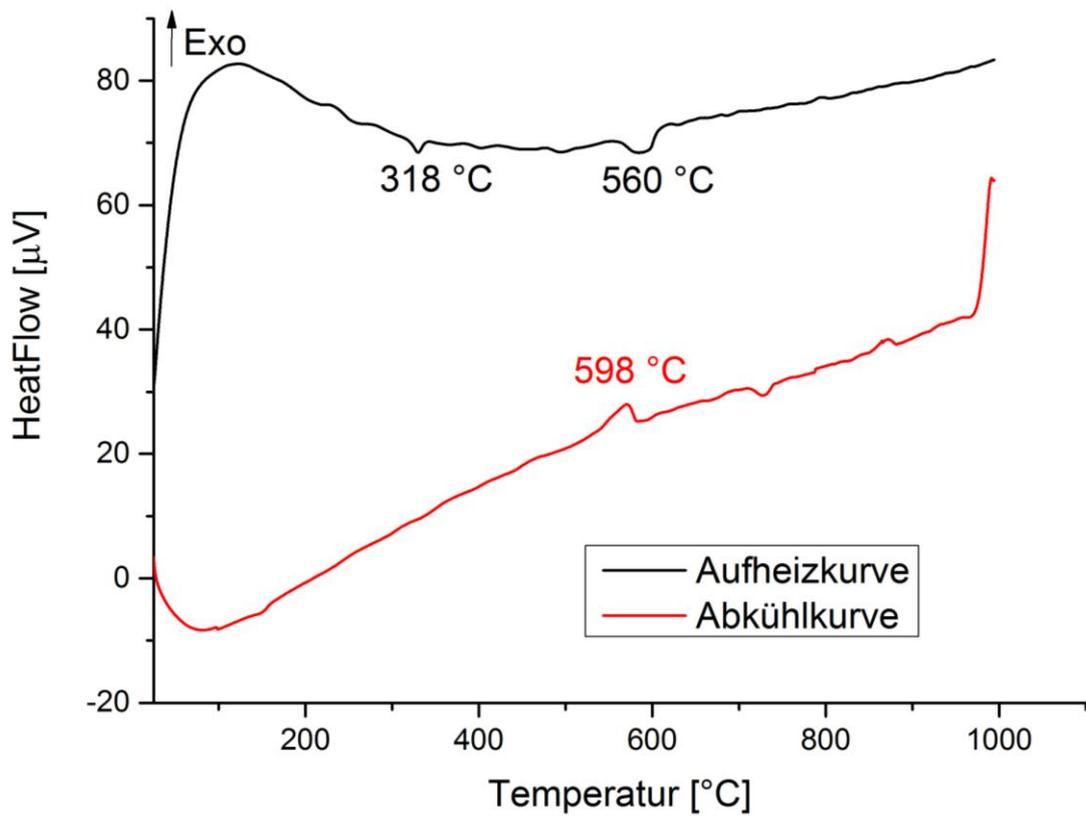


Abbildung 6.8 DTA - Messung von $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$. Die obere Abbildung stellt den ersten, die untere Abbildung den zweiten Aufheiz-/Abkühlzyklus dar. Im zweiten Zyklus ist deutlich ein zusätzlicher Peak bei 232 °C zu erkennen.

6.8 Impedanzspektroskopie

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Produkte der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ wurde Impedanzspektroskopie verwendet. Dafür wurden die phasenreinen Proben in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert und mit einem Druck von sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Kontaktierung erfolgte über Goldplättchen und Platinkontakte. Es wurden zwei Zyklen in einem Temperaturbereich von 150 °C - 300 °C gemessen. Der betrachtete Frequenzbereich erstreckte sich von 1 Hz - 100 kHz. Die Anregungsspannung betrug 50 mV. Der Bulkwiderstand wurde im Nyquist-Plot durch Extrapolation der Halbkreise auf die x - Achse bestimmt. Die Aktivierungsenergie konnte aus der Steigung der Geraden im Arrheniusplot bestimmt werden. Dafür wurde das Inverse der Temperatur gegen den Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit aufgetragen. Die ermittelten Werte der spezifischen Leitfähigkeit σ und die Aktivierungsenergie E_A der Mischkristalle sind in Tabelle 6.8 aufgeführt.

Tabelle 6.8 Übersicht über die Werte der gemessenen Leitfähigkeiten bei 150 °C (σ_{150}) und 300 °C (σ_{300}) sowie die Aktivierungsenergie E_A . Eine Bestimmung der Leitfähigkeit von AgSbS_2 war nicht möglich.

Zusammensetzung	$\sigma_{150} [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\sigma_{300} [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	E_A [eV]
LiSbS_2	$5.90 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$	0.30
$\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{SbS}_2$	$5.40 \cdot 10^{-6}$	$3.48 \cdot 10^{-4}$	0.58
$\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{SbS}_2$	$2.23 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^{-4}$	0.65
$\text{Li}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{SbS}_2$	$5.46 \cdot 10^{-6}$	$3.75 \cdot 10^{-4}$	0.62
$\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{SbS}_2$	$6.28 \cdot 10^{-6}$	$4.33 \cdot 10^{-4}$	0.60
$\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$	$7.72 \cdot 10^{-6}$	$4.95 \cdot 10^{-4}$	0.59
$\text{Li}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{SbS}_2$	$5.01 \cdot 10^{-6}$	$3.94 \cdot 10^{-4}$	0.63
$\text{Li}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{SbS}_2$	$3.04 \cdot 10^{-7}$	$5.56 \cdot 10^{-5}$	0.73
$\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{SbS}_2$	$2.99 \cdot 10^{-8}$	$1.21 \cdot 10^{-5}$	0.85
$\text{Li}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbS}_2$	$5.24 \cdot 10^{-7}$	$1.41 \cdot 10^{-5}$	0.57
AgSbS_2	-	-	-

Im Nyquist Diagramm kann nur ein Halbkreis und keine Warburgdiffusion beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.9). Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den Vertretern der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ um Halbleiterverbindungen handelt.

Die erhaltenen Leitfähigkeiten der Mischkristalle der Zusammensetzung $0.1 \leq x \leq 0.6$ liegen zwischen $2.23 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $7.72 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ beziehungsweise $1.74 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bis $4.95 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und weisen somit nur geringfügige Unterschiede auf. Die Aktivierungsenergien E_A liegen zwischen $0.58 - 0.62 \text{ eV}$ und weichen auch nur leicht voneinander ab. Ab einer Zusammensetzung von $x = 0.7$ nimmt die Leitfähigkeit ab und beträgt bei $\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{SbS}_2$ nur noch $2.99 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1.21 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie E_A steigt auf 0.85 eV . Eindeutige Trends lassen sich nicht erkennen.

Von AgSbS_2 sind keine spezifischen Leitfähigkeiten in der Literatur bekannt. Bei dem Versuch, AgSbS_2 im Rahmen dieser Arbeit impedanzspektroskopisch zu untersuchen, zersetzte sich während der Messung die zu untersuchende Verbindung und es konnten keine auswertbaren Spektren erhalten werden. Ein Vergleich mit den elektrischen Eigenschaften dieser Randphase ist daher nicht möglich.

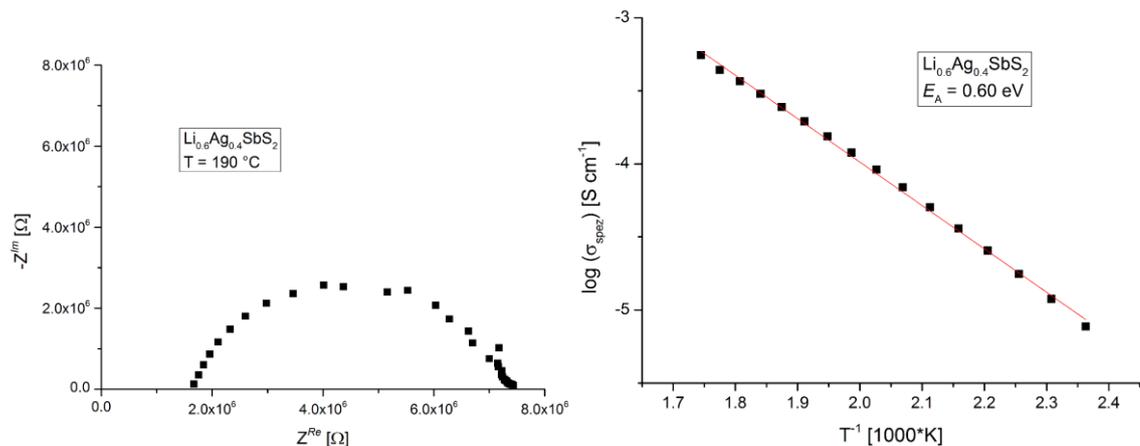


Abbildung 6.9 Nyquist - Auftragung der Impedanzbestimmung von $\text{Li}_{0,6}\text{Ag}_{0,4}\text{SbS}_2$ bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (links) und des entsprechenden Arrheniusplots (rechts).

6.9 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte eine Mischkristallreihe aus den beiden ternären Verbindungen LiSbS_2 und AgSbS_2 der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ mit $0 < x < 1$ und $\Delta x = 0.1$ phasenrein dargestellt und charakterisiert werden. Die lückenlose Mischbarkeit scheint aber nur für die Hochtemperaturmodifikationen $\text{LiSbS}_2 - cF8$ und $\text{AgSbS}_2 - cF8$ und nicht für die Raumtemperaturmodifikationen $\text{LiSbS}_2 - mC16$ beziehungsweise $\text{AgSbS}_2 - mC32$ zu

gelten. Während bei der Mischung der Hochtemperaturmodifikationen keine Fremdphasen auftreten und das Zellvolumen der Mischkristalle Vegardsches Verhalten zeigt, können unterhalb der durch DTA - Messungen bestimmten Phasenumwandlungstemperatur von 318 °C für beispielsweise $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$ nicht mehr alle Reflexe indiziert und verfeinert werden. Es konnten keine Einkristalle der Tieftemperaturmodifikation der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ erhalten werden, um genauere Erkenntnisse zu gewinnen. Durch Abschrecken der Substanzen von 500 °C auf Raumtemperatur konnten Einkristalle der Hochtemperaturmodifikation der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ stabilisiert werden. Beispielhaft wurde die Struktur mittels eines Einkristalls von $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$ bestimmt. $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2 - cF8$ kristallisiert isotyp zu den beiden Randphasen $\text{LiSbS}_2 - cF8$ und $\text{AgSbS}_2 - cF8$ in der kubisch - flächenzentrierten Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.594(1) \text{ \AA}$, $V = 175.02 \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten Substanzen liegt zwischen $2.99 \cdot 10^{-8}$ und $7.72 \cdot 10^{-6}$ bei 150 °C und im Bereich von $1.21 \cdot 10^{-5}$ bis $4.95 \cdot 10^{-4}$ bei 300 °C. Die Aktivierungsenergie variiert von 0.57 bis 0.85 eV. Bei den untersuchten Produkten handelt es sich um Halbleiter.

7 Die Verbindung Li_3AsS_3

7.1 Literaturübersicht

Die Literatur führt Verbindungen der Zusammensetzung $A_3\text{AsQ}_3$ mit $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ und Tl beziehungsweise $Q = \text{S}, \text{Se}$ auf. Erste Berichte zu der ternären Verbindung Na_3AsS_3 finden sich bereits 1976 bei *Palazzi*.^[107] Weitere Arbeiten zur Kristallstruktur von Na_3AsS_3 und K_3AsS_3 wurden von *Sommer* veröffentlicht.^[37] Die entsprechenden Selenanalogen wurden von *Bronger* erstmals beschrieben.^[108] Strukturchemisch betrachtet kristallisieren die Verbindungen im Na_3AsS_3 -Strukturtyp. Dieser Strukturtyp wird von der orthorhombischen Raumgruppe $P2_13$ beschrieben und kann vom Th_3P_4 -Typ abgeleitet werden. Ähnlich wie bei Li_3SbS_3 sind die beiden die Struktur prägenden Baueinheiten die $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Pyramiden und die verzerrt oktaedrische Koordination des Natriums von Schwefelatomen. Wie eingangs beschrieben sind diese Verbindungen nicht nur mit Alkalimetallen bekannt, sondern auch mit weiteren einwertigen Kationen wie Silber und Thallium. So klärte *Harker* bereits 1936 die Struktur von Ag_3AsS_3 anhand des Minerals Proustit auf.^[39] Ag_3AsS_3 kristallisiert trigonal. 1968 entdeckt *Engel*, dass das Mineral Xanthokonit dieselbe Zusammensetzung besitzt, jedoch in der monoklinen Raumgruppe $C2c$ auftritt.^[109]

Auch Ag_3AsSe_3 weist zwei Modifikationen auf. Einerseits findet sich wieder die trigonale Raumgruppe $R3c$ ^[110], andererseits kristallisiert die zweite Modifikation in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$.^[111] Das ist ähnlich zu Ag_3SbS_3 , welches bei einer Temperatur von über 7°C trigonal auftritt^[39,40], unterhalb dieser Phasenumwandlungstemperatur monoklin kristallisiert.^[38] Ag_3SbSe_3 ist nicht bekannt. Tl_3AsS_3 ^[112] und Tl_3AsSe_3 ^[113] kommen beide in der Raumgruppe $R3m$ vor. Während von Tl_3AsSe_3 keine weitere Modifikation auftritt, wird von Tl_3AsS_3 auch eine zweite, orthorhombische, Modifikation in der Literatur genannt.^[113]

Analog zur Verbindung Li_3SbS_3 ist die Kristallstruktur von Li_3AsS_3 bekannt. Beide Verbindungen sind isotyp.^[59,114] Ein detaillierter Blick auf den Aufbau der Kristallstruktur von Li_3SbS_3 findet sich in Kapitel 4 und lässt sich auch für die Struktur von Li_3AsS_3 verwenden. Analog zu Li_3SbS_3 bilden in Li_3AsS_3 isolierte, trigonal-pyramidale $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten die zentralen Bestandteile der Kristallstruktur. Die Atomabstände innerhalb der $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Baueinheiten sind

$d(\text{As} - \text{S}(1)) = 2.252(1) \text{ \AA}$, $d(\text{As} - \text{S}(2)) = 2.261(1) \text{ \AA}$, $d(\text{As} - \text{S}(3)) = 2.275(1) \text{ \AA}$. Diese Abstände sind erwartungsgemäß etwas kürzer als in dem entsprechenden Thioantimonat, in dem die Abstände $d(\text{Sb} - \text{S})$ zwischen 2.42 und 2.45 \AA liegen (vgl. Kapitel 4). Lithium liegt entweder tetraedrisch oder verzerrt oktaedrisch von Schwefel koordiniert vor. Die Atomabstände für die tetraedrische Koordination befinden sich im Bereich von 2.413(4) - 2.577(3) \AA . Da sich die Lithium - Schwefel Abstände für das verzerrt oktaedrisch koordinierte Lithium in drei Bereiche $d_1(\text{Li} - \text{S}) = 2.477(3) - 2.577(4) \text{ \AA}$, $d_2(\text{Li} - \text{S}) = 2.733(4)$ und $2.752(4) \text{ \AA}$ sowie $d_3(\text{Li} - \text{S}) = 3.689(0) \text{ \AA}$ einteilen lassen, beschreibt *Preitschaft* die Koordination, im Gegensatz zu *Huber*, nicht als verzerrtes Oktaeder, sondern als trigonale Bipyramide. Auch diese Abstände sind etwas kürzer, als im analogen Thioantimonat ($d(\text{Li} - \text{S}) = 2.52 - 2.78 \text{ \AA}$, vgl. Kapitel 4). Lediglich die längere Li - S Bindung ist in Li_3AsS_3 länger als in Li_3SbS_3 (3.52 \AA , vgl. Kapitel 4). Das erklärt die unterschiedliche Beschreibung der Polyeder.^[59,114]

7.2 Darstellung

Preitschaft verweist in seiner Dissertation auf die Schwierigkeiten bei der Darstellung von phasenreinem Li_3AsS_3 .^[114] Ihm gelang es aber nur, Kristalle durch Zugabe von LiI zu züchten. Ansätze aus Li_2S und As_2S_3 sowie aus den Elementen schlugen gänzlich fehl und als Produkt erhielt er stets Li_2S und As_2S_3 . Ein Teil dieser Arbeit besteht darin, einen Zugang zur Synthese von Li_3AsS_3 zu erhalten und die physikalischen Eigenschaften zu bestimmen. Dafür wurde die Synthese von *Preitschaft* überarbeitet. Er beschreibt ein Aufheizen der Probe auf 200 °C über 12 h, gefolgt von einer raschen Temperaturerhöhung auf 450 °C. Abschließend wurde der Ansatz bei 350 °C für eine Woche getempert. Der neue Syntheseweg gestaltete sich etwas umfangreicher. Zuerst wurden stöchiometrische Mengen von Li_2S und As_2S_3 in einem Mörser homogenisiert und in einer graphitierten Quarzglasampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Dieser Ansatz wurde für zwei Wochen bei 500 °C in einem Muffelofen getempert, abgeschreckt und das erhaltene graue Produkt aufgemörsert und anschließend erneut in einer Quarzampulle für zwei Wochen bei 400 °C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen mit 1 °C/min erhielt man ein rötliches Produkt, welches noch als Nebenphase Li_2S enthielt. Erneutes Homogenisieren und das Verdichten der Substanz zu einer Tablette stellten den nächsten Schritt dar. Der vorbereitete Pressling wurde in eine graphitierte Ampulle gegeben, unter Vakuum

abgeschmolzen und für vier Wochen bei 400 °C gehalten. Die Aufheizrate betrug immer 5 °C/min. Als Endprodukt erhielt man ein fahl hellrotes Pulver, das Pulverdiffraktometrie als phasenreines Li_3AsS_3 bestätigte (siehe Kapitel 7.3). Li_3AsS_3 ist stark empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff.

7.3 Pulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung der Zelle und zur Überprüfung der Reinheit wurde Pulverdiffraktometrie herangezogen. Dafür wurde das Produkt gemörsert und in Markröhrchen mit dem Durchmesser $\varnothing = 0.3$ mm gefüllt. Die Messung erfolgte an einem STOE STADI P unter Kupferstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 1.540598$ Å.

In Abbildung 7.1 wird dem gemessenen Pulverdiffraktogramm ein aus Einkristalldaten theoretisch berechnetes gegenübergestellt. Beide Diffraktogramme zeigen eine gute Übereinstimmung. Alle Reflexe können einer orthorhombisch primitiven Zelle mit den verfeinerten Gitterkonstanten $a = 8.060(7)$ Å, $b = 6.633(6)$ Å, $c = 9.816(1)$ Å und $V = 524.8(1)$ Å³ zugeordnet werden. Diese stehen in gutem Einklang mit den von *Preitschaft* indizierten Zellparametern $a = 8.134$ Å, $b = 6.528$ Å, $c = 9.921$ Å und $V = 526.8$ Å³.^[114]

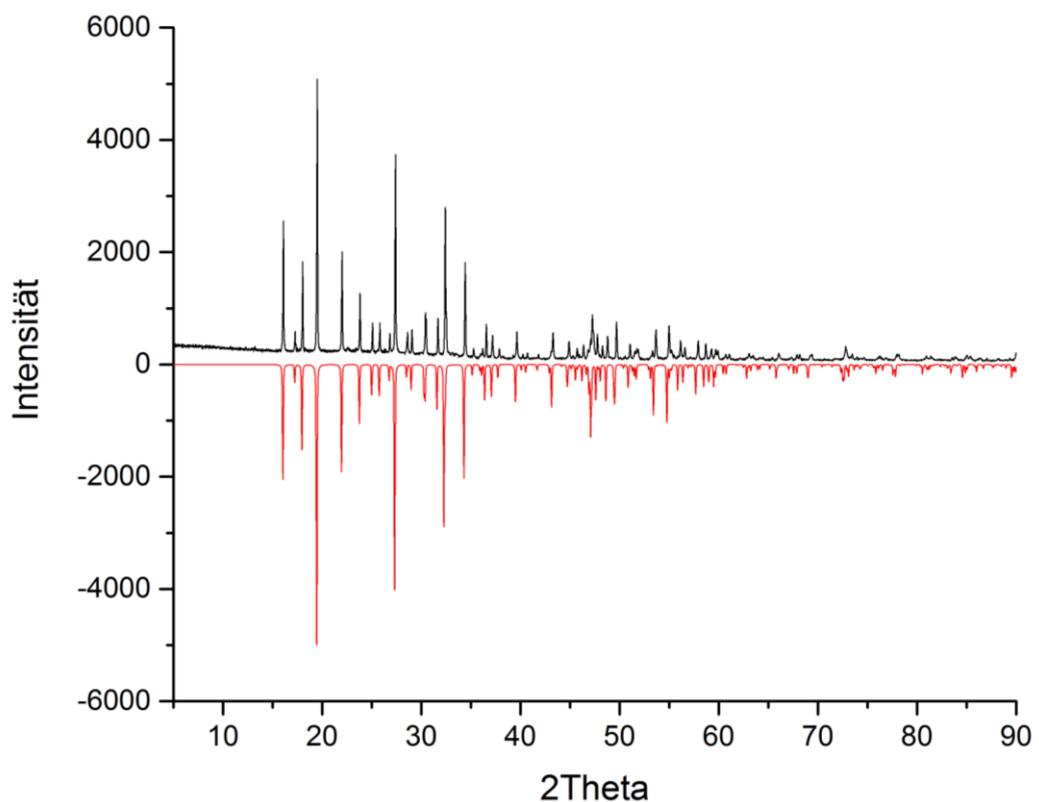


Abbildung 7.1 Gemessenes (positive Intensität) und das aus Einkristalldaten berechnete (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von Li_3AsS_3 .

7.4 Ramanspektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung wurde Ramanspektroskopie herangezogen. Dafür wurde Li_3AsS_3 in einer Glovebox in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 1.0 mm gefüllt und anschließend luftdicht abgeschmolzen. Das Ramanspektrum wird von den Streckschwingungen der $[\text{AsS}_3]$ -Einheiten dominiert (siehe Abbildung 7.2). Die entsprechenden Banden liegen bei 376, 357 und 335 cm^{-1} und somit im gleichen Bereich wie die $[\text{AsS}_3]$ -Schwingungsbande der Verbindung Ag_3AsS_3 , welche bei circa 360 cm^{-1} auftritt.^[115] Analog zu dem Ramanspektrum der Verbindung Li_3SbS_3 treten drei Banden auf. Dies ist auf die in Kapitel 4 beschriebene Symmetrierniedrigung von C_s auf C_1 zurückzuführen. Der einzige Unterschied zu den Schwingungsbanden in Li_3SbS_3 ist die Blauverschiebung um circa 40 cm^{-1} .^[59] Hinweise auf Verunreinigungen durch Nebenphasen und somit eine Erklärung für die von der Literatur abweichende Farbe von Li_3AsS_3 konnten im Ramanspektrum nicht gefunden werden.

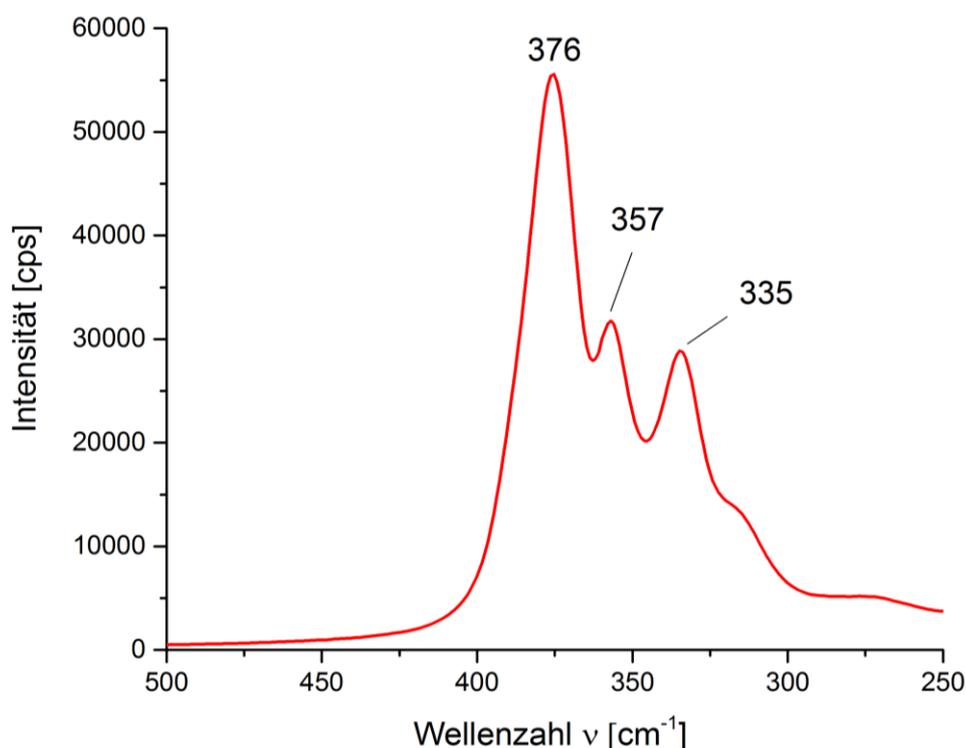


Abbildung 7.2 Ramanspektrum von Li_3AsS_3 .

7.5 Impedanzspektroskopie

Die Leitfähigkeit von Li_3AsS_3 wurde anhand von Impedanzspektroskopie ermittelt. Aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten mit Li_3SbS_3 wird ein schwacher Ionenleiter erwartet. Dafür wurde Li_3AsS_3 gemörsert und zu einem Pressling geformt. Abschließend wurde die Probe, wie in Kapitel 3 beschrieben, kontaktiert. Der Temperaturbereich erstreckte sich von 50 – 300 °C. Der untersuchte Frequenzbereich reichte von 100 kHz bis 1 Hz. Die Anregungsspannung betrug 100 mV. Abbildung 7.3 zeigt ein Nyquist-Diagramm bei 300 °C. Anhand des Spikes kann Li_3AsS_3 als Ionenleiter charakterisiert werden. Aus dieser Auftragung ergibt sich eine Ionenleitfähigkeit von $6.68 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 50 °C und $2.24 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300 °C.

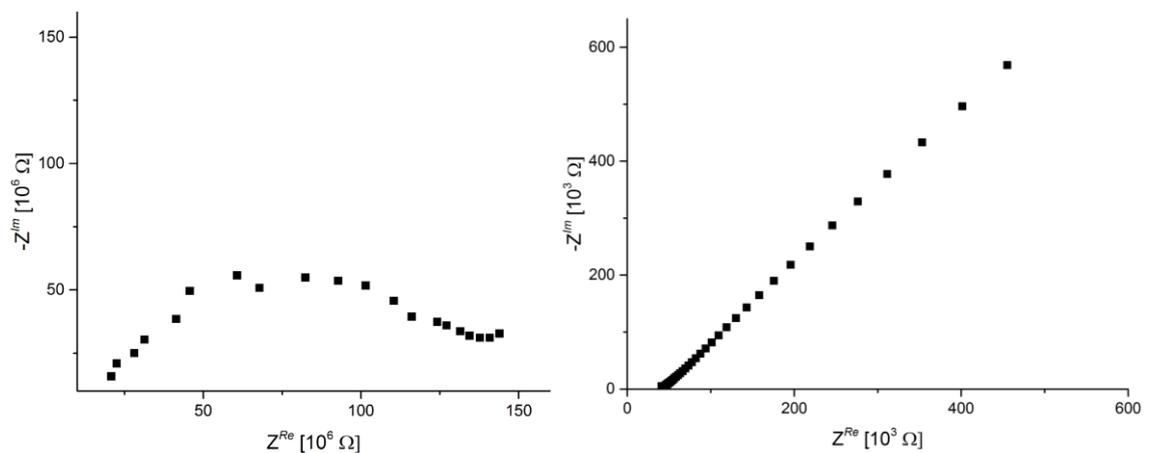


Abbildung 7.3 Nyquist-Plot von Li_3AsS_3 bei 50 °C (links) und 300 °C (rechts).

Die Steigung des in Abbildung 7.4 aufgetragenen Arrheniusplots liefert für die Aktivierungsenergie den Wert 0.69 eV. Im Vergleich dazu betragen die von *Huber* bestimmten Werte der Ionenleitfähigkeit von Li_3SbS_3 $1.6 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für 50 °C und $5.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für 300 °C sowie eine Aktivierungsenergie von 0.7 eV.^[59] Damit zeigt Li_3AsS_3 eine ähnliche Ionenleitfähigkeit wie Li_3SbS_3 .

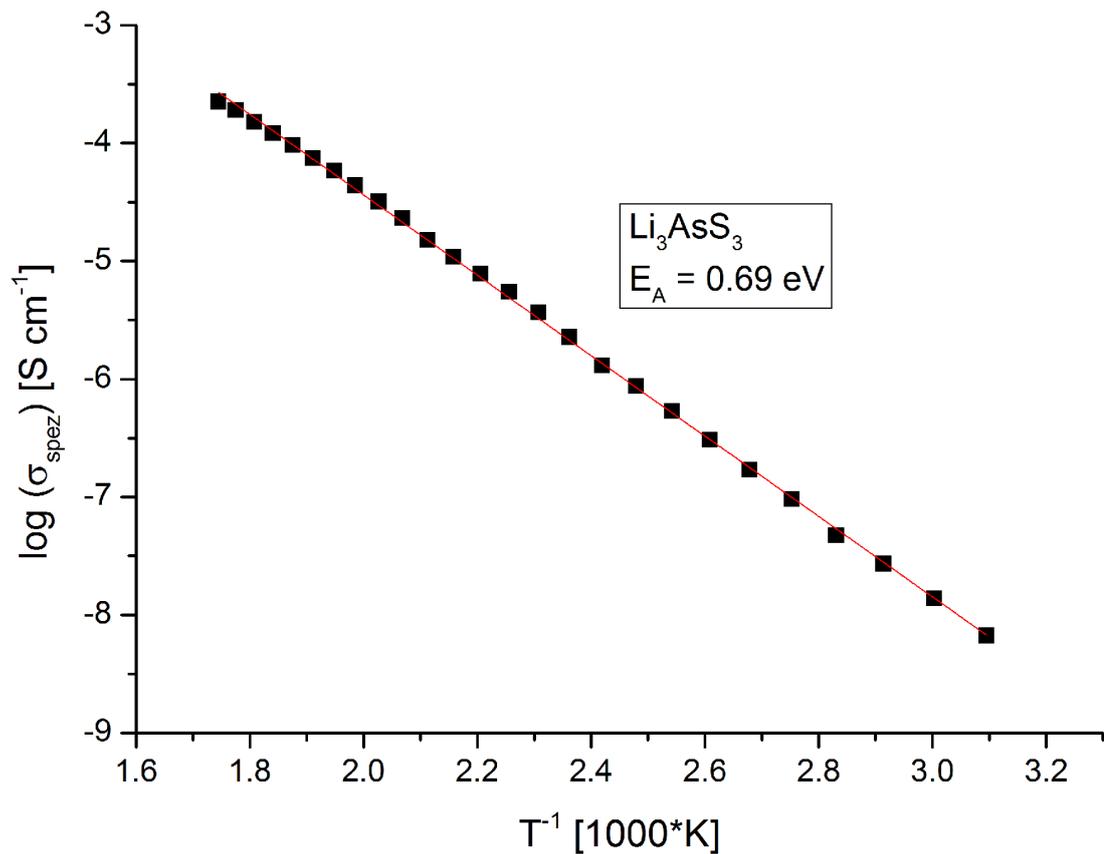


Abbildung 7.4 Arrheniusplot von Li_3AsS_3 .

7.6 UV-VIS Spektroskopie

Die Größe der optischen Bandlücke wurde mit diffuser Reflexionsspektroskopie bestimmt. Abbildung 7.5 zeigt das zugehörige UV-VIS Spektrum. Aus diesem geht eine Bandlücke von 1.66 eV hervor, was einer Wellenlänge von $\lambda = 747 \text{ nm}$ entspricht und somit im roten Bereich des sichtbaren Lichtes liegt. Der erhaltene Wert steht aber in großem Widerspruch zu den von *Preitschaft* aus theoretischen Berechnungen erhaltenen Werten und optischen Beobachtungen. Er berichtet von farblosen Kristallen und einer berechneten Bandlücke von 2.90 eV, was in Einklang zueinandersteht.^[114] Andererseits berichtet *Seung* von grünen Kristallen.^[116] Eine mögliche Erklärung für die rote Farbe wären leichte Verunreinigungen, die unterhalb der Nachweisgrenze der Pulverdiffraktometrie liegen.

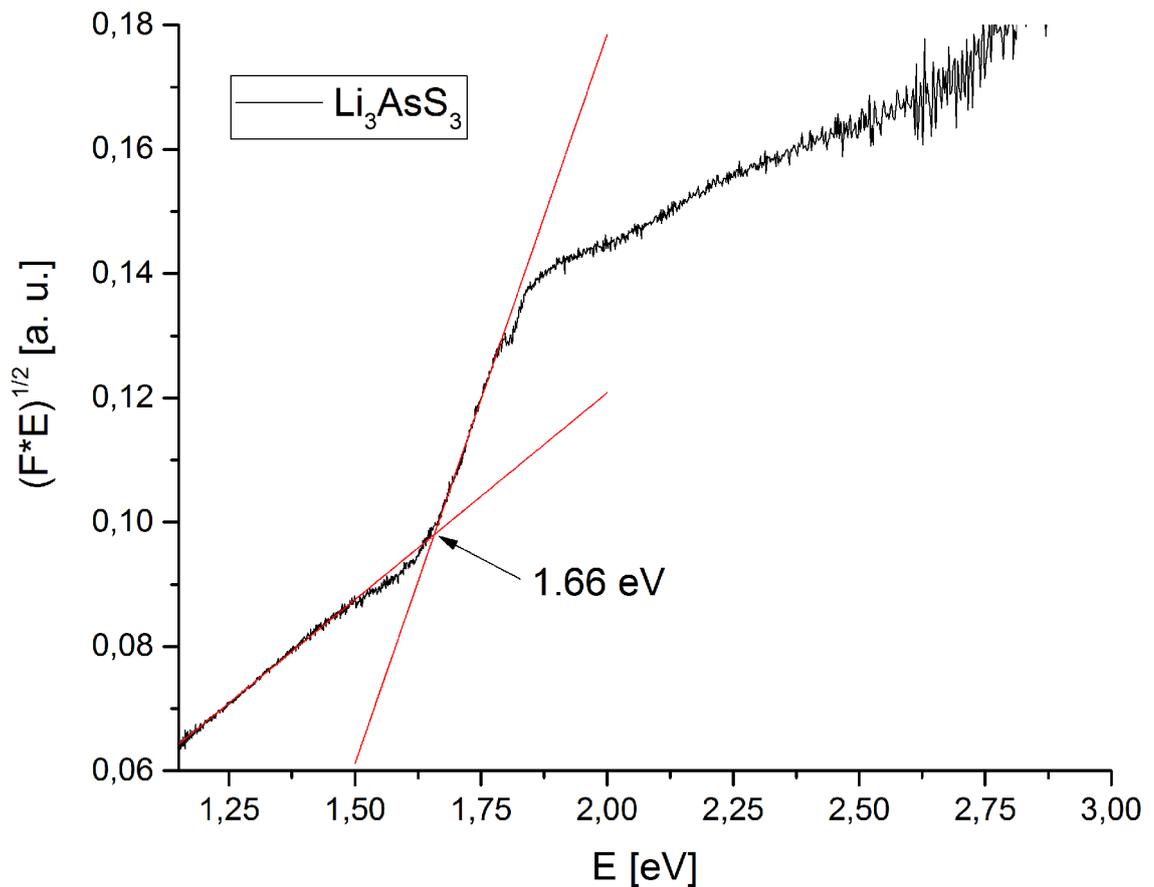


Abbildung 7.5 Bandlückenbestimmung von Li_3AsS_3 .

7.7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit gelang es durch Anpassung der Reaktionsbedingungen, Li_3AsS_3 ohne Zugabe von Lithiumiodid LiI zu synthetisieren. Pulverdiffraktometrie zeigt keine Anzeichen einer Nebenphase und liefert folgende Gitterkonstanten: $a = 8.060(7) \text{ \AA}$, $b = 6.633(6) \text{ \AA}$, $c = 9.816(1) \text{ \AA}$ und $V = 524.8(1) \text{ \AA}^3$. Diese Werte stehen in gutem Einklang mit den von *Preitschaft* aus Einkristalldaten bestimmten Gitterparametern von $a = 8.134 \text{ \AA}$, $b = 6.528 \text{ \AA}$, $c = 9.921 \text{ \AA}$ und $V = 526.8 \text{ \AA}^3$.^[114] Das Ramanspektrum wird von den Streckschwingungen der $[\text{AsS}_3]$ -Einheiten dominiert. Die entsprechenden Banden liegen bei 376 , 357 und 335 cm^{-1} . Analog zu dem Ramanspektrum der Verbindung Li_3SbS_3 treten drei Banden auf. Im Gegensatz zu den Schwingungsbanden in Li_3SbS_3 sind die Schwingungsbanden von Li_3AsS_3 um circa 40 cm^{-1} blauverschoben.^[59] Durch Impedanzspektroskopie lässt sich die spezifische Ionenleitfähigkeit von Li_3AsS_3 von $6.68 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $2.24 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmen. Die Aktivierungsenergie beträgt $0,69 \text{ eV}$. Im Vergleich dazu betragen die von *Huber* bestimmten Werte der Ionenleitfähigkeit von Li_3SbS_3 $1.6 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und

$5.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie eine Aktivierungsenergie von 0.7 eV .^[59] Somit zeigt Li_3AsS_3 eine ähnliche Ionenleitfähigkeit wie Li_3SbS_3 . Einzig die Bestimmung der Bandlücke steht im Widerspruch mit Angaben aus der Literatur. Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Li_3AsS_3 ist fahl hellrot und mittels diffuser Reflexionsspektroskopie wurde eine Bandlücke von 1.66 eV bestimmt. Das entspricht einer Wellenlänge von 747 nm und liegt somit im roten Bereich des Farbspektrums. *Preitschaft* beschreibt die erhaltenen Kristalle als farblos und die theoretisch berechnete Bandlücke mit 2.9 eV .^[114] Bei *Seung* sind die untersuchten Kristalle grün.^[116] Eine belastbare Erklärung für die Diskrepanzen konnte auch in dieser Arbeit nicht gefunden werden.

8 Die Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$

8.1 Darstellung

Die Darstellung von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ erfolgte aus den Edukten Lithiumsulfid, Kupfer, Arsen und Schwefel im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:1:2. Die Edukte wurden in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre eingewogen, gemörsert und in graphitierte Ampullen überführt. Die luftdicht abgeschmolzenen Ampullen wurden für zwei Wochen bei 450 °C gehalten. Auch hier wurde zuerst nur mit einer geringen Rate von 0.3 °C/min auf 200 °C aufgeheizt und 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen, um ein langsames Abreagieren des Schwefels zu gewährleisten und somit die Ampullen nicht zu belasten. Die abschließende Heizrate bis zur Reaktionstemperatur von 450 °C betrug 5 °C/min. Die Proben wurden anschließend in Eiswasser abgeschreckt, erneut homogenisiert und für weitere zwei Wochen bei 450 °C getempert. Abschließend wurde dieser Schritt ein weiteres Mal wiederholt. Von Reaktionstemperaturen über 500 °C in einem der Syntheseschritte wurde bald abgesehen, da es zum Zerbersten der Ampullen führte.

8.2 Pulverdiffraktometrie

Das gelbe-orange Produkt wurde in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert und in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3$ mm) gefüllt. Aufgrund der hohen induzierten Fluoreszenz von Arsenverbindungen durch Molybdänstrahlung und den deutlich niedrigeren erwarteten Absorptionskoeffizienten μ im Gegensatz zu den Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ wurde $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598$ Å) verwendet. Die Messung erfolgte an einem STOE STADI P mit einem Mythen 1K Detektor. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ ist nicht phasenrein entstanden (siehe Abbildung 8.1). Neben der Hauptphase, die mit einer triklin primitiven Zelle indiziert und verfeinert werden kann, entstand eine weitere Phase, die sich aufgrund der niedrigen Anzahl und geringen Intensitäten der Reflexe nicht näher bestimmen ließ. Die Verfeinerung der Gitterparameter der Hauptphase ergibt $a = 6.036(1)$ Å, $b = 6.427(1)$ Å, $c = 8.113(1)$ Å, $\alpha = 114.524(5)^\circ$, $\beta = 76.206(6)^\circ$, $\gamma = 117.986(6)^\circ$ und $V = 252.47(5)$ Å³. Die zugehörige Reflexliste befindet sich in Anhang A.5.1.

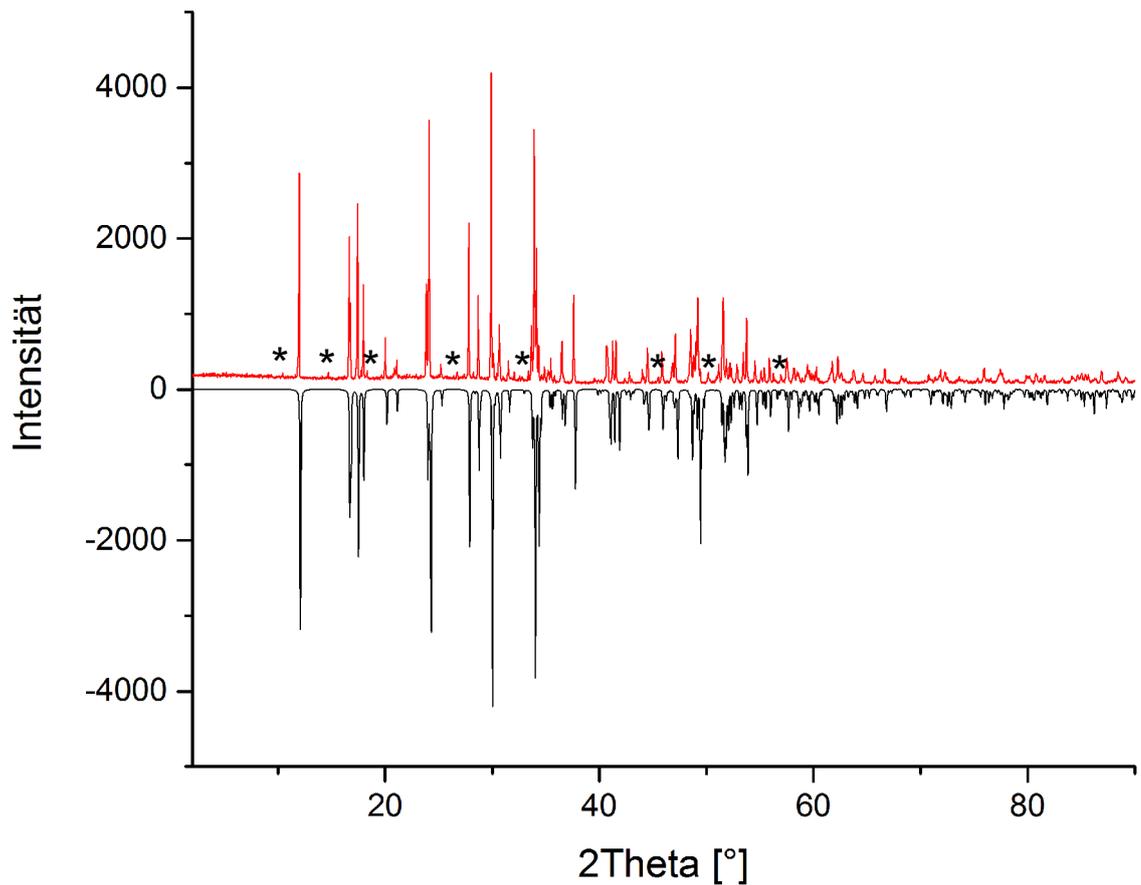


Abbildung 8.1 Gemessenes (positive Intensität) und das aus Einkristalldaten berechnete (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$. Fremdreflexe sind mit * gekennzeichnet.

8.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ wurde anhand eines gelb-orangen Kristalls an einem Agilent GV1000 mit TitanS2 Detektor und $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) bei 123 K bestimmt. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 6.018(1) \text{ \AA}$, $b = 6.406(1) \text{ \AA}$, $c = 7.942(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 114.652(8)^\circ$, $\beta = 76.111(8)^\circ$, $\gamma = 118.01(1)^\circ$, $V = 249.17(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die die Atomlagen stehen in Tabelle 8.1, kristallographischen Daten in Tabelle 8.2 und die Auslenkungsparameter im Anhang A.5.2.

Tabelle 8.1 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} [\text{\AA}^2]$ für $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

Atom	Wyck	sof	x	y	z	Ueq
As1	2i	1.0	0.17986(6)	0.32768(6)	0.62907(4)	0.0067(1)
S1	2i	1.0	-0.05542(9)	-0.27232(9)	0.71244(7)	0.0123(2)
S2	2i	1.0	0.5701(1)	0.3408(1)	0.66480(9)	0.0083(2)
S3	2i	1.0	0.0204(1)	0.1309(1)	0.82290(9)	0.0085(2)
Li1/Cu1	2i	0.09/0.91	0.3112(1)	0.7115(1)	0.82475(9)	0.0085(2)
Li2/Cu2	2i	0.89/0.11	0.5599(5)	0.9539(5)	0.6619(4)	0.017(1)
Li3	1e	1.0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0.030(2)
Li4	1c	1.0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.041(3)

Die Struktur ist aufgebaut aus einer Arsenlage (As1), zwei statistisch mischbesetzten Lithium-/Kupferlagen (Li1/Cu1; Li2/Cu2), zwei vollbesetzten Lithiumlagen (Li3;Li4) und drei Schwefellagen (S1 – S3). Kupfer kommt ausschließlich auf mit Lithium statistisch mischbesetzten Atomlagen vor.

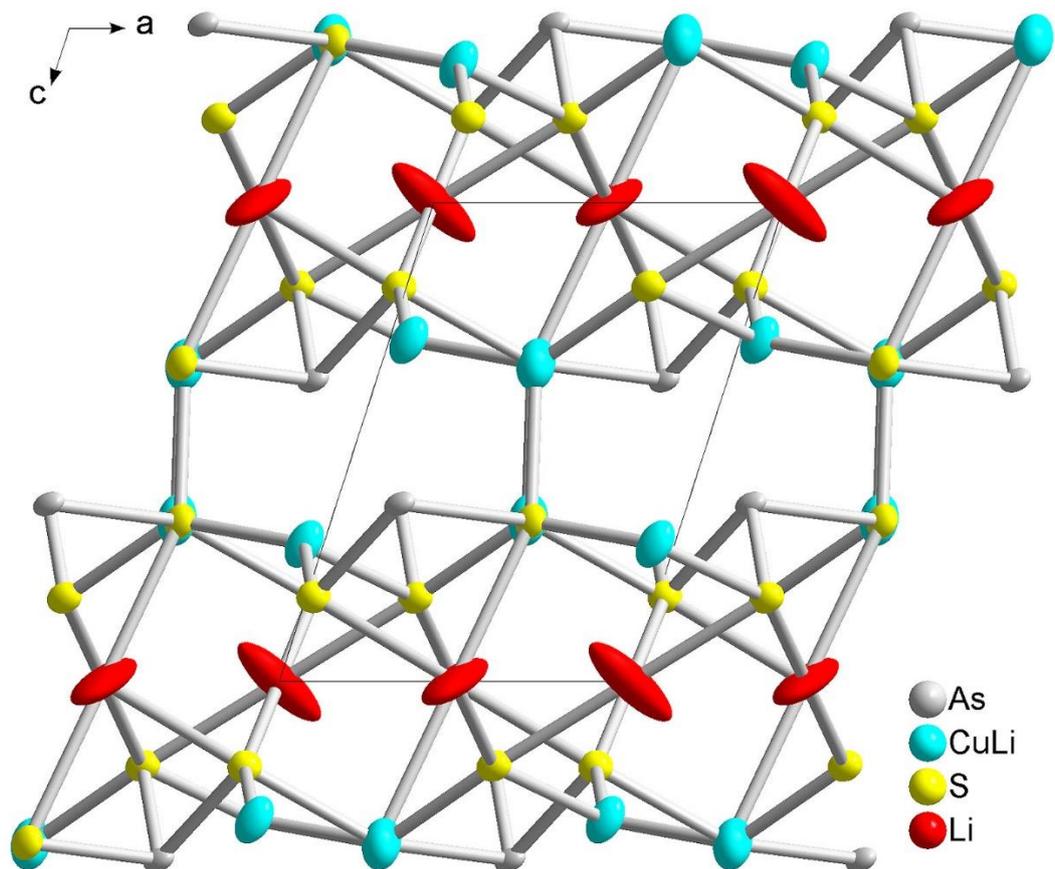


Abbildung 8.2 Elementarzelle von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

Tabelle 8.2 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

Verbindung	$\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	248.52
Farbe des Kristalls	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Messtemperatur	123 K
Gitterkonstante a [Å]	6.018(1)
Gitterkonstante b [Å]	6.406(1)
Gitterkonstante c [Å]	7.942(1)
Gitterkonstante α [°]	104.652(8)
Gitterkonstante β [°]	98.111(8)
Gitterkonstante γ [°]	118.01(1)
Zellvolumen V [Å ³]	249.17(5)
Formeleinheiten pro Zelle Z	2
berechnete Dichte ρ_{calc}	3.312
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	23.825
Diffraktometer	Agilent GV1000
Strahlung [Å]	$\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184$
Absorptionskorrektur	numerisch
2θ -Bereich [°]	$6.046 \leq 2\theta \leq 74.327$
hkl -Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl Reflexe, R_{int}	980, 0.0415
Anzahl unabhängiger Reflexe	950
Anzahl der Parameter	69
Strukturlösung	<i>ShelxT</i> ^[17]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL</i> ^[19]
R_1 , wR_2 ($I > 3\sigma$)	0.0240, 0.0232
R_1 , wR_2 (gesamte Reflexe)	0.0571, 0.0567
GooF	1.197
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	$\rho_{\text{min}} = -0.936$; $\rho_{\text{max}} = 0.530$

$\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ besteht wie Li_3AsS_3 aus isolierten, trigonalen AsS_3 -Pyramiden, die entlang der a -Achse gestapelt sind (vgl. Abbildung 8.3). Die Abstände betragen $d(\text{As} - \text{S}) = 2.23 - 2.28$ Å. Die trigonalen AsS_3 -Pyramiden sind über verzerrte LiS_6 -Oktaeder verbunden. Die Polyeder sind flächenverknüpft und es liegen immer zwei AsS_3 -Pyramiden auf gegenüberliegenden Flächen des LiS_6 -Oktaeders (vgl. Abbildung 8.4).

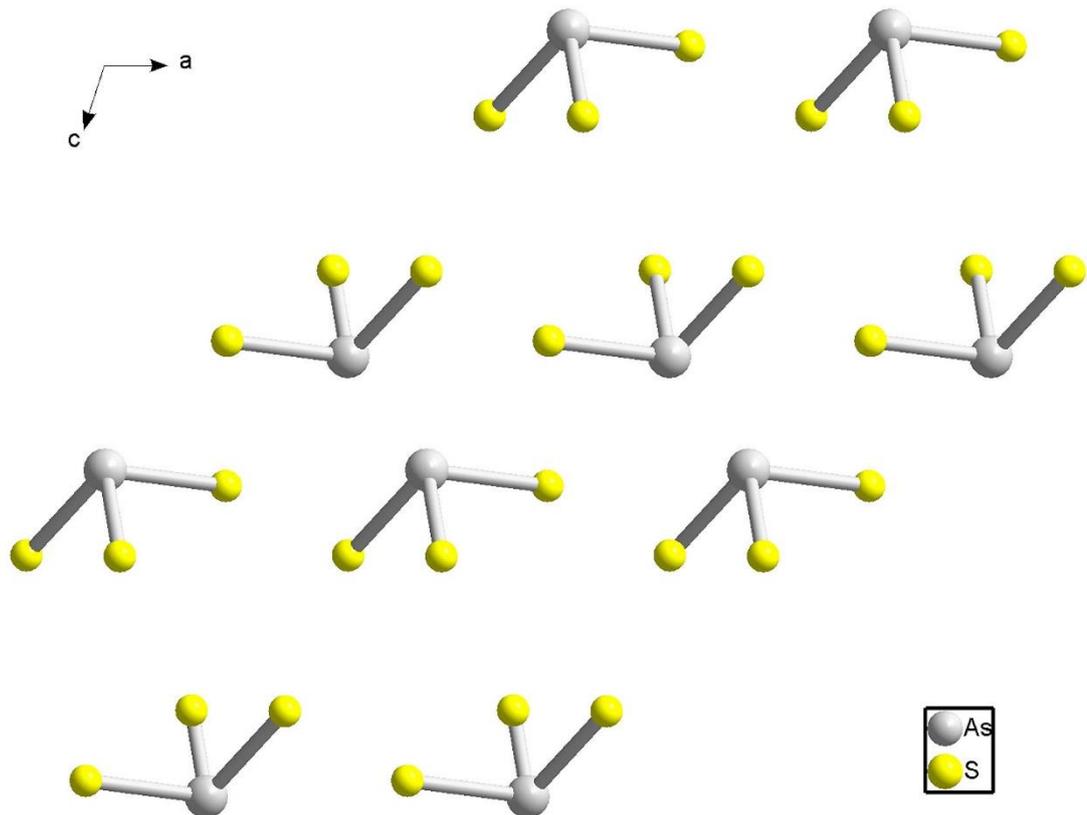


Abbildung 8.3 Anordnung der AsS_3 - Baueinheiten entlang der a - Achse.

Lithium ist verzerrt oktaedrisch von sechs Schwefelatomen umgeben, wobei zwei gegenüberliegende Li - S Bindungen stets gleich lang sind. Die LiS_6 - Oktaeder sind untereinander flächenverknüpft und bilden einen Strang entlang a , siehe Abbildung 8.5. Die Flächenverknüpfung der Oktaeder führt zu einem kurzen Abstand $d(\text{Li}3 - \text{Li}4) = 3.01 \text{ \AA}$. Die Lithiumstränge sind über $(\text{Li}/\text{Cu})\text{S}_x$ - Einheiten miteinander verknüpft (vgl. Abbildung 8.7).

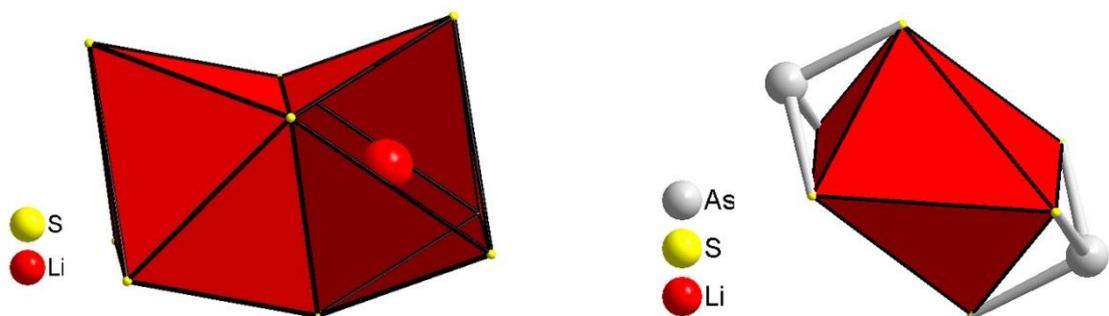


Abbildung 8.4 links: Verknüpfung zweier LiS_6 - Oktaeder. rechts: Zwei AsS_3 - Einheiten, die auf gegenüberliegenden Seiten eines LiS_6 - Oktaeders liegen.

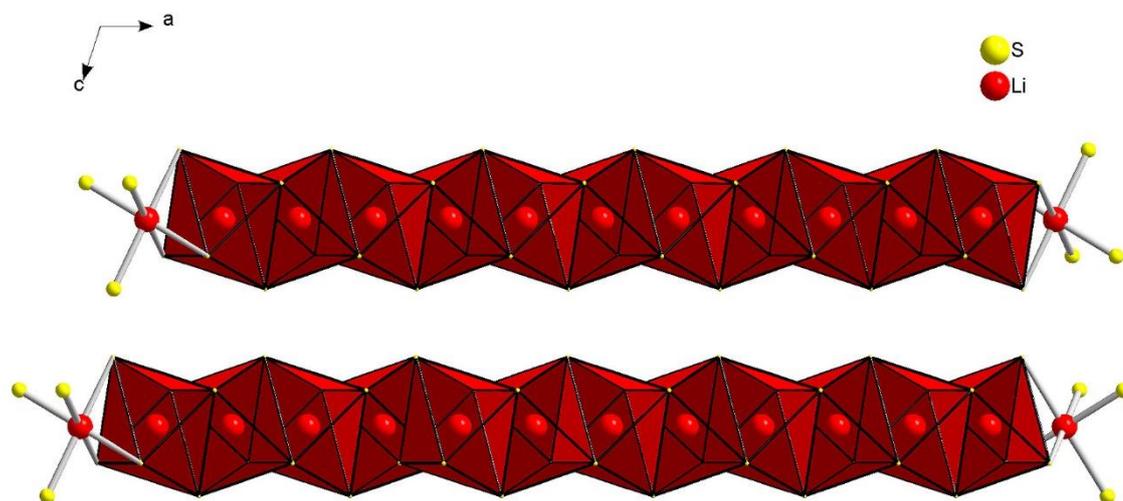


Abbildung 8.5 Verknüpfung der LiS_6 - Oktaeder zu Strängen entlang a.

Die fehlgeordnete Lage Li1/Cu1 weist ein statistisches Besetzungsverhältnis von circa 10 % Lithium und 90 % Kupfer auf. Li1/Cu1 ist verzerrt trigonal-planar von drei Schwefelatomen koordiniert. Die zentrale Atomposition der statistisch mischbesetzten Atomlage ist aus der Ebene heraus in Richtung des benachbarten Arsenatoms hin verschoben, was an den von einer trigonal-planaren Anordnung abweichenden Bindungswinkeln von 107.8° , 112.3° und 129.5° deutlich wird. Der Abstand zwischen der Li1/Cu1 - Mischlage und Arsen beträgt $d(\text{Li1/Cu1} - \text{As1}) = 2.60 \text{ \AA}$. Die statistisch mischbesetzte Atomlage Li2/Cu2 enthält circa 90 % Lithium sowie 10 % Kupfer und wird tetraedrisch von vier Schwefelatomen koordiniert. Ein $(\text{Li2/Cu2})\text{S}_4$ - Tetraeder ist mit einem weiteren $(\text{Li2/Cu2})\text{S}_4$ - Tetraeder kantenverknüpft. Der resultierende Abstand der Zentralatome beträgt $d(\text{Li2/Cu2} - \text{Li2/Cu2}) = 2.85 \text{ \AA}$. Die entsprechenden Bindungsabstände führt Tabelle 8.3 auf.

Tabelle 8.3 Ausgewählte interatomare Bindungslängen [\AA] in $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

As1	- S1	2.2843(1)	Li2/Cu2	- S1	2.52(1)	Li1/Cu1	- Li2/Cu2	2.78(1)
	- S2	2.2676(8)		- S3	2.68(1)		- Li2/Cu2	3.00(1)
	- S3	2.2316(8)		- S3	2.79(1)		- Li3	2.387(4)
							- Li3	3.219(4)
Li1/Cu1	- S1	2.3248(9)	Li3	- S2	2.398(4)			
	- S2	2.2987(9)		- S3	2.491(4)	Li3	- Li2/Cu2	2.94(1)
	- S3	2.3200(8)		- S3	2.534(4)		- Li2/Cu2	3.02(1)
							- Sb	3.377(3)

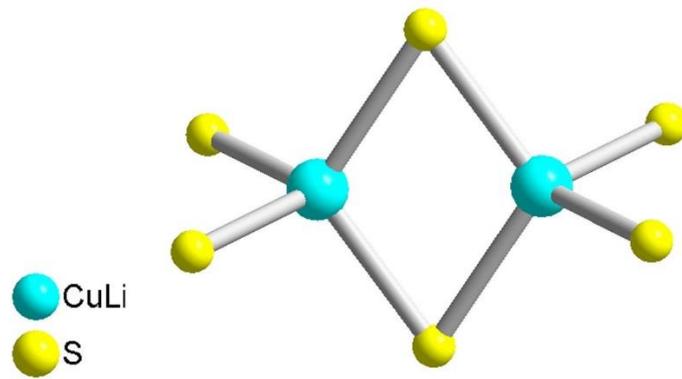


Abbildung 8.6 Verknüpfung zweier $(\text{CuLi})\text{S}_4$ - Tetraeder. Der Abstand der beiden statistisch mischbesetzten Lagen beträgt 2.85 \AA .

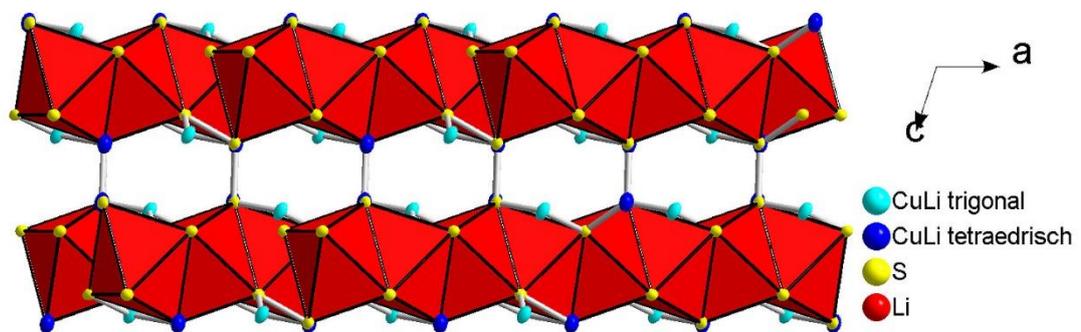


Abbildung 8.7 Verknüpfung der $(\text{LiS}_6)_x$ - Stränge über $(\text{CuLi})\text{S}_x$ - Einheiten.

8.4 Ramanspektroskopie

Für die Ramanmessung wurde $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörsert und in Duranglaskapillaren ($\varnothing = 1.0 \text{ mm}$) überführt. Die Messung erfolgte an einem DXRTM Smart Raman Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 780 \text{ nm}$. Die Probe wurde für 15 Sekunden mit einer Laserintensität von 10 mW belichtet. Die Auflösung der Spektren betrug 2 cm^{-1} . Das Spektrum wird von den Streckschwingungsbanden der AsS_3 - Einheiten dominiert (siehe Abbildung 8.8).

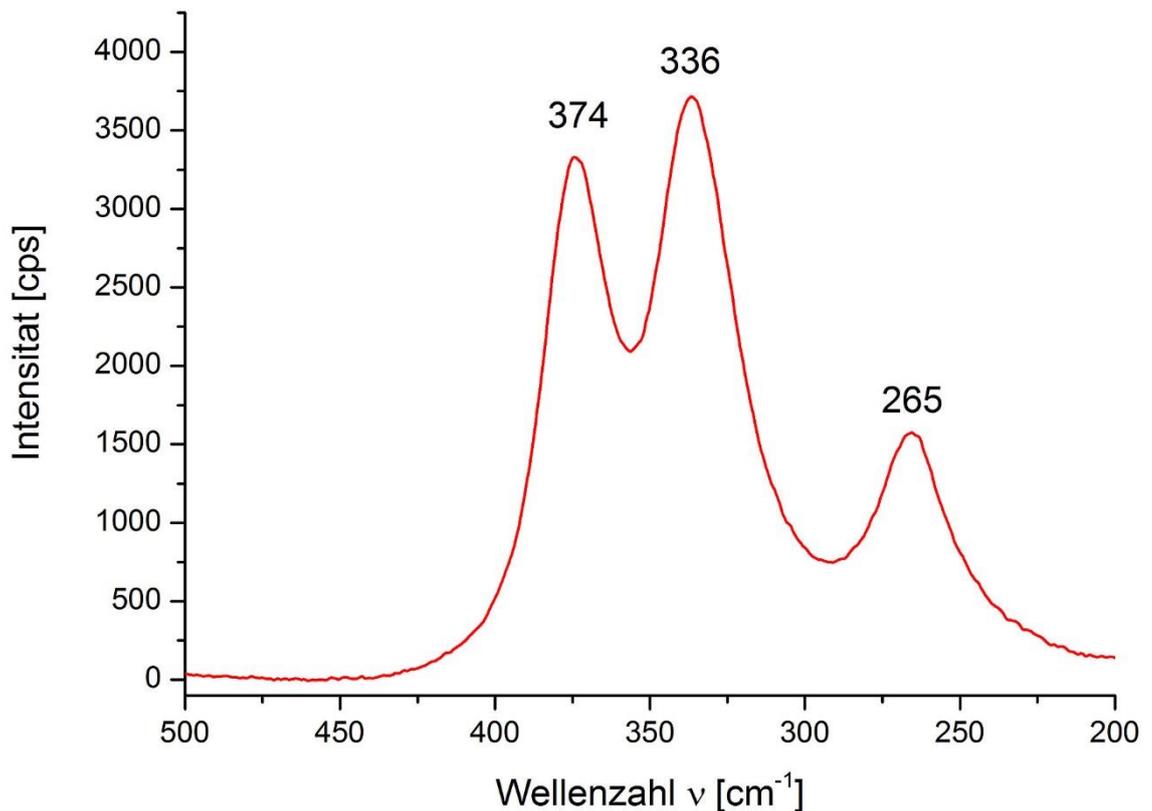


Abbildung 8.8 Raman - Spektrum von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

Sie liegen bei Wellenzahlen von 374, 336 und 265 cm^{-1} . Ein Vergleich mit Lagen der Banden in den Ramanspektren der Verbindungen $\text{As} - (\text{SR}_3)$ ($R = \text{Et}, \text{Bu}, \text{Ph}$) zeigt, dass diese Lagen mit Werten im Bereich von 395 – 400 cm^{-1} und 370 – 385 cm^{-1} blauverschoben sind. Die Rotverschiebung der Wellenzahlen der Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ lässt sich durch eine zweite Koordinationsphase von Schwefelatomen um das zentrale Arsenatom, analog zu der Verbindung Cu_3SbS_3 ^[61] und zu den in Kapitel 4 beschriebenen Mischkristallen mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ erklären. Die Abstände der Schwefelatome der sekundären Koordinationsphase zum Zentralatom liegen für die Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ bei 3.57 – 4.24 Å und sind somit in gutem Einklang mit den entsprechenden Abständen in $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ (3.57 – 3.8 Å) und Cu_3SbS_3 (3.66 – 4.18 Å).

8.5 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Untersuchung wurde $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ in einer Glovebox unter Argon-Schutzatmosphäre gemörstert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Messung erfolgte in zwei Zyklen von 50 – 300 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz. Die Anregungsspannung betrug 100 mV. Für die Auswertung wurde der zweite Abkühlzyklus verwendet.

Abbildung 8.9 zeigt ein Nyquist-Diagramm der Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ bei 300 °C und den zugehörigen Arrhenius-Plot. Während bei 50 °C im Nyquist-Diagramm ausschließlich ein Halbkreis zu erkennen ist, bildet sich mit zunehmender Temperatur der für die Ionenleitung charakteristische Spike. Bei 300 °C ist der Halbkreis nahezu verschwunden und das Nyquist-Diagramm zeigt einen ausgeprägten Spike. Die spezifische Leitfähigkeit für $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ beträgt $\sigma = 4.4 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 50 °C und $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann aus der Steigung der Geraden im Arrheniusplot bestimmt werden und beträgt 0.68 eV.

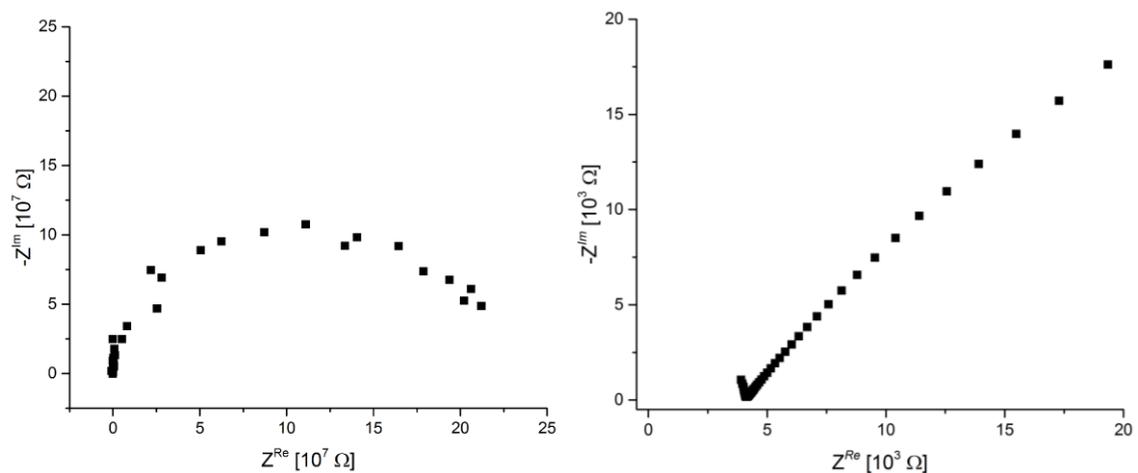


Abbildung 8.9 Nyquist-Diagramm von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ bei 50 °C (links) und 300 °C (rechts).

Die geringe spezifische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen lässt darauf schließen, dass die Anregungsenergie für die Lithiumionen bei Raumtemperatur noch nicht ausreichend ist, um die Energiebarriere zu überwinden und sich von ihren Gitterplätzen heraus zu bewegen. Die erhaltenen Werte stehen in gutem Einklang mit den Werten von Li_3AsS_3 . Dessen Leitfähigkeit liegt mit $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 50 °C und $\sigma = 5.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300 °C in derselben Größenordnung wie die Leitfähigkeit von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$. Auch die

Aktivierungsenergie ist mit $E_A = 0.68 \text{ eV}$ (0.69 eV für Li_3AsS_3) fast identisch (siehe Kapitel 7.5). Ein Vergleich mit $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$, dem entsprechenden Thioantimonat, zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die spezifische Leitfähigkeit von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$ liegt etwa eine Größenordnung höher und reicht von $\sigma = 2.7 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\sigma = 2.4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$, die Aktivierungsenergie beträgt 0.67 eV , siehe Kapitel 4.8.

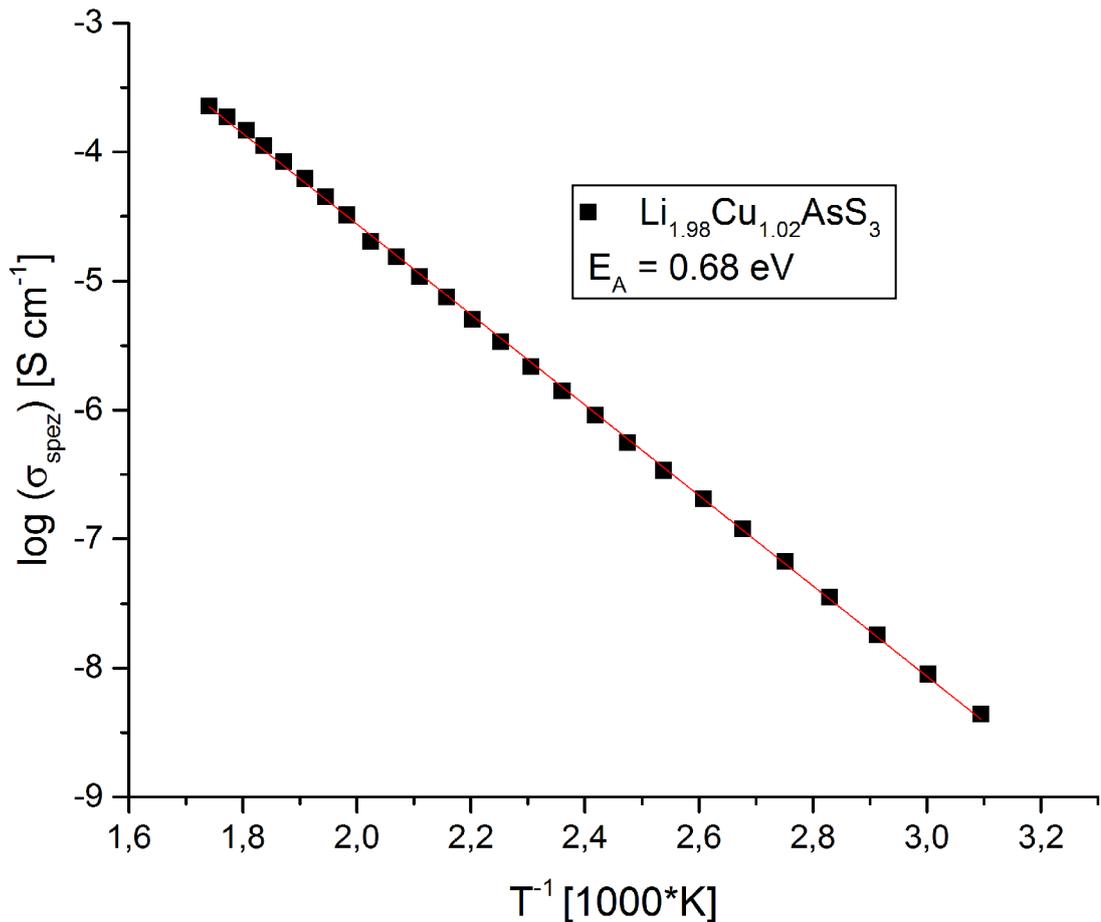


Abbildung 8.10 Arrheniusplot von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

8.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Darstellung und Charakterisierung von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ beschrieben. Bei dem Versuch, eine Mischkristallreihe der Zusammensetzung $\text{Li}_{3x}\text{Cu}_{3-3x}\text{AsS}_3$ darzustellen, zeigte sich, dass sich keine Mischkristalle gebildet hatten, sondern in vielen Ansätzen unter anderem die Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ entstanden war. Es gelang nicht, $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ phasenrein darzustellen. Aufgrund der geringen Anzahl der Fremdreﬂexe und deren niedriger Intensität konnten keine genauen Angaben zur Fremdphase

getroffen werden. Anhand von Streuexperimenten am Einkristall wurde die Kristallstruktur näher beleuchtet. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 6.018(1) \text{ \AA}$, $b = 6.406(1) \text{ \AA}$, $c = 7.942(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 114.652(8)^\circ$, $\beta = 76.111(8)^\circ$, $\gamma = 118.01(1)^\circ$, $V = 249.17(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Damit zeigt sich ein großer Unterschied zu den Substitutionsverbindungen der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3x}\text{Cu}_{3-3x}\text{SbS}_3$, in welcher alle Vertreter orthorhombisch kristallisieren. Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ setzt sich aus einer Arsenlage (As1), zwei statistisch mischbesetzten Lithium-/Kupferlagen (Li1/Cu1; Li2/Cu2), zwei vollbesetzten Lithiumlagen (Li3;Li4) und drei Schwefellagen (S1 - S3) zusammen. Arsen wird dabei von drei Schwefelatomen trigonal-pyramidal koordiniert. Die reinen Lithiumlagen sind oktaedrisch von sechs Schwefelatomen umgeben. Die LiS_6 - Oktaeder sind flächenverknüpft, was in geringen Li - Li Abständen von 3.01 \AA resultiert. Für die von Lithium und Kupfer statistisch mischbesetzten Lagen kommen zwei verschiedene Koordinationssphären vor. Einerseits tritt eine Li/Cu - Mischlage auf, die tetraedrisch von Schwefel koordiniert ist. Hier überwiegt der Anteil an Lithium mit einem statistischen Verhältnis von 90 % zu 10 % Kupfer. Andererseits liegt eine verzerrt trigonal-planar koordinierte Li/Cu - Mischlage vor. Zwei der Li/CuS_4 - Tetraeder sind kantenverknüpft, wodurch ein kurzer Abstand der Zentralatome von 2.85 \AA zustande kommt. Das Besetzungsverhältnis der Mischlage beträgt 10 % Lithium und 90 % Kupfer. Diese Mischlage ist in Richtung eines benachbarten Arsenatoms hin verschoben. Das Ramanspektrum von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ wird von den Streckschwingungsbanden der AsS_3 - Einheiten dominiert. Die entsprechenden Wellenzahlen bei 374 , 336 und 265 cm^{-1} sind gegenüber Literaturwerten rotverschoben, was auf eine sekundäre Koordinationssphäre von Schwefel, analog zu Cu_3SbS_3 und den Vertretern der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3x}\text{Cu}_{3-3x}\text{SbS}_3$, zurückzuführen ist. Die spezifische Leitfähigkeit für $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ wurde mittels Impedanzspektroskopie ermittelt und liegt zwischen $\sigma = 4.4 \cdot 10^{-9} \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie E_A beträgt 0.68 eV . Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$, dem entsprechenden Thioantimonat, zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die spezifische Leitfähigkeit von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$ liegt etwa eine Größenordnung höher und reicht von $\sigma = 2.7 \cdot 10^{-8} \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $\sigma = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$, die Aktivierungsenergie von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$ ist 0.67 eV .

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung, Strukturchemie und Charakterisierung kristalliner Lithiumverbindungen. Es wurden dabei Mischkristalle sowie neue und bereits literaturbekannte Verbindungen vorgestellt und hinsichtlich ihrer Ionen- und halbleitenden Eigenschaften untersucht. Dabei lag der Fokus vor allem auf den Mischkristallreihen $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ und $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_3$, der Hochtemperaturmodifikation der Verbindung $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$, der literaturbekannten Verbindung Li_3AsS_3 und der neuartigen Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ mit $0 < x < 1$ und $\Delta x = 0.1$, die bereits in einer früheren Arbeit teilweise beleuchtet wurde.^[33] Die Mischkristallreihe zeigt keine Mischungslücken und die Substitutionsverbindungen entstanden phasenrein. Anhand von Pulverdiffraktometrie zeigte sich, dass bei $x = 0.6$ eine strukturelle Änderung erfolgt. Bis zu dieser Zusammensetzung sinkt mit zunehmendem Kupfergehalt das Volumen der Elementarzelle, bevor es anschließend wieder kontinuierlich ansteigt. Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Änderung der Kristallstruktur. Repräsentativ für die lithiumhaltige Seite der Mischkristallreihe wurde die Struktur von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ bestimmt. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ kristallisiert isotyp zu Li_3SbS_3 in der Raumgruppe $Pna2_1$.^[59] Die Struktur besteht aus trigonal pyramidalen SbS_3 -Einheiten, die im zick-zack entlang der a -Achse gestapelt sind. Es treten zwei tetraedrisch und eine verzerrt oktaedrisch koordinierte Kationenposition auf. Während die Tetraeder von Kupfer- und Lithiumatomen statistisch mischbesetzt werden, wird die Oktaederlücke ausschließlich von Lithiumatomen besetzt. Es ist bekannt, dass Kupferatome in Festkörperverbindungen tetraedrische oder trigonale Koordination bevorzugen. Sind mit zunehmendem Kupfergehalt bei $\text{LiCu}_2\text{SbS}_3$ die beiden Tetraederlücken vollständig mit Kupferatomen besetzt, müssten die Kupferatome der kupferreichen Mischkristalle nun auch die Oktaederlücke besetzen. Da Cu^I einer oktaedrischen Koordination ausweicht, findet ein struktureller Wandel statt. Die Verbindungen mit $x > 0.6$ kristallisieren in der Raumgruppe $Pnma$ und entsprechen strukturell der Hochtemperaturmodifikation α - Cu_3SbS_3 der Randphase Cu_3SbS_3 .^[48,49] Exemplarisch wurde diese Struktur an der Verbindung $\text{Li}_{0.61}\text{Cu}_{2.39}\text{SbS}_3$ beschrieben. Wie bei $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{SbS}_3$ besteht das Grundgerüst der Struktur aus SbS_3 -Einheiten, die

zick-zack-förmig entlang a gestapelt sind. Die Lithiumatome sind trigonal planar koordiniert, jedoch stark in Richtung des benachbarten Antimonatoms verschoben. Der geringe Abstand $d(\text{Li} - \text{Sb}) = 2.57 \text{ \AA}$ ist ein Indiz für eine Wechselwirkung zwischen dem Lithiumatom und dem freien Elektronenpaar des Antimons. Die Kupferatome sind nicht mehr tetraedrisch koordiniert, sondern sitzen auf Dreiecksflächen eines Oktaeders. Die Oktaeder sind eckenverknüpft. Dies führt dazu, dass sich die Kupferatome mit einem Abstand von 1.95 \AA sehr nahe kommen, was eine hohe Beweglichkeit der Kupferionen begünstigt. Die elektrische Leitfähigkeit der halbleitenden Mischkristalle ($0 < x \leq 0.6$) liegt zwischen $8.42 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $3.21 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie $1.19 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis $2.42 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Ionenleitfähigkeit der Mischkristalle mit $x > 0.6$ bewegt sich von $3.62 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis $6.96 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie $2.13 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis $5.55 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich der guten Ionenleiter. Die Aktivierungsenergie von $\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$ ist 0.50 eV und steigt linear bis zum Mischkristall $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$ ($E_A = 0.78 \text{ eV}$) an. Anschließend sinkt E_A und beträgt für $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$ nur noch 0.34 eV . Mit zunehmendem Kupfergehalt ändert sich die Farbe der Substanzen von grau-braun über rot nach schwarz. Die mittels UV-VIS-Spektroskopie ermittelten Werte für die entsprechenden Bandlücken liegen zwischen 2.26 eV für $\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$ beziehungsweise 1.70 eV für $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$ und stehen in guter Übereinstimmung zu den beobachteten Farben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem die Bandlücke der beiden Randphasen Li_3SbS_3 (2.35 eV) und Cu_3SbS_3 (1.70 eV) bestimmt.

Im zweiten Teil wird die Hochtemperaturmodifikation der Verbindung $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ untersucht. Die Raumtemperaturmodifikation $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP84$ wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben.^[33] Diese kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 24.411(3) \text{ \AA}$, $b = 10.620(1) \text{ \AA}$, $c = 6.939(1) \text{ \AA}$, $V = 1798.9(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 12$. Mit einer Länge von 24.411 \AA ist die a -Achse ungewöhnlich lang. $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP84$ weist drei Antimonlagen auf, von denen eine mit $d(\text{Ag} - \text{Sb}) = 2.92 \text{ \AA}$ einen sehr kurzen Abstand zur benachbarten Silberlage zeigt.^[33,65] Da es nicht gelang, die Hochtemperaturmodifikation $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3 - oP28$ durch Abschrecken zu stabilisieren oder Kristalle oberhalb der Umwandlungstemperatur von $235 \text{ }^\circ\text{C}$ zu messen, wurde versucht,

die Struktur mittels Rietveld-Verfeinerung aus Hochtemperaturpulverdiffraktometrie zu lösen. Jedoch war die Qualität der erhaltenen Diffraktogramme nicht ausreichend. Deshalb wurde eine Hochtemperaturmessung am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Gitterkonstanten betragen bei 300 °C $a = 8.226(1)$ Å, $b = 10.466(1)$ Å, $c = 6.892(1)$ Å, $V = 593.4(1)$ Å³. Durch die erhöhte thermische Schwingung der Antimonatome um ihre Gleichgewichtslage findet eine Ordnung der Antimonlagen statt und in $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* liegt nur noch eine Antimonlage vor. Die *a* - Achse beträgt nur noch ungefähr ein Drittel der Länge wie bei der Raumtemperaturmodifikation. Es handelt sich um einen Unordnungs - Ordnungs - Übergang, der mit einem Verlust der dreifachen Überstruktur einhergeht. Hochtemperaturramanspektroskopie bei 300 °C zeigt Banden bei $\tilde{\nu}_1 = 300$ cm⁻¹ beziehungsweise $\tilde{\nu}_2 = 333$ cm⁻¹ für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28* und weicht damit nur unwesentlich von den Verschiebungen bei Raumtemperatur ($\tilde{\nu}_1 = 295$ cm⁻¹, $\tilde{\nu}_2 = 329$ cm⁻¹ für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP84*) ab.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ ($0 < x < 1$). Analog zu den beiden Randphasen LiSbS_2 und AgSbS_2 weisen die Vertreter der Mischkristallreihe $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ eine Phasenumwandlung von monoklin nach kubisch auf.^[27,73] Zuerst wurde die kubische Hochtemperaturmodifikation $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *cF8* detaillierter betrachtet. Diese ließ sich durch Abschrecken bei 500 °C stabilisieren. Das Zellvolumen der Mischkristalle zeigt Vegardsches Verhalten. Anhand eines Einkristalls gelang eine Strukturbestimmung. $\text{Li}_{0.467}\text{Ag}_{0.534}\text{SbS}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe *Fm $\bar{3}$ m*. Bemerkenswert ist, dass die einzige im NaCl-Strukturtyp vorkommende Kationenlage von Lithium, Silber und Antimon statistisch mischbesetzt ist. Der Abstand zwischen Kationen- und Anionenlage beträgt 2.80 Å. Für die monokline Raumtemperaturmodifikation $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *mP* konnten keine Mischkristalle eindeutig charakterisiert werden. Die Untersuchung der Phasenumwandlung erfolgte mit DTA - Messungen beispielhaft an $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$. In der ersten Aufheizkurve können zwei Peaks bei 318 °C und 560 °C beobachtet werden, während in der ersten Abkühlkurve nur ein Peak bei 599 °C auftritt. Der endotherme Peak bei 318 °C entspricht dem Übergang von monoklin primitiver Zentrierung nach kubisch-flächenzentriert. Bei 560 °C schmilzt $\text{Li}_{0.47}\text{Ag}_{0.53}\text{SbS}_2$.

Der einzige in der Abkühlkurve auftretende Peak (599 °C) ist der Rekristallisationstemperatur zuzuordnen. Im Gegensatz zum ersten Zyklus, weist die zweite Aufheizkurve einen exothermen Peak bei 233 °C auf. Dabei handelt es sich um einen Übergang von *cF* nach *mP*. In der zweiten Abkühlkurve tritt weiterhin nur ein Peak auf. Das Fehlen eines Peaks in der Abkühlkurve, der die Rückwandlung von *cF* nach *mP* widerspiegelt, ist darauf zurückzuführen, dass die Hochtemperaturmodifikation energetisch sehr stabil ist und daher nur eine langsame Rückwandlung in die Tieftemperaturmodifikation stattfindet. Das thermische Verhalten wurde auch anhand von Hochtemperaturpulverdiffraktometrie untersucht. Dabei können die Pulverdiffraktogramme, die während des Aufheizvorgangs gemessen wurden, bis zu einer Temperatur von 300 °C $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *mP* und oberhalb von 300 °C $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *cF8* zugeordnet werden. Die Pulverdiffraktogramme während des Abkühlprozesses zeigen als Hauptphase $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *cF8*. $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *mP* tritt nur als Nebenphase auf. Dies bestätigt die Ergebnisse der Thermoanalyse, dass die Phasenumwandlung von $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *cF8* nach $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ - *mP* gehemmt ist. Impedanzspektroskopie zeigt, dass die Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2$ Halbleiter mit einer Leitfähigkeit zwischen $2.99 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $7.72 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 150 °C sowie $1.21 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bis $4.95 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 300 °C sind. Die Aktivierungsenergie liegt im Bereich von 0.57 – 0.85 eV.

Der vierte Teil der Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung der Verbindung Li_3AsS_3 . In der Literatur wurde bisher nur die Kristallstruktur beschrieben und auf die Schwierigkeiten hingewiesen, Li_3AsS_3 phasenrein darzustellen.^[114,116] In dieser Arbeit gelang es, Li_3AsS_3 phasenrein herzustellen. Die aus Pulverdiffraktometrie erhaltenen Gitterkonstanten $a = 8.060(7) \text{ \AA}$, $b = 6.633(6) \text{ \AA}$, $c = 9.816(1) \text{ \AA}$ und $V = 524.8(1) \text{ \AA}^3$ stehen in gutem Einklang mit den von *Preitschaft* aus Einkristallstrukturanalyse bestimmten Werten ($a = 8.134 \text{ \AA}$, $b = 6.528 \text{ \AA}$, $c = 9.921 \text{ \AA}$ und $V = 526.8 \text{ \AA}^3$). Das Ramanspektrum weist eine hohe Ähnlichkeit zu dem der isotypen Verbindung Li_3SbS_3 auf. Das Ramanspektrum von Li_3AsS_3 wird von den drei Banden der As - S Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}_1 = 335 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 357 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 376 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Li_3AsS_3 ist ein Ionenleiter mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $6.68 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 50 °C und $2.24 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 300 °C. Die Aktivierungsenergie E_A ist 0.69 eV. Fragen wirft nur die Bestimmung der

Bandlücke auf. Diese liegt mit 1.66 eV im roten Bereich. Das steht im Widerspruch zu den Arbeiten von *Seung* und *Preitschaft*. *Seung*^[116] beobachtete grüne Kristalle, während die von *Preitschaft*^[114] für die Einkristallstrukturanalyse verwendeten Kristalle farblos waren. Einen Hinweis auf eine vorhandene Fremdphase, welche die rote Färbung hervorruft, konnte jedoch in keiner der angewandten Charakterisierungsmethoden gefunden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ erstmals synthetisiert und charakterisiert werden. Die Struktur von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ wurde durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 6.018(1) \text{ \AA}$, $b = 6.406(1) \text{ \AA}$, $c = 7.942(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 114.652(8)^\circ$, $\beta = 76.111(8)^\circ$, $\gamma = 118.01(1)^\circ$, $V = 249.17(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Das Ramanspektrum von $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ wird von Wellenzahlen bei 374, 336 und 265 cm^{-1} dominiert. Diese Banden rühren von As - S Streckschwingungen her. Die Rotverschiebung der Wellenzahlen der Verbindung $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ bezüglich der Literaturwerte lässt sich durch eine zweite Koordinationsphase von Schwefelatomen um das zentrale Arsenatom, analog zu der Verbindung Cu_3SbS_3 ^[61] und zu den in Kapitel 4 beschriebenen Mischkristallen mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{3x}\text{SbS}_3$ erklären. Die spezifische Leitfähigkeit des Ionenleiters $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ beträgt $4.4 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $2.3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie ist 0.68 eV. $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$ zeigt eine vergleichbare spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie wie Li_3AsS_3 (vgl. Kapitel 7).

10 Literaturverzeichnis

- [1] M. S. Whittingham, *Prog. Solid St. Chem.* **1978**, 12, 41.
- [2] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271.
- [3] M. S. Whittingham, *Science* **1976**, 192, 1126.
- [4] B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 3670.
- [5] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiesmann, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **1980**, 15, 783.
- [6] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188.
- [7] A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2.
- [8] A. Yoshino, *Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends*, Elsevier, **2014**.
- [9] T. Nagaura, K. Tozawa, *Progress in Batteries & Solar Cells* **1990**, 307, 999.
- [10] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 212.
- [11] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 320.
- [12] R. C. Agrawal, R. K. Gupta, *J. Mater. Sci* **1999**, 34, 1131.
- [13] J. Maier, *Angew. Chemie* **1993**, 105, 333.
- [14] J. Maier, *Angew. Chemie* **1993**, 105, 558.
- [15] STOE WinXPow, Version 3.0.2.5, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [16] CrysAlis Pro, 1.171.40.14a, Rigaku Oxford Diffraction, **2018**.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3.
- [18] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3.
- [20] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345.
- [21] A. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [22] Endeavour, Version 1.7g, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [23] OMNIC for Dispersive Raman, Version 9.2.98, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, **2012**.
- [24] D. Friedrich, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2016**.
- [25] Zahner Meßtechnik GmbH & Co KG, Version Z.3.03, Thales Flink, Kronach, **2015**.
- [26] E. Freudenthaler, *Dissertation*, Universität Siegen, **1997**.
- [27] S. Huber, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2015**.
- [28] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, 12, 593.
- [29] Omega 20, Version 5.50.0 Bruins Instruments, **2006**.
- [30] OriginPro, Version 8.5.0 SR1 OriginLap Corporation, **2010**.
- [31] E. Cammenga, W. H. K. Hemminger, *Methoden Der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, **1989**.
- [32] S. Dankesreiter, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2013**.
- [33] T. Rothenaigner, *Masterarbeit*, Universität Regensburg, **2014**.
- [34] N. Rey, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 1655.

- [35] A. Hussain, R. Ahmed, N. Ali, A. Shaari, J. Luo, *Surf. Coatings Technol.* **2017**, 22, 264.
- [36] C. Pompe, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 2, 296.
- [37] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 199.
- [38] A. Kutoglu, *Neues Jahrb. für Mineral.* **1968**, 5, 145.
- [39] D. Harker, *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 381.
- [40] F. Laufek, J. Sejkora, M. Dušek, *J. Geosci.* **2012**, 55, 161.
- [41] J. E. Jerome, G. L. Schimek, G. W. Drake, J. W. Kolis, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 765.
- [42] B. Deng, G. H. Chan, D. E. Ellis, R. P. Van Duyne, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3169.
- [43] C. Zhang, M. Ji, S. Ji, Y. An, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4856.
- [44] J. Olivier-Fourcade, L. Izghouti, E. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 186.
- [45] A. A. Godovikov, N. A. Ilyasheva, S. N. Nenasheva, *Soc. Min. Geol.* **1971**, 2, 32.
- [46] B. J. Skinner, D. Luce, E. Makovicky, *Economic Geology* **1972**, 67, 924.
- [47] S. Karup-Møller, E. Makovicky, *Am. Mineral.* **1974**, 59, 889.
- [48] H. J. Whitfield, *Solid State Commun.* **1980**, 33, 747.
- [49] A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1992.
- [50] A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 228.
- [51] M. X. Wang, G. H. Yue, X. Y. Fan, P. X. Yan, *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 3062.
- [52] A. Hussain, R. Ahmed, N. Ali, A. Shaari, J. T. Luo, Y. Q. Fu, *Surf. Coatings Technol.* **2017**, 319, 294.
- [53] A. B. Kehoe, D. J. Temple, G. W. Watson, D. O. Scanlon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 15477.
- [54] N. Bouaniza, N. Hosni, H. Maghraoui-Meherzi, *Surf. Coatings Technol.* **2018**, 333, 195.
- [55] B. Du, R. Zhang, M. Liu, K. Chen, H. Zhang, M. J. Reece, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 394.
- [56] A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 685.
- [57] A. Pfitzner, *Habilitationsschrift*, Universität Siegen, **2000**.
- [58] D. Fiedler, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2017**.
- [59] S. Huber, C. Preitschaft, R. Weihrich, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2542.
- [60] H. Bärnighausen, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **1980**, 9, 139.
- [61] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2032.
- [62] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [63] A. Bunde, M. D. Ingram, P. Maass, K. L. Ngai, *J. Non. Cryst. Solids* **1991**, 131, 1109.
- [64] K. L. Ngai, Y. Wang, C. T. Moynihan, *J. Non. Cryst. Solids* **2002**, 307, 999.
- [65] T. Rothenaigner, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 18, 1075.
- [66] Andor SOLIS for Imaging, Andor Technology, Version 4.9.3, Belfast.
- [67] S. Huber, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1596.
- [68] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 219, 211.
- [69] A. S. Kanishcheva, V. G. Kuznetsov, V. B. Lazarev, T. G. Tarasova, *Zhurnal Strukt. Khimii* **1977**, 18, 1069.
- [70] A. S. Kanishcheva, Y. N. Mikhailov, V. B. Lazarev, N. A. Moshchikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, 252, 872.

- [71] R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, A. I. Ivchenko, *Kristallografia* **1964**, 9, 853.
- [72] J. V Smith, J. J. Pluth, S.-X. Han, *Mineral. Mag.* **1997**, 61, 671.
- [73] K. A. Tokbaeva, I. S. Kovaleva, N. P. Luzhnaya, L. I. Antonova, *Inorg. Mater.* **1975**, 11, 1119.
- [74] V. A. Bazakutsa, N. I. Gnidash, V. B. Lazarev, E. I. Rogacheva, A. V Salov, L. N. Sukhorukova, M. P. Vasil'eva, S. I. Berul', *Zhurnal Neorg. Khimii* **1973**, 18, 3234.
- [75] V. A. Bazakutsa, N. I. Gnidash, V. B. Lazarev, E. I. Rogacheva, L. N. Sukhorukova, A. V Salov, M. P. Vasil'eva, S. I. Berul', *Russ. J. Inorg. Chem.* **1973**, 18, 1722.
- [76] A. S. Kanishcheva, K. K. Palkona, V. G. Kuznetsov, V. B. Lazarev, T. G. Tarasova, *Inorg. Mater.* **1976**, 12, 465.
- [77] A. S. Kanishcheva, N. A. Moshchikova, *Zhurnal Neorg. Khimii* **1979**, 24, 844.
- [78] S. Geller, J. H. Wernick, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 46.
- [79] M. Evain, F. Boucher, R. Brec, J. Rouxel, J.-S. Jung, C. J. O Connor, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 1055.
- [80] L. M. Kovba, V. B. Lazarev, N. A. Moshchikova, A. V Salov, *Zhurnal Neorg. Khimii* **1978**, 23, 502.
- [81] V. P. Zhuze, V. M. Sergeeva, E. L. Shtrum, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **1958**, 3, 1925.
- [82] S. I. Berul', Y. G. Finkelstein, N. P. Luzhnaya, *Chem. Bond. Solids* **1972**, 491, 149.
- [83] V. A. Bazakutsa, N. I. Gnidash, A. K. Kul'chitskaya, *Soviet Physics Journal* **1975**, 18, 472.
- [84] S. Berri, D. Maouche, N. Bouarissa, Y. Medkour, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, 16, 1439.
- [85] K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala, *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 2748.
- [86] W. Sun, S. U. Rahayu, M. Lee, *IEEE Journal of Photovoltaics* **2018**, 8, 1011.
- [87] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *J. Cryst. Growth* **2001**, 223, 399.
- [88] L. I. Soliman, A. M. Abo El Soad, H. A. Zayed, S. A. El Ghfar, *FIZIKA A11* **2002**, 4, 139.
- [89] D. Tang, J. Yang, F. Liu, Y. Lai, J. Li, Y. Liu, *Electrochim. Acta* **2012**, 76, 480.
- [90] K. J. Tiwari, V. Vinod, A. Subrahmanyam, P. Malar, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 418, 216.
- [91] B. Zhou, M. Li, Y. Wu, C. Yang, W. H. Zhang, C. Li, *Chem. A Eur. J.* **2015**, 21, 11143.
- [92] K. Bindu, J. Campos, M. T. S. Nair, A. Sanchez, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, 20, 496.
- [93] J. Xu, H. Li, B. Du, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6138.
- [94] T. J. Slade, T. P. Bailey, J. A. Grovogui, X. Hua, X. Zhang, J. J. Kuo, I. Hadar, G. J. Snyder, C. Wolverton, V. P. Dravid, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1.
- [95] S. N. Guin, A. Chatterjee, D. S. Negi, R. Datta, K. Biswas, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2603.
- [96] W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren, *Nano Energy* **2012**, 1, 42.
- [97] P. C. Harikesh, A. Surendran, B. Ghosh, R. A. John, A. Moorthy, N. Yantara, T. Salim, K. Thirumal, W. L. Leong, S. Mhaisalkar, N. Mathews, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1.
- [98] B. A. Aragaw, J. Sun, D. J. Singh, M. W. Lee, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2017**, 7, 45470.
- [99] M. Kumar, C. Persson, *J. Renew. Sustain. Energy* **2013**, 5, 16.

- [100] B. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen, J. Zhong, L. Lv, D. Niu, J. Tang, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3135.
- [101] D. J. Xue, B. Yang, Z. K. Yuan, G. Wang, X. Liu, Y. Zhou, L. Hu, D. Pan, S. Chen, J. Tang, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1.
- [102] Y. R. Ho, M. W. Lee, *Electrochem. Commun.* **2013**, 26, 48.
- [103] Z. Zhang, C. Zhou, Y. Liu, J. Li, Y. Lai, M. Jia, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 10059.
- [104] J. Il Kong, J. S. Jung, J. G. Choi, S. H. Lee, *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, 204, 241.
- [105] S. Huber, *Masterarbeit*, Universität Regensburg, **2012**.
- [106] M. Razmara, *International Applied Geological Congress*, **2010**, 1215.
- [107] M. Palazzi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 3175.
- [108] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 553.
- [109] P. Engel, W. Nowacki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 77.
- [110] K. Sakai, T. Koide, T. Matsumoto, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 3326.
- [111] M. G. Kanatzidis, J. Chou, *J. Solid State Chem.* **1996**, 201, 186.
- [112] M. Gostojic, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 249.
- [113] Z.-M. Yang, F. Pertlik, *J. Alloy. Compd.* **1994**, 216, 155.
- [114] C. Preitschaft, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2004**.
- [115] W. Taylor, P. J. S. Ewen, T. Han, *Ferroelectrics* **1984**, 55, 83.
- [116] D.-Y. Seung, P. Gravereau, L. Trut, A. Levasseur, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, 54, 900.

A Anhang**A.1 Definitionen**

Angegebene Gütefaktoren der Einkristallstrukturanalyse:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - |\bar{F}_0|^2|}{\sum |F_0^2|}$$

$$R_\sigma = \frac{\sum \sigma(F_0^2)}{\sum |F_0^2|} \sigma$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der verfeinerten Parameter

Die in *Jana2006* verwendete Gewichtung

Verfeinerung gegen F

$$w = \frac{1}{\sigma^2(|F_0|) + (uF_0)^2}$$

u = instability factor

Verfeinerung gegen F^2

$$w' = \frac{w}{4F_0^2}$$

A.2 Anhang zu Kapitel 4

A.2.1 Anhang zu Kapitel 4.4

A.2.1.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 100

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : 0.0213 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.9190

Cell_B : 6.7420

Cell_C : 10.0845

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.9190(24)

Cell_B : 6.7420(17)

Cell_C : 10.0845(24)

Cell_Volume: 538.4(3)

Number of single indexed lines : 40

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.021(5)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.256	0	1	1	7.256	0.0006	43.5	5.6043	5.6048
2	8.067	0	2	0	8.067	0.0002	33.5	5.0421	5.0423
3	8.892	1	1	1	8.892	-0.0006	100.0	4.5752	4.5749
4	10.272	2	0	0	10.278	-0.0053	36.9	3.9615	3.9595
5	11.038	2	1	0	11.044	-0.0055	4.6	3.6874	3.6856
6	11.314	1	2	1	11.316	-0.0017	5.6	3.5978	3.5972
7	12.083	0	0	2	12.078	0.0053	3.3	3.3695	3.3710
		0	3	0	12.112	-0.0289			3.3615
8	12.589	2	1	1	12.592	-0.0035	78.8	3.2348	3.2339
9	13.088	2	2	0	13.079	0.0092	13.5	3.1119	3.1141
10	13.127	1	0	2	13.131	-0.0040	18.8	3.1026	3.1017
		1	3	0	13.163	-0.0355			3.0943
11	13.741	1	1	2	13.741	-0.0004	13.0	2.9647	2.9646
12	14.487	1	3	1	14.490	-0.0025	78.8	2.8127	2.8122
13	15.432	1	2	2	15.430	0.0026	67.4	2.6414	2.6419
		3	0	0	15.442	-0.0102			2.6397
14	15.909	2	0	2	15.884	0.0249	12.1	2.5628	2.5668
		2	3	0	15.910	-0.0012			2.5626
15	16.175	0	4	0	16.173	0.0012	20.4	2.5209	2.5211
16	16.388	2	1	2	16.394	-0.0056	3.2	2.4883	2.4874
17	16.585	3	0	1	16.592	-0.0070	8.2	2.4590	2.4580
18	17.059	2	3	1	17.029	0.0304	25.7	2.3911	2.3954
		3	1	1	17.081	-0.0220			2.3881
19	17.831	2	2	2	17.839	-0.0079	4.3	2.2884	2.2874
20	17.888	1	3	2	17.901	-0.0126	6.6	2.2811	2.2795
21	18.463	3	2	1	18.474	-0.0109	2.1	2.2107	2.2094
22	18.611	0	1	3	18.609	0.0018	6.5	2.1933	2.1935
23	19.199	2	4	0	19.200	-0.0010	8.6	2.1267	2.1266
24	19.322	1	1	3	19.316	0.0060	3.0	2.1133	2.1139
25	19.646	3	0	2	19.651	-0.0049	13.7	2.0788	2.0783
		3	3	0	19.672	-0.0261			2.0761
26	20.018	2	3	2	20.023	-0.0049	3.0	2.0405	2.0400
27	20.101	3	1	2	20.068	0.0333	1.8	2.0322	2.0355
28	20.277	0	5	0	20.255	0.0224	2.1	2.0147	2.0169
29	20.587	1	2	3	20.563	0.0244	13.5	1.9847	1.9870
		3	3	1	20.593	-0.0056			1.9841
30	20.894	1	4	2	20.889	0.0058	20.4	1.9558	1.9564
		1	5	0	20.909	-0.0142			1.9545
		2	0	3	20.909	-0.0148			1.9545

Anhang

31	21.160	0	5	1	21.152	0.0083	9.6	1.9315	1.9323
32	21.164	0	5	1	21.152	0.0117	3.4	1.9312	1.9323
33	21.282	3	2	2	21.272	0.0096	43.1	1.9206	1.9215
		2	1	3	21.303	-0.0210			1.9188
34	21.537	4	0	1	21.521	0.0162	6.7	1.8981	1.8996
35	21.783	1	5	1	21.780	0.0032	9.1	1.8770	1.8772
36	21.892	0	3	3	21.886	0.0068	14.1	1.8677	1.8683
		4	1	1	21.904	-0.0115			1.8667
37	22.183	4	2	0	22.192	-0.0083	17.7	1.8435	1.8428
38	22.496	1	3	3	22.494	0.0019	19.1	1.8182	1.8183
39	22.756	2	4	2	22.744	0.0123	3.1	1.7977	1.7986
		2	5	0	22.763	-0.0062			1.7972
40	23.030	4	2	1	23.017	0.0135	3.5	1.7766	1.7776
41	23.240	3	4	1	23.251	-0.0105	1.9	1.7607	1.7600
42	23.570	2	5	1	23.569	0.0017	19.9	1.7364	1.7365
43	23.964	4	0	2	23.981	-0.0164	9.5	1.7083	1.7071
		4	3	0	23.998	-0.0340			1.7059
44	24.240	1	5	2	24.215	0.0247	24.8	1.6892	1.6909
		2	3	3	24.233	0.0068			1.6896
		3	1	3	24.270	-0.0306			1.6871
45	24.356	4	1	2	24.327	0.0285	13.1	1.6812	1.6832
		0	6	0	24.363	-0.0070			1.6808
46	24.753	4	3	1	24.766	-0.0134	3.5	1.6547	1.6538
47	24.843	1	0	4	24.846	-0.0027	3.7	1.6487	1.6486
48	25.550	3	4	2	25.553	-0.0036	14.3	1.6039	1.6037
		3	5	0	25.570	-0.0202			1.6026
49	25.636	0	2	4	25.636	-0.0004	9.8	1.5986	1.5985
		1	6	1	25.656	-0.0204			1.5973
50	25.853	2	5	2	25.845	0.0084	2.3	1.5854	1.5859
		5	0	0	25.879	-0.0260			1.5838
51	26.307	3	5	1	26.295	0.0122	11.0	1.5585	1.5592
		4	4	0	26.332	-0.0244			1.5571
52	26.495	2	6	0	26.503	-0.0082	5.1	1.5476	1.5471
53	26.902	3	3	3	26.896	0.0057	7.6	1.5246	1.5250
		5	1	1	26.911	-0.0093			1.5241
54	27.336	0	5	3	27.333	0.0031	1.4	1.5009	1.5010
55	27.686	2	2	4	27.685	0.0006	5.0	1.4823	1.4823
56	27.778	1	6	2	27.773	0.0058	6.4	1.4774	1.4777
57	27.921	4	1	3	27.928	-0.0072	4.5	1.4700	1.4697
58	28.636	5	0	2	28.648	-0.0118	3.4	1.4341	1.4335
		5	3	0	28.663	-0.0267			1.4327
59	28.934	3	0	4	28.914	0.0204	4.1	1.4196	1.4206
		5	1	2	28.942	-0.0085			1.4192
		3	6	0	28.973	-0.0387			1.4178
60	29.298	2	5	3	29.272	0.0261	11.8	1.4023	1.4036
		5	3	1	29.317	-0.0192			1.4014
		0	4	4	29.323	-0.0245			1.4012
61	29.633	3	6	1	29.621	0.0120	7.5	1.3869	1.3874
		1	7	1	29.628	0.0044			1.3871
62	29.781	1	4	4	29.789	-0.0078	3.2	1.3801	1.3798
		5	2	2	29.809	-0.0284			1.3788
63	30.273	4	3	3	30.260	0.0133	1.8	1.3582	1.3588
64	30.995	2	7	1	30.994	0.0008	3.5	1.3273	1.3273
		1	6	3	31.004	-0.0085			1.3269
65	31.217	5	3	2	31.205	0.0117	8.3	1.3181	1.3186
		1	1	5	31.223	-0.0059			1.3179
66	31.492	3	6	2	31.492	0.0005	7.4	1.3069	1.3069
		1	7	2	31.499	-0.0066			1.3066
67	32.078	6	1	1	32.050	0.0281	5.6	1.2836	1.2847
		5	1	3	32.066	0.0120			1.2841
		4	0	4	32.084	-0.0058			1.2834
68	32.286	6	2	0	32.253	0.0324	2.5	1.2756	1.2768
		1	5	4	32.263	0.0221			1.2764
		2	0	5	32.264	0.0217			1.2764
		2	6	3	32.317	-0.0319			1.2743
69	32.839	6	2	1	32.843	-0.0040	1.6	1.2547	1.2545
		5	2	3	32.858	-0.0198			1.2539
70	33.134	1	8	0	33.104	0.0304	6.2	1.2438	1.2449
		4	2	4	33.136	-0.0017			1.2437
		3	7	1	33.158	-0.0243			1.2429
71	33.650	5	5	1	33.660	-0.0097	3.5	1.2253	1.2249
		1	8	1	33.680	-0.0300			1.2242
72	34.105	6	3	1	34.127	-0.0218	4.0	1.2094	1.2086
		5	3	3	34.142	-0.0370			1.2081
73	34.439	3	6	3	34.407	0.0315	4.6	1.1980	1.1991
		4	3	4	34.411	0.0281			1.1990
		1	7	3	34.414	0.0249			1.1989

		4	6	2	34.449	-0.0099			1.1977
74	34.641	3	1	5	34.607	0.0346	3.0	1.1912	1.1924
		0	6	4	34.674	-0.0323			1.1901
75	35.358	5	5	2	35.339	0.0184	8.5	1.1678	1.1684
		3	2	5	35.348	0.0091			1.1681
		1	8	2	35.359	-0.0010			1.1678
76	35.609	2	7	3	35.615	-0.0064	3.6	1.1599	1.1597
77	36.123	4	4	4	36.129	-0.0057	1.9	1.1439	1.1437
78	36.551	2	8	2	36.533	0.0175	4.1	1.1310	1.1315
		7	0	0	36.540	0.0111			1.1313
		6	1	3	36.553	-0.0018			1.1309
		3	3	5	36.555	-0.0047			1.1308
79	37.265	6	2	3	37.261	0.0049	6.2	1.1100	1.1102
		1	5	5	37.270	-0.0042			1.1099
		1	9	0	37.285	-0.0195			1.1095
		7	1	1	37.303	-0.0379			1.1089
80	37.792	0	7	4	37.791	0.0004	1.6	1.0951	1.0951
		1	9	1	37.805	-0.0137			1.0947
81	37.976	5	6	2	37.951	0.0248	4.2	1.0900	1.0907
		6	5	1	37.981	-0.0044			1.0899
		5	5	3	37.994	-0.0183			1.0895
		7	2	1	37.999	-0.0233			1.0893
		1	8	3	38.013	-0.0365			1.0890
82	38.414	2	5	5	38.394	0.0203	4.1	1.0780	1.0786
		2	9	0	38.409	0.0054			1.0782
		6	3	3	38.416	-0.0016			1.0780
		3	8	2	38.422	-0.0078			1.0778
83	38.606	7	0	2	38.619	-0.0132	1.8	1.0729	1.0725
		7	3	0	38.631	-0.0247			1.0722
84	38.947	2	9	1	38.916	0.0304	2.5	1.0638	1.0646
		4	8	0	38.967	-0.0198			1.0633
		0	9	2	38.967	-0.0204			1.0633
85	39.212	4	3	5	39.177	0.0351	1.1	1.0569	1.0578
		2	2	6	39.211	0.0013			1.0570
		1	3	6	39.241	-0.0289			1.0562
86	39.418	5	7	1	39.378	0.0400	1.3	1.0516	1.0526
		0	6	5	39.412	0.0054			1.0518
87	39.941	6	0	4	39.911	0.0299	1.1	1.0384	1.0392
		6	6	0	39.955	-0.0147			1.0380
88	40.155	3	0	6	40.123	0.0326	1.6	1.0331	1.0339
		6	1	4	40.131	0.0242			1.0337
		7	4	0	40.194	-0.0382			1.0321
89	40.690	7	4	1	40.682	0.0080	2.9	1.0201	1.0203
		4	6	4	40.692	-0.0018			1.0200
		3	9	1	40.711	-0.0208			1.0196
		4	4	5	40.722	-0.0314			1.0193
90	41.134	0	8	4	41.136	-0.0019	1.2	1.0095	1.0095
91	41.984	7	2	3	41.949	0.0350	1.1	0.9900	0.9908
		8	0	0	41.989	-0.0050			0.9899
		1	10	1	42.004	-0.0200			0.9895
92	42.354	5	3	5	42.345	0.0086	2.3	0.9817	0.9819
		0	5	6	42.360	-0.0059			0.9816
93	42.560	2	10	0	42.557	0.0025	2.2	0.9772	0.9773
		4	0	6	42.559	0.0012			0.9772
		3	6	5	42.566	-0.0065			0.9771
		1	7	5	42.572	-0.0121			0.9769
94	43.422	4	2	6	43.390	0.0319	1.1	0.9587	0.9594
		1	10	2	43.406	0.0157			0.9590
		0	1	7	43.419	0.0032			0.9588
		4	7	4	43.442	-0.0202			0.9583
95	46.210	7	6	2	46.191	0.0195	1.8	0.9038	0.9041
		7	5	3	46.227	-0.0172			0.9034
		6	8	1	46.231	-0.0209			0.9034
		5	8	3	46.243	-0.0327			0.9032
96	47.283	0	11	2	47.268	0.0143	1.1	0.8844	0.8846
		5	3	6	47.295	-0.0124			0.8842
		6	6	4	47.313	-0.0300			0.8839
97	48.171	3	8	5	48.146	0.0251	0.9	0.8690	0.8695
		9	1	1	48.158	0.0127			0.8692
		0	5	7	48.165	0.0057			0.8691
		3	10	3	48.184	-0.0133			0.8688
98	50.840	1	2	8	50.809	0.0310	1.0	0.8262	0.8267
		8	5	3	50.830	0.0107			0.8264
		4	11	1	50.877	-0.0368			0.8256
99	52.674	3	8	6	52.673	0.0008	0.4	0.7994	0.7994
		5	3	7	52.679	-0.0051			0.7993
		0	4	8	52.682	-0.0084			0.7993

Anhang

100	54.140	6	10	2	54.119	0.0212	0.4	0.7793	0.7796
		9	6	0	54.124	0.0165			0.7795
		9	4	3	54.148	-0.0074			0.7792
		3	12	2	54.157	-0.0163			0.7791

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.033 (peak 27) = 4.4 * average

Figure of Merit F(30) = 76.7 (0.007, 60)

Durbin-Watson serial correlation = 1.715 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00034727

A.2.1.2 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 109

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : 0.0168 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8829

Cell_B : 6.6993

Cell_C : 10.0732

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.8829(15)

Cell_B : 6.6993(9)

Cell_C : 10.0732(16)

Cell_Volume: 531.97(19)

Number of single indexed lines : 50

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.017(3)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.291	0	1	1	7.290	0.0007	47.4	5.5778	5.5783
2	8.074	0	2	0	8.076	-0.0018	31.0	5.0377	5.0366
3	8.935	1	1	1	8.934	0.0006	97.6	4.5532	4.5535
4	10.325	2	0	0	10.325	0.0002	38.9	3.9414	3.9415
5	11.091	2	1	0	11.089	0.0015	10.5	3.6700	3.6705
6	11.352	1	2	1	11.354	-0.0017	9.5	3.5859	3.5853
7	12.159	0	0	2	12.155	0.0040	6.3	3.3486	3.3497
8	12.651	2	1	1	12.651	0.0008	91.9	3.2188	3.2190
9	13.118	2	2	0	13.121	-0.0030	18.4	3.1047	3.1040
10	13.211	1	3	0	13.185	0.0264	32.4	3.0830	3.0892
		1	0	2	13.212	-0.0007			3.0829
11	13.569	0	3	1	13.570	-0.0012	3.8	3.0021	3.0018
12	13.819	1	1	2	13.819	-0.0004	14.9	2.9480	2.9479
13	14.520	1	3	1	14.526	-0.0055	100.0	2.8063	2.8053
14	14.615	0	2	2	14.610	0.0050	8.2	2.7882	2.7891
15	15.502	1	2	2	15.503	-0.0015	73.8	2.6297	2.6294
		3	0	0	15.514	-0.0120			2.6276
16	15.950	2	3	0	15.951	-0.0016	20.4	2.5563	2.5560
		2	0	2	15.974	-0.0241			2.5524
17	16.189	0	4	0	16.192	-0.0028	24.4	2.5187	2.5183
18	16.479	2	1	2	16.482	-0.0028	4.8	2.4746	2.4742
19	16.673	3	0	1	16.672	0.0011	11.0	2.4461	2.4462
20	17.075	2	3	1	17.081	-0.0062	14.3	2.3889	2.3881
21	17.157	3	1	1	17.160	-0.0037	24.2	2.3776	2.3771
22	17.951	2	2	2	17.923	0.0278	10.8	2.2733	2.2768
		1	3	2	17.970	-0.0189			2.2709
23	18.551	3	2	1	18.550	0.0013	1.5	2.2003	2.2004
24	18.722	0	1	3	18.724	-0.0019	6.7	2.1804	2.1802
25	18.996	1	0	3	19.002	-0.0059	1.6	2.1492	2.1486
26	19.239	2	4	0	19.241	-0.0014	9.3	2.1223	2.1221
27	19.430	1	1	3	19.433	-0.0035	3.5	2.1017	2.1013

28	19.757	3	3	0	19.737	0.0206	13.5	2.0672	2.0693
		3	0	2	19.755	0.0023			2.0674
29	20.105	2	3	2	20.103	0.0019	5.6	2.0318	2.0320
30	20.187	3	1	2	20.171	0.0158	3.5	2.0236	2.0252
		2	4	1	20.193	-0.0059			2.0231
31	20.307	0	5	0	20.278	0.0290	2.3	2.0118	2.0146
		0	4	2	20.296	0.0112			2.0129
32	20.677	3	3	1	20.667	0.0103	16.5	1.9762	1.9772
		1	2	3	20.676	0.0007			1.9763
33	20.955	1	5	0	20.937	0.0186	19.5	1.9502	1.9519
		1	4	2	20.954	0.0013			1.9503
34	21.163	0	5	1	21.185	-0.0223	10.0	1.9313	1.9293
35	21.390	3	2	2	21.373	0.0170	49.3	1.9111	1.9126
36	21.815	1	5	1	21.818	-0.0033	10.2	1.8743	1.8740
37	21.995	0	3	3	21.991	0.0045	15.3	1.8591	1.8594
		4	1	1	22.006	-0.0105			1.8582
38	22.284	4	2	0	22.284	0.0000	22.9	1.8352	1.8352
39	22.600	1	3	3	22.602	-0.0026	28.1	1.8100	1.8098
40	22.800	2	5	0	22.805	-0.0046	4.4	1.7942	1.7939
		2	4	2	22.821	-0.0205			1.7927
41	23.111	4	2	1	23.116	-0.0052	5.1	1.7704	1.7700
42	23.312	3	4	1	23.322	-0.0092	2.3	1.7554	1.7547
43	23.616	2	5	1	23.620	-0.0039	24.9	1.7331	1.7328
44	24.077	3	0	3	24.060	0.0175	13.5	1.7004	1.7016
		4	3	0	24.088	-0.0112			1.6996
		4	0	2	24.103	-0.0263			1.6986
45	24.376	2	3	3	24.349	0.0267	33.7	1.6799	1.6817
		0	6	0	24.390	-0.0147			1.6789
		3	1	3	24.406	-0.0299			1.6778
46	24.859	4	3	1	24.863	-0.0039	4.5	1.6477	1.6474
47	25.021	1	0	4	25.005	0.0167	2.8	1.6372	1.6383
48	25.643	3	5	0	25.632	0.0110	17.0	1.5981	1.5988
		3	4	2	25.646	-0.0033			1.5979
49	25.783	0	2	4	25.789	-0.0052	9.0	1.5896	1.5893
50	25.924	2	5	2	25.919	0.0052	3.7	1.5811	1.5814
51	26.384	3	5	1	26.365	0.0190	12.3	1.5540	1.5551
52	26.572	2	6	0	26.548	0.0243	5.7	1.5432	1.5446
53	27.037	3	3	3	27.025	0.0124	9.1	1.5172	1.5178
		5	1	1	27.037	-0.0000			1.5172
		4	3	2	27.064	-0.0270			1.5157
54	27.832	1	6	2	27.836	-0.0043	13.1	1.4746	1.4744
		2	2	4	27.845	-0.0132			1.4740
55	28.064	4	1	3	28.078	-0.0140	4.7	1.4627	1.4620
56	28.792	5	3	0	28.779	0.0133	3.4	1.4265	1.4271
		5	0	2	28.792	0.0004			1.4265
57	29.101	5	1	2	29.085	0.0163	6.3	1.4116	1.4124
		3	0	4	29.086	0.0151			1.4123
58	29.357	2	3	4	29.330	0.0271	5.3	1.3996	1.4009
		3	1	4	29.377	-0.0206			1.3987
		2	5	3	29.380	-0.0232			1.3985
59	29.442	5	3	1	29.439	0.0029	10.2	1.3956	1.3958
		0	4	4	29.465	-0.0232			1.3946
60	29.674	1	7	1	29.672	0.0015	8.3	1.3850	1.3851
		3	6	1	29.690	-0.0167			1.3842
61	29.922	1	4	4	29.933	-0.0111	2.3	1.3737	1.3732
		5	2	2	29.950	-0.0279			1.3725
62	30.407	4	3	3	30.405	0.0021	3.5	1.3524	1.3525
		2	7	0	30.421	-0.0139			1.3518
63	31.051	2	7	1	31.049	0.0020	3.6	1.3250	1.3251
64	31.309	2	4	4	31.300	0.0091	3.6	1.3143	1.3147
		6	0	0	31.321	-0.0125			1.3138
65	31.414	5	4	1	31.403	0.0111	9.3	1.3100	1.3105
		1	1	5	31.422	-0.0084			1.3097
66	31.595	3	6	2	31.581	0.0139	8.3	1.3027	1.3033
		6	1	0	31.593	0.0017			1.3028
		3	3	4	31.616	-0.0215			1.3019
67	32.241	4	6	0	32.223	0.0189	7.3	1.2773	1.2780
		1	2	5	32.230	0.0113			1.2777
		5	1	3	32.234	0.0071			1.2775
		4	0	4	32.269	-0.0275			1.2762
68	32.400	6	2	0	32.398	0.0024	3.3	1.2712	1.2713
		1	5	4	32.403	-0.0035			1.2711
		2	6	3	32.423	-0.0227			1.2703
69	32.541	4	1	4	32.534	0.0071	1.8	1.2658	1.2661
70	32.725	0	8	0	32.718	0.0072	2.4	1.2589	1.2592
		2	1	5	32.732	-0.0069			1.2586
71	32.998	6	2	1	32.992	0.0062	2.1	1.2488	1.2490

Anhang

		5	2	3	33.025	-0.0264			1.2478
72	33.218	5	5	0	33.194	0.0241	3.4	1.2407	1.2416
		5	4	2	33.206	0.0128			1.2412
		3	7	1	33.229	-0.0107			1.2403
73	33.315	0	8	1	33.308	0.0072	5.8	1.2372	1.2375
		4	2	4	33.318	-0.0032			1.2371
74	33.772	5	5	1	33.776	-0.0042	4.8	1.2210	1.2208
75	34.278	6	3	1	34.274	0.0036	5.6	1.2035	1.2036
		5	3	3	34.306	-0.0279			1.2025
76	34.514	1	7	3	34.509	0.0045	5.3	1.1955	1.1956
		3	6	3	34.525	-0.0114			1.1951
77	34.619	4	3	4	34.590	0.0291	3.2	1.1920	1.1929
		4	5	3	34.633	-0.0143			1.1915
78	34.802	2	3	5	34.778	0.0245	6.2	1.1859	1.1867
		0	6	4	34.808	-0.0055			1.1857
		3	1	5	34.819	-0.0165			1.1853
79	35.442	1	8	2	35.425	0.0167	8.0	1.1651	1.1657
		6	4	0	35.452	-0.0098			1.1648
		5	5	2	35.472	-0.0298			1.1642
80	35.553	4	7	0	35.536	0.0173	3.8	1.1616	1.1622
		3	2	5	35.558	-0.0051			1.1615
81	35.709	3	5	4	35.717	-0.0075	4.0	1.1567	1.1565
		2	7	3	35.719	-0.0097			1.1564
82	36.044	5	4	3	36.032	0.0115	2.0	1.1463	1.1467
83	36.315	4	4	4	36.304	0.0107	3.0	1.1381	1.1384
84	36.753	6	1	3	36.741	0.0117	5.1	1.1249	1.1253
		3	3	5	36.762	-0.0086			1.1247
85	37.443	1	0	6	37.423	0.0199	9.1	1.1049	1.1055
		6	2	3	37.448	-0.0053			1.1048
		1	5	5	37.453	-0.0105			1.1047
86	37.849	1	9	1	37.857	-0.0085	1.9	1.0935	1.0933
87	38.117	1	8	3	38.108	0.0090	5.5	1.0861	1.0863
		5	3	4	38.112	0.0053			1.0862
		6	5	1	38.123	-0.0059			1.0859
88	38.353	1	2	6	38.348	0.0049	1.7	1.0797	1.0798
89	38.511	3	8	2	38.511	-0.0005	5.5	1.0754	1.0754
90	38.807	2	1	6	38.781	0.0261	2.5	1.0675	1.0682
		7	3	0	38.801	0.0059			1.0677
		7	0	2	38.811	-0.0040			1.0674
91	39.025	0	9	2	39.034	-0.0084	3.6	1.0618	1.0616
		7	1	2	39.037	-0.0112			1.0615
		4	8	0	39.053	-0.0271			1.0611
92	39.486	2	2	6	39.456	0.0297	2.6	1.0499	1.0506
		1	3	6	39.479	0.0071			1.0501
		5	7	1	39.492	-0.0061			1.0497
93	40.841	7	4	1	40.855	-0.0134	3.7	1.0165	1.0161
		4	6	4	40.861	-0.0193			1.0160
		5	1	5	40.870	-0.0289			1.0158
94	41.003	5	7	2	40.983	0.0201	1.9	1.0126	1.0131
		6	2	4	41.003	-0.0000			1.0126
		1	4	6	41.018	-0.0142			1.0123
		3	8	3	41.022	-0.0184			1.0122
		2	6	5	41.024	-0.0205			1.0121
95	41.237	0	10	0	41.228	0.0087	4.4	1.0071	1.0073
		3	2	6	41.247	-0.0103			1.0069
		0	8	4	41.266	-0.0288			1.0064
96	42.108	6	5	3	42.111	-0.0028	1.8	0.9872	0.9871
97	42.323	7	5	0	42.297	0.0259	1.7	0.9824	0.9830
		7	4	2	42.306	0.0167			0.9828
		3	3	6	42.313	0.0100			0.9826
98	42.611	0	5	6	42.587	0.0236	3.3	0.9761	0.9766
		2	10	0	42.617	-0.0057			0.9760
99	42.808	4	0	6	42.823	-0.0150	1.5	0.9718	0.9715
100	43.463	4	8	3	43.438	0.0255	0.9	0.9578	0.9584
		1	10	2	43.479	-0.0162			0.9575
101	43.758	2	7	5	43.763	-0.0050	1.5	0.9517	0.9516
		3	4	6	43.770	-0.0120			0.9515
102	46.093	4	4	6	46.069	0.0232	1.1	0.9059	0.9064
		2	9	4	46.106	-0.0137			0.9057
		3	10	2	46.113	-0.0204			0.9056
103	46.370	1	11	1	46.340	0.0300	2.0	0.9008	0.9014
		6	8	1	46.370	0.0001			0.9008
		7	6	2	46.372	-0.0019			0.9008
		5	8	3	46.394	-0.0244			0.9004
		7	3	4	46.398	-0.0276			0.9003
104	46.596	4	10	0	46.582	0.0143	3.4	0.8967	0.8969
		5	2	6	46.599	-0.0029			0.8966

		4	8	4	46.616	-0.0197			0.8963
		2	3	7	46.618	-0.0225			0.8963
105	47.256	3	2	7	47.234	0.0218	1.2	0.8849	0.8853
		8	5	0	47.239	0.0166			0.8852
		8	4	2	47.247	0.0082			0.8850
106	48.856	4	1	7	48.844	0.0117	1.3	0.8576	0.8578
		3	11	1	48.853	0.0028			0.8576
		7	7	2	48.872	-0.0159			0.8573
107	50.332	4	3	7	50.337	-0.0042	0.6	0.8340	0.8339
108	51.064	8	5	3	51.061	0.0038	1.3	0.8228	0.8229
		5	10	2	51.063	0.0016			0.8228
109	54.756	9	6	1	54.743	0.0129	0.9	0.7712	0.7714
		6	1	7	54.750	0.0057			0.7713
		1	13	0	54.761	-0.0056			0.7711
		8	8	1	54.785	-0.0290			0.7708

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.024 (peak 52) = 4.0 * average

Figure of Merit F(30) = 192.9 (0.003, 52)

Durbin-Watson serial correlation = 1.722 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00030318

A.2.1.3 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 113

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : 0.0248 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8455

Cell_B : 6.6647

Cell_C : 10.0769

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.8455(13)

Cell_B : 6.6647(11)

Cell_C : 10.0769(16)

Cell_Volume: 526.90(18)

Number of single indexed lines : 58

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.025(3)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.312	0	1	1	7.316	-0.0041	52.5	5.5620	5.5589
2	8.067	0	2	0	8.073	-0.0055	30.0	5.0419	5.0385
3	8.965	1	1	1	8.969	-0.0038	93.0	4.5377	4.5357
4	10.366	2	0	0	10.374	-0.0084	39.7	3.9259	3.9228
5	11.129	2	1	0	11.135	-0.0058	15.9	3.6574	3.6555
6	11.378	1	2	1	11.380	-0.0021	10.8	3.5778	3.5771
7	12.220	0	0	2	12.219	0.0013	7.9	3.3320	3.3323
8	12.702	2	1	1	12.706	-0.0035	81.3	3.2060	3.2051
9	13.151	2	2	0	13.159	-0.0072	20.4	3.0969	3.0953
10	13.278	1	0	2	13.280	-0.0014	37.0	3.0675	3.0671
11	13.580	0	3	1	13.580	-0.0002	7.5	2.9996	2.9996
12	13.884	1	1	2	13.884	0.0002	15.3	2.9342	2.9342
13	14.541	2	2	1	14.515	0.0259	100.0	2.8023	2.8073
		1	3	1	14.544	-0.0028			2.8018
14	14.665	0	2	2	14.662	0.0030	9.2	2.7789	2.7794
15	15.562	1	2	2	15.560	0.0018	58.5	2.6196	2.6199
		3	0	0	15.588	-0.0264			2.6152
16	15.980	2	3	0	15.980	0.0000	23.8	2.5514	2.5514
17	16.189	0	4	0	16.186	0.0037	19.3	2.5187	2.5192
18	16.564	2	1	2	16.560	0.0038	5.3	2.4621	2.4627

Anhang

19	16.750	3	0	1	16.753	-0.0032	10.4	2.4349	2.4345
20	17.119	2	3	1	17.119	-0.0007	14.9	2.3829	2.3828
21	17.237	3	1	1	17.239	-0.0023	18.8	2.3667	2.3664
		0	3	2	17.244	-0.0074			2.3657
22	18.020	2	2	2	17.994	0.0267	10.5	2.2645	2.2679
		1	3	2	18.017	0.0034			2.2650
23	18.616	3	2	1	18.622	-0.0061	1.2	2.1927	2.1920
24	18.819	0	1	3	18.817	0.0017	5.5	2.1693	2.1695
25	19.105	1	0	3	19.101	0.0040	4.0	2.1371	2.1375
26	19.265	2	4	0	19.263	0.0020	5.8	2.1195	2.1197
27	19.534	1	1	3	19.530	0.0041	2.5	2.0906	2.0910
28	19.851	3	0	2	19.853	-0.0020	9.6	2.0575	2.0573
29	20.167	2	3	2	20.165	0.0023	3.7	2.0256	2.0258
30	20.229	2	4	1	20.223	0.0057	3.7	2.0195	2.0200
31	20.765	1	2	3	20.766	-0.0013	11.2	1.9679	1.9678
32	20.997	1	4	2	20.993	0.0040	13.1	1.9464	1.9467
33	21.195	0	5	1	21.187	0.0082	8.4	1.9284	1.9291
34	21.482	3	2	2	21.463	0.0191	30.5	1.9030	1.9046
35	21.819	1	5	1	21.826	-0.0070	4.9	1.8739	1.8733
36	22.087	0	3	3	22.069	0.0186	10.5	1.8514	1.8530
		4	1	1	22.109	-0.0218			1.8496
37	22.375	4	2	0	22.377	-0.0016	18.6	1.8279	1.8278
38	22.690	2	2	3	22.665	0.0250	25.5	1.8029	1.8048
		1	3	3	22.684	0.0063			1.8033
39	22.825	2	5	0	22.821	0.0037	3.9	1.7924	1.7926
40	23.210	4	2	1	23.214	-0.0044	3.9	1.7630	1.7627
41	23.371	3	4	1	23.376	-0.0055	1.9	1.7510	1.7506
42	23.650	2	5	1	23.644	0.0068	19.4	1.7306	1.7311
43	24.182	4	3	0	24.173	0.0091	10.1	1.6931	1.6938
		3	0	3	24.182	-0.0002			1.6931
44	24.425	2	3	3	24.441	-0.0165	17.1	1.6766	1.6754
45	24.574	4	1	2	24.566	0.0076	7.9	1.6665	1.6670
		0	4	3	24.578	-0.0042			1.6662
		0	0	4	24.579	-0.0052			1.6662
46	24.952	1	6	0	24.942	0.0094	2.6	1.6417	1.6423
		4	3	1	24.953	-0.0015			1.6416
47	25.143	1	4	3	25.135	0.0072	2.4	1.6294	1.6299
		1	0	4	25.136	0.0063			1.6298
		0	6	1	25.156	-0.0133			1.6286
48	25.724	1	6	1	25.701	0.0233	11.6	1.5932	1.5946
		3	4	2	25.720	0.0049			1.5935
49	25.934	0	2	4	25.910	0.0236	6.8	1.5805	1.5819
50	26.412	3	5	1	26.411	0.0004	4.6	1.5524	1.5524
		1	2	4	26.441	-0.0295			1.5507
51	26.502	4	4	0	26.495	0.0068	6.0	1.5472	1.5476
52	26.749	2	4	3	26.741	0.0079	2.4	1.5332	1.5336
		2	0	4	26.742	0.0070			1.5336
53	27.166	5	1	1	27.166	0.0005	4.3	1.5101	1.5101
		4	3	2	27.169	-0.0029			1.5099
54	27.866	1	6	2	27.862	0.0045	4.8	1.4729	1.4731
55	27.975	2	2	4	27.978	-0.0031	3.9	1.4673	1.4671
		1	5	3	27.992	-0.0176			1.4664
		1	3	4	27.993	-0.0185			1.4663
56	28.225	4	1	3	28.217	0.0077	2.5	1.4545	1.4549
57	28.935	5	0	2	28.934	0.0012	2.1	1.4195	1.4196
58	29.232	5	1	2	29.226	0.0056	5.6	1.4055	1.4057
		4	5	0	29.229	0.0033			1.4056
		3	4	3	29.236	-0.0045			1.4052
		3	0	4	29.237	-0.0053			1.4052
59	29.473	2	5	3	29.454	0.0186	4.5	1.3942	1.3951
		2	3	4	29.455	0.0178			1.3951
60	29.583	5	3	1	29.556	0.0262	4.8	1.3892	1.3904
		0	4	4	29.570	0.0123			1.3897
61	29.702	1	7	1	29.673	0.0285	4.9	1.3837	1.3850
		3	6	1	29.730	-0.0282			1.3824
62	30.521	4	3	3	30.532	-0.0110	1.2	1.3474	1.3469
63	31.086	2	7	1	31.063	0.0238	1.7	1.3235	1.3245
64	31.431	2	4	4	31.416	0.0145	1.8	1.3094	1.3099
65	31.616	3	6	2	31.638	-0.0211	6.4	1.3019	1.3010
66	31.769	6	1	0	31.745	0.0233	3.5	1.2958	1.2967
		3	5	3	31.754	0.0147			1.2964
		3	3	4	31.755	0.0140			1.2963
		4	5	2	31.786	-0.0170			1.2951
67	32.414	1	2	5	32.390	0.0235	3.2	1.2707	1.2716
		5	1	3	32.394	0.0193			1.2714
		4	4	3	32.435	-0.0210			1.2699
		4	0	4	32.435	-0.0218			1.2698

68	32.544	6	2	0	32.546	-0.0015	1.7	1.2657	1.2657
69	32.708	4	1	4	32.699	0.0092	1.2	1.2595	1.2599
		0	8	0	32.706	0.0023			1.2596
70	32.913	4	6	1	32.885	0.0281	1.9	1.2519	1.2530
		2	7	2	32.901	0.0121			1.2524
		2	1	5	32.903	0.0099			1.2523
71	33.151	1	8	0	33.137	0.0139	1.7	1.2432	1.2437
		6	2	1	33.144	0.0069			1.2434
		5	2	3	33.181	-0.0299			1.2421
72	33.289	3	7	1	33.262	0.0263	1.8	1.2382	1.2391
		0	3	5	33.267	0.0214			1.2390
		5	5	0	33.291	-0.0021			1.2381
		0	8	1	33.302	-0.0131			1.2377
73	33.483	4	2	4	33.479	0.0036	3.2	1.2312	1.2313
74	33.771	2	5	4	33.787	-0.0163	0.8	1.2210	1.2204
75	33.880	5	5	1	33.877	0.0032	2.1	1.2172	1.2173
		6	0	2	33.879	0.0018			1.2172
76	34.419	2	8	0	34.401	0.0188	3.9	1.1987	1.1993
		6	3	1	34.420	-0.0008			1.1986
77	34.605	3	6	3	34.607	-0.0022	2.8	1.1924	1.1924
78	34.762	4	5	3	34.744	0.0182	1.9	1.1872	1.1878
		4	3	4	34.744	0.0175			1.1878
		3	0	5	34.751	0.0108			1.1876
79	34.950	2	3	5	34.938	0.0121	3.0	1.1810	1.1814
		2	8	1	34.971	-0.0209			1.1803
80	35.456	1	8	2	35.441	0.0153	2.9	1.1647	1.1652
		1	4	5	35.443	0.0133			1.1651
81	35.594	5	5	2	35.586	0.0079	3.6	1.1603	1.1606
		6	4	0	35.587	0.0072			1.1606
		4	7	0	35.588	0.0059			1.1605
82	35.777	2	7	3	35.777	0.0002	2.7	1.1546	1.1546
83	36.153	6	4	1	36.140	0.0127	1.8	1.1430	1.1434
		4	7	1	36.142	0.0115			1.1433
		5	4	3	36.175	-0.0214			1.1423
		5	0	4	36.175	-0.0220			1.1423
84	36.481	4	4	4	36.451	0.0292	2.6	1.1331	1.1339
		2	6	4	36.500	-0.0193			1.1325
85	36.946	6	1	3	36.925	0.0217	2.4	1.1193	1.1199
		0	9	0	36.933	0.0136			1.1197
		3	3	5	36.933	0.0135			1.1197
		3	8	1	36.964	-0.0180			1.1187
86	37.624	1	0	6	37.624	-0.0005	4.8	1.0998	1.0998
		6	2	3	37.628	-0.0041			1.0997
87	37.848	7	2	0	37.830	0.0179	1.3	1.0935	1.0940
		1	9	1	37.853	-0.0049			1.0934
		1	1	6	37.856	-0.0081			1.0933
88	38.178	1	8	3	38.150	0.0283	2.1	1.0844	1.0852
		0	2	6	38.167	0.0109			1.0847
		5	6	2	38.187	-0.0092			1.0842
89	38.295	5	5	3	38.286	0.0086	2.5	1.0813	1.0815
		5	3	4	38.287	0.0080			1.0815
90	38.566	1	2	6	38.544	0.0215	4.3	1.0739	1.0745
		4	5	4	38.550	0.0161			1.0744
		3	8	2	38.554	0.0119			1.0743
		3	4	5	38.556	0.0100			1.0742
91	38.754	2	5	5	38.727	0.0270	1.4	1.0689	1.0696
		2	0	6	38.760	-0.0064			1.0688
		6	3	3	38.775	-0.0215			1.0684
92	38.997	7	3	0	38.972	0.0242	2.3	1.0625	1.0632
		2	9	1	38.983	0.0134			1.0629
		2	1	6	38.986	0.0102			1.0628
		7	0	2	39.005	-0.0084			1.0623
93	39.098	4	8	0	39.098	-0.0002	2.0	1.0599	1.0599
94	39.612	4	8	1	39.610	0.0021	1.4	1.0467	1.0467
95	40.344	6	4	3	40.336	0.0088	1.0	1.0284	1.0287
		6	0	4	40.336	0.0081			1.0286
		4	7	3	40.337	0.0076			1.0286
96	41.011	4	6	4	40.991	0.0200	2.0	1.0124	1.0129
		7	3	2	40.992	0.0183			1.0129
		7	4	1	41.023	-0.0124			1.0121
97	41.217	1	4	6	41.202	0.0159	1.8	1.0076	1.0079
		6	2	4	41.206	0.0118			1.0079
		0	10	0	41.212	0.0051			1.0077
98	41.488	3	2	6	41.459	0.0286	1.2	1.0013	1.0020
		7	0	3	41.516	-0.0281			1.0007
99	42.489	7	4	2	42.485	0.0042	0.8	0.9788	0.9788
100	42.842	1	7	5	42.866	-0.0240	1.8	0.9711	0.9705

Anhang

101	43.490	6	7	1	43.463	0.0279	0.9	0.9573	0.9579
		1	10	2	43.487	0.0037			0.9573
		5	7	3	43.492	-0.0013			0.9572
102	43.981	3	4	6	43.970	0.0107	0.7	0.9471	0.9473
103	45.331	1	6	6	45.344	-0.0127	0.7	0.9203	0.9201
104	45.576	6	5	4	45.547	0.0296	1.1	0.9156	0.9162
		0	11	0	45.553	0.0233			0.9161
		3	7	5	45.553	0.0232			0.9161
		0	3	7	45.557	0.0194			0.9160
		0	8	5	45.583	-0.0071			0.9155
105	46.149	8	4	1	46.121	0.0279	0.7	0.9049	0.9054
		3	10	2	46.145	0.0038			0.9050
106	46.538	7	6	2	46.535	0.0028	1.2	0.8977	0.8978
107	46.847	5	2	6	46.840	0.0071	1.3	0.8921	0.8923
		2	11	0	46.851	-0.0036			0.8921
		2	3	7	46.854	-0.0074			0.8920
108	47.796	3	9	4	47.782	0.0140	0.4	0.8754	0.8757
		6	8	2	47.804	-0.0070			0.8753
		6	4	5	47.805	-0.0087			0.8753
		5	3	6	47.805	-0.0087			0.8753
		4	7	5	47.806	-0.0096			0.8753
109	49.025	7	7	2	49.027	-0.0023	0.5	0.8548	0.8548
		7	1	5	49.028	-0.0039			0.8547
110	49.916	2	5	7	49.893	0.0230	0.9	0.8405	0.8409
		9	1	2	49.922	-0.0058			0.8404
		8	6	1	49.939	-0.0236			0.8401
111	50.591	0	1	8	50.575	0.0165	0.5	0.8300	0.8303
		4	11	0	50.590	0.0010			0.8300
		5	7	5	50.590	0.0009			0.8300
		4	3	7	50.594	-0.0027			0.8300
		4	8	5	50.618	-0.0271			0.8296
112	54.222	2	7	7	54.214	0.0084	0.5	0.7782	0.7783
		9	5	2	54.241	-0.0187			0.7780
113	55.046	6	1	7	55.048	-0.0021	0.2	0.7675	0.7674
		3	11	4	55.050	-0.0047			0.7674
		5	7	6	55.071	-0.0252			0.7671

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.028 (peak 61) = 4.1 * average

Figure of Merit F(30) = 176.4 (0.003, 53)

Durbin-Watson serial correlation = 2.176 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00031904

A.2.1.4 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 74

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0015 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8217

Cell_B : 6.6223

Cell_C : 10.1010

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.8217(17)

Cell_B : 6.6223(17)

Cell_C : 10.101(3)

Cell_Volume: 523.2(3)

Number of single indexed lines : 42

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.002(4)

Final 2Theta window : 0.0500

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

1	7.404	0	1	1	7.394	0.0103	4.0	5.4927	5.5003
2	8.056	0	2	0	8.054	0.0019	13.3	5.0491	5.0503
3	8.126	1	0	1	8.137	-0.0115	7.5	5.0056	4.9985
4	9.086	1	1	1	9.081	0.0050	25.5	4.4775	4.4800
5	10.544	2	0	0	10.541	0.0032	55.0	3.8597	3.8608
6	11.289	2	1	0	11.287	0.0022	9.8	3.6056	3.6063
7	11.463	1	2	1	11.458	0.0043	6.2	3.5513	3.5526
8	12.240	2	0	1	12.238	0.0022	9.2	3.3265	3.3271
9	12.426	0	0	2	12.418	0.0079	12.8	3.2769	3.2790
10	12.891	2	1	1	12.888	0.0036	38.0	3.1592	3.1601
11	13.154	1	3	0	13.197	-0.0430	4.3	3.0963	3.0862
12	13.281	2	2	0	13.279	0.0012	16.4	3.0669	3.0672
13	13.501	1	0	2	13.496	0.0046	65.3	3.0171	3.0181
14	13.604	0	3	1	13.600	0.0034	18.8	2.9944	2.9952
15	14.095	1	1	2	14.089	0.0065	11.6	2.8905	2.8918
16	14.598	1	3	1	14.593	0.0048	100.0	2.7915	2.7925
17	14.810	0	2	2	14.818	-0.0080	6.2	2.7517	2.7502
18	15.736	1	2	2	15.736	-0.0000	49.1	2.5908	2.5908
19	16.073	2	3	0	16.068	0.0049	33.5	2.5367	2.5375
20	16.163	0	4	0	16.148	0.0153	7.0	2.5228	2.5251
21	16.816	2	1	2	16.811	0.0051	5.4	2.4254	2.4261
22	17.024	1	4	0	16.995	0.0286	16.5	2.3961	2.4001
		3	0	1	17.024	-0.0008			2.3960
23	17.239	2	3	1	17.238	0.0009	21.6	2.3664	2.3665
24	17.500	3	1	1	17.501	-0.0002	10.9	2.3313	2.3313
25	18.165	1	3	2	18.159	0.0058	15.9	2.2466	2.2474
26	18.851	3	2	1	18.859	-0.0079	2.1	2.1656	2.1647
27	19.093	0	1	3	19.110	-0.0167	3.8	2.1384	2.1365
28	19.418	1	0	3	19.414	0.0038	5.1	2.1029	2.1033
29	20.171	3	0	2	20.177	-0.0054	12.3	2.0252	2.0246
30	20.345	2	4	1	20.311	0.0345	6.8	2.0080	2.0114
		2	3	2	20.358	-0.0129			2.0068
		0	2	3	20.365	-0.0196			2.0061
31	20.938	1	5	0	20.911	0.0275	3.9	1.9518	1.9543
		3	3	1	20.935	0.0034			1.9521
32	21.111	1	4	2	21.103	0.0081	10.0	1.9360	1.9367
33	21.532	2	0	3	21.490	0.0417	4.1	1.8986	1.9023
		4	1	0	21.560	-0.0289			1.8961
34	21.753	3	2	2	21.756	-0.0027	27.7	1.8795	1.8792
35	21.854	1	5	1	21.830	0.0235	13.6	1.8709	1.8729
		2	1	3	21.872	-0.0185			1.8694
36	22.304	0	3	3	22.306	-0.0021	7.4	1.8336	1.8334
37	22.450	4	1	1	22.455	-0.0043	3.0	1.8218	1.8215
38	22.679	4	2	0	22.686	-0.0064	14.4	1.8037	1.8032
		3	4	0	22.694	-0.0146			1.8025
39	22.928	1	3	3	22.935	-0.0066	41.1	1.7844	1.7839
40	23.546	4	2	1	23.540	0.0059	8.8	1.7382	1.7386
		3	4	1	23.548	-0.0020			1.7381
		3	3	2	23.589	-0.0432			1.7351
41	23.704	2	5	1	23.704	-0.0005	21.1	1.7268	1.7267
42	24.328	0	6	0	24.323	0.0049	11.8	1.6831	1.6834
43	24.447	4	3	0	24.453	-0.0059	8.3	1.6751	1.6747
44	24.572	3	0	3	24.579	-0.0072	8.8	1.6667	1.6662
		4	0	2	24.619	-0.0468			1.6635
45	24.721	2	3	3	24.730	-0.0086	10.2	1.6568	1.6562
46	24.969	4	1	2	24.956	0.0128	10.6	1.6406	1.6414
		0	0	4	24.985	-0.0169			1.6395
47	25.942	3	2	3	25.904	0.0374	6.8	1.5800	1.5823
		4	2	2	25.942	-0.0003			1.5800
		3	4	2	25.949	-0.0075			1.5796
48	26.284	0	2	4	26.291	-0.0073	5.1	1.5598	1.5594
49	26.559	3	5	1	26.551	0.0077	7.1	1.5440	1.5444
		5	0	0	26.553	0.0060			1.5443
		2	6	0	26.574	-0.0152			1.5431
50	27.199	2	0	4	27.185	0.0141	3.1	1.5083	1.5091
51	27.603	5	1	1	27.599	0.0036	2.8	1.4866	1.4868
52	27.917	1	6	2	27.918	-0.0009	5.0	1.4702	1.4702
53	28.405	1	3	4	28.357	0.0477	3.7	1.4455	1.4479
		4	0	3	28.375	0.0296			1.4470
		2	2	4	28.397	0.0081			1.4459
54	28.669	4	1	3	28.671	-0.0020	2.7	1.4324	1.4324
		3	5	2	28.719	-0.0495			1.4300
55	29.661	1	7	1	29.644	0.0164	8.6	1.3856	1.3863
		2	5	3	29.676	-0.0152			1.3849
		5	1	2	29.696	-0.0357			1.3840
56	29.853	3	6	1	29.840	0.0131	5.3	1.3768	1.3774

		2	3	4	29.848	0.0054			1.3771
		0	4	4	29.892	-0.0388			1.3751
57	31.845	3	6	2	31.803	0.0424	2.5	1.2928	1.2944
		1	0	5	31.837	0.0083			1.2931
		5	4	1	31.873	-0.0275			1.2917
58	32.076	3	5	3	32.033	0.0435	5.2	1.2837	1.2854
		4	5	2	32.064	0.0125			1.2842
		1	1	5	32.104	-0.0273			1.2826
59	32.679	5	0	3	32.660	0.0189	2.0	1.2606	1.2613
		2	6	3	32.678	0.0013			1.2607
60	32.928	6	1	1	32.881	0.0472	3.1	1.2514	1.2531
		1	2	5	32.892	0.0356			1.2527
		5	1	3	32.921	0.0067			1.2516
		4	0	4	32.975	-0.0466			1.2496
		2	7	2	32.975	-0.0469			1.2496
61	33.200	2	0	5	33.186	0.0136	2.0	1.2414	1.2419
		4	1	4	33.233	-0.0337			1.2402
		0	8	1	33.244	-0.0440			1.2398
62	33.682	6	2	1	33.654	0.0281	3.0	1.2241	1.2251
		1	8	1	33.682	-0.0005			1.2241
		5	2	3	33.693	-0.0116			1.2237
		5	4	2	33.729	-0.0470			1.2225
63	33.992	4	2	4	33.999	-0.0069	3.8	1.2133	1.2130
		3	4	4	34.005	-0.0126			1.2129
64	34.177	1	3	5	34.171	0.0061	2.4	1.2069	1.2071
		2	2	5	34.205	-0.0274			1.2060
		5	5	1	34.205	-0.0275			1.2060
65	34.869	3	6	3	34.853	0.0158	4.6	1.1837	1.1842
		4	6	2	34.882	-0.0130			1.1833
		6	3	1	34.908	-0.0390			1.1824
66	35.141	4	5	3	35.094	0.0474	3.7	1.1748	1.1763
		3	7	2	35.133	0.0077			1.1751
		0	6	4	35.150	-0.0086			1.1745
67	35.451	6	2	2	35.427	0.0240	7.2	1.1649	1.1656
		2	3	5	35.442	0.0091			1.1652
		1	8	2	35.454	-0.0033			1.1648
		0	4	5	35.480	-0.0288			1.1640
68	35.929	1	4	5	35.894	0.0348	3.9	1.1499	1.1509
		2	7	3	35.937	-0.0082			1.1496
		5	5	2	35.954	-0.0255			1.1491
69	36.615	6	4	1	36.600	0.0148	2.4	1.1290	1.1295
		6	3	2	36.628	-0.0128			1.1287
		5	4	3	36.637	-0.0220			1.1284
70	38.002	4	7	2	37.975	0.0275	3.3	1.0893	1.0900
		1	5	5	38.009	-0.0068			1.0891
71	38.254	6	2	3	38.223	0.0308	2.3	1.0824	1.0832
		0	7	4	38.224	0.0294			1.0832
		1	8	3	38.248	0.0052			1.0825
		6	4	2	38.254	-0.0009			1.0823
		1	0	6	38.259	-0.0059			1.0822
		7	1	1	38.284	-0.0300			1.0816
72	38.682	3	8	2	38.664	0.0181	4.5	1.0708	1.0713
		6	5	1	38.682	-0.0005			1.0708
		5	5	3	38.717	-0.0357			1.0699
73	39.167	1	2	6	39.163	0.0035	3.1	1.0581	1.0582
		2	5	5	39.172	-0.0053			1.0580
74	51.209	8	2	4	51.205	0.0041	1.1	0.8207	0.8207

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.043 (peak 11) = 6.3 * average

Figure of Merit F(30) = 85.1 (0.007, 52)

Durbin-Watson serial correlation = 1.795 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.0003451

A.2.1.5 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 72

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : 0.0166 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :
 Cell_A : 7.7669
 Cell_B : 6.5904
 Cell_C : 10.0760

Refined cell parameters :
 Cell_A : 7.7669(24)
 Cell_B : 6.5904(16)
 Cell_C : 10.076(3)
 Cell_Volume: 515.8(3)

Number of single indexed lines : 41
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.016(5)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.372	0	1	1	7.374	-0.0016	15.1	5.5166	5.5154
2	8.075	0	2	0	8.073	0.0022	19.4	5.0367	5.0381
		1	0	1	8.094	-0.0187			5.0251
3	9.045	1	1	1	9.047	-0.0014	37.7	4.4976	4.4969
4	10.481	2	0	0	10.480	0.0014	39.5	3.8829	3.8834
5	11.231	2	1	0	11.233	-0.0018	14.7	3.6242	3.6236
6	11.438	1	2	1	11.442	-0.0034	9.4	3.5589	3.5579
7	12.168	2	0	1	12.170	-0.0018	4.8	3.3462	3.3458
8	12.353	0	0	2	12.357	-0.0043	10.9	3.2963	3.2952
9	12.826	2	1	1	12.826	0.0008	51.0	3.1751	3.1753
10	13.243	1	3	0	13.212	0.0312	18.5	3.0756	3.0828
		2	2	0	13.242	0.0007			3.0757
11	13.429	1	0	2	13.428	0.0012	48.8	3.0332	3.0335
12	13.607	0	3	1	13.613	-0.0055	14.8	2.9937	2.9925
13	14.023	1	1	2	14.026	-0.0035	12.1	2.9054	2.9047
14	14.595	1	3	1	14.593	0.0020	100.0	2.7920	2.7924
		2	2	1	14.621	-0.0257			2.7871
15	14.777	0	2	2	14.778	-0.0005	7.8	2.7578	2.7577
16	15.687	1	2	2	15.687	-0.0003	48.0	2.5988	2.5988
17	16.050	2	3	0	16.050	-0.0001	29.1	2.5404	2.5404
18	16.182	0	4	0	16.187	-0.0049	11.5	2.5198	2.5190
19	16.727	2	1	2	16.729	-0.0024	6.0	2.4383	2.4379
20	16.926	3	0	1	16.927	-0.0005	13.1	2.4098	2.4097
21	17.208	2	3	1	17.209	-0.0010	17.2	2.3705	2.3704
22	17.406	3	1	1	17.408	-0.0016	14.5	2.3438	2.3436
23	18.129	1	4	1	18.122	0.0069	15.2	2.2511	2.2519
		1	3	2	18.128	0.0010			2.2512
		2	2	2	18.150	-0.0214			2.2485
24	19.015	0	1	3	19.021	-0.0060	3.8	2.1470	2.1464
25	19.318	1	0	3	19.317	0.0017	7.2	2.1137	2.1139
		2	4	0	19.321	-0.0029			2.1134
26	20.065	3	0	2	20.065	-0.0002	9.0	2.0358	2.0358
27	20.307	0	5	0	20.272	0.0348	8.9	2.0118	2.0152
		0	2	3	20.288	0.0190			2.0137
		2	4	1	20.301	0.0062			2.0124
		2	3	2	20.306	0.0009			2.0119
28	20.461	3	1	2	20.475	-0.0136	2.2	1.9968	1.9955
29	20.952	1	5	0	20.951	0.0012	9.4	1.9505	1.9506
		1	2	3	20.966	-0.0141			1.9492
30	21.093	1	4	2	21.089	0.0039	7.8	1.9376	1.9380
31	21.211	0	5	1	21.209	0.0021	7.4	1.9270	1.9272
32	21.435	4	1	0	21.440	-0.0047	5.2	1.9070	1.9066
33	21.660	3	2	2	21.660	0.0003	30.6	1.8875	1.8875
34	21.796	2	1	3	21.764	0.0318	11.1	1.8758	1.8785
35	22.276	0	3	3	22.245	0.0315	8.2	1.8359	1.8385
36	22.579	4	2	0	22.576	0.0032	18.4	1.8116	1.8118
37	22.867	1	3	3	22.868	-0.0007	39.7	1.7891	1.7890
		2	5	0	22.871	-0.0046			1.7887
		2	2	3	22.886	-0.0187			1.7876
38	23.454	4	2	1	23.426	0.0286	5.1	1.7449	1.7470
39	23.710	2	5	1	23.711	-0.0006	21.0	1.7263	1.7263
40	24.400	4	3	0	24.359	0.0408	22.8	1.6783	1.6810
		0	6	0	24.383	0.0164			1.6794
		1	5	2	24.395	0.0049			1.6786
41	24.643	2	3	3	24.647	-0.0034	11.0	1.6619	1.6617
42	24.835	4	1	2	24.819	0.0152	11.2	1.6493	1.6503

Anhang

		0	0	4	24.861	-0.0262			1.6476
43	25.880	3	4	2	25.887	-0.0067	6.9	1.5838	1.5834
44	26.159	0	2	4	26.179	-0.0194	5.3	1.5671	1.5660
45	26.536	3	5	1	26.525	0.0105	7.2	1.5453	1.5459
46	26.644	2	6	0	26.604	0.0398	5.3	1.5391	1.5414
		4	4	0	26.666	-0.0225			1.5379
47	27.042	2	0	4	27.045	-0.0025	3.6	1.5169	1.5167
48	27.421	4	4	1	27.396	0.0246	4.2	1.4963	1.4976
		4	3	2	27.400	0.0207			1.4974
		0	6	2	27.422	-0.0012			1.4963
		5	1	1	27.442	-0.0209			1.4952
49	27.939	1	6	2	27.936	0.0023	5.7	1.4691	1.4692
50	28.287	1	3	4	28.253	0.0337	4.0	1.4514	1.4531
		2	2	4	28.268	0.0189			1.4523
51	29.623	2	5	3	29.628	-0.0055	6.2	1.3873	1.3871
52	29.821	0	4	4	29.809	0.0126	3.8	1.3783	1.3789
		5	3	1	29.812	0.0091			1.3787
		3	6	1	29.833	-0.0112			1.3778
		3	1	4	29.851	-0.0295			1.3770
53	31.117	2	7	1	31.116	0.0016	1.3	1.3222	1.3223
		5	4	0	31.118	-0.0003			1.3222
54	31.748	5	4	1	31.754	-0.0064	3.4	1.2966	1.2964
		5	3	2	31.757	-0.0099			1.2962
		3	6	2	31.777	-0.0290			1.2955
55	31.967	1	1	5	31.945	0.0221	7.9	1.2879	1.2888
		3	5	3	31.962	0.0053			1.2882
		4	5	2	31.987	-0.0197			1.2872
56	32.757	1	5	4	32.731	0.0264	3.3	1.2577	1.2587
		5	1	3	32.739	0.0185			1.2584
		1	2	5	32.741	0.0163			1.2583
		3	7	0	32.747	0.0100			1.2581
		4	0	4	32.795	-0.0381			1.2563
57	33.820	4	2	4	33.829	-0.0095	3.5	1.2193	1.2190
58	34.090	5	5	1	34.104	-0.0148	2.6	1.2099	1.2094
59	34.763	6	3	1	34.736	0.0270	4.4	1.1872	1.1881
		5	3	3	34.782	-0.0196			1.1865
		3	6	3	34.800	-0.0373			1.1860
60	35.077	4	3	4	35.084	-0.0065	3.8	1.1769	1.1767
		0	8	2	35.089	-0.0113			1.1765
		0	6	4	35.101	-0.0240			1.1761
61	35.500	1	8	2	35.502	-0.0020	4.5	1.1633	1.1632
		1	6	4	35.515	-0.0146			1.1628
62	35.862	5	5	2	35.841	0.0207	3.5	1.1519	1.1526
		6	4	0	35.881	-0.0189			1.1514
63	37.302	7	0	0	37.282	0.0204	1.4	1.1090	1.1096
		3	3	5	37.309	-0.0072			1.1088
		6	1	3	37.319	-0.0168			1.1085
		1	9	0	37.331	-0.0294			1.1081
64	37.896	1	9	1	37.875	0.0208	5.1	1.0922	1.0928
		0	8	3	37.879	0.0167			1.0927
		1	5	5	37.899	-0.0029			1.0921
		0	1	6	37.906	-0.0100			1.0919
		3	7	3	37.913	-0.0174			1.0917
		4	7	2	37.935	-0.0390			1.0911
65	38.050	6	2	3	38.016	0.0346	2.3	1.0879	1.0889
		7	1	1	38.057	-0.0066			1.0878
		1	0	6	38.064	-0.0134			1.0876
		6	4	2	38.087	-0.0372			1.0869
66	38.649	5	3	4	38.668	-0.0185	5.8	1.0717	1.0712
		3	8	2	38.672	-0.0229			1.0711
		3	6	4	38.684	-0.0346			1.0708
67	39.776	4	8	1	39.743	0.0330	1.4	1.0425	1.0434
		5	7	1	39.776	0.0002			1.0425
68	41.926	3	2	6	41.922	0.0039	1.3	0.9913	0.9914
69	46.239	3	5	6	46.209	0.0299	0.7	0.9032	0.9038
		3	10	2	46.248	-0.0087			0.9031
		6	8	0	46.266	-0.0268			0.9027
70	47.357	2	11	1	47.333	0.0236	1.7	0.8831	0.8835
		5	2	6	47.364	-0.0075			0.8830
		2	3	7	47.373	-0.0161			0.8828
		0	11	2	47.387	-0.0306			0.8826
71	51.907	3	9	5	51.904	0.0039	1.7	0.8104	0.8104
		9	4	1	51.918	-0.0102			0.8102
		9	3	2	51.920	-0.0125			0.8102
		3	5	7	51.922	-0.0147			0.8101
72	52.369	3	11	3	52.371	-0.0016	0.4	0.8037	0.8037
		2	6	7	52.387	-0.0176			0.8035

4	11	2	52.387	-0.0183	0.8035
2	1	8	52.398	-0.0291	0.8033
9	0	3	52.403	-0.0340	0.8032

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.032 (peak 34) = 5.0 * average

Figure of Merit F(30) = 214.4 (0.002, 59)

Durbin-Watson serial correlation = 1.700 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00037285

A.2.1.6 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 73

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0036 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.7224

Cell_B : 6.5591

Cell_C : 10.0870

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.7224(22)

Cell_B : 6.5591(16)

Cell_C : 10.087(3)

Cell_Volume: 511.0(3)

Number of single indexed lines : 45

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.004(4)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.402	0	1	1	7.396	0.0062	6.8	5.4943	5.4989
2	8.064	0	2	0	8.064	-0.0006	18.9	5.0441	5.0437
3	8.132	1	0	1	8.136	-0.0038	9.1	5.0016	4.9992
4	9.086	1	1	1	9.082	0.0036	32.9	4.4775	4.4793
5	10.542	2	0	0	10.540	0.0021	59.3	3.8604	3.8612
6	11.291	2	1	0	11.288	0.0025	14.9	3.6053	3.6061
7	11.467	1	2	1	11.465	0.0018	8.5	3.5501	3.5506
8	12.236	2	0	1	12.237	-0.0012	8.0	3.3278	3.3275
9	12.417	0	0	2	12.416	0.0008	11.9	3.2794	3.2796
10	12.888	2	1	1	12.888	0.0003	40.2	3.1599	3.1600
11	13.285	2	2	0	13.285	-0.0005	18.9	3.0661	3.0659
12	13.496	1	0	2	13.494	0.0017	63.2	3.0183	3.0186
13	13.608	0	3	1	13.614	-0.0058	20.5	2.9935	2.9922
14	14.091	1	1	2	14.088	0.0023	10.4	2.8915	2.8919
15	14.608	1	3	1	14.605	0.0026	100.0	2.7896	2.7901
16	14.825	0	2	2	14.822	0.0027	6.1	2.7490	2.7494
17	15.740	1	2	2	15.739	0.0002	49.3	2.5902	2.5902
18	16.089	2	3	0	16.079	0.0090	27.7	2.5343	2.5357
19	16.814	2	1	2	16.810	0.0031	5.1	2.4258	2.4262
20	17.023	1	4	0	17.015	0.0076	15.6	2.3962	2.3973
		3	0	1	17.023	0.0001			2.3962
21	17.247	2	3	1	17.248	-0.0006	21.4	2.3652	2.3652
22	17.501	3	1	1	17.500	0.0011	9.3	2.3312	2.3313
23	18.170	1	3	2	18.168	0.0016	12.5	2.2461	2.2463
24	19.103	0	1	3	19.108	-0.0046	2.8	2.1373	2.1368
25	19.397	1	0	3	19.411	-0.0136	4.5	2.1052	2.1037
26	20.169	3	0	2	20.174	-0.0048	10.6	2.0254	2.0249
27	20.348	2	4	1	20.327	0.0209	6.0	2.0078	2.0098
		2	3	2	20.366	-0.0180			2.0060
		0	2	3	20.366	-0.0184			2.0060
28	20.928	1	5	0	20.936	-0.0087	3.8	1.9528	1.9520
		3	3	1	20.942	-0.0148			1.9514

Anhang

29	21.059	1	2	3	21.050	0.0091	8.3	1.9408	1.9416
30	21.180	4	0	0	21.171	0.0099	7.2	1.9297	1.9306
		0	5	1	21.196	-0.0154			1.9283
31	21.516	2	0	3	21.486	0.0292	3.8	1.9000	1.9025
32	21.752	3	2	2	21.758	-0.0061	25.8	1.8796	1.8791
33	21.853	1	5	1	21.855	-0.0018	14.6	1.8710	1.8709
		2	1	3	21.870	-0.0172			1.8696
34	22.310	0	3	3	22.312	-0.0021	7.2	1.8331	1.8330
35	22.445	4	1	1	22.453	-0.0082	3.5	1.8223	1.8216
36	22.680	4	2	0	22.688	-0.0079	13.0	1.8037	1.8030
		3	4	0	22.708	-0.0285			1.8014
37	22.934	1	3	3	22.941	-0.0064	37.9	1.7839	1.7834
38	23.550	4	2	1	23.541	0.0094	6.0	1.7379	1.7385
		3	4	1	23.561	-0.0105			1.7371
39	23.719	2	5	1	23.726	-0.0077	20.0	1.7257	1.7252
40	24.375	0	6	0	24.356	0.0196	12.0	1.6799	1.6812
41	24.553	3	0	3	24.576	-0.0229	7.8	1.6679	1.6664
42	24.734	2	3	3	24.735	-0.0007	10.2	1.6559	1.6559
43	24.956	1	6	0	24.935	0.0212	9.6	1.6414	1.6428
		4	1	2	24.954	0.0027			1.6416
		0	0	4	24.981	-0.0247			1.6398
44	25.952	4	2	2	25.943	0.0097	4.9	1.5794	1.5800
		3	4	2	25.961	-0.0085			1.5789
45	26.282	0	2	4	26.291	-0.0090	4.7	1.5600	1.5594
46	26.577	5	0	0	26.550	0.0275	7.4	1.5429	1.5445
		3	5	1	26.570	0.0071			1.5433
		2	6	0	26.603	-0.0256			1.5415
47	26.748	4	4	0	26.753	-0.0054	2.2	1.5333	1.5330
48	27.165	2	0	4	27.180	-0.0151	3.5	1.5101	1.5093
49	27.340	2	6	1	27.342	-0.0012	1.1	1.5006	1.5006
50	27.603	5	1	1	27.597	0.0060	2.0	1.4866	1.4869
51	27.936	1	6	2	27.945	-0.0088	6.1	1.4692	1.4688
52	28.406	2	2	4	28.395	0.0106	3.0	1.4454	1.4460
53	28.715	3	5	2	28.736	-0.0212	2.3	1.4302	1.4292
54	29.436	5	0	2	29.406	0.0291	1.8	1.3959	1.3973
		2	6	2	29.455	-0.0193			1.3950
		4	5	0	29.459	-0.0235			1.3948
55	29.674	1	7	1	29.680	-0.0061	9.4	1.3850	1.3847
		2	5	3	29.692	-0.0176			1.3842
		5	1	2	29.694	-0.0194			1.3841
56	29.864	2	3	4	29.851	0.0135	5.3	1.3764	1.3770
		3	6	1	29.866	-0.0018			1.3763
57	31.832	3	6	2	31.826	0.0059	2.8	1.2933	1.2935
		1	0	5	31.831	0.0009			1.2933
58	32.067	3	5	3	32.047	0.0199	4.8	1.2840	1.2848
		4	5	2	32.079	-0.0116			1.2836
59	32.652	5	0	3	32.656	-0.0047	1.3	1.2617	1.2615
		0	8	0	32.671	-0.0195			1.2609
60	32.936	5	1	3	32.918	0.0182	2.0	1.2511	1.2517
61	33.204	2	0	5	33.180	0.0239	1.2	1.2412	1.2421
		4	1	4	33.229	-0.0249			1.2403
62	33.677	6	2	1	33.653	0.0243	2.6	1.2243	1.2252
		5	2	3	33.692	-0.0146			1.2238
		4	2	4	33.997	-0.0119			1.2131
63	33.985	3	4	4	34.011	-0.0261	2.7	1.2135	1.2126
		2	2	5	34.202	0.0039			1.2059
64	34.206	5	5	1	34.219	-0.0131	2.2	1.2059	1.2061
		5	5	1	34.219	-0.0131			1.2055
65	34.879	3	6	3	34.873	0.0058	3.9	1.1833	1.1835
		4	6	2	34.903	-0.0235			1.1826
66	35.148	3	7	2	35.163	-0.0151	3.4	1.1746	1.1741
		0	6	4	35.170	-0.0214			1.1739
67	35.475	0	4	5	35.485	-0.0093	5.4	1.1641	1.1638
		1	8	2	35.494	-0.0184			1.1635
68	35.949	2	7	3	35.966	-0.0161	4.1	1.1492	1.1487
		5	5	2	35.967	-0.0176			1.1487
69	38.000	3	7	3	37.975	0.0250	2.1	1.0893	1.0900
		4	7	2	38.002	-0.0021			1.0893
		1	5	5	38.019	-0.0193			1.0888
70	38.228	6	2	3	38.221	0.0075	2.3	1.0831	1.0833
		0	7	4	38.250	-0.0223			1.0825
		1	0	6	38.253	-0.0246			1.0824
71	38.701	6	5	1	38.694	0.0066	4.6	1.0703	1.0705
		3	8	2	38.700	0.0007			1.0704
		5	5	3	38.728	-0.0279			1.0696
72	38.999	4	5	4	38.999	-0.0007	1.3	1.0625	1.0625
		2	9	1	39.010	-0.0112			1.0622
73	39.198	2	5	5	39.181	0.0161	2.5	1.0573	1.0577

Average delta(2Theta) = 0.007
 Maximum delta(2Theta) = 0.029 (peak 31) = 4.0 * average

Figure of Merit F(30) = 122.0 (0.004, 60)

Durbin-Watson serial correlation = 1.744 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00035216

A.2.1.7 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 58

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : 0.0243 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.7512

Cell_B : 6.5731

Cell_C : 10.1720

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.7512(25)

Cell_B : 6.5731(19)

Cell_C : 10.172(3)

Cell_Volume: 518.2(4)

Number of single indexed lines : 33

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.024(5)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.962	0	2	0	7.962	-0.0001	5.5	5.1084	5.1084
2	9.035	1	1	1	9.039	-0.0035	14.6	4.5025	4.5008
3	10.502	2	0	0	10.500	0.0027	42.0	3.8751	3.8760
4	11.235	2	1	0	11.232	0.0031	3.2	3.6230	3.6240
5	12.194	2	0	1	12.195	-0.0014	9.3	3.3391	3.3388
6	12.384	0	0	2	12.390	-0.0060	12.2	3.2881	3.2865
7	12.835	2	1	1	12.832	0.0025	30.0	3.1730	3.1736
8	13.193	2	2	0	13.191	0.0024	17.0	3.0872	3.0878
9	13.462	1	0	2	13.462	0.0002	68.1	3.0258	3.0258
		0	3	1	13.471	-0.0088			3.0238
10	14.038	1	1	2	14.043	-0.0045	11.7	2.9022	2.9013
11	14.465	1	3	1	14.465	0.0000	100.0	2.8171	2.8171
12	14.588	2	2	1	14.581	0.0069	6.2	2.7935	2.7948
13	14.740	0	2	2	14.744	-0.0040	9.8	2.7647	2.7639
14	15.656	1	2	2	15.659	-0.0030	45.9	2.6039	2.6034
15	15.942	2	3	0	15.936	0.0055	28.9	2.5575	2.5584
		0	4	0	15.963	-0.0208			2.5542
16	16.755	2	1	2	16.753	0.0017	3.7	2.4343	2.4345
17	16.972	3	0	1	16.961	0.0113	11.2	2.4033	2.4049
18	17.116	2	3	1	17.109	0.0065	16.6	2.3832	2.3841
		0	4	1	17.134	-0.0180			2.3808
19	17.430	3	1	1	17.428	0.0024	3.6	2.3406	2.3409
20	18.038	1	3	2	18.041	-0.0033	4.6	2.2624	2.2620
21	18.767	3	2	1	18.762	0.0050	2.1	2.1752	2.1758
22	20.113	3	0	2	20.109	0.0032	14.3	2.0310	2.0313
		2	4	1	20.137	-0.0239			2.0286
23	20.226	2	3	2	20.236	-0.0097	8.6	2.0198	2.0188
		0	4	2	20.257	-0.0306			2.0167
24	20.810	3	3	1	20.802	0.0078	4.1	1.9637	1.9644
25	20.952	1	4	2	20.938	0.0134	6.6	1.9505	1.9518
		0	5	1	20.944	0.0075			1.9512
		1	2	3	20.969	-0.0174			1.9489
26	21.478	4	1	0	21.469	0.0086	3.0	1.9033	1.9041
27	21.648	3	2	2	21.659	-0.0108	17.4	1.8885	1.8876
28	21.810	2	1	3	21.806	0.0034	5.2	1.8747	1.8750

Anhang

29	22.188	0	3	3	22.194	-0.0056	3.2	1.8431	1.8426
30	22.325	4	1	1	22.363	-0.0378	2.6	1.8319	1.8289
31	22.588	4	2	0	22.574	0.0144	9.0	1.8109	1.8120
32	22.821	1	3	3	22.821	0.0000	35.4	1.7927	1.7927
33	23.469	3	3	2	23.459	0.0107	22.9	1.7438	1.7446
		2	5	1	23.482	-0.0127			1.7429
34	24.041	0	6	0	24.043	-0.0014	13.8	1.7029	1.7028
35	24.314	4	3	0	24.309	0.0044	8.2	1.6841	1.6844
36	24.523	3	0	3	24.505	0.0178	9.3	1.6700	1.6711
		4	0	2	24.531	-0.0084			1.6694
37	24.612	2	3	3	24.610	0.0027	9.2	1.6640	1.6641
		1	6	0	24.625	-0.0125			1.6631
		0	4	3	24.627	-0.0146			1.6630
38	24.921	0	0	4	24.927	-0.0061	7.1	1.6437	1.6433
39	25.787	3	4	2	25.779	0.0077	4.6	1.5894	1.5898
		3	2	3	25.804	-0.0176			1.5883
		1	1	4	25.809	-0.0227			1.5880
40	25.880	2	5	2	25.879	0.0008	3.1	1.5838	1.5838
41	26.217	0	2	4	26.207	0.0098	4.7	1.5637	1.5643
42	26.311	2	6	0	26.298	0.0127	6.2	1.5582	1.5590
		3	5	1	26.330	-0.0186			1.5572
43	27.120	2	0	4	27.114	0.0057	5.3	1.5126	1.5129
		0	6	2	27.133	-0.0128			1.5119
44	27.461	0	5	3	27.458	0.0027	3.8	1.4942	1.4943
		5	1	1	27.487	-0.0260			1.4928
45	27.649	1	6	2	27.654	-0.0053	5.8	1.4842	1.4839
		5	2	0	27.661	-0.0120			1.4836
46	29.556	3	6	1	29.571	-0.0147	5.1	1.3904	1.3897
		5	1	2	29.582	-0.0256			1.3892
47	33.958	0	7	3	33.951	0.0061	2.6	1.2145	1.2147
		5	5	1	33.975	-0.0175			1.2139
48	34.602	2	8	1	34.594	0.0078	3.1	1.1925	1.1928
		3	6	3	34.597	0.0048			1.1927
		4	6	2	34.616	-0.0144			1.1921
49	34.906	4	5	3	34.878	0.0287	3.0	1.1825	1.1834
		0	6	4	34.907	-0.0004			1.1824
50	35.093	1	8	2	35.086	0.0069	6.1	1.1764	1.1766
		4	3	4	35.097	-0.0040			1.1762
51	36.596	5	6	1	36.604	-0.0085	1.6	1.1296	1.1294
52	37.823	1	5	5	37.814	0.0091	2.0	1.0942	1.0945
53	38.888	4	8	0	38.850	0.0377	1.9	1.0654	1.0664
		3	4	5	38.903	-0.0151			1.0650
54	41.173	0	10	1	41.133	0.0394	1.7	1.0086	1.0095
		4	6	4	41.140	0.0330			1.0094
		3	0	6	41.173	-0.0006			1.0086
		0	8	4	41.183	-0.0108			1.0084
		0	9	3	41.202	-0.0294			1.0079
55	41.493	1	10	1	41.496	-0.0036	0.6	1.0012	1.0011
		4	4	5	41.504	-0.0113			1.0009
56	42.019	3	2	6	42.005	0.0138	1.1	0.9892	0.9895
		7	0	3	42.056	-0.0371			0.9884
57	46.739	2	11	1	46.699	0.0397	0.9	0.8941	0.8948
		5	0	6	46.705	0.0333			0.8947
		4	8	4	46.715	0.0241			0.8945
		4	9	3	46.731	0.0074			0.8942
		0	11	2	46.756	-0.0172			0.8938
		4	4	6	46.775	-0.0364			0.8934
		7	6	2	46.777	-0.0380			0.8934
58	49.608	5	10	1	49.569	0.0396	0.8	0.8454	0.8460
		6	9	1	49.588	0.0204			0.8457
		5	8	4	49.612	-0.0037			0.8453
		5	9	3	49.628	-0.0198			0.8451
		4	0	7	49.629	-0.0208			0.8450

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.038 (peak 30) = 6.2 * average

Figure of Merit F(30) = 78.9 (0.006, 67)

Durbin-Watson serial correlation = 2.225 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00033342

A.2.1.8 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 63

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : 0.0130 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.7497

Cell_B : 6.5733

Cell_C : 10.2110

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.7497(25)

Cell_B : 6.5733(16)

Cell_C : 10.211(3)

Cell_Volume: 520.1(4)

Number of single indexed lines : 33

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.013(5)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.970	0	2	0	7.967	0.0030	5.9	5.1034	5.1053
2	9.040	1	1	1	9.041	-0.0004	20.1	4.5001	4.4999
3	10.500	2	0	0	10.503	-0.0026	49.4	3.8758	3.8749
4	11.225	2	1	0	11.236	-0.0106	2.5	3.6262	3.6228
5	12.197	2	0	1	12.198	-0.0006	9.4	3.3382	3.3381
6	12.389	0	0	2	12.389	-0.0008	13.2	3.2868	3.2866
7	12.836	2	1	1	12.836	0.0002	34.3	3.1728	3.1728
8	13.096	1	3	0	13.070	0.0263	20.2	3.1100	3.1163
9	13.190	2	2	0	13.196	-0.0064	13.1	3.0880	3.0865
10	13.466	1	0	2	13.462	0.0035	71.8	3.0250	3.0258
		0	3	1	13.477	-0.0115			3.0224
11	14.039	1	1	2	14.044	-0.0043	12.9	2.9020	2.9011
12	14.466	1	3	1	14.471	-0.0045	100.0	2.8167	2.8159
13	14.585	2	2	1	14.585	-0.0001	4.6	2.7939	2.7939
14	14.744	0	2	2	14.747	-0.0025	9.8	2.7640	2.7635
15	15.660	1	2	2	15.662	-0.0020	42.4	2.6033	2.6030
16	15.944	2	3	0	15.944	-0.0004	26.1	2.5572	2.5572
		0	4	0	15.972	-0.0286			2.5527
17	16.750	2	1	2	16.755	-0.0047	3.8	2.4349	2.4342
18	16.967	3	0	1	16.965	0.0014	11.5	2.4041	2.4042
19	17.111	2	3	1	17.116	-0.0050	15.1	2.3839	2.3832
		0	4	1	17.143	-0.0314			2.3795
20	17.422	3	1	1	17.433	-0.0106	5.5	2.3417	2.3402
21	18.043	1	3	2	18.046	-0.0026	3.9	2.2617	2.2614
22	18.154	2	2	2	18.138	0.0158	5.7	2.2480	2.2499
23	18.781	3	2	1	18.768	0.0137	1.7	2.1735	2.1751
24	19.063	0	1	3	19.058	0.0053	4.7	2.1417	2.1423
25	20.110	3	0	2	20.113	-0.0029	11.5	2.0313	2.0310
		2	4	1	20.146	-0.0356			2.0277
26	20.227	2	3	2	20.241	-0.0147	7.4	2.0197	2.0182
		0	4	2	20.264	-0.0372			2.0160
27	20.804	3	3	1	20.810	-0.0053	3.8	1.9642	1.9637
28	20.949	1	4	2	20.946	0.0037	5.5	1.9508	1.9511
		0	5	1	20.956	-0.0061			1.9502
		1	2	3	20.971	-0.0213			1.9488
29	21.477	4	1	0	21.476	0.0009	3.3	1.9034	1.9035
30	21.651	1	5	1	21.617	0.0344	17.3	1.8883	1.8912
		3	2	2	21.664	-0.0130			1.8871
31	21.808	2	1	3	21.808	0.0008	4.9	1.8748	1.8749
32	22.194	0	3	3	22.197	-0.0031	4.0	1.8426	1.8423
33	22.585	4	2	0	22.582	0.0035	9.3	1.8111	1.8114
34	22.824	1	3	3	22.824	-0.0003	30.8	1.7924	1.7924
35	23.471	4	2	1	23.435	0.0356	19.7	1.7437	1.7463
		3	3	2	23.465	0.0053			1.7441
		2	5	1	23.494	-0.0230			1.7420
36	24.050	0	6	0	24.057	-0.0072	11.5	1.7023	1.7018
37	24.185	1	5	2	24.188	-0.0035	2.7	1.6929	1.6927
38	24.320	4	3	0	24.319	0.0009	6.5	1.6837	1.6838
39	24.497	3	0	3	24.508	-0.0101	7.3	1.6716	1.6710

Anhang

		4	0	2	24.537	-0.0391			1.6690
40	24.602	2	3	3	24.614	-0.0116	9.1	1.6646	1.6638
		0	4	3	24.633	-0.0303			1.6626
		1	6	0	24.639	-0.0368			1.6622
41	24.922	0	0	4	24.927	-0.0047	6.0	1.6436	1.6433
42	25.780	3	4	2	25.788	-0.0083	5.0	1.5898	1.5893
		3	2	3	25.808	-0.0288			1.5881
		1	1	4	25.809	-0.0298			1.5880
43	25.872	4	2	2	25.836	0.0364	3.3	1.5842	1.5864
		2	5	2	25.889	-0.0170			1.5832
44	26.210	0	2	4	26.208	0.0026	4.5	1.5641	1.5643
45	26.318	2	6	0	26.313	0.0045	6.4	1.5579	1.5581
		3	5	1	26.342	-0.0244			1.5565
46	27.115	2	0	4	27.115	-0.0000	4.0	1.5129	1.5129
		0	6	2	27.145	-0.0306			1.5112
47	27.478	0	5	3	27.466	0.0119	3.0	1.4933	1.4939
		5	1	1	27.495	-0.0166			1.4924
48	27.653	1	6	2	27.667	-0.0134	5.7	1.4840	1.4833
		5	2	0	27.670	-0.0166			1.4831
49	29.559	3	6	1	29.585	-0.0264	2.7	1.3902	1.3890
		5	1	2	29.589	-0.0303			1.3889
50	31.590	3	6	2	31.553	0.0370	1.7	1.3029	1.3044
		0	1	5	31.566	0.0243			1.3039
		2	4	4	31.626	-0.0357			1.3015
51	32.024	1	1	5	32.021	0.0023	2.0	1.2857	1.2858
52	33.949	2	5	4	33.924	0.0245	1.8	1.2148	1.2156
		0	7	3	33.965	-0.0165			1.2142
		5	5	1	33.989	-0.0400			1.2134
53	34.605	3	6	3	34.609	-0.0046	3.4	1.1925	1.1923
		2	8	1	34.613	-0.0087			1.1922
		4	6	2	34.630	-0.0257			1.1916
54	34.905	4	5	3	34.888	0.0167	2.9	1.1825	1.1830
		0	6	4	34.916	-0.0112			1.1821
55	35.096	4	3	4	35.103	-0.0070	5.6	1.1763	1.1760
		1	8	2	35.104	-0.0083			1.1760
56	35.709	5	5	2	35.740	-0.0308	2.3	1.1567	1.1558
		1	4	5	35.742	-0.0329			1.1557
57	37.801	0	0	6	37.776	0.0253	2.9	1.0948	1.0955
		1	5	5	37.820	-0.0184			1.0943
58	38.286	5	6	2	38.266	0.0198	2.2	1.0815	1.0820
		7	2	0	38.269	0.0173			1.0820
		4	1	5	38.277	0.0090			1.0817
		3	8	2	38.317	-0.0304			1.0807
59	38.520	5	5	3	38.503	0.0161	2.1	1.0752	1.0756
		3	6	4	38.529	-0.0095			1.0749
		2	9	1	38.557	-0.0375			1.0742
60	40.822	6	6	1	40.841	-0.0183	1.3	1.0169	1.0165
		3	5	5	40.849	-0.0268			1.0163
61	41.185	4	6	4	41.151	0.0332	1.4	1.0083	1.0091
		0	10	1	41.158	0.0268			1.0090
		3	0	6	41.174	0.0107			1.0086
		0	8	4	41.199	-0.0140			1.0080
		0	9	3	41.222	-0.0370			1.0075
62	45.367	0	11	1	45.394	-0.0266	0.9	0.9196	0.9191
		1	10	3	45.401	-0.0343			0.9190
		7	6	1	45.406	-0.0385			0.9189
63	46.720	4	10	1	46.695	0.0255	0.9	0.8944	0.8949
		5	0	6	46.709	0.0109			0.8946
		2	11	1	46.727	-0.0066			0.8943
		4	8	4	46.732	-0.0114			0.8942
		4	9	3	46.753	-0.0322			0.8938

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.031 (peak 56) = 3.9 * average

Figure of Merit F(30) = 85.1 (0.006, 63)

Durbin-Watson serial correlation = 1.831 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00026821

A.2.1.9 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 56

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : 0.0229 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.7743
Cell_B : 6.5853
Cell_C : 10.2400

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.7743(22)
Cell_B : 6.5853(15)
Cell_C : 10.240(3)
Cell_Volume: 524.2(3)

Number of single indexed lines : 34

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.023(4)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.943	0	2	0	7.944	-0.0010	2.8	5.1206	5.1199
2	9.017	1	1	1	9.018	-0.0010	13.4	4.5115	4.5110
3	10.466	2	0	0	10.469	-0.0031	37.5	3.8883	3.8872
4	12.163	2	0	1	12.163	0.0001	8.6	3.3474	3.3475
5	12.367	0	0	2	12.367	0.0005	12.2	3.2925	3.2927
6	12.798	2	1	1	12.799	-0.0008	30.7	3.1820	3.1818
7	13.144	2	2	0	13.156	-0.0119	21.3	3.0988	3.0960
8	13.434	1	0	2	13.435	-0.0002	65.9	3.0320	3.0319
		0	3	1	13.441	-0.0070			3.0304
9	14.010	1	1	2	14.014	-0.0044	14.6	2.9081	2.9072
10	14.430	1	3	1	14.432	-0.0011	100.0	2.8237	2.8235
11	14.723	0	2	2	14.715	0.0078	8.6	2.7679	2.7694
12	15.623	1	2	2	15.626	-0.0033	41.5	2.6094	2.6088
13	15.905	2	3	0	15.896	0.0092	21.5	2.5634	2.5648
		0	4	0	15.926	-0.0212			2.5600
14	16.721	2	1	2	16.714	0.0068	4.4	2.4391	2.4401
15	16.919	3	0	1	16.914	0.0050	7.8	2.4107	2.4114
16	17.065	2	3	1	17.067	-0.0021	13.5	2.3902	2.3900
17	17.385	3	1	1	17.380	0.0045	5.5	2.3466	2.3472
18	17.661	3	2	0	17.646	0.0146	3.4	2.3102	2.3121
19	18.110	2	2	2	18.093	0.0172	2.1	2.2534	2.2555
20	19.013	0	1	3	19.022	-0.0084	4.2	2.1473	2.1463
21	20.074	3	0	2	20.059	0.0153	15.3	2.0349	2.0364
		2	4	1	20.088	-0.0136			2.0335
22	20.194	2	3	2	20.189	0.0045	8.4	2.0229	2.0234
		0	4	2	20.213	-0.0196			2.0210
23	20.445	3	1	2	20.456	-0.0113	4.6	1.9984	1.9973
24	20.752	3	3	1	20.748	0.0041	5.6	1.9691	1.9695
25	20.903	1	4	2	20.893	0.0105	4.2	1.9550	1.9560
		0	5	1	20.897	0.0061			1.9556
		1	2	3	20.927	-0.0240			1.9528
26	21.402	2	0	3	21.386	0.0165	4.0	1.9099	1.9114
		4	1	0	21.407	-0.0050			1.9095
27	21.601	3	2	2	21.605	-0.0041	17.2	1.8926	1.8922
28	21.764	2	1	3	21.760	0.0043	5.1	1.8786	1.8789
29	22.144	0	3	3	22.150	-0.0058	4.3	1.8467	1.8463
30	22.509	4	2	0	22.510	-0.0012	5.3	1.8172	1.8171
31	22.537	4	2	0	22.510	0.0266	6.4	1.8149	1.8171
32	22.782	1	3	3	22.774	0.0082	35.2	1.7957	1.7963
33	23.357	4	2	1	23.363	-0.0057	8.6	1.7520	1.7516
34	23.430	3	3	2	23.401	0.0294	22.3	1.7466	1.7488
		2	5	1	23.426	0.0045			1.7470
35	23.994	0	6	0	23.987	0.0068	15.8	1.7062	1.7066
36	24.123	1	5	2	24.125	-0.0020	3.3	1.6972	1.6971
37	24.248	4	3	0	24.242	0.0055	7.7	1.6886	1.6890
38	24.451	3	0	3	24.448	0.0029	6.8	1.6748	1.6750
		4	0	2	24.466	-0.0152			1.6737
39	24.556	2	3	3	24.556	-0.0005	10.4	1.6677	1.6677
		1	6	0	24.567	-0.0118			1.6670
		0	4	3	24.576	-0.0205			1.6664
40	24.876	0	0	4	24.880	-0.0039	6.5	1.6466	1.6463
41	25.721	3	4	2	25.716	0.0050	6.8	1.5934	1.5937

42	25.810	3	2	3	25.745	-0.0234			1.5919
		2	5	2	25.819	-0.0089	2.9	1.5880	1.5874
43	26.150	0	2	4	26.157	-0.0065	2.9	1.5677	1.5673
44	26.241	2	6	0	26.235	0.0062	8.4	1.5623	1.5627
		3	5	1	26.264	-0.0225			1.5610
45	27.068	2	0	4	27.059	0.0090	6.0	1.5155	1.5160
		0	6	2	27.072	-0.0048			1.5152
46	27.405	0	5	3	27.400	0.0056	5.3	1.4972	1.4975
		5	1	1	27.408	-0.0029			1.4970
47	27.598	5	2	0	27.581	0.0162	7.4	1.4869	1.4878
		1	6	2	27.592	0.0058			1.4872
48	29.497	3	6	1	29.498	-0.0006	4.4	1.3931	1.3931
		5	1	2	29.501	-0.0038			1.3929
49	32.702	5	1	3	32.718	-0.0153	1.7	1.2598	1.2592
		4	6	1	32.729	-0.0263			1.2588
		1	2	5	32.730	-0.0280			1.2587
50	33.888	0	7	3	33.877	0.0115	3.0	1.2169	1.2173
		5	5	1	33.884	0.0046			1.2171
51	34.536	2	8	1	34.512	0.0245	2.7	1.1947	1.1956
		3	6	3	34.516	0.0202			1.1954
		4	6	2	34.529	0.0070			1.1950
52	34.825	0	6	4	34.833	-0.0078	3.6	1.1851	1.1849
53	35.010	1	8	2	35.006	0.0045	7.5	1.1791	1.1792
		4	3	4	35.015	-0.0046			1.1789
54	35.624	5	5	2	35.632	-0.0089	2.4	1.1594	1.1591
55	37.300	1	9	1	37.277	0.0231	2.8	1.1090	1.1097
		6	1	3	37.292	0.0087			1.1093
56	37.752	1	5	5	37.735	0.0166	1.9	1.0962	1.0967

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.027 (peak 31) = 4.3 * average

Figure of Merit F(30) = 80.0 (0.005, 69)

Durbin-Watson serial correlation = 1.870 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00027837

A.2.2 Anhang zu Kapitel 4.5

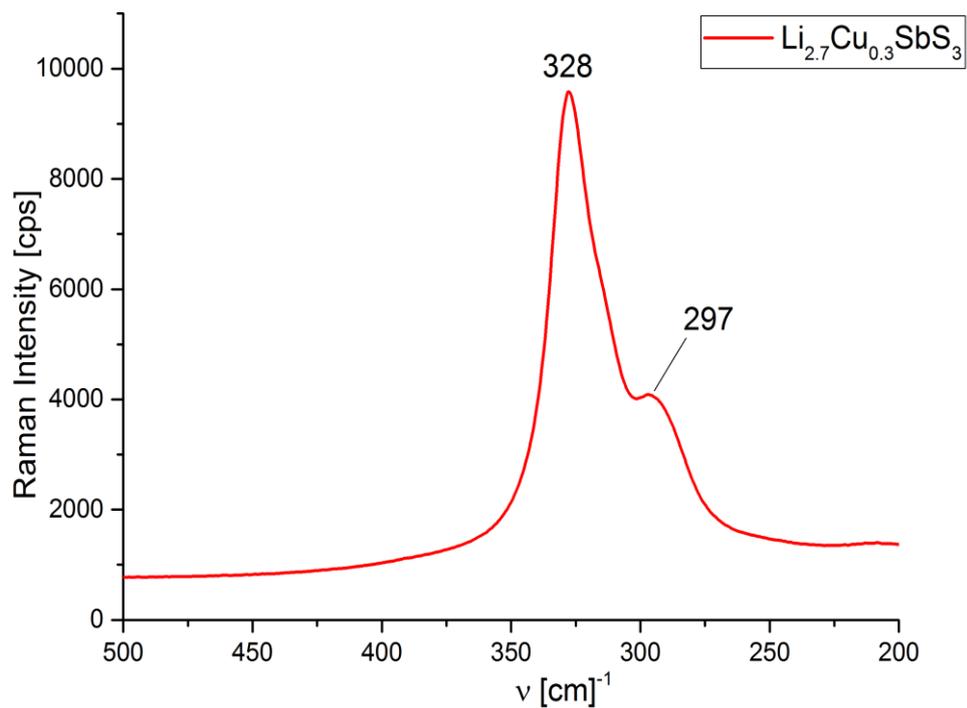
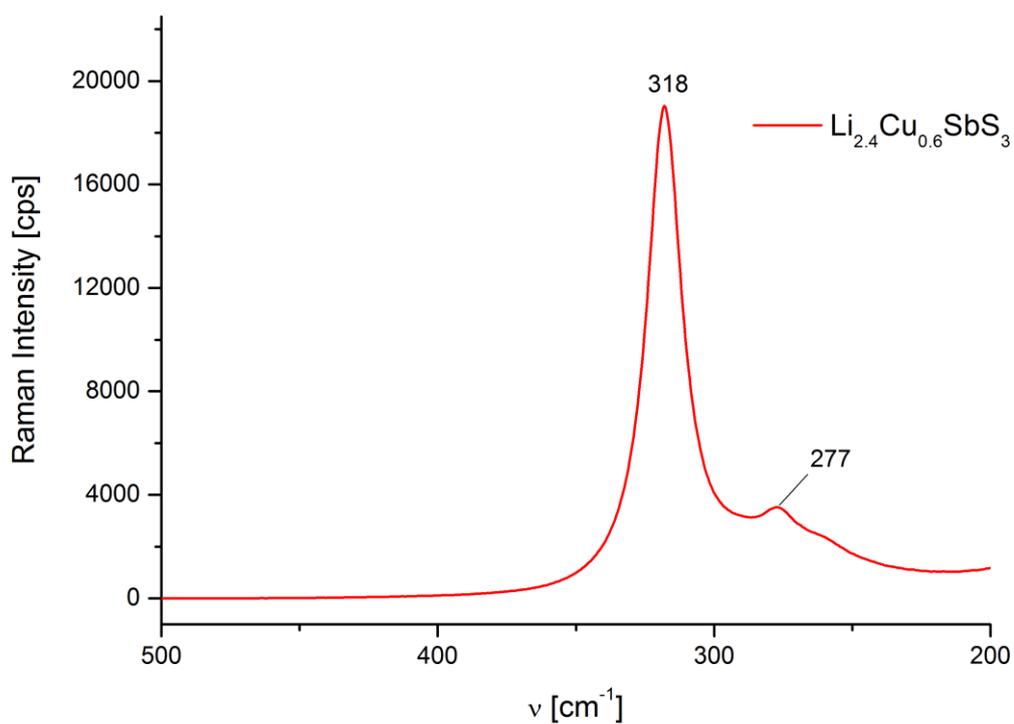
Tabelle A.2.2.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_q (in Å²) für Li_{1.98}Cu_{1.02}SbS₃.

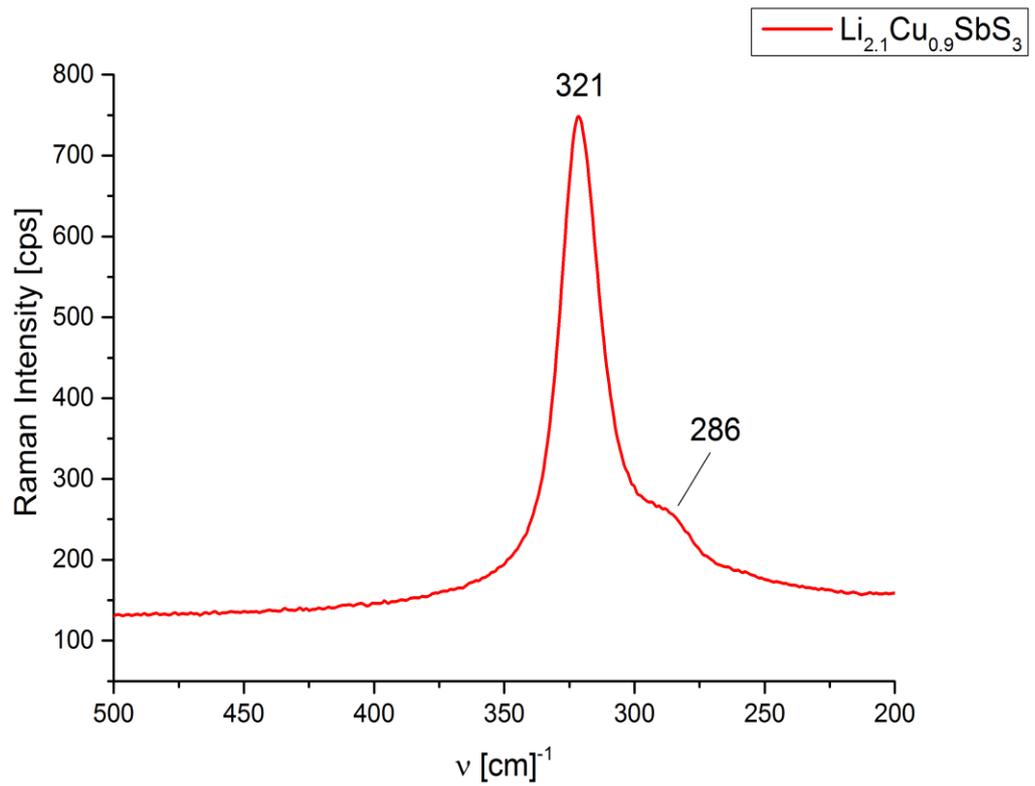
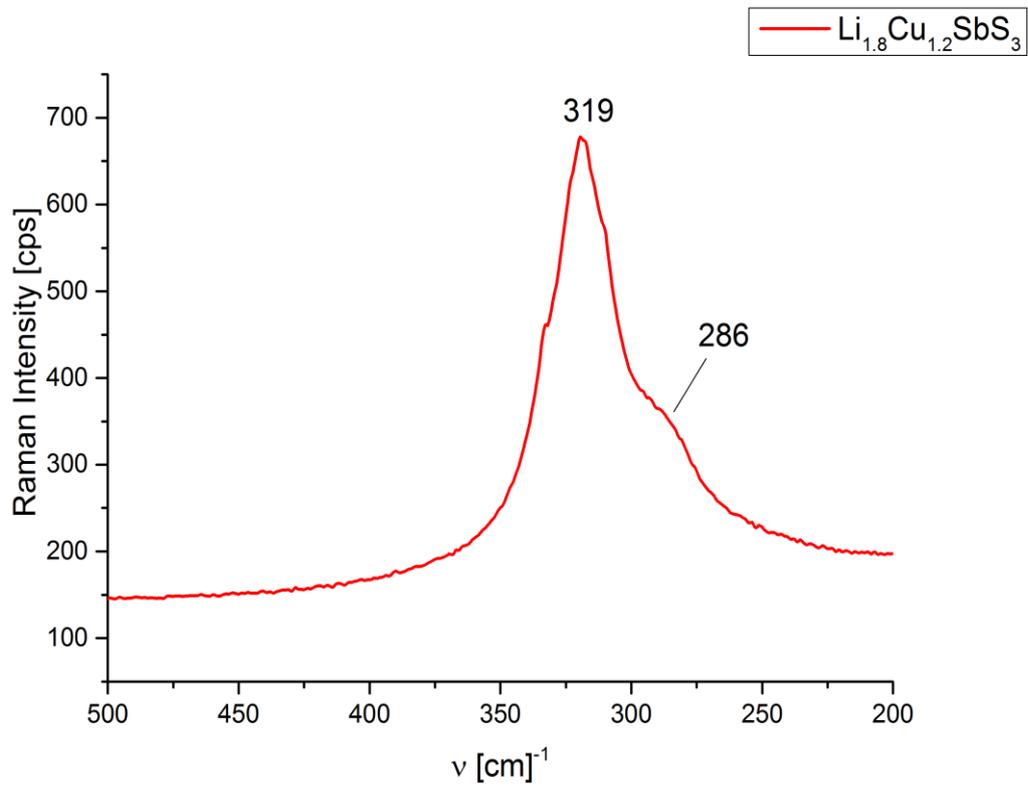
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb01	0,0069(1)	0,0088(1)	0,0074(1)	0,0001(2)	-0,0004(2)	-0,0004(1)
S01	0.0091(5)	0.0091(5)	0.0085(5)	0.0011(5)	-0.0007(5)	0.0004(4)
S02	0.0083(5)	0.0099(5)	0.0083(6)	-0.0004(4)	0.0009(5)	0.0005(4)
S03	0.0105(4)	0.0105(4)	0.0089(4)	-0.0004(6)	-0.0018(7)	0.0015(3)
Li01/Cu01	0.0134(4)	0.0108(3)	0.0136(4)	-0.0026(3)	-0.0036(3)	-0.0006(2)
Li02/Cu02	0.021(2)	0.012(2)	0.019(2)	0.002(1)	-0.002(1)	0
Li03	0.014(5)	0.018(5)	0.031(7)	0.006(4)	0.003(4)	0.003(4)

Tabelle A.2.2.2 Anisotrope Auslenkungsparameter U_q (in Å²) für Li_{0.61}Cu_{2.54}SbS₃.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb01	0.0127(2)	0.0130(2)	0.0176(2)	0	0.0017(1)	0
S01	0.0170(5)	0.0135(4)	0.0127(4)	0.0005(3)	-0.0001(3)	-0.0003(3)
S02	0.0249(8)	0.0154(6)	0.0151(6)	0	-0.0040(5)	0
Cu01	0.130(4)	0.050(2)	0.020(1)	0.063(3)	0.016(3)	0.012(2)
Cu02	0.0126(8)	0.0184(8)	0.045(2)	0.0021(7)	0.005(1)	0.011(1)
Cu03	0.028(1)	0.0218(9)	0.017(1)	-0.010(1)	0.002(1)	-0.0038(8)
Cu04	0.034(7)	0.068(8)	0.045(6)	0.015(6)	0.017(4)	0.014(5)
Li01	0.032(1)	0.015(7)	0.04(2)	0	0.03(1)	0

A.2.3 Anhang zu Kapitel 4.6

Abbildung A.2.3.1 Ramanspektrum von $\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$.Abbildung A.2.3.2 Ramanspektrum von $\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$.

Abbildung A.2.3.3 Ramanspektrum von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$.Abbildung A.2.3.4 Ramanspektrum von $\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$.

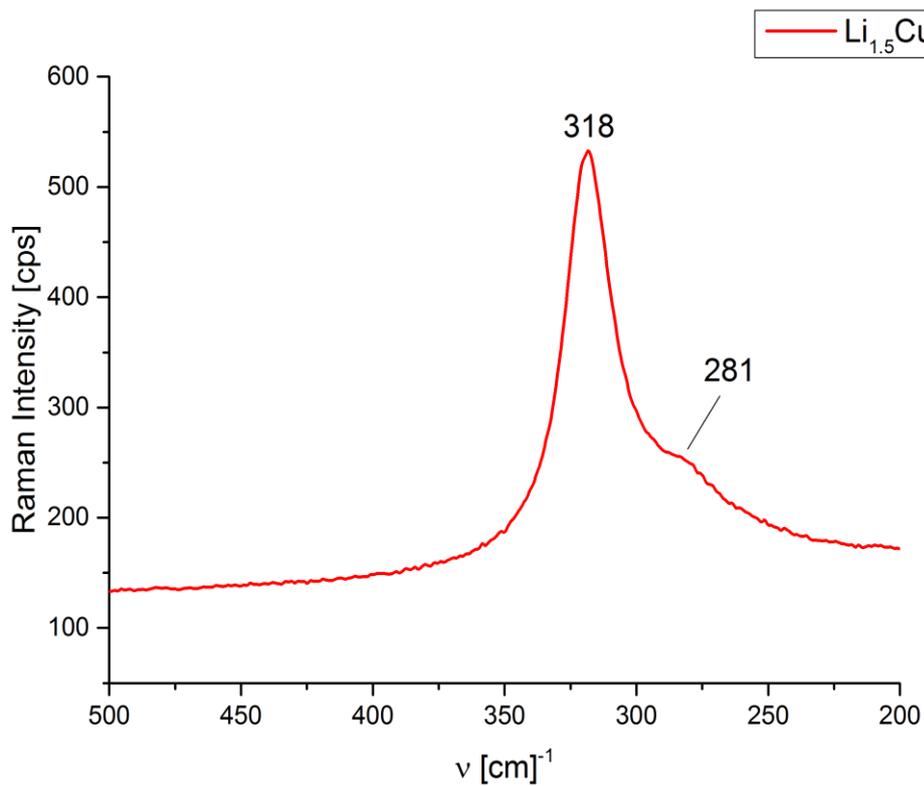


Abbildung A.2.3.5 Ramanspektrum von $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$.

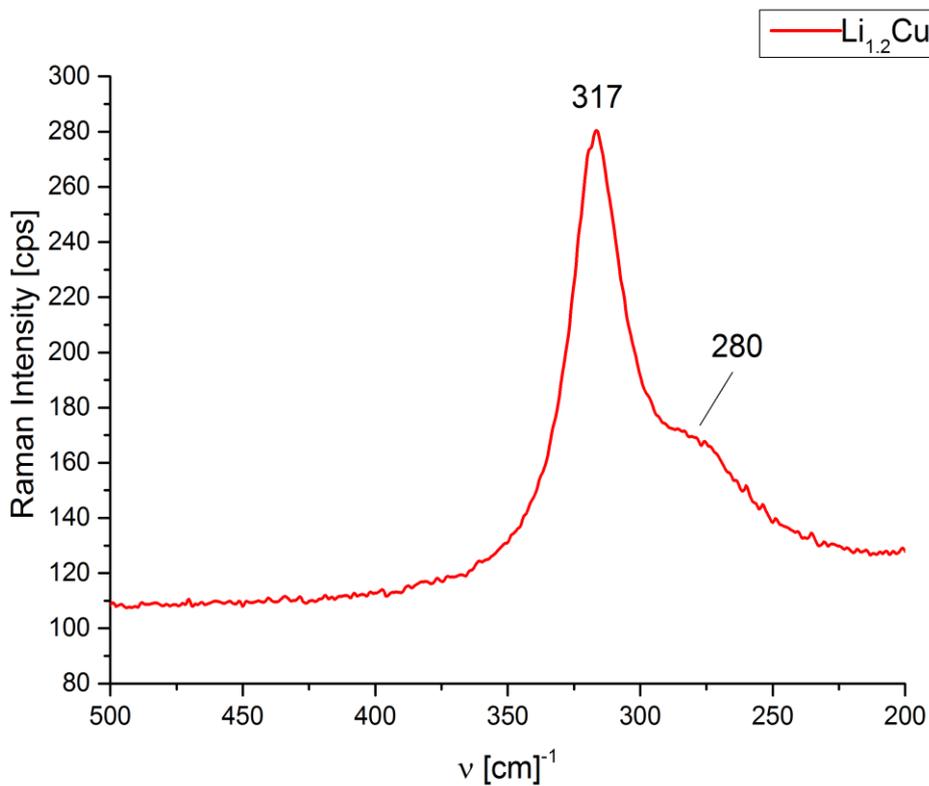
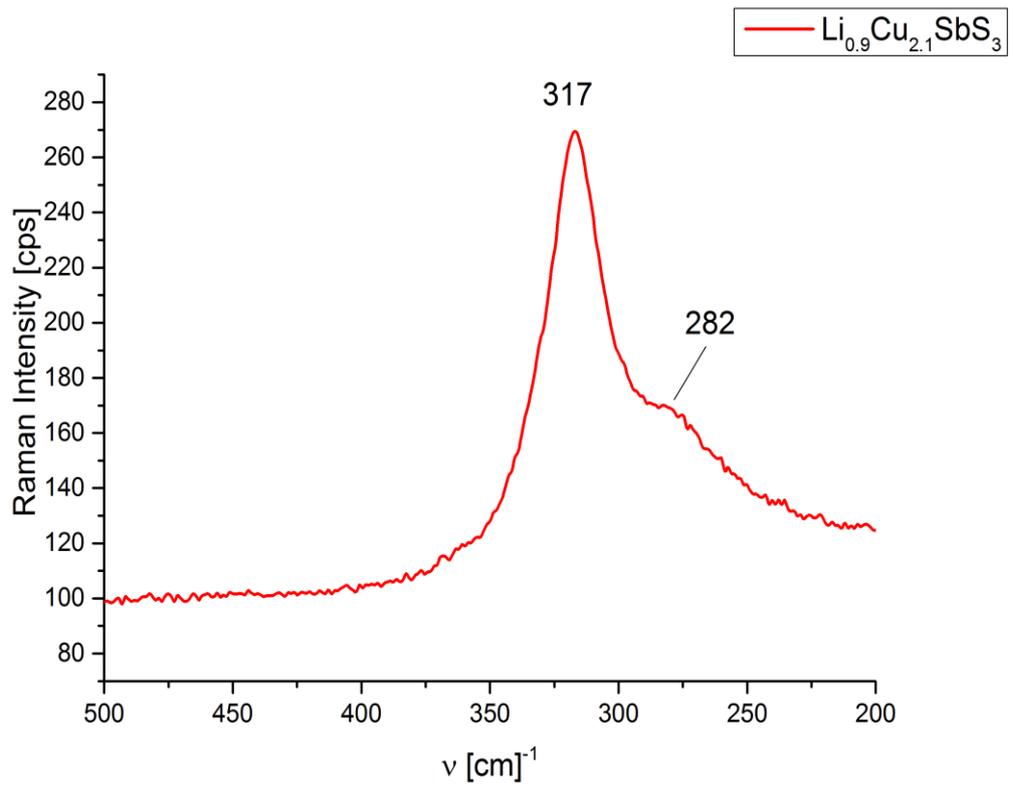
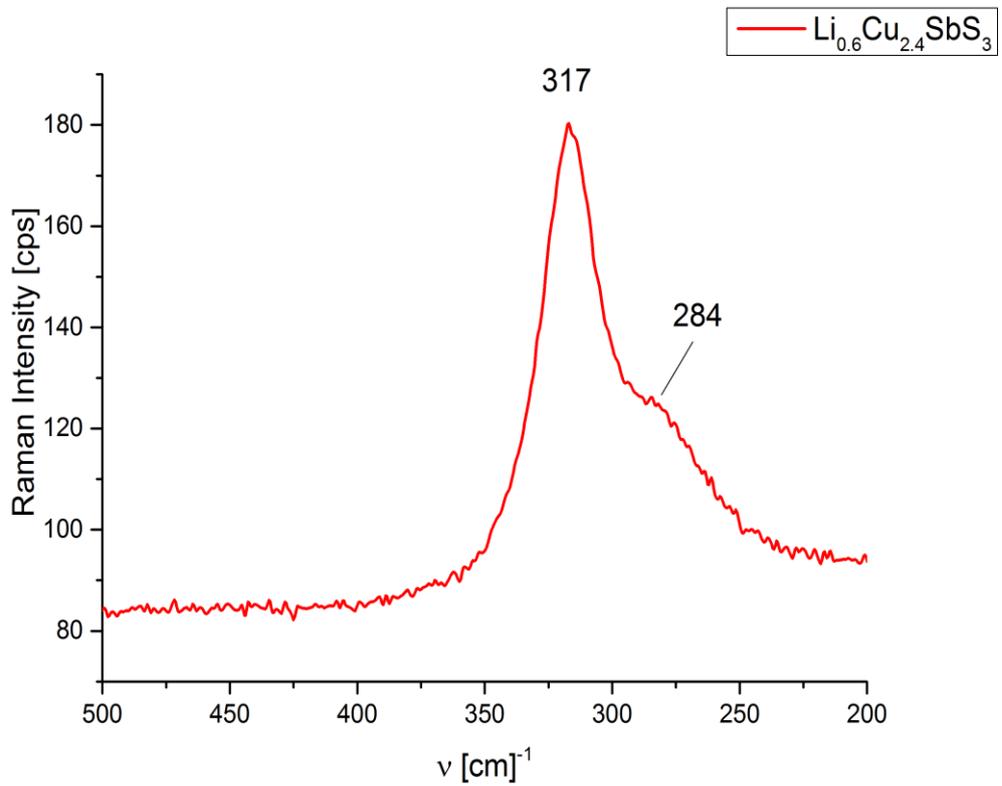


Abbildung A.2.3.6 Ramanspektrum von $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$.

Abbildung A.2.3.7 Ramanspektrum von $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$.Abbildung A.2.3.8 Ramanspektrum von $\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$.

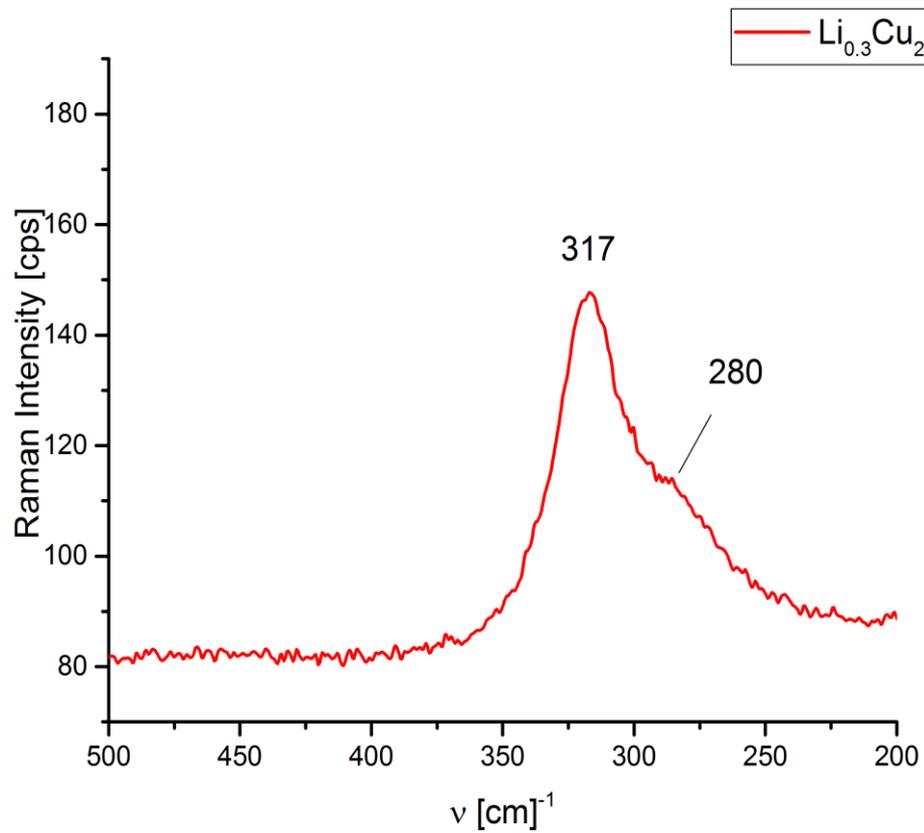


Abbildung A.2.3.9 Ramanspektrum von $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$.

A.2.4 Anhang zu Kapitel 4.7

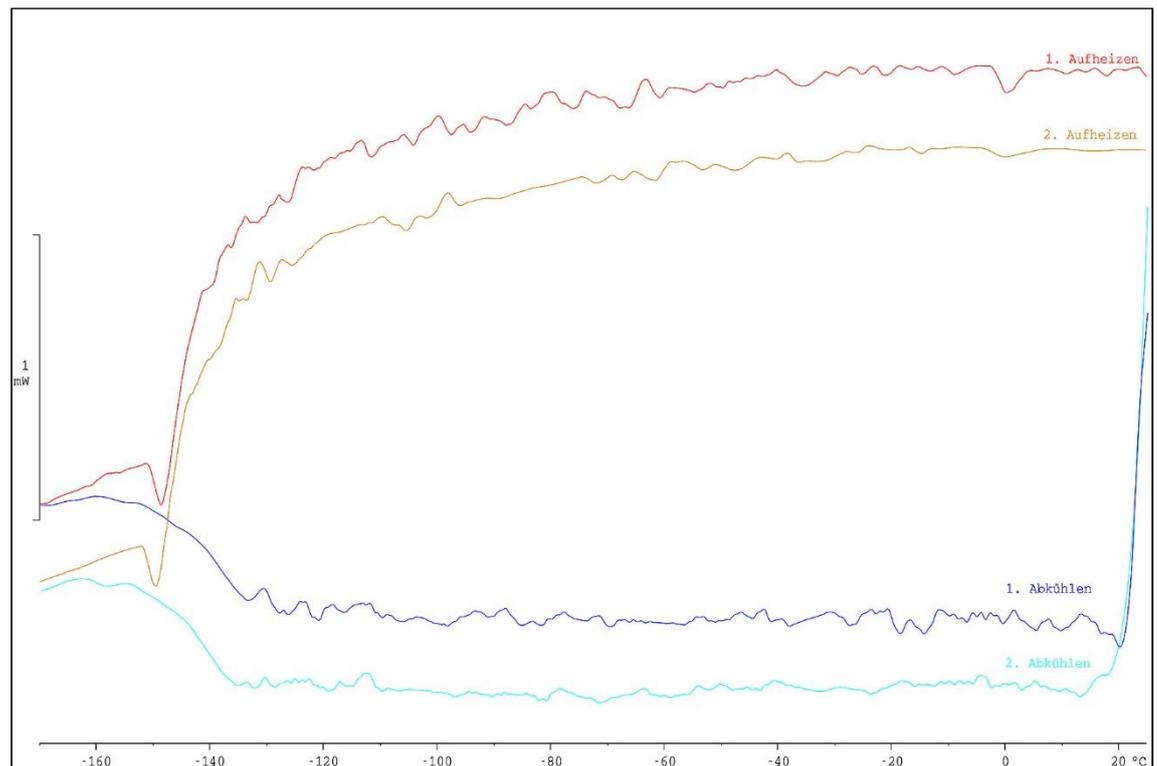


Abbildung A.2.4.1 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$.

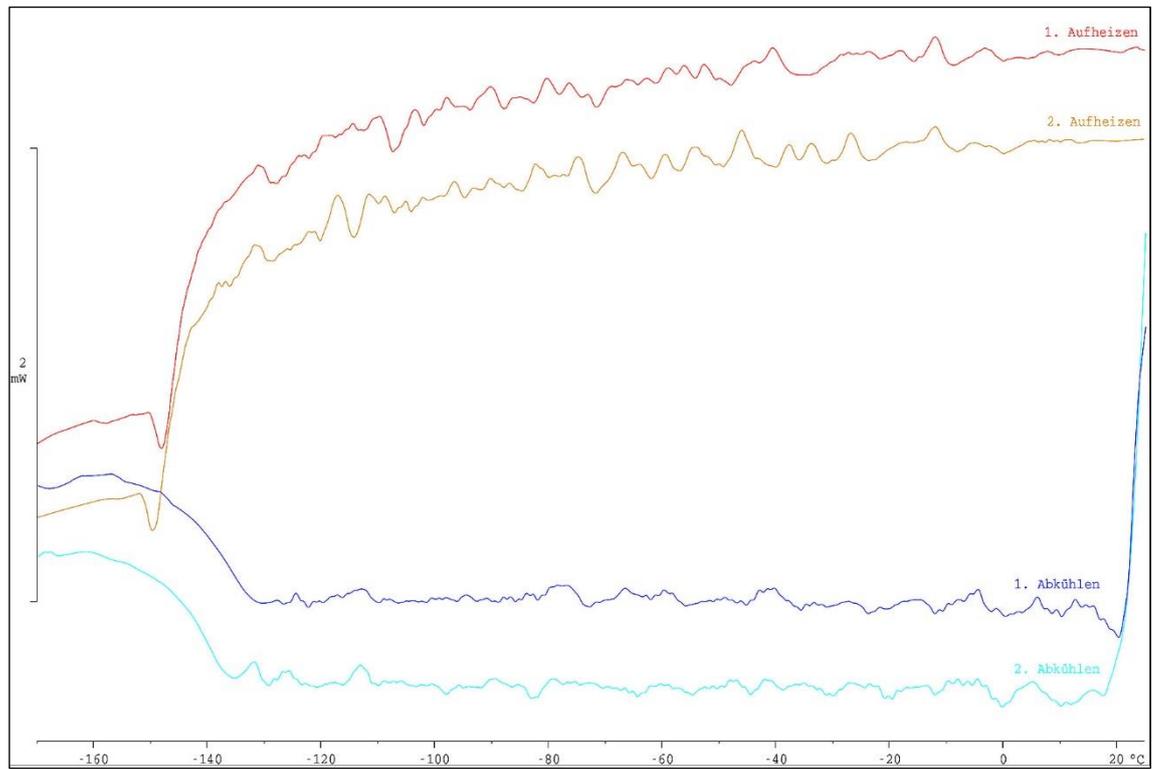


Abbildung A.2.4.2 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$.

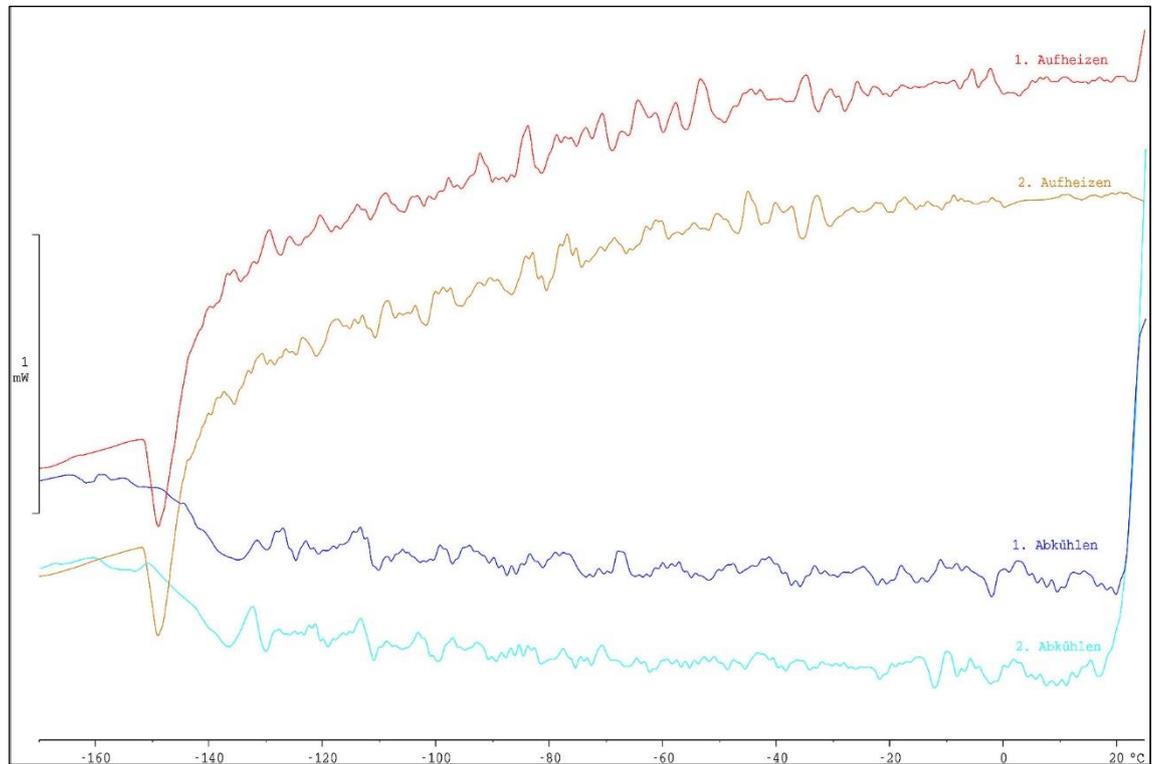


Abbildung A.2.4.3 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$.

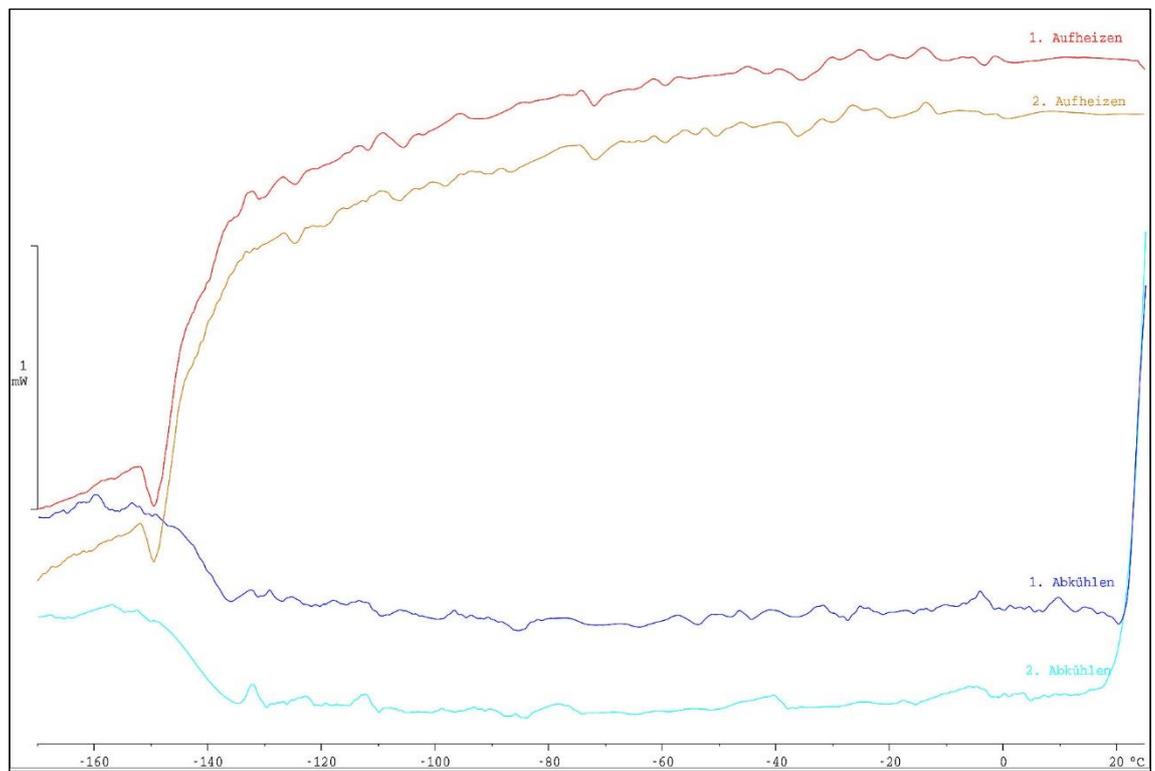


Abbildung A.2.4.4 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$.

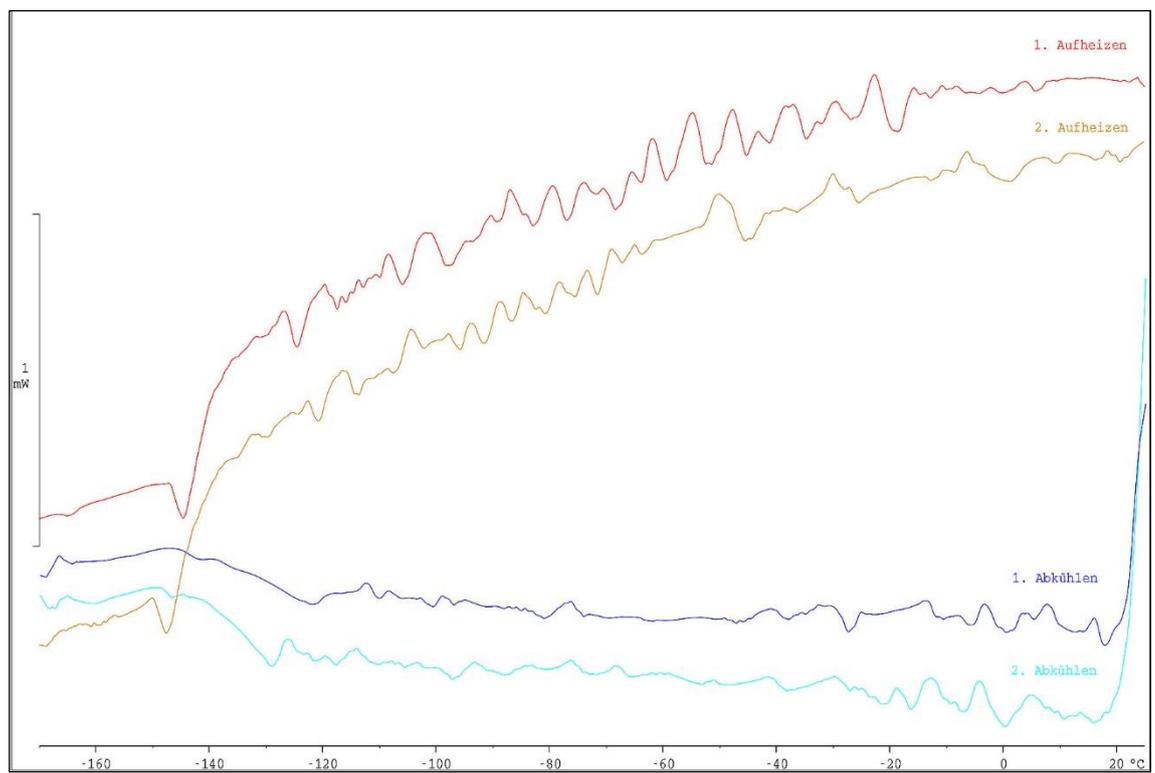


Abbildung A.2.4.5 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$.

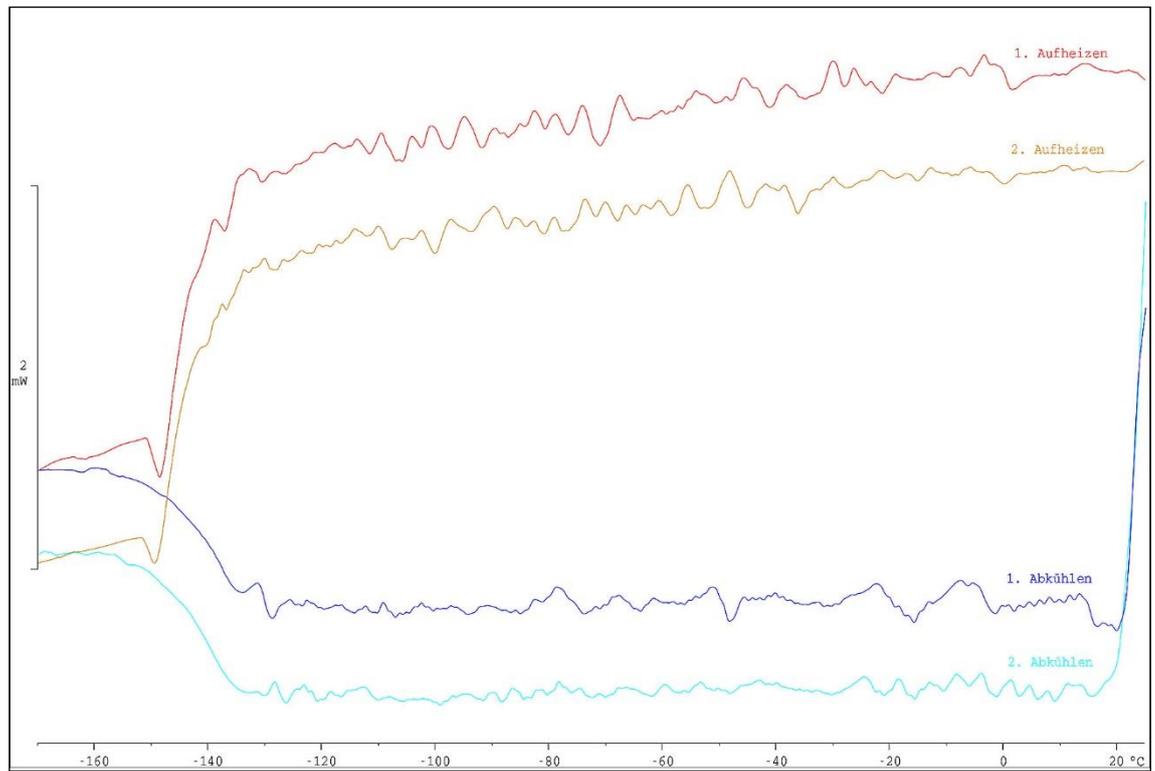


Abbildung A.2.4.6 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$.

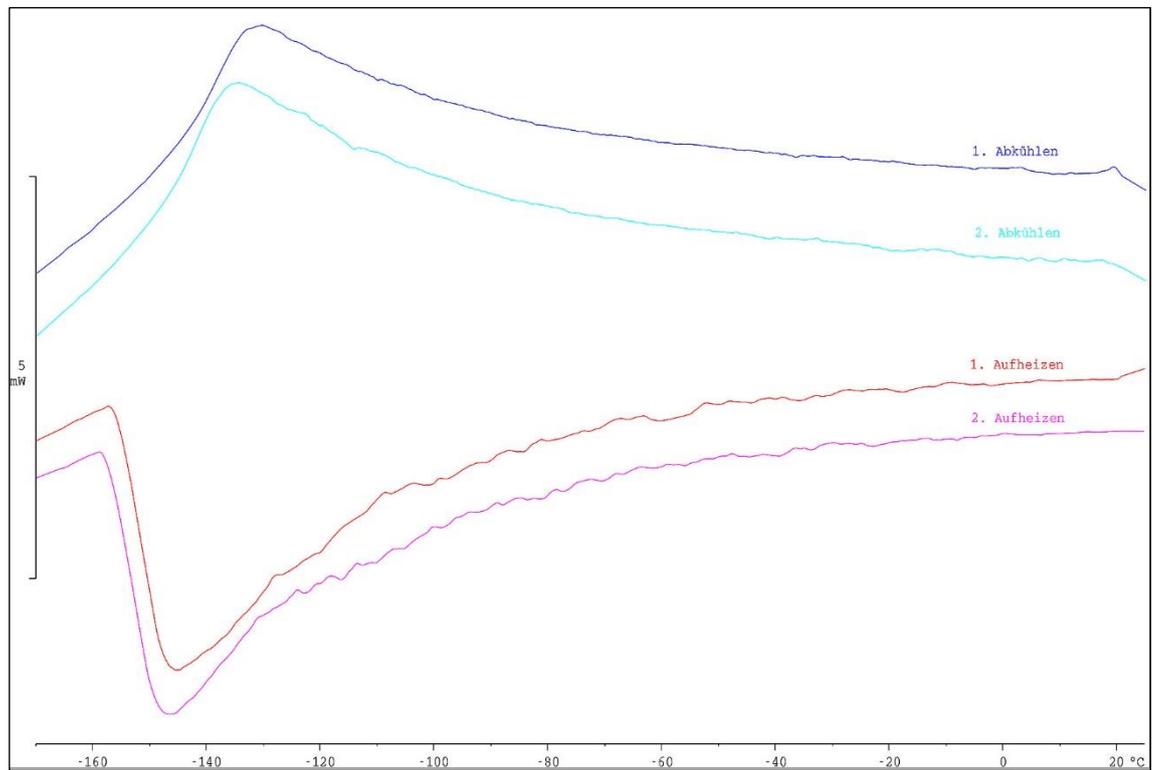


Abbildung A.2.4.7 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$.

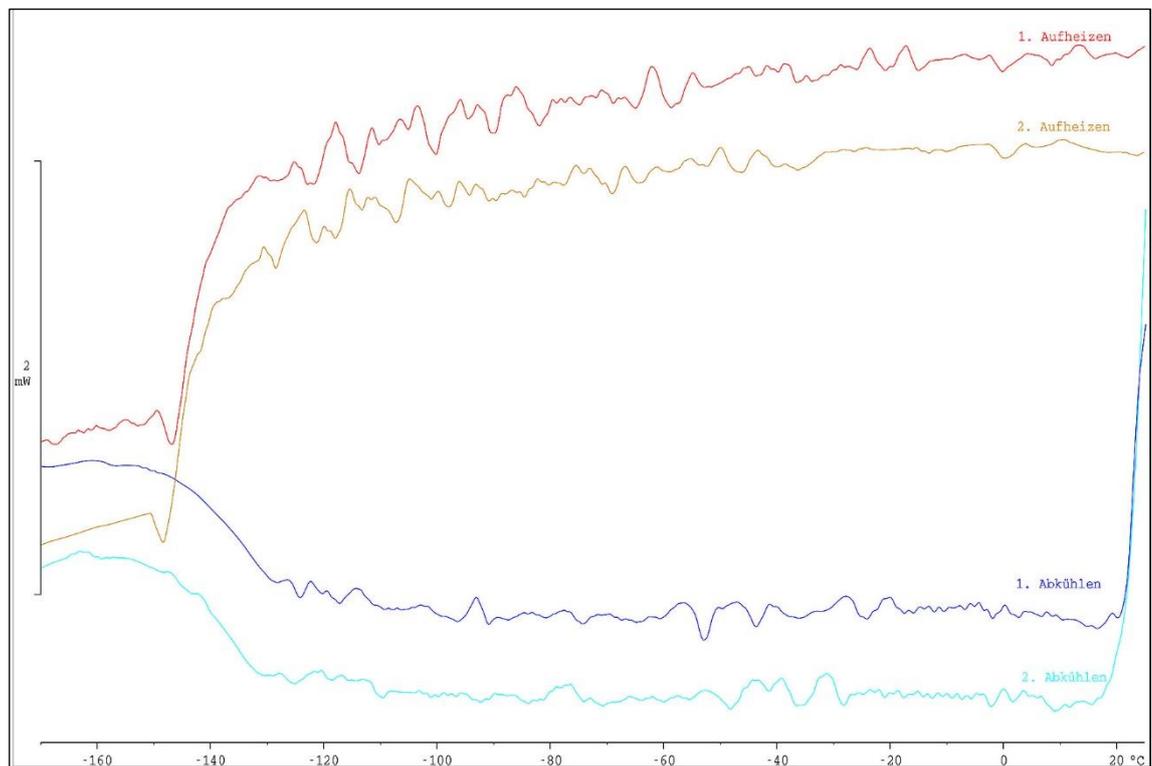


Abbildung A.2.4.8 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$.

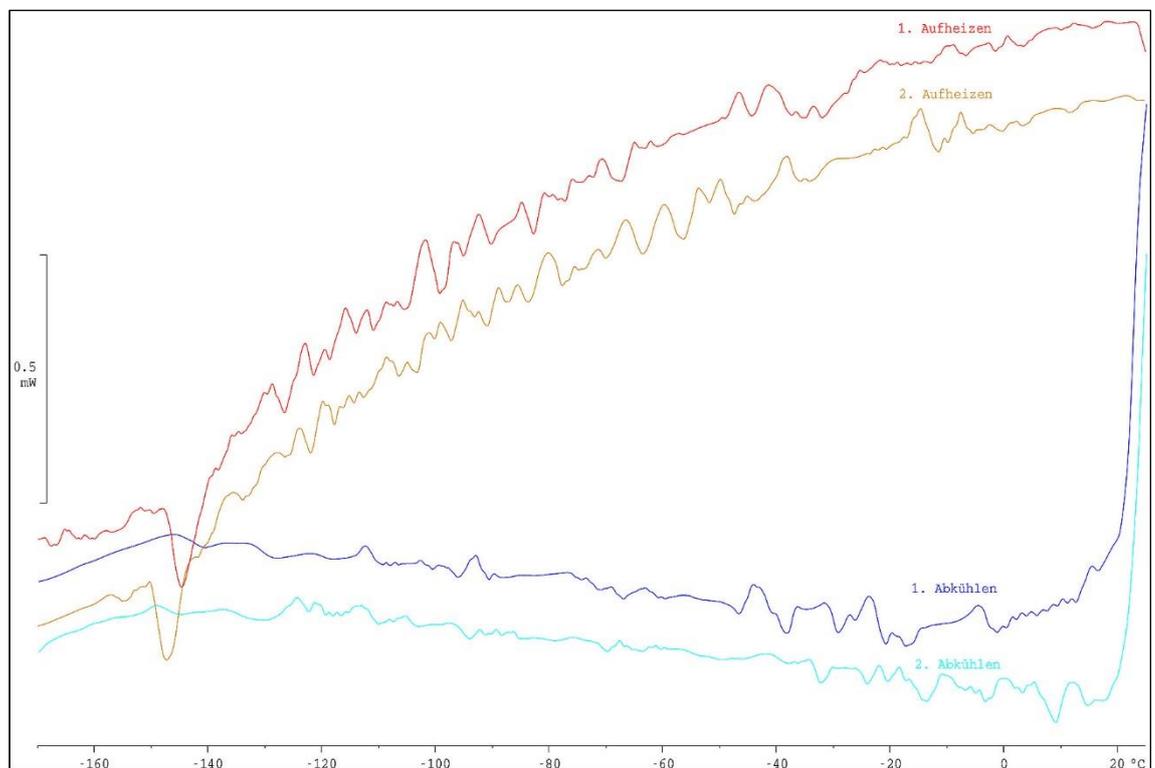
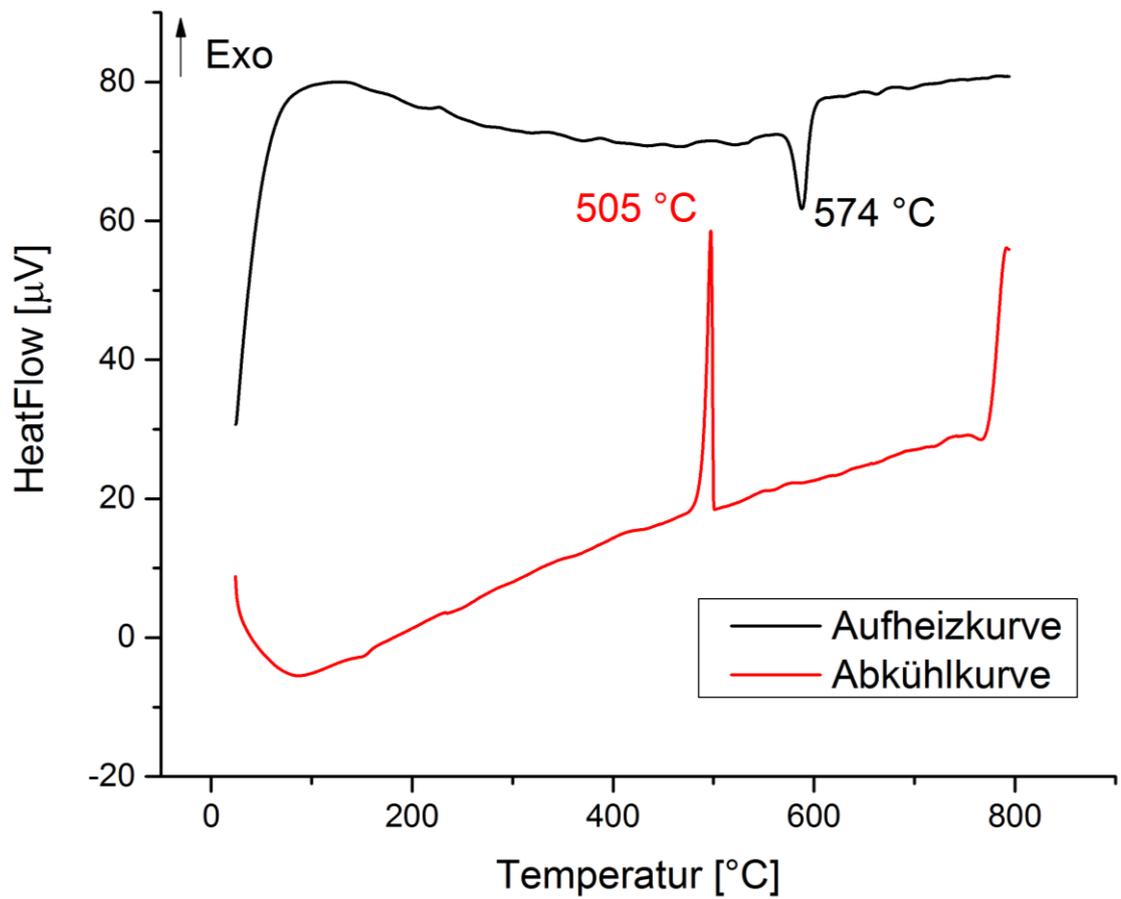
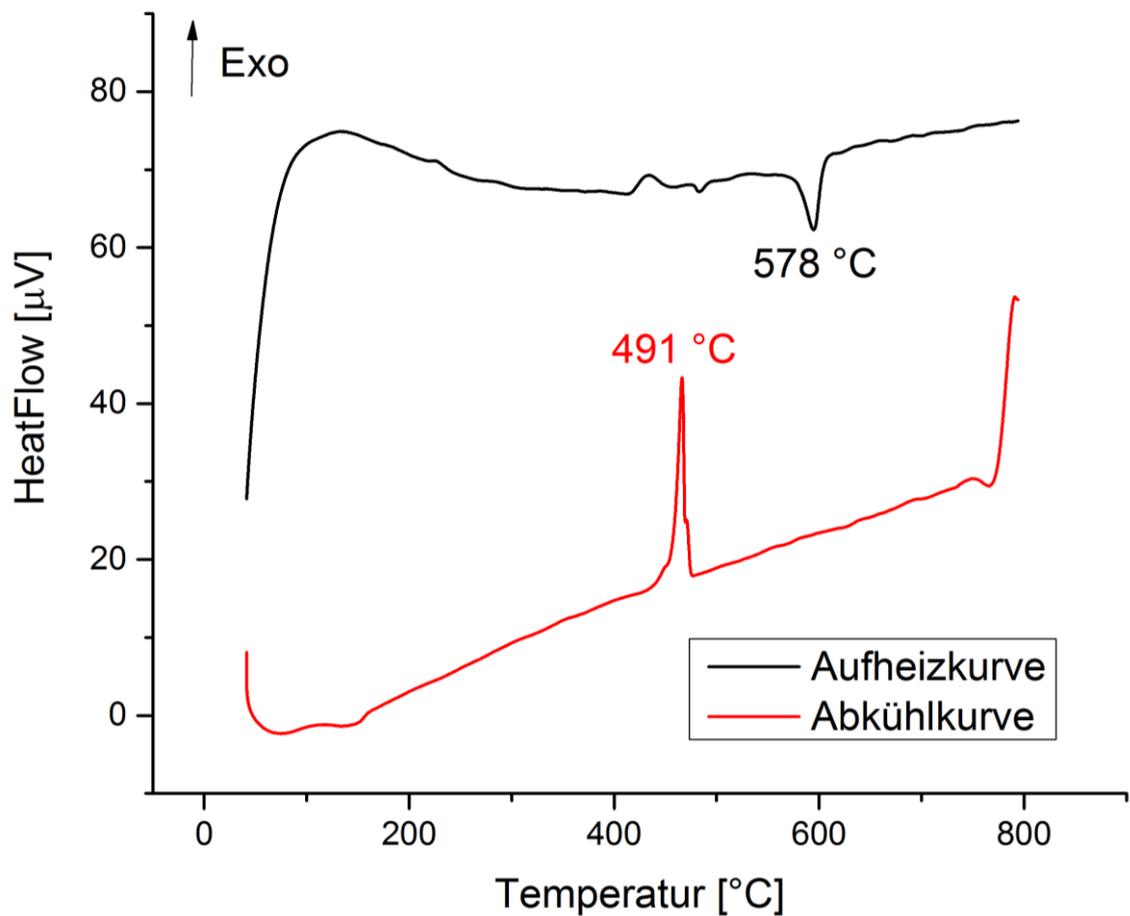
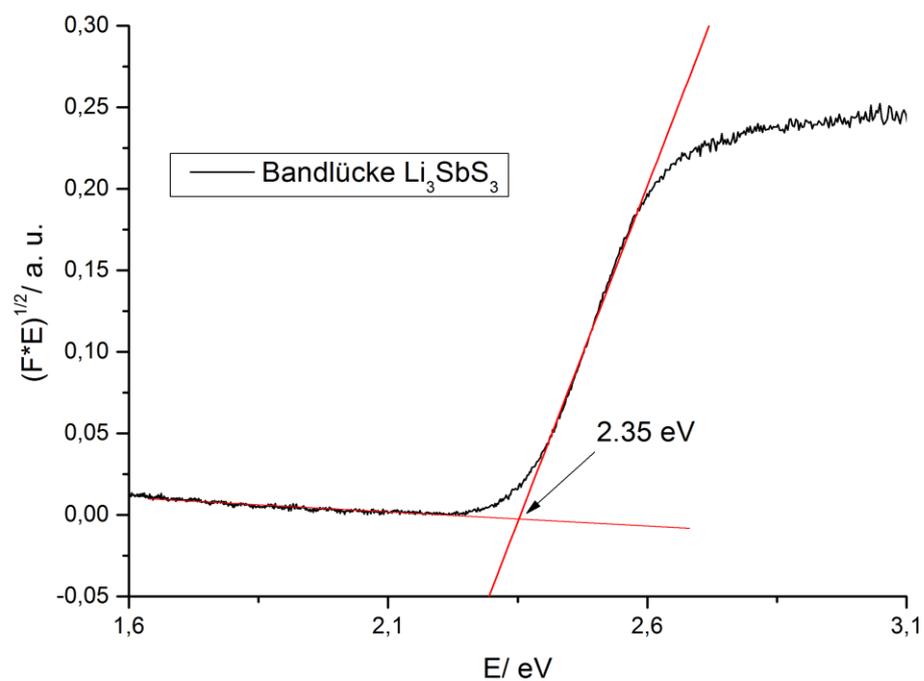
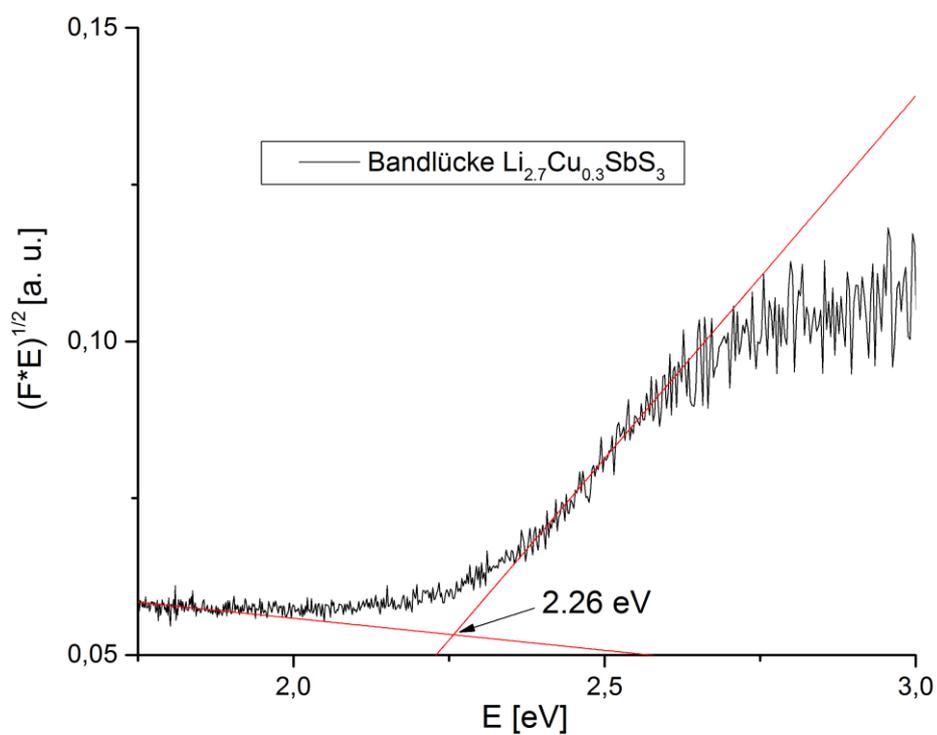


Abbildung A.2.4.9 DSC-Thermogramm von $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$.

Abbildung A.2.4.10 DTA-Thermogramm von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$.Abbildung A.2.4.11 DTA-Thermogramm von $\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$.

A.2.5 Anhang zu Kapitel 4.9

Abbildung A.2.5.1 Bandlückenbestimmung von Li_3SbS_3 .Abbildung A.2.5.2 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{2.7}\text{Cu}_{0.3}\text{SbS}_3$.

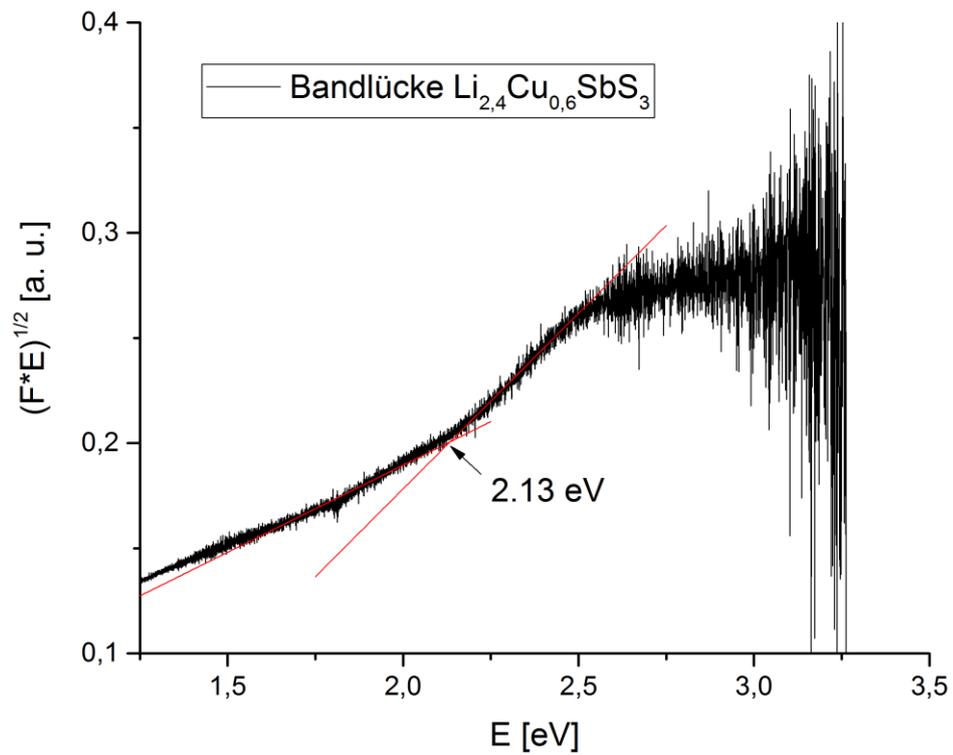


Abbildung A.2.5.3 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{2.4}\text{Cu}_{0.6}\text{SbS}_3$.

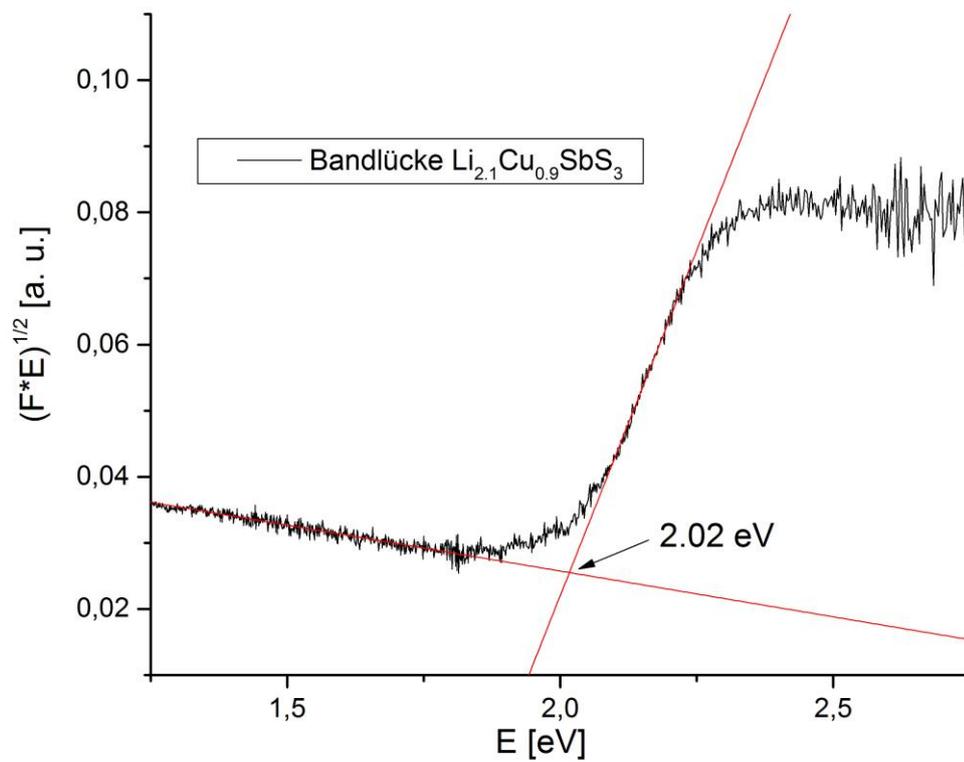


Abbildung A.2.5.4 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{2.1}\text{Cu}_{0.9}\text{SbS}_3$.

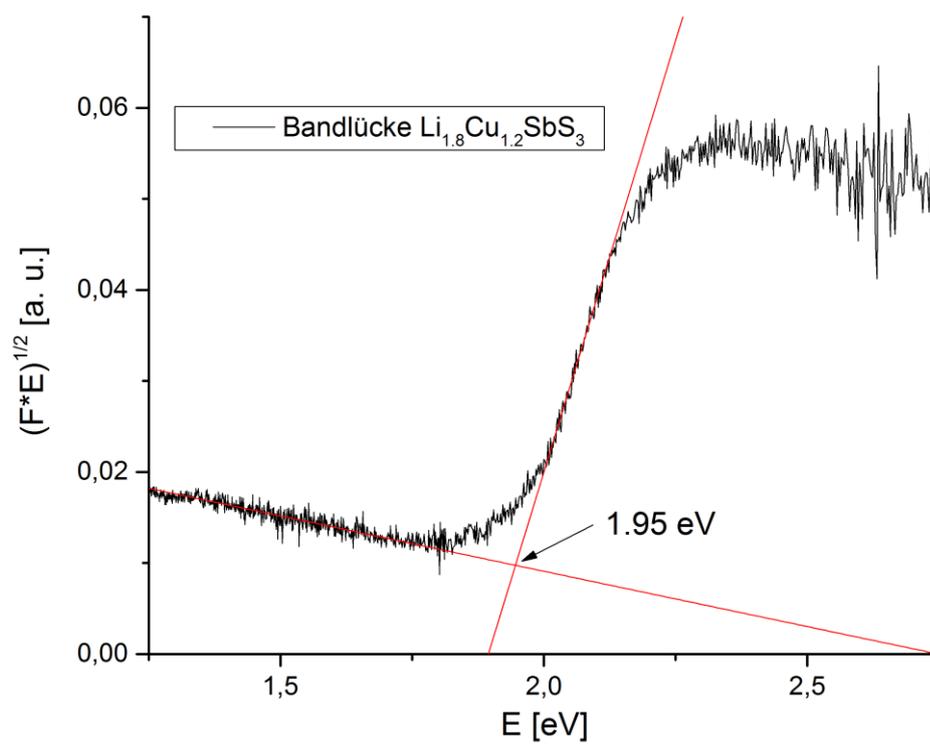


Abbildung A.2.5.5 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{1.8}\text{Cu}_{1.2}\text{SbS}_3$.

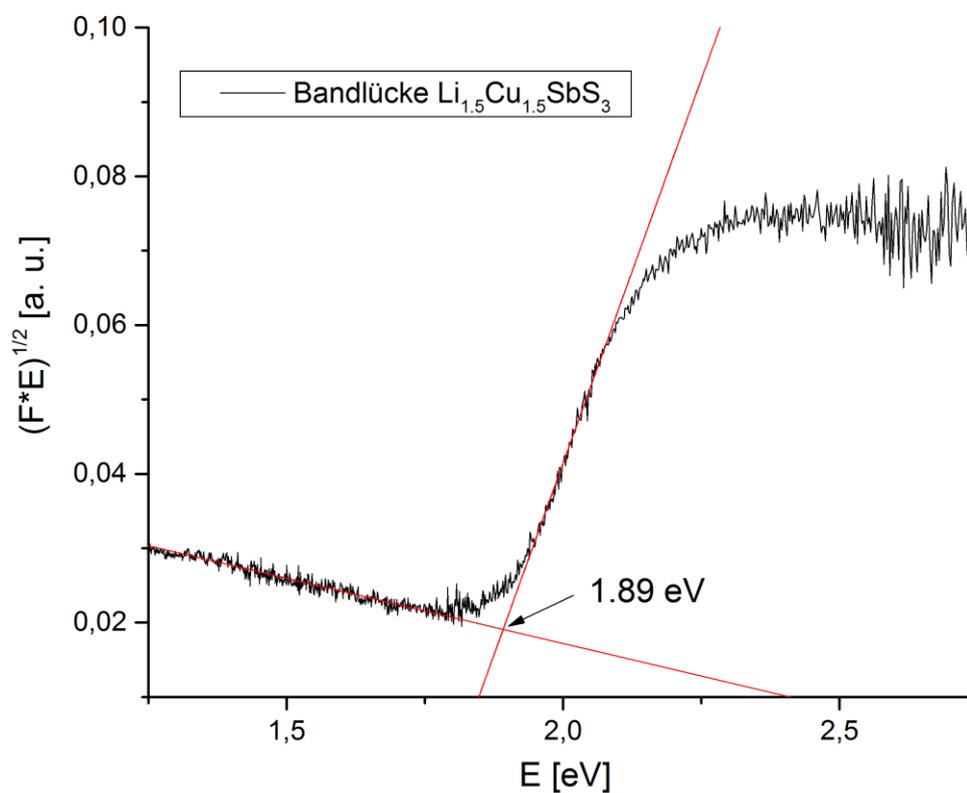


Abbildung A.2.5.6 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_3$.

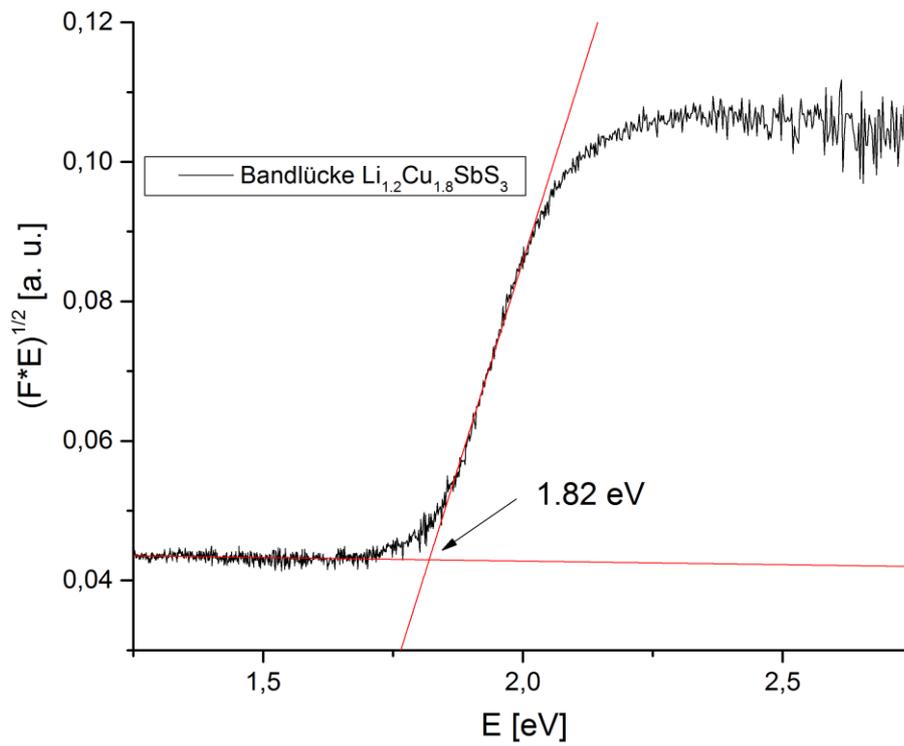


Abbildung A.2.5.7 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{1.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbS}_3$.

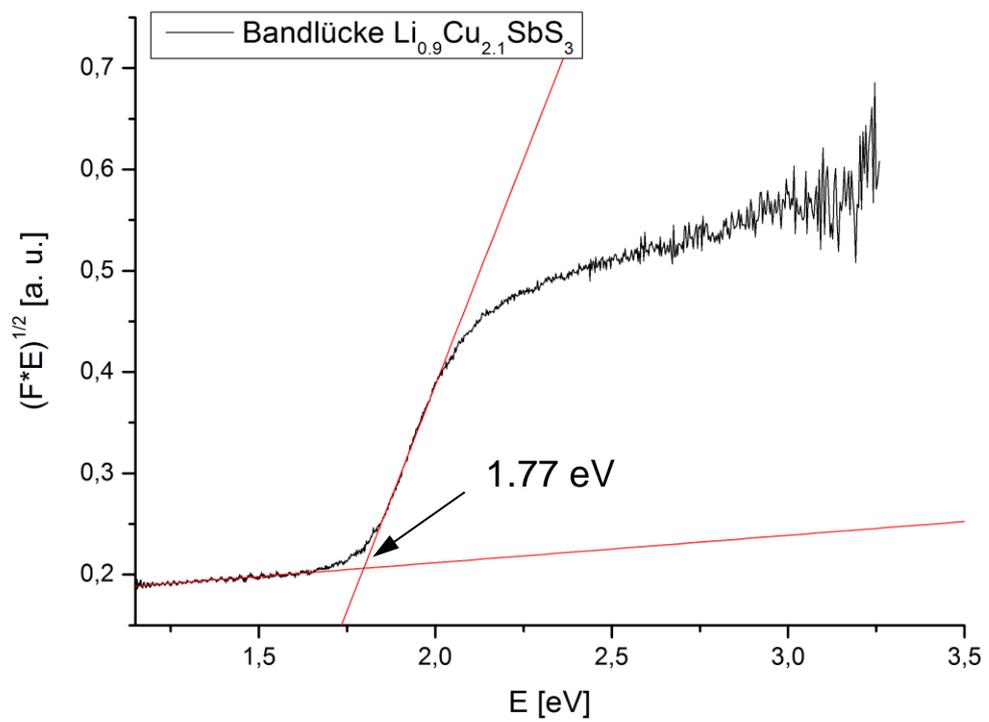


Abbildung A.2.5.8 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{SbS}_3$.

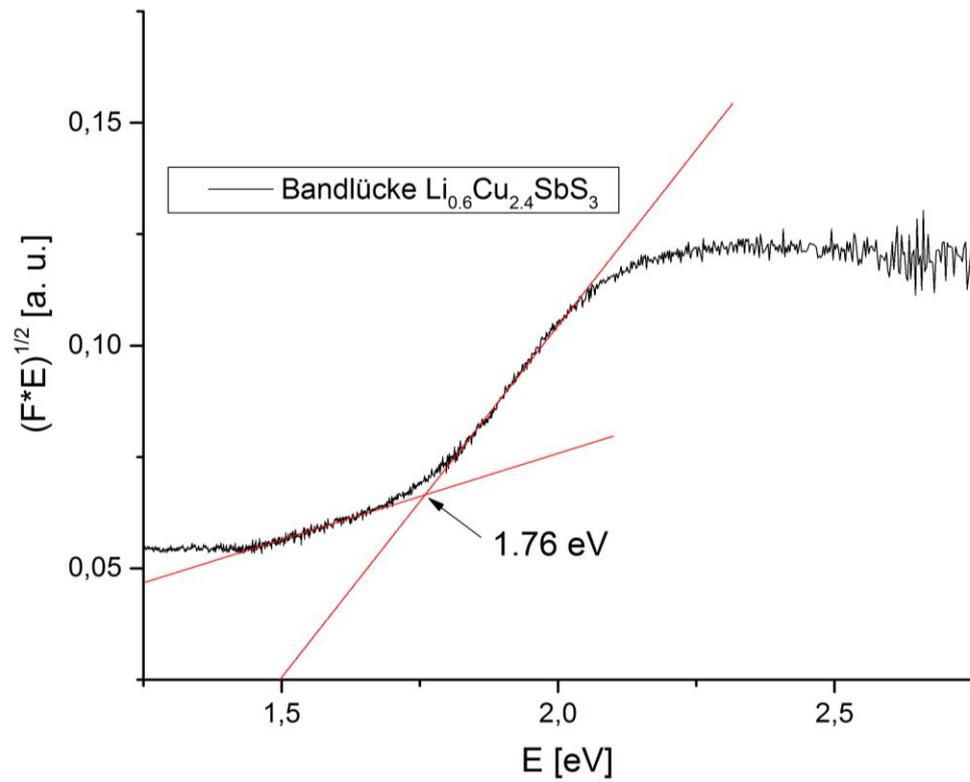


Abbildung A.2.5.9 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{0.6}\text{Cu}_{2.4}\text{SbS}_3$.

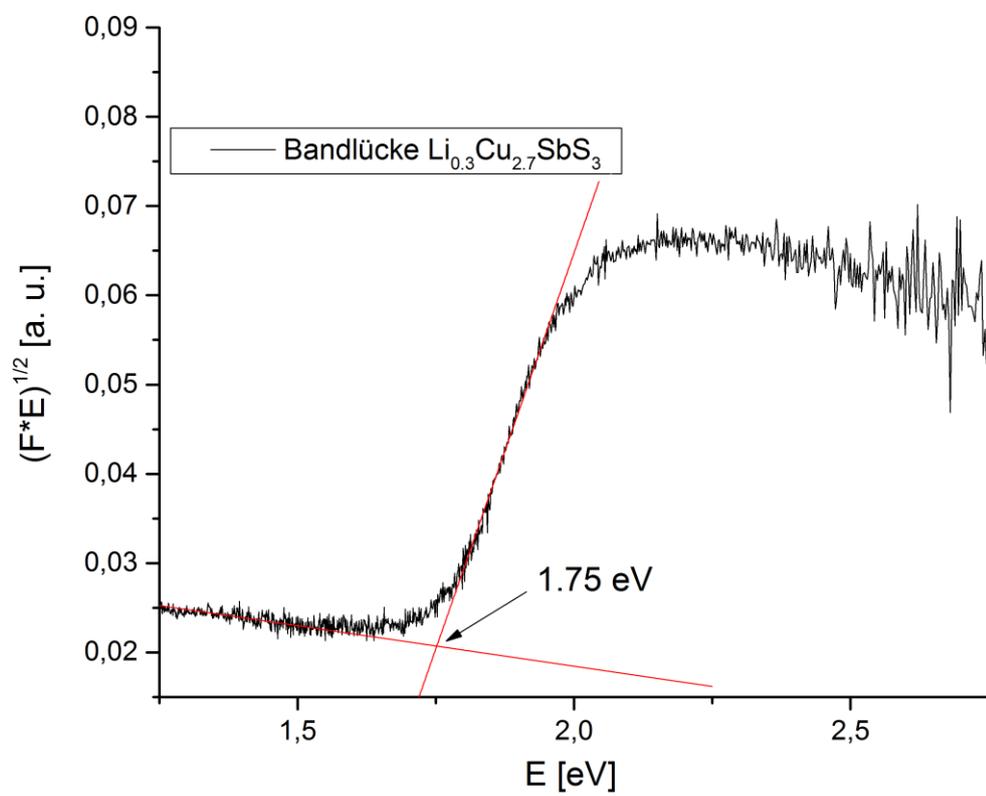


Abbildung A.2.5.10 Bandlückenbestimmung von $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{2.7}\text{SbS}_3$.

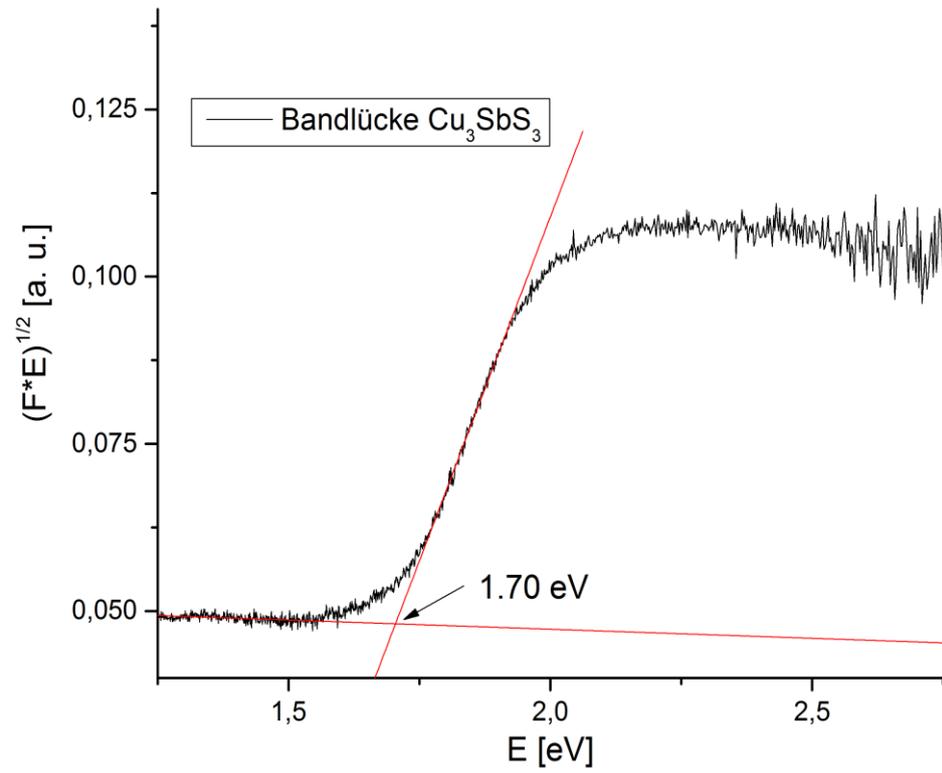


Abbildung A.2.5.11 Bandlückenbestimmung von Cu_3SbS_3 .

A.3 Anhang zu Kapitel 5**Tabelle A.3.1** Anisotrope Auslenkungsparameter U_q (in \AA^2) für $\text{Li}_{0.66}\text{Ag}_{2.33}\text{SbS}_3$ - *oP28*.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0.040(14)	0.40(4)	0.79(9)	0.086(19)	0.10(2)	0.26(5)
Ag2	0.196(17)	0.227(13)	0.161(17)	0.091(10)	0.056(8)	0.113(14)
Ag3	0.12(3)	0.120(14)	0.25(3)	0.026(12)	0.00(2)	0.001(11)
Ag4	0.19(7)	0.50(14)	0.08(4)	0	0.06(3)	0

A.4 Anhang zu Kapitel 6

A.4.1 Anhang zu Kapitel 6.4 ($\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - \text{cF8}$)

A.4.1.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 13

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : 0.0216 (refineable)

Symmetry : Cubic F
Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.5715

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.5715(4)
Cell_Volume: 172.948(22)

Number of single indexed lines : 13
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.022(3)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.636	1	1	1	12.636	0.0002	23.2	3.2228	3.2228
2	14.601	2	0	0	14.600	0.0009	100.0	2.7909	2.7910
3	20.706	2	2	0	20.705	0.0010	54.3	1.9735	1.9736
4	24.330	3	1	1	24.329	0.0008	10.7	1.6830	1.6831
5	25.429	2	2	2	25.428	0.0004	14.7	1.6114	1.6114
6	29.443	4	0	0	29.445	-0.0017	5.7	1.3956	1.3955
7	32.156	3	3	1	32.155	0.0007	3.2	1.2806	1.2806
8	33.013	4	2	0	33.014	-0.0007	11.3	1.2482	1.2482
9	36.271	4	2	2	36.269	0.0019	6.1	1.1394	1.1394
10	38.549	5	1	1	38.553	-0.0043	1.2	1.0744	1.0743
11	42.121	4	4	0	42.127	-0.0061	1.0	0.9869	0.9868
12	44.818	6	0	0	44.816	0.0017	1.4	0.9303	0.9303
13	49.248	5	3	3	49.242	0.0053	0.3	0.8512	0.8513

Average delta(2Theta) = 0.002

Maximum delta(2Theta) = 0.006 (peak 11) = 3.1 * average

Figure of Merit F(13) = 412.6 (0.002, 16)

Durbin-Watson serial correlation = 1.310 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.000108

A.4.1.2 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 15

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : 0.0115 (refineable)

Symmetry : Cubic F
Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.5847

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.5847(3)
Cell_Volume: 174.181(17)

Number of single indexed lines : 15
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0116(20)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.613	1	1	1	12.613	0.0005	32.8	3.2286	3.2287
2	14.574	2	0	0	14.574	0.0002	100.0	2.7961	2.7961
3	20.667	2	2	0	20.666	0.0007	49.3	1.9771	1.9772
4	24.284	3	1	1	24.284	-0.0002	10.3	1.6861	1.6861
5	25.381	2	2	2	25.381	-0.0006	13.4	1.6144	1.6143
6	29.390	4	0	0	29.390	0.0006	4.6	1.3980	1.3981
7	32.091	3	3	1	32.095	-0.0035	2.3	1.2831	1.2830
8	32.952	4	2	0	32.952	-0.0005	8.3	1.2505	1.2505
9	36.200	4	2	2	36.201	-0.0007	4.2	1.1415	1.1415
10	38.481	5	1	1	38.480	0.0007	1.1	1.0762	1.0762
11	42.051	4	4	0	42.046	0.0043	0.7	0.9885	0.9886
12	44.074	5	3	1	44.072	0.0029	0.5	0.9452	0.9453
13	44.724	6	0	0	44.730	-0.0058	1.0	0.9322	0.9320
14	47.295	6	2	0	47.293	0.0026	0.4	0.8842	0.8842
15	49.752	6	2	2	49.753	-0.0015	0.3	0.8431	0.8431

Average delta(2Theta) = 0.002

Maximum delta(2Theta) = 0.006 (peak 13) = 3.5 * average

Figure of Merit F(15) = 523.5 (0.002, 17)

Durbin-Watson serial correlation = 2.564 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 9.2215e-005

A.4.1.3 Reflexliste und Verfeinerung von Li_{0.7}Ag_{0.3}SbS₂.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 16

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : 0.0121 (refineable)

Symmetry : Cubic F

Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :

Cell_A : 5.5971

Refined cell parameters :

Cell_A : 5.5971(4)

Cell_Volume: 175.343(20)

Number of single indexed lines : 16

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0121(24)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.604	1	1	1	12.602	0.0021	36.7	3.2310	3.2315
2	14.563	2	0	0	14.561	0.0022	100.0	2.7981	2.7985
3	20.649	2	2	0	20.648	0.0006	44.3	1.9788	1.9789
4	24.261	3	1	1	24.263	-0.0012	11.7	1.6877	1.6876
5	25.359	2	2	2	25.359	-0.0002	10.7	1.6158	1.6157
6	29.365	4	0	0	29.364	0.0015	4.2	1.3992	1.3993
7	32.065	3	3	1	32.066	-0.0012	2.4	1.2841	1.2841
8	32.920	4	2	0	32.923	-0.0031	6.6	1.2517	1.2515
9	36.167	4	2	2	36.168	-0.0014	3.6	1.1425	1.1425
10	38.446	5	1	1	38.446	-0.0002	1.1	1.0772	1.0772
11	42.005	4	4	0	42.008	-0.0031	0.7	0.9895	0.9894
12	44.026	5	3	1	44.032	-0.0057	0.7	0.9462	0.9461
13	44.687	6	0	0	44.690	-0.0027	0.7	0.9329	0.9328
14	47.250	6	2	0	47.249	0.0010	0.4	0.8850	0.8850
15	49.108	5	3	3	49.102	0.0059	0.1	0.8535	0.8535
16	49.713	6	2	2	49.708	0.0055	0.3	0.8437	0.8438

Average delta(2Theta) = 0.002

Maximum delta(2Theta) = 0.006 (peak 15) = 2.5 * average

Figure of Merit F(16) = 399.9 (0.002, 17)

Durbin-Watson serial correlation = 0.578

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00011464

A.4.1.4 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300
 Number of accepted peaks : 16
 2Theta window : 0.030
 2Theta zeropoint : 0.0188 (refineable)

Symmetry : Cubic F
 Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 5.6002

Refined cell parameters :
 Cell_A : 5.6002(3)
 Cell_Volume: 175.64(2)

Number of single indexed lines : 16
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.019(6)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.603	1	1	1	12.602	0.0020	32.1	3.2310	3.2315
2	14.563	2	0	0	14.561	0.0019	100.0	2.7982	2.7986
3	20.649	2	2	0	20.648	0.0005	58.0	1.9788	1.9789
4	24.262	3	1	1	24.262	-0.0006	15.0	1.6876	1.6876
5	25.358	2	2	2	25.359	-0.0003	15.5	1.6158	1.6158
6	29.364	4	0	0	29.364	0.0003	5.9	1.3993	1.3993
7	32.066	3	3	1	32.066	-0.0002	3.9	1.2841	1.2841
8	32.920	4	2	0	32.922	-0.0024	12.2	1.2516	1.2516
9	36.165	4	2	2	36.168	-0.0034	6.0	1.1426	1.1425
10	38.443	5	1	1	38.446	-0.0029	1.7	1.0772	1.0772
11	42.005	4	4	0	42.008	-0.0028	1.0	0.9895	0.9894
12	44.031	5	3	1	44.031	-0.0006	0.9	0.9461	0.9461
13	44.690	6	0	0	44.689	0.0006	1.3	0.9328	0.9329
14	47.249	6	2	0	47.249	0.0002	0.7	0.8850	0.8850
15	49.125	5	3	3	49.101	0.0234	0.3	0.8532	0.8536
16	49.691	6	2	2	49.707	-0.0159	0.6	0.8441	0.8438

Average delta(2Theta) = 0.004
 Maximum delta(2Theta) = 0.023 (peak 15) = 6.5 * average
 Figure of Merit F(16) = 260.0 (0.004, 17)
 Durbin-Watson serial correlation = 2.541 (not significant)
 Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00027942

A.4.1.5 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300
 Number of accepted peaks : 16
 2Theta window : 0.030
 2Theta zeropoint : 0.0086 (refineable)

Symmetry : Cubic F
 Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 5.6116

Refined cell parameters :
 Cell_A : 5.6116(8)
 Cell_Volume: 176.71(4)

Number of single indexed lines : 16
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.009(5)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.572	1	1	1	12.569	0.0036	43.0	3.2389	3.2399
2	14.526	2	0	0	14.523	0.0028	100.0	2.8053	2.8058

3	20.596	2	2	0	20.594	0.0015	46.3	1.9839	1.9840
4	24.198	3	1	1	24.199	-0.0004	13.2	1.6920	1.6920
5	25.292	2	2	2	25.292	0.0001	11.2	1.6199	1.6199
6	29.287	4	0	0	29.286	0.0004	4.1	1.4029	1.4029
7	31.979	3	3	1	31.981	-0.0017	3.3	1.2875	1.2874
8	32.833	4	2	0	32.835	-0.0026	7.3	1.2549	1.2548
9	36.069	4	2	2	36.072	-0.0026	3.8	1.1455	1.1455
10	38.339	5	1	1	38.343	-0.0032	1.4	1.0800	1.0800
11	41.898	4	4	0	41.895	0.0035	0.5	0.9919	0.9920
12	43.910	5	3	1	43.912	-0.0016	0.6	0.9486	0.9485
13	44.565	6	0	0	44.568	-0.0032	0.8	0.9353	0.9353
14	47.114	6	2	0	47.120	-0.0061	0.4	0.8874	0.8873
15	49.558	6	2	2	49.570	-0.0119	0.3	0.8462	0.8460
16	54.246	6	4	0	54.225	0.0212	0.1	0.7779	0.7782

Average delta(2Theta) = 0.004
Maximum delta(2Theta) = 0.021 (peak 16) = 5.1 * average
Figure of Merit F(16) = 193.0 (0.004, 20)
Durbin-Watson serial correlation = 1.783 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00025524$

A.4.1.6 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300
Number of accepted peaks : 16
2Theta window : 0.010
2Theta zeropoint : 0.0163 (refineable)

Symmetry : Cubic F
Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.6206

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.62056(24)
Cell_Volume: 177.557(13)

Number of single indexed lines : 16
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0163(16)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.548	1	1	1	12.549	-0.0013	45.0	3.2454	3.2450
2	14.500	2	0	0	14.500	0.0003	100.0	2.8102	2.8103
3	20.561	2	2	0	20.561	-0.0006	42.8	1.9872	1.9872
4	24.159	3	1	1	24.160	-0.0010	13.4	1.6947	1.6947
5	25.251	2	2	2	25.251	-0.0006	10.1	1.6226	1.6225
6	29.239	4	0	0	29.239	0.0005	4.1	1.4051	1.4051
7	31.928	3	3	1	31.929	-0.0008	2.8	1.2895	1.2894
8	32.782	4	2	0	32.781	0.0007	6.2	1.2568	1.2568
9	36.013	4	2	2	36.012	0.0011	3.1	1.1473	1.1473
10	38.280	5	1	1	38.279	0.0011	1.3	1.0816	1.0817
11	41.829	4	4	0	41.825	0.0037	0.5	0.9935	0.9936
12	43.838	5	3	1	43.838	-0.0001	0.6	0.9500	0.9500
13	44.493	6	0	0	44.493	-0.0005	0.8	0.9368	0.9368
14	47.045	6	2	0	47.040	0.0042	0.3	0.8886	0.8887
15	49.485	6	2	2	49.486	-0.0014	0.2	0.8474	0.8473
16	53.561	7	1	1	53.566	-0.0052	0.1	0.7871	0.7870

Average delta(2Theta) = 0.001
Maximum delta(2Theta) = 0.005 (peak 16) = 3.6 * average
Figure of Merit F(16) = 580.1 (0.001, 19)
Durbin-Watson serial correlation = 1.395 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 7.9394\text{e-}005$

A.4.1.7 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300
Number of accepted peaks : 16
2Theta window : 0.010
2Theta zeropoint : 0.0232 (refineable)

Anhang

Symmetry : Cubic F
Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.6278

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.62784(24)
Cell_Volume: 178.248(13)

Number of single indexed lines : 16
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0232(16)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.532	1	1	1	12.533	-0.0002	50.2	3.2493	3.2492
2	14.481	2	0	0	14.481	0.0002	100.0	2.8139	2.8139
3	20.534	2	2	0	20.534	0.0000	53.8	1.9897	1.9897
4	24.127	3	1	1	24.128	-0.0008	20.1	1.6969	1.6969
5	25.218	2	2	2	25.218	-0.0004	14.5	1.6246	1.6246
6	29.200	4	0	0	29.200	0.0005	5.7	1.4069	1.4070
7	31.887	3	3	1	31.887	0.0004	5.0	1.2911	1.2911
8	32.738	4	2	0	32.738	-0.0002	10.7	1.2584	1.2584
9	35.965	4	2	2	35.964	0.0011	5.6	1.1487	1.1488
10	38.224	5	1	1	38.228	-0.0042	2.5	1.0832	1.0831
11	41.767	4	4	0	41.768	-0.0012	0.9	0.9949	0.9949
12	43.781	5	3	1	43.779	0.0028	1.4	0.9512	0.9513
13	44.437	6	0	0	44.432	0.0048	1.5	0.9379	0.9380
14	46.976	6	2	0	46.976	0.0003	0.6	0.8898	0.8898
15	49.418	6	2	2	49.418	0.0007	0.7	0.8484	0.8484
16	53.488	7	1	1	53.492	-0.0038	0.3	0.7881	0.7881

Average delta(2Theta) = 0.001

Maximum delta(2Theta) = 0.005 (peak 13) = 3.6 * average

Figure of Merit F(16) = 622.3 (0.001, 19)

Durbin-Watson serial correlation = 1.428 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 7.9302e-005

A.4.1.8 Reflexliste und Verfeinerung von Li_{0.2}Ag_{0.8}SbS₂.

Wavelength : 0.709300
Number of accepted peaks : 15
2Theta window : 0.010
2Theta zeropoint : 0.0178 (refineable)

Symmetry : Cubic F
Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.6386

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.63857(24)
Cell_Volume: 179.270(13)

Number of single indexed lines : 15
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0178(16)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.510	1	1	1	12.509	0.0013	61.0	3.2551	3.2554
2	14.455	2	0	0	14.453	0.0016	100.0	2.8190	2.8193
3	20.495	2	2	0	20.495	-0.0002	44.1	1.9936	1.9935
4	24.081	3	1	1	24.081	-0.0006	16.2	1.7001	1.7001
5	25.169	2	2	2	25.169	-0.0007	10.6	1.6278	1.6277
6	29.142	4	0	0	29.143	-0.0008	3.4	1.4097	1.4096
7	31.824	3	3	1	31.824	-0.0001	3.6	1.2936	1.2936

8	32.672	4	2	0	32.674	-0.0016	6.5	1.2609	1.2608
9	35.892	4	2	2	35.893	-0.0014	3.2	1.1510	1.1510
10	38.152	5	1	1	38.152	0.0001	1.7	1.0851	1.0851
11	41.687	4	4	0	41.685	0.0021	0.4	0.9967	0.9968
12	43.687	5	3	1	43.691	-0.0039	0.8	0.9532	0.9531
13	44.342	6	0	0	44.343	-0.0015	0.7	0.9398	0.9398
14	46.886	6	2	0	46.881	0.0048	0.3	0.8915	0.8915
15	53.382	7	1	1	53.382	0.0007	0.2	0.7895	0.7896

Average delta(2Theta) = 0.001
Maximum delta(2Theta) = 0.005 (peak 14) = 3.4 * average
Figure of Merit F(15) = 555.7 (0.001, 19)
Durbin-Watson serial correlation = 2.112 (not significant)
Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 7.4355e-005

A.4.1.9 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300
Number of accepted peaks : 15
2Theta window : 0.010
2Theta zeropoint : 0.0175 (refineable)

Symmetry : Cubic F
Spacegroup : F m 3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.6468

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.64677(20)
Cell_Volume: 180.053(11)

Number of single indexed lines : 15
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0175(13)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.471	1	1	1	12.470	0.0019	52.9	3.2392	3.2397
2	14.424	2	0	0	14.424	0.0004	100.0	2.8056	2.8057
3	20.595	2	2	0	20.596	-0.0008	51.7	1.9840	1.9839
4	24.199	3	1	1	24.200	-0.0008	15.4	1.6919	1.6919
5	25.294	2	2	2	25.294	0.0009	14.9	1.6198	1.6198
6	29.288	4	0	0	29.288	-0.0001	4.8	1.4028	1.4028
7	31.982	3	3	1	31.983	-0.0007	4.2	1.2874	1.2873
8	32.836	4	2	0	32.837	-0.0013	8.3	1.2548	1.2547
9	36.073	4	2	2	36.074	-0.0005	4.6	1.1454	1.1454
10	38.345	5	1	1	38.345	-0.0000	1.6	1.0799	1.0799
11	41.895	4	4	0	41.897	-0.0016	0.5	0.9920	0.9920
12	43.911	5	3	1	43.914	-0.0032	0.8	0.9486	0.9485
13	44.572	6	0	0	44.570	0.0018	0.9	0.9352	0.9352
14	47.124	6	2	0	47.122	0.0013	0.5	0.8872	0.8872
15	49.576	6	2	2	49.573	0.0026	0.3	0.8459	0.8459

Average delta(2Theta) = 0.001
Maximum delta(2Theta) = 0.003 (peak 12) = 2.7 * average
Figure of Merit F(15) = 742.4 (0.001, 17)
Durbin-Watson serial correlation = 1.253 (not significant)
Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 5.7349e-005

A.4.2 Anhang zu Kapitel 6.4 ($\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_2 - mP$)

A.4.2.1: Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 44

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0212 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.9490
 Cell_B : 7.9170
 Cell_C : 6.6800
 Cell_Beta : 126.080

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.939(7)
 Cell_B : 7.920(9)
 Cell_C : 6.678(5)
 Cell_Beta : 126.07(4)
 Cell_Volume: 339.4(7)

Number of single indexed lines : 14

Number of unindexed lines : 11

2Theta zeropoint : -0.034(17)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	3.644				---	not indexed	---	2.0	11.1534
2	7.309				---	not indexed	---	1.5	5.5640
3	7.687				---	not indexed	---	2.5	5.2910
4	8.189	1	1	0	8.157	0.0316	84.7	4.9669	4.9861
		-1	1	1	8.191	-0.0016			4.9660
5	8.464				---	not indexed	---	2.5	4.8061
6	11.853				---	not indexed	---	1.8	3.4349
7	12.290				---	not indexed	---	1.5	3.3130
8	12.744	0	2	1	12.754	-0.0102	25.6	3.1955	3.1930
		-2	0	2	12.777	-0.0327			3.1874
9	13.453	1	1	1	13.419	0.0341	25.0	3.0279	3.0355
		-1	1	2	13.480	-0.0268			3.0219
10	14.140				---	not indexed	---	7.0	2.8813
11	14.529	-2	2	1	14.535	-0.0062	100.0	2.8047	2.8035
12	15.087	0	0	2	15.100	-0.0129	47.2	2.7015	2.6992
13	15.289				---	not indexed	---	5.6	2.6660
14	16.358	2	2	0	16.357	0.0016	1.4	2.4928	2.4931
15	16.686	-3	1	1	16.657	0.0284	26.1	2.4443	2.4484
		1	3	0	16.705	-0.0193			2.4415
		-3	1	2	16.706	-0.0209			2.4412
		-1	3	1	16.721	-0.0357			2.4391
16	17.903				---	not indexed	---	1.3	2.2792
17	19.085	-2	1	3	19.062	0.0232	1.0	2.1393	2.1419
		3	0	0	19.086	-0.0009			2.1392
18	19.822	3	1	0	19.776	0.0453	11.2	2.0605	2.0652
		1	3	1	19.845	-0.0230			2.0582
19	20.235	1	1	2	20.240	-0.0046	5.2	2.0189	2.0184
20	20.585	-4	0	2	20.586	-0.0008	24.7	1.9849	1.9848
21	20.984	2	2	1	20.965	0.0188	27.7	1.9476	1.9493
22	22.158	1	2	2	22.146	0.0119	7.7	1.8455	1.8465
		-3	3	1	22.187	-0.0290			1.8432
23	22.619	-4	1	3	22.605	0.0132	2.8	1.8085	1.8095
24	23.108	-4	2	2	23.059	0.0494	1.8	1.7707	1.7744
		-2	4	1	23.093	0.0150			1.7718
25	23.383				---	not indexed	---	1.7	1.7501
26	24.256	-4	2	1	24.244	0.0117	8.8	1.6880	1.6888
		2	4	0	24.300	-0.0440			1.6850
27	24.661	3	3	0	24.641	0.0197	3.5	1.6607	1.6620
28	24.967	2	0	2	24.927	0.0400	5.5	1.6407	1.6433
		3	1	1	24.941	0.0259			1.6424
		0	2	3	25.005	-0.0378			1.6382

29	25.598	-2	1	4	25.599	-0.0002	12.0	1.6009	1.6009
30	26.575	3	2	1	26.529	0.0462	6.1	1.5430	1.5457
		-5	1	2	26.586	-0.0105			1.5424
31	27.547	1	1	3	27.558	-0.0111	2.6	1.4896	1.4890
		4	2	0	27.596	-0.0494			1.4870
32	28.760	1	5	1	28.783	-0.0229	3.4	1.4280	1.4269
33	29.243				---	not indexed	---	6.5	1.4050
34	30.408	-5	3	2	30.438	-0.0291	6.2	1.3523	1.3510
35	31.192	0	6	0	31.171	0.0212	1.9	1.3191	1.3200
		4	1	1	31.192	0.0004			1.3191
		3	1	2	31.219	-0.0263			1.3180
36	32.489	4	2	1	32.499	-0.0093	2.2	1.2678	1.2674
		5	1	0	32.510	-0.0208			1.2670
		-6	1	4	32.521	-0.0321			1.2666
		3	2	2	32.524	-0.0351			1.2665
37	32.781	-6	2	3	32.830	-0.0490	5.1	1.2568	1.2550
38	33.053	4	4	0	33.059	-0.0060	2.1	1.2468	1.2465
39	33.832	-6	2	4	33.782	0.0500	3.7	1.2189	1.2206
		-2	6	2	33.812	0.0194			1.2195
		2	2	3	33.846	-0.0137			1.2184
40	36.229	-6	2	1	36.221	0.0085	3.0	1.1407	1.1409
		2	5	2	36.237	-0.0076			1.1404
41	36.963	4	0	2	36.932	0.0308	3.7	1.1188	1.1197
		-7	1	3	37.007	-0.0440			1.1175
42	38.385	0	0	5	38.353	0.0319	1.4	1.0788	1.0797
		-3	1	6	38.357	0.0283			1.0796
		-7	0	5	38.357	0.0282			1.0796
		-6	4	2	38.370	0.0156			1.0792
		-4	6	1	38.421	-0.0357			1.0778
43	39.881	-2	0	6	39.878	0.0029	1.3	1.0399	1.0400
44	41.591	0	3	5	41.573	0.0176	0.9	0.9989	0.9993
		-7	3	5	41.577	0.0142			0.9992
		-6	5	2	41.589	0.0024			0.9990
		-7	1	1	41.589	0.0023			0.9990
		-3	7	3	41.602	-0.0107			0.9987

Average delta(2Theta) = 0.013

Maximum delta(2Theta) = 0.049 (peak 37) = 3.7 * average

Figure of Merit F(30) = 7.8 (0.014, 278)

Durbin-Watson serial correlation = 1.143

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00066343

A.4.2.2 Reflexliste und Verfeinerung von Li_{0.8}Ag_{0.2}SbS₂.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 51

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0429 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B C

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.9070

Cell_B : 7.9310

Cell_C : 6.7320

Cell_Beta : 126.690

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.906(8)

Cell_B : 7.928(5)

Cell_C : 6.731(5)

Cell_Beta : 126.69(4)

Cell_Volume: 338.3(6)

Number of single indexed lines : 21

Number of unindexed lines : 16

2Theta zeropoint : -0.047(15)

Final 2Theta window : 0.0400

Anhang

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	4.983				---	not indexed	---	3.6	8.1584
2	7.416				---	not indexed	---	6.1	5.4836
3	8.210	1	1	0	8.215	-0.0049	85.0	4.9541	4.9511
4	9.581				---	not indexed	---	1.4	4.2468
5	9.899				---	not indexed	---	0.9	4.1107
6	10.594				---	not indexed	---	3.0	3.8416
7	11.362				---	not indexed	---	2.7	3.5828
8	12.182				---	not indexed	---	3.0	3.3423
9	12.735	0	2	1	12.747	-0.0117	33.9	3.1977	3.1948
10	13.417	-1	1	2	13.402	0.0152	11.3	3.0358	3.0393
11	14.109				---	not indexed	---	1.3	2.8878
12	14.581	-2	2	1	14.559	0.0219	100.0	2.7948	2.7990
13	14.889				---	not indexed	---	16.1	2.7373
14	15.078	0	0	2	15.104	-0.0254	14.9	2.7031	2.6985
15	15.425				---	not indexed	---	2.2	2.6427
16	16.138				---	not indexed	---	1.3	2.5266
17	16.359	-2	2	2	16.351	0.0079	1.7	2.4927	2.4939
18	16.732	-3	1	2	16.697	0.0354	19.3	2.4375	2.4427
			1	3	0	16.721	0.0113		2.4392
19	19.818	-1	3	2	19.823	-0.0047	7.8	2.0609	2.0604
20	19.993	3	1	0	20.005	-0.0114	2.1	2.0430	2.0419
21	20.242	-1	1	3	20.220	0.0218	2.8	2.0182	2.0204
22	20.650	0	4	0	20.616	0.0342	23.1	1.9787	1.9819
			-4	0	2	20.675	-0.0242		1.9764
23	20.870				---	not indexed	---	18.1	1.9581
24	21.009				---	not indexed	---	12.1	1.9453
25	22.226	-3	3	2	22.208	0.0182	5.0	1.8400	1.8415
26	23.224				---	not indexed	---	1.0	1.7619
27	24.310	-4	2	3	24.279	0.0316	12.2	1.6843	1.6865
			-2	4	2	24.283	0.0272		1.6862
28	24.659	-3	3	3	24.633	0.0260	3.7	1.6609	1.6626
29	24.825	3	3	0	24.818	0.0071	2.7	1.6499	1.6504
30	25.525	-4	0	4	25.543	-0.0187	7.2	1.6054	1.6043
31	25.624	0	4	2	25.655	-0.0315	5.3	1.5993	1.5974
32	26.657	-1	5	1	26.642	0.0151	4.2	1.5384	1.5393
			1	5	0	26.661	-0.0041		1.5382
			-5	1	3	26.672	-0.0154		1.5375
33	27.528	-1	1	4	27.538	-0.0100	0.5	1.4906	1.4901
34	28.799	1	5	1	28.806	-0.0067	2.5	1.4261	1.4258
35	29.343	-4	4	2	29.359	-0.0164	4.7	1.4002	1.3995
36	29.949				---	not indexed	---	1.1	1.3726
37	30.465	0	0	4	30.478	-0.0135	1.8	1.3499	1.3493
			-3	5	2	30.483	-0.0185		1.3491
38	31.194	-3	1	5	31.178	0.0158	0.6	1.3190	1.3197
			-6	0	3	31.229	-0.0352		1.3176
39	32.074	-6	0	4	32.073	0.0002	2.1	1.2838	1.2838
			0	6	1	32.084	-0.0098		1.2834
40	32.397	2	0	3	32.380	0.0178	3.2	1.2713	1.2720
41	32.882	4	2	1	32.854	0.0285	4.0	1.2531	1.2541
			-2	6	1	32.880	0.0022		1.2531
			5	1	0	32.911	-0.0288		1.2520
42	33.034	-4	4	4	33.047	-0.0131	2.9	1.2474	1.2470
43	33.438				---	not indexed	---	2.0	1.2328
44	33.819	-2	2	5	33.807	0.0126	1.4	1.2193	1.2197
			2	6	0	33.811	0.0081		1.2196
45	36.324	-2	6	3	36.306	0.0184	2.1	1.1378	1.1383
46	37.745	-6	4	3	37.715	0.0295	0.8	1.0964	1.0972
			-1	5	4	37.754	-0.0091		1.0962
47	38.431	-4	6	3	38.420	0.0105	1.6	1.0776	1.0779
			-6	4	4	38.434	-0.0032		1.0775
48	38.672	-5	5	4	38.647	0.0250	1.2	1.0711	1.0718
			-7	1	5	38.655	0.0169		1.0716
			-1	7	2	38.680	-0.0084		1.0709
			2	4	3	38.695	-0.0238		1.0705
49	39.999	2	0	4	39.960	0.0395	0.8	1.0369	1.0379
			-3	7	2	40.029	-0.0295		1.0362
50	41.587	3	7	0	41.622	-0.0352	0.7	0.9990	0.9982
51	48.049	-3	3	7	48.010	0.0384	0.3	0.8711	0.8718
			-8	4	3	48.047	0.0018		0.8711
			-9	1	5	48.049	-0.0004		0.8711
			-8	0	7	48.065	-0.0161		0.8708

Average delta(2Theta) = 0.014

Maximum delta(2Theta) = 0.035 (peak 50) = 2.5 * average

Figure of Merit $F(3\theta) = 14.3 (0.014, 148)$

Durbin-Watson serial correlation = 1.349

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00068467$

A.4.2.3: Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 58

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0181 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B C

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.9200

Cell_B : 7.9310

Cell_C : 6.7600

Cell_Beta : 126.440

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.920(6)

Cell_B : 7.932(9)

Cell_C : 6.760(10)

Cell_Beta : 126.44(5)

Cell_Volume: 341.7(9)

Number of single indexed lines : 13

Number of unindexed lines : 22

2Theta zeropoint : 0.019(25)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	4.913				---	not indexed	---	7.4	8.2749
2	5.624				---	not indexed	---	0.9	7.2293
3	7.357				---	not indexed	---	10.4	5.5278
4	8.143	-1	1	1	8.140	0.0025	62.4	4.9951	4.9967
		1	1	0	8.188	-0.0451			4.9677
5	9.505				---	not indexed	---	3.9	4.2804
6	9.828				---	not indexed	---	2.4	4.1402
7	10.557				---	not indexed	---	8.4	3.8550
8	11.290				---	not indexed	---	4.0	3.6053
9	12.131				---	not indexed	---	2.8	3.3564
10	12.660	-2	0	2	12.659	0.0008	48.3	3.2166	3.2168
		0	2	1	12.708	-0.0478			3.2045
11	13.261				---	not indexed	---	12.5	3.0714
12	13.336	-1	1	2	13.336	0.0004	1.6	3.0542	3.0543
13	14.539	-2	2	1	14.542	-0.0024	100.0	2.8027	2.8023
14	14.796				---	not indexed	---	38.4	2.7542
15	14.912				---	not indexed	---	6.9	2.7331
16	15.374				---	not indexed	---	3.9	2.6513
17	16.059				---	not indexed	---	2.2	2.5389
18	16.314	-2	2	2	16.322	-0.0083	2.0	2.4996	2.4983
19	16.686	-3	1	2	16.673	0.0129	14.2	2.4442	2.4461
		-1	3	1	16.677	0.0091			2.4456
		1	3	0	16.700	-0.0144			2.4421
20	17.417				---	not indexed	---	1.8	2.3423
21	17.600				---	not indexed	---	1.5	2.3181
22	18.462				---	not indexed	---	1.4	2.2108
23	19.728	-3	1	3	19.728	0.0001	6.0	2.0702	2.0702
		-1	3	2	19.771	-0.0431			2.0657
24	19.915	3	1	0	19.908	0.0075	2.4	2.0510	2.0517
25	20.621	0	4	0	20.605	0.0164	19.2	1.9815	1.9830
		-4	0	2	20.637	-0.0158			1.9800
26	20.808				---	not indexed	---	30.3	1.9639
27	21.283				---	not indexed	---	1.7	1.9205
28	21.920	-4	0	3	21.906	0.0149	0.9	1.8653	1.8666
		0	4	1	21.947	-0.0270			1.8631
29	22.202	-3	3	2	22.184	0.0178	3.5	1.8420	1.8434
		-3	3	1	22.238	-0.0358			1.8390

Anhang

30	23.227				---	not indexed	---		1.6	1.7618	
31	24.272	-4	2	3	24.244	0.0280			16.4	1.6870	1.6889
		-2	4	2	24.256	0.0159					1.6881
			2	4	0	24.321	-0.0498				1.6836
32	24.594	-3	3	3	24.588	0.0057		7.3	1.6652		1.6656
33	24.750	3	3	0	24.734	0.0154		2.3	1.6549		1.6559
		-2	0	4	24.752	-0.0021					1.6547
34	25.480	-4	0	4	25.477	0.0028		11.0	1.6082		1.6084
35	26.647	-1	5	1	26.623	0.0231		3.5	1.5390		1.5403
		-5	1	3	26.631	0.0153					1.5398
			1	5	0	26.639	0.0081				1.5394
36	27.075	2	2	2	27.036	0.0393		1.4	1.5151		1.5172
37	28.743	-1	5	2	28.708	0.0348		2.4	1.4289		1.4306
			1	5	1	28.750	-0.0073				1.4285
38	29.330	-4	4	2	29.324	0.0058		4.1	1.4009		1.4011
39	29.849				---	not indexed	---		1.9	1.3770	
40	30.480	-3	5	2	30.458	0.0221		1.3	1.3492		1.3502
		-5	3	3	30.467	0.0130					1.3498
		-3	5	1	30.498	-0.0179					1.3484
41	30.873	4	0	1	30.920	-0.0473		1.2	1.3324		1.3304
42	32.042	0	2	4	32.011	0.0307		2.5	1.2850		1.2862
		-6	0	4	32.024	0.0178					1.2857
			0	6	1	32.052	-0.0104				1.2846
43	32.313	-5	3	4	32.274	0.0393		4.5	1.2745		1.2760
		-3	5	3	32.290	0.0227					1.2754
		-4	2	5	32.358	-0.0449					1.2728
44	32.863	-2	6	1	32.857	0.0058		2.6	1.2538		1.2540
		-6	2	3	32.899	-0.0360					1.2524
45	32.973	-4	4	4	32.987	-0.0146		4.6	1.2497		1.2492
46	33.357				---	not indexed	---		3.5	1.2357	
47	36.245	-2	6	3	36.246	-0.0012		3.1	1.1402		1.1401
48	36.569				---	not indexed	---		1.6	1.1304	
49	37.091	-1	7	1	37.059	0.0320		1.1	1.1151		1.1160
		-5	5	3	37.065	0.0261					1.1158
			1	7	0	37.070	0.0207				1.1157
			4	0	2	37.071	0.0194				1.1156
		-7	1	4	37.082	0.0090					1.1153
		-5	5	2	37.121	-0.0299					1.1142
50	38.427	-4	6	3	38.384	0.0434		3.1	1.0777		1.0788
		-6	4	4	38.385	0.0423					1.0788
			2	4	3	38.465	-0.0383				1.0766
		-4	6	1	38.471	-0.0436					1.0765
51	38.643	-7	1	5	38.593	0.0492		1.4	1.0719		1.0732
		-5	5	4	38.598	0.0440					1.0731
		-6	0	6	38.628	0.0141					1.0723
		-1	7	2	38.636	0.0064					1.0721
			1	7	1	38.669	-0.0260				1.0712
52	44.115	-8	2	3	44.119	-0.0045		1.3	0.9444		0.9443
53	44.595	-7	3	1	44.578	0.0170		0.7	0.9347		0.9351
		-6	6	3	44.627	-0.0319					0.9341
54	44.991	-8	0	2	44.974	0.0167		0.8	0.9269		0.9273
55	47.245	-8	4	4	47.206	0.0388		0.4	0.8851		0.8857
		-2	0	7	47.216	0.0290					0.8856
		-6	6	5	47.227	0.0178					0.8854
56	47.981	1	9	0	47.936	0.0450		0.7	0.8723		0.8730
		-8	4	3	47.940	0.0414					0.8730
		-8	0	7	47.962	0.0192					0.8726
		-9	1	5	47.967	0.0140					0.8725
			3	3	4	48.030	-0.0494				0.8714
57	49.246	-1	9	2	49.218	0.0285		0.6	0.8512		0.8517
			1	9	1	49.244	0.0017				0.8512
			6	4	1	49.250	-0.0038				0.8511
		-7	5	6	49.273	-0.0274					0.8508
		-2	8	4	49.288	-0.0422					0.8505
		-5	7	5	49.296	-0.0495					0.8504
58	53.798	2	8	3	53.767	0.0310		0.7	0.7839		0.7843
		-6	8	2	53.805	-0.0074					0.7838
		-8	6	3	53.846	-0.0488					0.7832

Average delta(2Theta) = 0.012

Maximum delta(2Theta) = 0.047 (peak 41) = 4.1 * average

Figure of Merit F(30) = 11.5 (0.011, 231)

Durbin-Watson serial correlation = 1.877 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.0008793

A.4.2.4 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 50

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0570 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8950

Cell_B : 7.9130

Cell_C : 6.7700

Cell_Beta : 126.410

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.895(6)

Cell_B : 7.913(5)

Cell_C : 6.770(5)

Cell_Beta : 126.41(4)

Cell_Volume: 340.4(5)

Number of single indexed lines : 21

Number of unindexed lines : 10

2Theta zeropoint : -0.057(11)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	4.995				---	not indexed	---	1.9	8.1392
2	7.436	0	0	1	7.464	-0.0279	6.7	5.4689	5.4485
3	8.213	1	1	0	8.210	0.0027	33.1	4.9527	4.9543
4	9.568				---	not indexed	---	1.3	4.2524
5	9.893				---	not indexed	---	0.8	4.1129
6	10.629				---	not indexed	---	3.9	3.8291
7	11.337				---	not indexed	---	1.9	3.5904
8	12.723	0	2	1	12.720	0.0026	51.4	3.2008	3.2015
9	13.320	-1	1	2	13.318	0.0022	8.2	3.0580	3.0585
10	14.614	-2	2	1	14.583	0.0310	100.0	2.7884	2.7943
11	14.838				---	not indexed	---	43.1	2.7465
12	15.434	0	3	0	15.454	-0.0202	1.4	2.6412	2.6377
13	16.127	1	2	1	16.137	-0.0099	1.0	2.5283	2.5268
14	16.377	-2	2	2	16.339	0.0375	1.8	2.4901	2.4957
15	16.757	1	3	0	16.742	0.0157	8.7	2.4339	2.4361
16	17.582				---	not indexed	---	0.9	2.3205
17	18.496				---	not indexed	---	0.7	2.2068
18	19.791	-1	3	2	19.785	0.0058	4.0	2.0637	2.0643
19	19.961	3	1	0	19.965	-0.0047	1.9	2.0463	2.0459
20	20.689	0	4	0	20.655	0.0344	21.2	1.9750	1.9783
		-4	0	2	20.706	-0.0166			1.9735
21	20.850	-2	2	3	20.853	-0.0028	32.2	1.9599	1.9597
22	22.272	-3	3	2	22.238	0.0346	2.4	1.8362	1.8391
		-3	3	1	22.307	-0.0344			1.8334
23	23.295				---	not indexed	---	0.9	1.7566
24	24.334	-2	4	2	24.300	0.0341	15.9	1.6827	1.6851
25	24.625	-3	3	3	24.614	0.0104	6.5	1.6631	1.6638
26	24.804	-3	1	4	24.793	0.0112	1.7	1.6513	1.6520
		3	3	0	24.802	0.0018			1.6514
		0	2	3	24.815	-0.0112			1.6506
27	25.529	2	1	2	25.490	0.0382	11.9	1.6052	1.6075
28	26.713	3	2	1	26.684	0.0286	2.2	1.5352	1.5369
		-1	5	1	26.685	0.0277			1.5368
		1	5	0	26.704	0.0083			1.5357
		-5	1	3	26.706	0.0064			1.5356
29	27.112	-4	3	1	27.105	0.0070	0.8	1.5130	1.5134
30	28.792	-1	5	2	28.754	0.0386	1.8	1.4264	1.4283
		-1	2	4	28.762	0.0300			1.4279
		1	5	1	28.808	-0.0158			1.4257
31	29.397	-4	4	2	29.409	-0.0119	4.3	1.3977	1.3972
32	29.864				---	not indexed	---	2.5	1.3764
33	30.539	-3	0	5	30.519	0.0204	0.8	1.3466	1.3475
		-3	5	2	30.532	0.0075			1.3469

Anhang

		-5	3	3	30.550	-0.0108			1.3462
		-4	0	5	30.574	-0.0349			1.3451
34	30.889	3	0	2	30.878	0.0117	0.7	1.3317	1.3322
35	32.107	-6	0	4	32.101	0.0056	2.4	1.2825	1.2827
		2	0	3	32.107	-0.0005			1.2825
		0	6	1	32.123	-0.0165			1.2818
36	32.350	-5	3	4	32.328	0.0218	3.8	1.2731	1.2739
		-4	2	5	32.339	0.0116			1.2735
		-3	5	3	32.344	0.0066			1.2733
37	32.994	-6	2	3	33.007	-0.0131	5.8	1.2489	1.2484
		-4	4	4	33.023	-0.0286			1.2479
38	33.369	-4	5	2	33.386	-0.0175	3.5	1.2353	1.2347
39	36.289	2	5	2	36.269	0.0196	2.6	1.1388	1.1394
		-2	6	3	36.298	-0.0094			1.1385
40	36.589	0	7	0	36.568	0.0213	1.5	1.1298	1.1305
		-6	2	1	36.594	-0.0050			1.1297
41	37.143	4	0	2	37.118	0.0246	0.7	1.1136	1.1143
		-3	4	5	37.138	0.0048			1.1137
		-1	7	1	37.148	-0.0056			1.1134
		1	7	0	37.163	-0.0200			1.1130
		-5	5	3	37.164	-0.0215			1.1129
42	38.468	-4	6	3	38.471	-0.0032	2.3	1.0766	1.0765
		-6	4	4	38.479	-0.0114			1.0763
		-6	3	1	38.483	-0.0150			1.0762
		2	4	3	38.484	-0.0166			1.0761
43	38.631	-7	0	2	38.599	0.0320	1.2	1.0722	1.0730
		4	2	2	38.618	0.0133			1.0725
		-6	0	6	38.634	-0.0032			1.0721
		-6	4	2	38.647	-0.0157			1.0718
44	40.103	-6	2	6	40.086	0.0166	0.4	1.0344	1.0348
		3	6	1	40.098	0.0049			1.0345
		-3	7	2	40.099	0.0038			1.0345
		-3	7	1	40.140	-0.0367			1.0335
		-7	3	4	40.142	-0.0390			1.0334
45	41.603	-1	6	4	41.577	0.0266	0.6	0.9986	0.9993
		-7	1	6	41.593	0.0098			0.9989
		-5	5	5	41.618	-0.0151			0.9983
46	42.221	-1	0	6	42.229	-0.0078	0.5	0.9847	0.9845
47	44.476	3	6	2	44.468	0.0086	1.2	0.9371	0.9373
48	47.964	-8	4	5	47.925	0.0397	0.5	0.8725	0.8732
		2	5	4	47.929	0.0356			0.8732
		-4	8	1	47.993	-0.0284			0.8721
		-8	3	2	47.998	-0.0338			0.8720
49	49.453	-2	9	2	49.437	0.0161	0.3	0.8479	0.8481
		-6	7	4	49.438	0.0146			0.8481
		2	7	3	49.443	0.0103			0.8480
		2	9	0	49.483	-0.0298			0.8474
		2	8	2	49.491	-0.0378			0.8473
50	53.840	4	3	4	53.804	0.0355	0.6	0.7833	0.7838
		-6	8	4	53.843	-0.0027			0.7833
		2	8	3	53.847	-0.0067			0.7832
		0	10	1	53.857	-0.0172			0.7831
		-8	6	5	53.860	-0.0201			0.7831
		7	3	1	53.868	-0.0281			0.7830

Average delta(2Theta) = 0.012

Maximum delta(2Theta) = 0.038 (peak 27) = 3.1 * average

Figure of Merit F(30) = 8.1 (0.014, 270)

Durbin-Watson serial correlation = 1.912 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00062601

A.4.2.5 Reflexliste und Verfeinerung von Li_{0.5}Ag_{0.5}SbS₂.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 50

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0943 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8840
 Cell_B : 7.9070
 Cell_C : 6.7680
 Cell_Beta : 126.420

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.884(5)
 Cell_B : 7.907(6)
 Cell_C : 6.768(9)
 Cell_Beta : 126.42(4)
 Cell_Volume: 339.5(8)

Number of single indexed lines : 17

Number of unindexed lines : 13

2Theta zeropoint : -0.094(16)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	5.030				---	not indexed	---	1.3	8.0829
2	7.463	0	0	1	7.468	-0.0049	4.6	5.4492	5.4457
3	8.239	1	1	0	8.220	0.0182	23.2	4.9372	4.9481
4	9.584				---	not indexed	---	1.2	4.2455
5	9.891				---	not indexed	---	0.7	4.1138
6	10.655				---	not indexed	---	3.1	3.8197
7	11.364				---	not indexed	---	1.2	3.5822
8	12.742	0	2	1	12.729	0.0125	60.7	3.1961	3.1992
9	13.332	-1	1	2	13.322	0.0098	6.1	3.0551	3.0574
10	14.636	-2	2	1	14.599	0.0367	100.0	2.7843	2.7913
11	14.852				---	not indexed	---	45.0	2.7440
12	15.453	0	3	0	15.467	-0.0135	1.2	2.6379	2.6356
13	16.120	1	2	1	16.152	-0.0324	0.9	2.5294	2.5244
14	16.414				---	not indexed	---	1.0	2.4844
15	16.772	1	3	0	16.757	0.0147	6.3	2.4318	2.4339
16	17.572				---	not indexed	---	0.7	2.3219
17	18.509				---	not indexed	---	0.6	2.2052
18	19.787	-1	3	2	19.797	-0.0101	2.6	2.0641	2.0631
19	19.955				---	not indexed	---	1.6	2.0469
20	20.705	0	4	0	20.671	0.0332	22.5	1.9736	1.9767
		-4	0	2	20.734	-0.0296			1.9708
21	20.858	-2	2	3	20.862	-0.0043	31.9	1.9592	1.9588
22	21.353	-4	1	2	21.376	-0.0235	1.3	1.9143	1.9123
23	22.283	-3	3	2	22.259	0.0235	2.3	1.8354	1.8373
24	23.292				---	not indexed	---	1.1	1.7569
25	24.338	-4	2	3	24.313	0.0251	16.4	1.6824	1.6841
		-2	4	2	24.318	0.0199			1.6838
26	24.627	3	0	1	24.588	0.0382	6.3	1.6630	1.6656
		-3	3	3	24.632	-0.0049			1.6627
27	25.529	-4	0	4	25.496	0.0327	11.3	1.6052	1.6072
		2	1	2	25.517	0.0115			1.6059
28	26.709	-1	5	1	26.707	0.0024	1.7	1.5354	1.5356
		3	2	1	26.719	-0.0096			1.5349
		1	5	0	26.728	-0.0185			1.5344
		-5	1	3	26.739	-0.0299			1.5338
29	27.114	2	2	2	27.078	0.0356	0.7	1.5129	1.5149
		-4	3	1	27.142	-0.0280			1.5114
30	28.787	-1	2	4	28.775	0.0126	1.4	1.4267	1.4273
		-1	5	2	28.775	0.0124			1.4273
31	29.401				---	not indexed	---	4.4	1.3975
32	29.850				---	not indexed	---	2.4	1.3770
33	30.543	-3	0	5	30.528	0.0145	0.7	1.3465	1.3471
		-3	5	2	30.560	-0.0171			1.3457
34	30.916	3	0	2	30.915	0.0016	0.4	1.3306	1.3307
35	32.118	-6	0	4	32.137	-0.0191	3.0	1.2820	1.2813
		2	0	3	32.138	-0.0192			1.2813
		0	6	1	32.150	-0.0311			1.2808
36	32.349	3	4	1	32.334	0.0145	3.7	1.2731	1.2737
		-6	0	2	32.349	-0.0000			1.2731
		-4	2	5	32.353	-0.0044			1.2730
		-5	3	4	32.357	-0.0078			1.2728
		-3	5	3	32.368	-0.0190			1.2724
37	32.993	-2	6	1	32.970	0.0228	5.8	1.2490	1.2498
38	33.351	4	4	0	33.321	0.0303	3.7	1.2359	1.2370
39	36.289	-6	2	5	36.272	0.0173	2.9	1.1388	1.1393
		2	5	2	36.304	-0.0147			1.1384

40	36.580	-2	6	3	36.324	-0.0347			1.1378
		0	7	0	36.598	-0.0187	1.5	1.1301	1.1295
41	37.153	-3	4	5	37.155	-0.0023	0.7	1.1133	1.1132
		4	0	2	37.167	-0.0134			1.1129
		-1	7	1	37.179	-0.0261			1.1125
42	38.485	-7	2	3	38.477	0.0078	2.6	1.0761	1.0763
		-4	6	3	38.505	-0.0204			1.0756
		-6	4	4	38.520	-0.0348			1.0752
		2	4	3	38.520	-0.0349			1.0752
43	38.731	-6	4	2	38.701	0.0305	0.7	1.0695	1.0703
		-5	5	4	38.707	0.0239			1.0702
		-7	1	5	38.715	0.0157			1.0699
		-1	7	2	38.744	-0.0131			1.0692
44	41.586	-7	3	5	41.576	0.0095	0.5	0.9990	0.9993
		-3	7	3	41.578	0.0082			0.9992
		-1	6	4	41.603	-0.0174			0.9986
45	42.202	-8	0	4	42.190	0.0126	0.5	0.9851	0.9854
46	44.063	-6	1	7	44.072	-0.0089	1.5	0.9454	0.9453
		-2	8	2	44.099	-0.0363			0.9447
47	44.708	6	4	0	44.717	-0.0093	0.9	0.9325	0.9323
		6	1	1	44.717	-0.0099			0.9323
		-4	2	7	44.736	-0.0287			0.9319
48	47.959	-4	8	3	47.942	0.0174	0.5	0.8726	0.8729
		2	5	4	47.971	-0.0118			0.8724
		-8	4	5	47.981	-0.0217			0.8723
		-9	0	4	47.991	-0.0314			0.8721
49	49.393	-9	1	6	49.367	0.0264	0.3	0.8488	0.8493
		-1	9	2	49.369	0.0241			0.8492
		-2	8	4	49.388	0.0046			0.8489
		-7	5	6	49.390	0.0032			0.8489
		-9	0	3	49.397	-0.0045			0.8488
		1	9	1	49.406	-0.0131			0.8486
		-5	7	5	49.408	-0.0148			0.8486
50	53.835	-5	8	5	53.821	0.0141	0.5	0.7834	0.7836
		4	3	4	53.864	-0.0293			0.7830

Average delta(2Theta) = 0.014

Maximum delta(2Theta) = 0.037 (peak 10) = 2.6 * average

Figure of Merit F(30) = 6.0 (0.015, 328)

Durbin-Watson serial correlation = 1.789 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.000857

A.4.2.6 Reflexliste und Verfeinerung von Li_{0.4}Ag_{0.6}SbS₂.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 26

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.1187 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8860

Cell_B : 7.9070

Cell_C : 6.7630

Cell_Beta : 126.510

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.886(7)

Cell_B : 7.907(6)

Cell_C : 6.763(6)

Cell_Beta : 126.51(6)

Cell_Volume: 338.9(6)

Number of single indexed lines : 14

Number of unindexed lines : 4

2Theta zeropoint : -0.119(15)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.479	0	0	1	7.482	-0.0034	1.6	5.4381	5.4356
2	8.242	1	1	0	8.225	0.0172	10.3	4.9352	4.9455
3	10.961		---	not indexed	---		1.2	3.7133	
4	12.736	0	2	1	12.737	-0.0017	73.7	3.1976	3.1972
5	13.334	-1	1	2	13.336	-0.0020	2.0	3.0547	3.0543
6	14.614	-2	2	1	14.597	0.0171	100.0	2.7884	2.7916
7	14.859		---	not indexed	---		33.1	2.7427	
8	16.748	-1	3	1	16.725	0.0230	2.4	2.4352	2.4386
		-3	1	2	16.725	0.0225			2.4385
		1	3	0	16.759	-0.0116			2.4336
9	20.655	0	4	0	20.672	-0.0165	17.6	1.9782	1.9767
10	20.838	-2	2	3	20.875	-0.0372	34.0	1.9611	1.9576
11	23.376		---	not indexed	---		2.2	1.7506	
12	24.291	-3	0	4	24.262	0.0295	14.2	1.6856	1.6876
		-4	2	3	24.307	-0.0159			1.6845
		-2	4	2	24.319	-0.0275			1.6837
13	24.612	3	0	1	24.623	-0.0112	5.2	1.6640	1.6633
		-3	3	3	24.633	-0.0212			1.6626
14	25.501	-4	0	4	25.498	0.0028	11.9	1.6069	1.6071
15	29.329	-2	3	4	29.306	0.0233	3.5	1.4009	1.4020
16	29.765		---	not indexed	---		2.0	1.3808	
17	29.961	-4	3	4	29.959	0.0019	1.1	1.3720	1.3721
18	32.011	-5	0	5	32.025	-0.0140	1.6	1.2862	1.2857
		0	2	4	32.040	-0.0283			1.2851
19	32.282	-3	2	5	32.326	-0.0443	3.8	1.2757	1.2740
20	32.916	5	1	0	32.919	-0.0024	5.7	1.2518	1.2517
21	33.329	4	4	0	33.339	-0.0096	2.8	1.2367	1.2364
22	36.167	-2	5	4	36.134	0.0325	2.5	1.1426	1.1435
		5	3	0	36.172	-0.0047			1.1424
23	36.477	2	6	1	36.466	0.0105	1.8	1.1332	1.1335
24	38.428	-5	4	5	38.424	0.0038	1.8	1.0776	1.0777
		0	1	5	38.452	-0.0243			1.0770
		-7	2	3	38.471	-0.0434			1.0765
25	42.156	-7	1	1	42.143	0.0133	0.6	0.9861	0.9864
		-8	0	4	42.178	-0.0218			0.9856
26	47.199	-1	6	5	47.198	0.0012	0.5	0.8859	0.8859
		-2	0	7	47.203	-0.0043			0.8858

Average delta(2Theta) = 0.012

Maximum delta(2Theta) = 0.044 (peak 19) = 3.7 * average

Figure of Merit F(22) = 3.3 (0.012, 552)

Durbin-Watson serial correlation = 1.242

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00067531

A.4.2.7 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 24

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.1324 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8850

Cell_B : 7.9010

Cell_C : 6.7620

Cell_Beta : 126.530

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.885(6)

Cell_B : 7.901(6)

Cell_C : 6.762(5)

Cell_Beta : 126.53(3)

Cell_Volume: 338.5(5)

Number of single indexed lines : 16

Number of unindexed lines : 4

Anhang

2Theta zeropoint : -0.132(14)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.472	0	0	1	7.485	-0.0134	1.2	5.4429	5.4332
2	8.251	1	1	0	8.229	0.0217	8.3	4.9299	4.9428
3	10.975		---	not indexed	---		1.6	3.7086	
4	12.745	0	2	1	12.746	-0.0010	72.7	3.1953	3.1951
5	13.353	-1	1	2	13.340	0.0123	2.0	3.0505	3.0533
6	14.620	-2	2	1	14.604	0.0163	100.0	2.7873	2.7904
7	14.874		---	not indexed	---		37.2	2.7400	
8	16.756	-3	1	2	16.728	0.0289	2.3	2.4340	2.4382
		-1	3	1	16.736	0.0204			2.4369
		1	3	0	16.771	-0.0149			2.4318
9	19.907	1	3	1	19.908	-0.0009	1.4	2.0518	2.0517
10	20.655	0	4	0	20.688	-0.0325	20.7	1.9782	1.9752
11	20.848	-2	2	3	20.882	-0.0334	39.9	1.9601	1.9570
12	23.385		---	not indexed	---		2.4	1.7500	
13	24.292	-3	0	4	24.265	0.0266	16.5	1.6856	1.6874
		-4	2	3	24.312	-0.0197			1.6842
14	24.620	3	0	1	24.635	-0.0146	6.9	1.6634	1.6625
		-3	3	3	24.641	-0.0213			1.6620
15	25.510	-4	0	4	25.500	0.0102	14.5	1.6063	1.6070
16	28.732	-5	1	4	28.722	0.0096	0.6	1.4294	1.4298
17	29.326	-2	3	4	29.318	0.0075	3.9	1.4011	1.4014
18	29.829		---	not indexed	---		2.0	1.3779	
19	32.222	2	0	3	32.216	0.0060	4.0	1.2780	1.2782
20	32.917	5	1	0	32.932	-0.0153	6.5	1.2518	1.2512
21	33.352	4	4	0	33.357	-0.0049	3.3	1.2359	1.2357
22	36.187	-2	5	4	36.154	0.0335	3.1	1.1419	1.1429
		5	3	0	36.189	-0.0016			1.1419
23	36.521	2	6	1	36.493	0.0282	1.7	1.1319	1.1327
24	38.425	-5	4	5	38.435	-0.0103	2.0	1.0777	1.0774

Average delta(2Theta) = 0.014

Maximum delta(2Theta) = 0.033 (peak 11) = 2.4 * average

Figure of Merit $F(2\theta) = 4.7$ (0.014, 310)

Durbin-Watson serial correlation = 1.566 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00075128$

A.4.2.8 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.2}\text{Ag}_{0.8}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 25

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.1202 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8810
Cell_B : 7.9000
Cell_C : 6.7660
Cell_Beta : 126.520

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.881(12)
Cell_B : 7.900(10)
Cell_C : 6.766(9)
Cell_Beta : 126.52(9)
Cell_Volume: 338.5(10)

Number of single indexed lines : 11

Number of unindexed lines : 9

2Theta zeropoint : -0.12(3)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	8.250	1	1	0	8.231	0.0188	7.7	4.9304	4.9416
2	10.545		---	not indexed	---		2.2	3.8593	
3	10.981		---	not indexed	---		3.3	3.7067	
4	12.722	0	2	1	12.743	-0.0218	100.0	3.2011	3.1957
5	14.254		---	not indexed	---		14.9	2.8584	
6	14.600	-2	2	1	14.608	-0.0080	86.9	2.7911	2.7896
7	14.866		---	not indexed	---		53.3	2.7414	
8	16.739	-3	1	2	16.732	0.0072	1.7	2.4365	2.4375
		-1	3	1	16.737	0.0023			2.4368
		1	3	0	16.774	-0.0344			2.4315
9	20.612		---	not indexed	---		22.9	1.9824	
10	20.901	-2	2	3	20.872	0.0289	30.7	1.9552	1.9579
11	23.362		---	not indexed	---		3.0	1.7517	
12	23.828		---	not indexed	---		3.8	1.7179	
13	24.282	-3	0	4	24.252	0.0302	11.9	1.6862	1.6883
		-4	2	3	24.315	-0.0328			1.6840
14	24.633	3	0	1	24.636	-0.0030	7.6	1.6626	1.6624
		-3	3	3	24.639	-0.0060			1.6622
15	25.482	-4	0	4	25.494	-0.0121	14.1	1.6081	1.6073
16	28.645	1	4	2	28.620	0.0242	0.6	1.4336	1.4348
17	29.283	-2	3	4	29.303	-0.0195	2.8	1.4030	1.4021
18	29.730		---	not indexed	---		1.9	1.3824	
19	30.060	0	5	2	30.095	-0.0355	1.3	1.3676	1.3660
20	32.193	0	6	1	32.179	0.0135	3.8	1.2791	1.2797
		2	0	3	32.202	-0.0095			1.2788
21	32.937	5	1	0	32.944	-0.0069	5.0	1.2510	1.2508
22	33.460	-4	5	2	33.445	0.0149	3.6	1.2320	1.2326
23	36.160	-2	5	4	36.142	0.0172	2.8	1.1428	1.1433
24	36.545		---	not indexed	---		1.9	1.1311	
25	38.415	-7	2	4	38.380	0.0343	1.3	1.0780	1.0789
		-5	4	5	38.430	-0.0156			1.0776
		0	1	5	38.442	-0.0274			1.0773

Average delta(2Theta) = 0.017

Maximum delta(2Theta) = 0.035 (peak 19) = 2.1 * average

Figure of Merit F(16) = 3.1 (0.017, 309)

Durbin-Watson serial correlation = 1.601

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.0010598

A.4.2.9 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{SbS}_2$.

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 20

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.1412 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B P

Initial cell parameters :

Cell_A : 7.8680

Cell_B : 7.9090

Cell_C : 6.7600

Cell_Beta : 126.590

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.868(9)

Cell_B : 7.909(15)

Cell_C : 6.760(8)

Cell_Beta : 126.59(4)

Cell_Volume: 337.8(11)

Number of single indexed lines : 11

Number of unindexed lines : 7

2Theta zeropoint : -0.14(3)

Final 2Theta window : 0.0300

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

Anhang

1	10.999				---	not indexed	---		2.9	3.7005	
2	12.742	0	2	1	12.742	0.0005	100.0	3.1960	3.1961		
3	14.290				---	not indexed	---		13.7	2.8513	
4	14.603	-2	2	1	14.612	-0.0096	94.1	2.7906	2.7888		
5	14.892				---	not indexed	---		46.9	2.7367	
6	20.623				---	not indexed	---		23.5	1.9813	
7	20.901	-2	2	3	20.880	0.0218	30.0	1.9552	1.9572		
8	23.369				---	not indexed	---		3.3	1.7511	
9	23.902	-2	3	3	23.904	-0.0024	3.5	1.7127	1.7125		
10	24.281	-3	0	4	24.271	0.0104	11.6	1.6863	1.6870		
11	24.634	-3	3	3	24.640	-0.0060	7.0	1.6625	1.6621		
12	25.501	-4	0	4	25.514	-0.0134	13.4	1.6069	1.6061		
13	29.271	3	3	1	29.274	-0.0023	2.5	1.4036	1.4035		
14	29.859				---	not indexed	---		2.1	1.3766	
15	31.916	1	6	0	31.906	0.0103	1.2	1.2899	1.2903		
		-2	0	5	31.920	-0.0040			1.2898		
16	32.264	2	0	3	32.279	-0.0157	3.2	1.2764	1.2758		
17	32.926	4	2	1	32.909	0.0166	4.4	1.2514	1.2521		
18	33.405	4	4	0	33.405	-0.0000	3.5	1.2340	1.2340		
19	36.130	3	5	1	36.104	0.0263	1.7	1.1437	1.1445		
		-1	2	5	36.112	0.0188			1.1442		
		-6	3	2	36.129	0.0017			1.1437		
		-2	5	4	36.138	-0.0078			1.1434		
20	36.442				---	not indexed	---		2.1	1.1342	

Average delta(2Theta) = 0.008

Maximum delta(2Theta) = 0.022 (peak 7) = 2.7 * average

Figure of Merit F(13) = 6.3 (0.008, 258)

Durbin-Watson serial correlation = 2.536

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00058509

A.5 Anhang zu Kapitel 8

A.5.1 Anhang zu Kapitel 8.2

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 109

2Theta window : 0.040

2Theta zeropoint : -0.0072 (refineable)

Symmetry : Triclinic P

Initial cell parameters :

Cell_A : 6.0357
 Cell_B : 6.4269
 Cell_C : 8.1133
 Cell_Alpha : 114.524
 Cell_Beta : 76.206
 Cell_Gamma : 117.986

Refined cell parameters :

Cell_A : 6.0357(5)
 Cell_B : 6.4269(6)
 Cell_C : 8.1133(7)
 Cell_Alpha : 114.524(5)
 Cell_Beta : 76.206(6)
 Cell_Gamma : 117.986(6)
 Cell_Volume: 252.47(5)

Number of single indexed lines : 62

Number of unindexed lines : 5

2Theta zeropoint : -0.007(3)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.004	0	0	1	11.998	0.0061	100.0	7.3668	7.3705
2	16.657	1	0	0	16.644	0.0125	51.1	5.3181	5.3221
		0	1	0	16.686	-0.0293			5.3088
3	16.772	0	-1	1	16.766	0.0060	27.4	5.2818	5.2837
4	17.440	1	-1	1	17.429	0.0106	64.9	5.0810	5.0841
5	17.984	-1	1	0	17.973	0.0104	33.6	4.9285	4.9314
6	20.030	1	0	1	20.025	0.0050	13.4	4.4295	4.4306
7	21.105	-1	0	1	21.097	0.0070	5.2	4.2062	4.2076
8	23.851	0	1	1	23.851	0.0000	28.3	3.7278	3.7278
9	24.041	0	-1	2	24.020	0.0211	20.7	3.6986	3.7018
		1	-1	2	24.037	0.0048			3.6994
10	24.132	0	0	2	24.130	0.0015	82.2	3.6850	3.6852
11	25.226	-1	1	1	25.227	-0.0018	3.9	3.5276	3.5274
12	27.829	1	-2	1	27.820	0.0093	47.5	3.2032	3.2043
13	28.712	1	0	2	28.682	0.0305	23.1	3.1067	3.1099
		-1	-1	1	28.705	0.0071			3.1074
14	29.911	2	-1	1	29.901	0.0104	90.8	2.9848	2.9858
15	30.099	1	-2	2	30.111	-0.0112	6.6	2.9666	2.9655
16	30.666	-1	2	0	30.674	-0.0076	13.8	2.9131	2.9123
17	31.509	0	-2	1	31.503	0.0066	5.1	2.8370	2.8376
18	33.671	2	-2	1	33.652	0.0195	13.4	2.6596	2.6611
		2	0	0	33.653	0.0181			2.6610
19	33.930	0	-2	2	33.904	0.0258	67.3	2.6399	2.6419
		-1	-1	2	33.930	0.0005			2.6400
		2	-1	2	33.966	-0.0353			2.6373
20	34.139	0	1	2	34.145	-0.0052	34.3	2.6242	2.6238
21	34.351	0	-1	3	34.349	0.0024	9.8	2.6085	2.6087
22	34.882				---	not indexed	---	3.5	2.5701
23	35.245	2	-2	2	35.279	-0.0336	2.7	2.5444	2.5420
24	35.478	-1	1	2	35.476	0.0015	5.8	2.5282	2.5283
25	35.829	-2	1	1	35.821	0.0077	1.7	2.5043	2.5048
26	36.516	-2	0	1	36.487	0.0286	10.6	2.4587	2.4606
		0	0	3	36.545	-0.0287			2.4568
27	37.621	-1	2	1	37.621	-0.0005	23.3	2.3890	2.3890
28	39.927	0	2	1	39.929	-0.0022	0.7	2.2562	2.2560
29	40.211	0	-2	3	40.215	-0.0033	0.7	2.2409	2.2407

Anhang

30	40.698	2	0	2	40.696	0.0021	7.9	2.2152	2.2153
31	40.792	1	1	2	40.791	0.0008	7.4	2.2103	2.2103
32	41.268	-1	0	3	41.268	-0.0005	11.0	2.1859	2.1859
33	41.571	2	-1	3	41.568	0.0031	10.7	2.1706	2.1708
34	42.396	-1	-1	3	42.383	0.0130	1.0	2.1303	2.1309
35	42.830	-2	2	1	42.820	0.0097	2.3	2.1097	2.1102
36	43.060	1	-3	1	43.069	-0.0093	0.7	2.0990	2.0986
37	44.028	1	2	0	44.006	0.0216	3.3	2.0551	2.0560
		2	-3	2	44.018	0.0095			2.0555
38	44.169	-2	1	2	44.169	0.0007	1.5	2.0488	2.0488
39	44.514	-2	-1	1	44.527	-0.0133	9.1	2.0337	2.0332
40	45.518	1	-1	4	45.524	-0.0067	1.3	1.9912	1.9909
41	45.863	3	-2	1	45.842	0.0208	7.6	1.9770	1.9778
		3	-1	1	45.901	-0.0382			1.9754
42	46.838	3	-2	2	46.855	-0.0163	4.6	1.9381	1.9374
43	47.115	2	-3	3	47.094	0.0216	12.4	1.9273	1.9282
		-1	1	3	47.125	-0.0100			1.9269
		-1	2	2	47.129	-0.0136			1.9268
44	48.523	0	-3	2	48.523	0.0004	12.5	1.8747	1.8747
		-2	-1	2	48.528	-0.0054			1.8745
45	48.835	0	2	2	48.821	0.0142	6.2	1.8634	1.8639
		1	2	1	48.866	-0.0312			1.8623
46	49.039	2	0	3	49.040	-0.0013	9.4	1.8561	1.8561
47	49.200	0	-2	4	49.186	0.0141	21.4	1.8504	1.8509
		2	-2	4	49.221	-0.0211			1.8497
48	49.417	0	0	4	49.422	-0.0058	2.9	1.8428	1.8426
49	50.171				---	not indexed	---	1.9	1.8169
50	51.152	3	-2	3	51.143	0.0086	4.3	1.7843	1.7846
51	51.559	3	-3	2	51.551	0.0083	19.6	1.7712	1.7714
		1	0	4	51.557	0.0018			1.7712
52	51.878	0	-3	3	51.871	0.0071	5.5	1.7610	1.7612
53	52.189	3	-3	1	52.182	0.0077	4.6	1.7513	1.7515
54	52.349	3	0	1	52.342	0.0062	3.2	1.7463	1.7465
55	52.851	-1	-1	4	52.851	-0.0001	4.0	1.7309	1.7309
56	52.926	2	1	2	52.931	-0.0050	2.6	1.7286	1.7284
57	53.452	-1	0	4	53.457	-0.0048	7.5	1.7128	1.7127
		-1	3	1	53.467	-0.0147			1.7124
58	53.764	-3	0	1	53.757	0.0074	16.4	1.7036	1.7038
		-3	2	1	53.763	0.0014			1.7037
59	54.267	3	-1	3	54.285	-0.0185	0.4	1.6890	1.6885
60	54.543	-2	1	3	54.546	-0.0035	5.3	1.6811	1.6810
61	55.111	-2	3	1	55.115	-0.0044	2.8	1.6651	1.6650
62	55.401	-2	-1	3	55.397	0.0047	3.9	1.6571	1.6572
63	55.894	-3	3	0	55.888	0.0052	6.0	1.6437	1.6438
64	56.270	3	0	2	56.271	-0.0012	2.0	1.6336	1.6335
65	56.983	1	-2	5	56.986	-0.0036	1.8	1.6148	1.6147
66	57.539	-3	1	2	57.559	-0.0198	6.0	1.6005	1.6000
67	58.183	3	-2	4	58.182	0.0000	3.7	1.5843	1.5843
68	58.466	2	2	0	58.455	0.0101	2.2	1.5773	1.5776
		0	1	4	58.494	-0.0281			1.5766
69	58.625	2	-4	3	58.614	0.0104	2.1	1.5734	1.5737
70	59.266	2	-4	1	59.279	-0.0138	1.6	1.5579	1.5576
71	59.447	-2	-2	2	59.442	0.0044	4.0	1.5536	1.5537
		-1	-3	2	59.454	-0.0071			1.5534
		3	-3	4	59.464	-0.0177			1.5532
72	59.611	0	2	3	59.582	0.0288	2.8	1.5497	1.5504
		2	-2	5	59.602	0.0088			1.5499
73	59.800	-1	1	4	59.818	-0.0184	2.1	1.5453	1.5449
74	60.003	0	-2	5	60.007	-0.0045	1.8	1.5405	1.5404
75	60.283	1	-4	3	60.277	0.0054	3.6	1.5340	1.5342
76	61.621	3	-4	2	61.603	0.0177	2.0	1.5039	1.5043
		3	1	0	61.628	-0.0069			1.5038
77	61.769	1	3	0	61.737	0.0328	4.4	1.5006	1.5014
		2	-3	5	61.764	0.0049			1.5008
		-3	2	2	61.781	-0.0117			1.5004
78	62.291	2	2	1	62.290	0.0018	6.4	1.4893	1.4894
		-3	-1	1	62.294	-0.0026			1.4893
		-3	3	1	62.305	-0.0136			1.4890
79	62.618	2	-4	4	62.598	0.0198	2.1	1.4823	1.4828
		-1	-3	3	62.609	0.0082			1.4825
		-2	2	3	62.626	-0.0080			1.4822
80	63.771	3	1	1	63.783	-0.0123	3.2	1.4583	1.4580
81	64.622	4	-3	1	64.610	0.0123	2.4	1.4411	1.4414
		1	0	5	64.633	-0.0110			1.4409
		-4	1	0	64.637	-0.0148			1.4408
82	65.750	-3	-1	2	65.734	0.0169	1.7	1.4191	1.4194
		0	-4	2	65.766	-0.0155			1.4188

		4	-1	2	65.785	-0.0343			1.4184
83	66.161	3	-4	4	66.126	0.0346	0.4	1.4113	1.4119
		1	2	3	66.181	-0.0195			1.4109
84	66.655	-3	0	3	66.626	0.0288	3.7	1.4020	1.4025
		0	-3	5	66.636	0.0195			1.4024
		-3	1	3	66.678	-0.0227			1.4016
85	68.213	-3	4	0	68.181	0.0321	1.5	1.3737	1.3743
		-1	-2	5	68.214	-0.0009			1.3737
86	68.399	-1	-3	4	68.396	0.0024	1.1	1.3705	1.3705
87	68.608	-4	2	1	68.594	0.0138	0.9	1.3668	1.3670
		3	1	2	68.613	-0.0053			1.3667
88	70.122				--- not indexed ---		0.3	1.3409	
89	70.421	4	-1	3	70.395	0.0259	0.6	1.3360	1.3364
90	70.759	4	-4	2	70.750	0.0089	1.9	1.3304	1.3306
		4	0	0	70.753	0.0057			1.3305
91	71.397	4	-4	3	71.374	0.0237	0.9	1.3201	1.3205
		2	0	5	71.388	0.0094			1.3202
		-2	-2	4	71.404	-0.0069			1.3200
92	71.862	2	1	4	71.887	-0.0243	2.2	1.3127	1.3123
		-3	2	3	71.889	-0.0264			1.3123
93	72.314	1	-3	6	72.298	0.0158	2.5	1.3056	1.3058
		3	-4	5	72.317	-0.0024			1.3055
		2	-3	6	72.319	-0.0051			1.3055
94	73.729				--- not indexed ---		0.7	1.2840	
95	75.351	-2	0	5	75.321	0.0298	0.9	1.2603	1.2608
		3	-5	3	75.346	0.0049			1.2604
96	75.941	-4	2	2	75.913	0.0283	3.6	1.2520	1.2524
		3	2	0	75.921	0.0207			1.2523
		2	-1	6	75.971	-0.0297			1.2516
97	76.398				--- not indexed ---		0.5	1.2456	
98	77.479	4	-1	4	77.454	0.0247	2.8	1.2309	1.2313
		3	-5	4	77.458	0.0208			1.2312
		1	-5	3	77.503	-0.0244			1.2306
99	78.242	-1	-4	1	78.216	0.0258	0.6	1.2208	1.2212
		-1	-1	6	78.270	-0.0276			1.2205
100	78.979	1	0	6	78.965	0.0134	0.6	1.2113	1.2115
101	80.055	1	-4	6	80.027	0.0280	1.5	1.1977	1.1980
		4	0	3	80.067	-0.0123			1.1975
102	80.818	-1	4	2	80.810	0.0076	2.0	1.1883	1.1884
		3	-4	6	80.845	-0.0273			1.1880
103	81.600	4	1	0	81.564	0.0360	1.7	1.1789	1.1793
		-3	-2	3	81.620	-0.0208			1.1786
		4	-5	3	81.629	-0.0291			1.1785
104	83.243	5	-2	3	83.248	-0.0055	1.1	1.1597	1.1597
105	84.172	-5	3	0	84.164	0.0079	1.0	1.1493	1.1494
106	86.298	-1	3	4	86.288	0.0102	0.7	1.1263	1.1264
107	86.906	0	-4	6	86.874	0.0319	2.9	1.1200	1.1203
		1	-1	7	86.909	-0.0033			1.1200
		-1	-3	6	86.941	-0.0346			1.1197
108	88.473	-5	1	1	88.467	0.0055	2.0	1.1042	1.1042
		0	-5	4	88.470	0.0022			1.1042
		4	-4	6	88.489	-0.0166			1.1040
109	89.177	3	-5	6	89.174	0.0035	1.0	1.0973	1.0973
		0	3	4	89.187	-0.0101			1.0972

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.034 (peak 23) = 4.0 * average

Figure of Merit F(30) = 83.5 (0.007, 48)

Durbin-Watson serial correlation = 1.673 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 7.6888e-005

A.5.2 Anhang zu Kapitel 8.3

Tabelle A.5.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_q (in \AA^2) für $\text{Li}_{1.98}\text{Cu}_{1.02}\text{AsS}_3$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As01	0,0060(2)	0,0095(2)	0,0045(2)	-0,0007(2)	-0,0001(2)	-0,0055(2)
S01	0.0067(3)	0.0102(4)	0.0092(3)	0.0024(3)	0.0016(3)	0.0061(3)
S02	0.0087(3)	0.0096(3)	0.0080(3)	0.0023(3)	0.0022(3)	0.0059(3)
S03	0.0083(3)	0.0097(4)	0.0075(3)	0.0010(3)	0.0013(3)	0.0062(3)
Li01/Cu01	0.0088(3)	0.0100(3)	0.0170(3)	0.0022(2)	0.0002(2)	0.0064(2)
Li02/Cu02	0.011(1)	0.019(2)	0.021(2)	0.008(1)	0.004(1)	0.007(1)
Li03	0.022(5)	0.033(5)	0.017(4)	0.009(4)	-0.010(3)	0.006(4)
Li04	0.074(8)	0.023(5)	0.047(6)	0.020(5)	0.052(6)	0.029(5)