

Synthese und Charakterisierung kristalliner Lithiumionenleiter



DISSERTATION

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

vorgelegt von

Florian Wegner

aus

Landshut

Februar 2025

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2019 bis Dezember 2024 im Fach anorganische Chemie an der Universität Regensburg unter der Leitung von Prof. Dr. Arno Pfitzner angefertigt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: 12.02.2025

Tag der mündlichen Prüfung: 20.05.2025

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Rainer Müller

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Richard Weihrich

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

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich herzlich bei den folgenden Personen bedanken:

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, die freie Hand bezüglich der Themenwahl, die Unterstützung in wissenschaftlichen Fragen und die zahlreichen freundschaftlichen Gespräche abseits des Arbeitsalltages.

Herrn Prof. Dr. Richard Weihrich für die zahlreichen, ausführlichen wissenschaftlichen und auch freundschaftlichen Diskussionen.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die gute Zusammenarbeit am Lehrstuhl, im Rahmen der Praktikabetreuung und natürlich im Bezug auf sämtliche Fragen der Pulverdiffraktometrie.

Herrn Dr. Florian Pielhofer für die gute Zusammenarbeit am Lehrstuhl, die ausführliche Beratung in Fragen der theoretischen Rechnungen sowie für zahlreiche wissenschaftliche und freundschaftliche Gespräche.

Herrn Dr. Florian Wisser für die neuen Blickwinkel auf die Festkörperchemie und die zahlreichen wissenschaftlichen Gespräche.

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

Herrn Florian Truksa für die Unterstützung beim Entwurf und der Beschaffung neuer Syntheseapparaturen.

Frau Ulrike Schießl für die Durchführung thermischer Analysen.

Herrn Ferdinand Gigl für die Unterstützung am Elektronenmikroskop und die zahlreichen freundlichen Gespräche.

Frau Katharina Trögl und Frau Bianca Heiligtage für die Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten.

Herrn Dr. Christian Strakos, Herrn Michael Furtmair und Herrn Maximilian Kunstmann für die jahrelange Freundschaft und den Zusammenhalt im Grundstudium.

Herrn Dr. Christian Klimas für die hervorragende Betreuung im Bachelorstudium, die jahrelange Laborkameradschaft und Unterstützung innerhalb und außerhalb der Universität sowie für die jahrelange Freundschaft.

Frau Dr. Franziska Kamm für die jahrelange Laborkameradschaft und die Unterstützung bei theoretischen Rechnungen.

Frau Dr. Claudia De Giorgi, Herrn Dr. Christian Klimas, Herrn Florian Buchecker, Frau Dr. Franziska Kamm und Frau Elisabeth Huf für die überragende Stimmung im Büro.

Herrn Martin Schmid, Frau Elisabeth Huf, Herrn Julian Schiller, Herrn Felix Uhlig und Herrn Sven Schedlowski für die Unterstützung im Labor im Rahmen von Bachelorarbeiten, Masterarbeiten, Forschungspraktika und die gute Kameradschaft.

Ich möchte mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die angenehme Atmosphäre und für die fachlichen sowie unterhaltsamen Gespräche bedanken: Frau Elisabeth Sturm, Frau Daniela Garcia, Frau Jasmin Hüller, Frau Heidi Kastl, Frau Lea Huber, Herrn Maximilian Obermeier, Frau Susan Rank, Herrn Martin Rosenhammer, Herrn Rafal Samp, Herrn Dr. Christoph Meier, Herrn Dr. Maximilian Simmann, Herrn Dr. Thomas Rothenaigner, Herrn Dr. Thomas Buchecker, Herrn Dr. Philipp Schmid, Herrn Serkan Damnali, Frau Dr. Ria Mandal, Herrn Dr. Salil Bal, Herrn Dr. Igor Plokhikh, Herrn Dr. Sebastian Fäth und Herrn Severin Bauer

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und meiner Schwester für die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Florian Wegner

Regensburg, 12.02.2025

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorab in Fachzeitschriften publiziert:

F. Wegner, F. Kamm, Dr. F. Pielhofer, Prof. Dr. A. Pfitzner Li_3As and Li_3P revisited: DFT modelling on phase stability and ion conductivity *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2022**, 648, e202100358

F. Wegner, F. Kamm, Dr. F. Pielhofer, Prof. Dr. A. Pfitzner Li_3TrAs_2 ($\text{Tr}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) - Derivatives of the antiferrotype structure, conductivities and electronic structure *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2022**, 649, e202200330

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorie	7
2.1	Ionenleitung im Festkörper	7
2.2	Impedanz-Spektroskopie	10
3	Experimentelles	13
3.1	Präparative Arbeiten	13
3.2	Einkristalldiffraktometrie	19
3.3	Pulverdiffraktometrie	19
3.4	Impedanzspektroskopie	20
3.5	Differenzthermoanalyse	21
3.6	Rasterelektronenmikroskopie	21
3.7	Dichtefunktionaltheorie	21
4	Binäre Lithiumpnictide	23
4.1	Übersicht	23
4.2	Darstellung	24
4.3	Charakterisierung	25
4.3.1	Kristallographische Untersuchungen	25
4.3.2	DFT - Rechnungen	32
4.3.3	Impedanzspektroskopie	34
5	Ternäre Lithiumverbindungen - aliovalente Substitution des Lithiums in Lithiumpnictiden	36
5.1	Arsenide	36
5.1.1	$\text{Li}_8 Tt\text{As}_4$ ($Tt = \text{Si, Ge, Sn}$)	36
5.1.2	$\text{Li}_9 Tr\text{As}_4$ ($Tr = \text{Al, Ga, In}$)	50
5.1.3	$\text{Li}_3 Tr\text{As}_2$ ($Tr = \text{Al, Ga, In}$)	64
5.2	Nitride	82
5.2.1	Synthese von Li_8GeN_4	83

6	Lithiumnitridhalogenide und Lithiumnitridchalcogenide	88
6.0.1	Lithiumnitridhalogenide	88
6.0.2	Lithiumnitridchalcogenide	110
7	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	125

1 Einleitung

In der heutigen Zeit, in der Themen wie Energiewende, Verkehrswende und Energieknappheit die Nachrichten dominieren, ist Forschung zur effizienten Energiespeicherung ein Thema von höchster Priorität. Da heute Batterien im täglichen Leben kaum mehr wegzudenken sind, war die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2019 an drei Batterieforscher keine Überraschung. John Bannister Goodenough, Michael Stanley Whittingham und Akira Yoshino erhielten den Preis für ihre Beiträge zur Entwicklung des modernen Lithiumionenakkumulators.^{[1][2][3]} Dieser wurde 1991 von Sony erstmals auf den Markt gebracht und enthält einen Elektrolyten auf Polycarbonatbasis.^[4] Diese organischen Elektrolyte sind brennbar und stellen somit ein Sicherheitsrisiko dar.^[5] Dieses Sicherheitsrisiko hat einen immensen Einfluss auf das Leben eines Nutzers eines Elektroautos mit Lithiumionenakkumulator, aber auch in Flugzeugen ist das Mitführen von portablen Geräten mit einem solchen Energiespeicher aufgrund der Brandgefahr limitiert. Ein nicht brennbarer Elektrolyt würde also dazu beitragen die Sicherheit im täglichen Umgang mit portablen Energiespeichern deutlich zu erhöhen. Eine Möglichkeit für einen nicht brennbaren Elektrolyten sind Feststoffelektrolyte auf Basis einer Keramik. Dass Lithiumnitrid Li_3N als Feststoff Lithiumionen leiten kann ist jedem Chemiker bekannt.^[6] Für die technische Anwendung muss nun ein Feststoffelektrolyt gefunden werden, der elektrochemisch stabil ist und dessen Leitfähigkeit ebenso hoch oder besser verglichen mit den bisher verwendeten Polymerelektrolyten ist. Das Li_3N und ihm verwandte Verbindungen wurden ausführlich untersucht. Beispielsweise bildet Li_3N mit Lithiumhalogeniden die Verbindungsklasse der Lithiumnitridhalogenide. Erste Versuche Li_3N mit Lithiumhalogeniden zu mischen gehen auf *Sattlegger* zurück.^[7] Die Aufklärung der Struktur der Lithiumnitridhalogenide gelang aber erst im späten zwanzigsten Jahrhundert. *Marx* konnte hier mithilfe von modernen Techniken zur Strukturaufklärung die Systeme $\text{Li}_3\text{N-LiX}$ ($X=\text{Cl, Br, I}$) untersuchen und fand zahlreiche Verbindungen.^{[8][9][10]} Leitfähigkeitsmessungen an diesen Verbindungen sind dokumentiert, aber niemals vollständig an phasenreinen Proben.^[11] *Marx* und *Niewa* konnten Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts eine weitere Klasse an Mischverbindungen des Li_3N synthetisieren, die Lithiumnitridchalcogenide. Hier sind die Verbindungen Li_9NS_3 , $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ bekannt.^{[12][13]} In Tabelle 1.1 sind die bekannten Verbindungen der Lithiumnitridhalogenide und -chalcogenide entsprechend ihrem Gehalt an Li_3N tabelliert. An Proben der Lithiumnitridchalcogenide wurden bis heute keine Leitfähigkeitsuntersuchungen angestellt. Dies ist insofern verwunderlich, da

Tabelle 1.1 Literaturbekannte Lithiumnitridhalogenide und -chalcogenide.

Verhältnis $\frac{Li_3N}{LiX}$	Chloride	Bromide	Iodide	Sulfide	Selenide	Telluride
3:1		$Li_{10}N_3Br^{[14]}$				
2:1			$Li_7N_2I^{[10]}$		$Li_8N_2Se^{[13]}$	$Li_8N_2Te^{[13]}$
1:1	$Li_4NCl^{[8]}$					
1:2	$Li_5NCl_2^{[15]}$	$Li_5NBr_2^{[9]}$				
1:3		$Li_6NBr_3^{[16]}$	$Li_6NI_3^{[16]}$	$Li_9NS_3^{[12]}$		

nicht nur lithiumhaltige Nitride gute Ionenleiter sind. Auch chalcogenbasierte Materialien zeigen hohe ionische Leitfähigkeiten. Hier muss das $Li_{10}GeP_2S_{12}$ genannt werden, ein hervorragender Ionenleiter mit Leitfähigkeiten von bis zu $10^{-2} Scm^{-1}$.^[17] Das $Li_{10}GeP_2S_{12}$ ist eine Mischverbindung der Randphasen Li_4GeS_4 und Li_3PS_4 , welche ebenfalls als Lithiumionenleiter bekannt sind.^{[18][19][20]} Diese sulfidbasierten Lithiumionenleiter zeigen eine Struktur aus GeS_4^{4-} und PS_4^{3-} -Tetraedern. Ausgehend vom $Li_{10}GeP_2S_{12}$ wurden die strukturverwandten Verbindungen $Li_{10}SiP_2S_{12}$ und $Li_{10}SnP_2S_{12}$ synthetisiert und charakterisiert.^{[21][22]} Hier erfolgte eine vollständige Substitution des Germaniums in der Verbindung durch Silicium und Zinn. Eine ähnliche Struktur zeigen auch die seit 2016 stärker in den Fokus gerückten Phosphidosilicate. In Verbindungen wie Li_2SiP_2 , $LiSi_2P_3$ und Li_8SiP_4 sind nun SiP_4^{8-} -Tetraeder vorhanden, welche eine höhere Formalladung von -8 tragen und entsprechend mehr Lithiumionen in der Struktur vorhanden sind.^[23] Die ersten Phosphidosilicate zeigen eine ionische Leitfähigkeit im Bereich $10^{-5} Scm^{-1}$.^[24] Spätestens nachdem dem die zu den Verbindungen Li_8SiP_4 und Li_2SiP_2 isotypen Verbindungen Li_8GeP_4 und Li_2GeP_2 gefunden wurden, war klar dass es sich bei den nun als Phosphidotetrelate bezeichneten Verbindungen um eine sehr reichhaltige Verbindungsklasse handelt.^{[25][26]} Doch diese Verbindungsklasse wurde nicht erst 2016 untersucht. *Juza* hat schon 1954 über ein kubisches Li_5SiP_3 berichtet.^[27] In dieser Veröffentlichung wird auch ein Li_5GeP_3 beschrieben, welches dem Li_5SiP_3 sehr ähnlich sein soll. Bei einer genauen Betrachtung der veröffentlichten Kristallstrukturen von Li_8SiP_4 und Li_5SiP_3 fällt auf, dass der Zellparameter a des kubisch primitiven Li_8SiP_4 genau doppelt so groß ist wie der des kubisch flächenzentrierten, fehlgeordneten Li_5SiP_3 . Ebenso wird in der Erstbeschreibung von Li_8SiP_4 erwähnt, dass die Darstellungsversuche welche das Li_5SiP_3 zum Ziel hatten immer Li_8SiP_4 enthielten, aber nie ein Li_5SiP_3 wie von *Juza* beschrieben. Da die technischen Möglichkeiten der Röntgenstrukturanalyse heute viel ausgereifter sind als sie es 1954 waren, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der von *Juza* beschriebene Ver-

bindung schon damals um das Li_8SiP_4 handelte und Überstruktureffekte übersehen wurden. Das kubisch primitive Li_8SiP_4 kann dann als $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur des vermuteten kubisch flächenzentrierten Li_5SiP_3 angesehen werden. Ebendieser Formalismus passt auch auf die Verbindungen Li_5GeP_3 und Li_8GeP_4 sowie Li_5SiAs_3 und das 2019 gefundene Li_8SiAs_4 .^[28] In Tabelle 1.2 sind die Zellparameter einiger ausgewählter Verbindungen, welche von *Juza* nach heutigem Wissensstand unvollständig aufgeklärt wurden, tabelliert. Unter der jeweiligen Verbindung ist die nach heutigem Stand vorliegende Verbindung mit dem entsprechend doppelt so großen Zellparameter a aufgeführt.

Tabelle 1.2 Von *Juza* publizierte Verbindungen mit ihren Zellparametern verglichen mit den neuerdings bekannten Verbindungen im jeweiligen System Li - Tt - Pn

Verbindung	Kristallsystem	Zellparameter / Å	Literatur
Li_5SiP_3	kubisch	$a = 5.84$	[27]
Li_8SiP_4	kubisch	$a = 11.6784(1)$	[24]
Li_5GeP_3	kubisch	$a = 5.88$	[27]
Li_8GeP_4	kubisch	$a = 11.802(1)$	[25]
Li_5SiAs_3	kubisch	$a = 6.04$	[27]
Li_8SiAs_4	kubisch	$a = 12.087(1)$	[28]

Obwohl einige Verbindungen, welche in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts erstmalig beschrieben wurden, offensichtlich in ihrer kristallographischen Beschreibung unvollständig sind, scheint sich doch abzuzeichnen, dass viele ternäre Arsenide und Phosphide des Lithiums eine ähnliche Strukturchemie zeigen. Nachdem nun kürzlich die Verbindungen LiSi_2P_3 , Li_2SiP_2 , Li_8SiP_4 , $\text{Li}_{10}\text{Si}_2\text{P}_6$ und $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$ neu gefunden wurden, liegt bei Betrachtung der Veröffentlichungen von *Juza* die Vermutung nahe, dass auch die Arsenide zugänglich sein sollten und eine ebenso reichhaltige Strukturchemie wie die Phosphide aufweisen. Da bereits von *De Giorgi* die bisher unbekannten Verbindungen Li_2SiAs_2 , Li_2GeAs_2 , Li_8SiAs_4 und Li_8GeAs_4 gefunden wurden, scheint sich diese Vermutung zu bestätigen.^[28] Die ebenfalls kürzlich beschriebenen Verbindungen Li_9AlP_4 , Li_9GaP_4 und Li_9InP_4 ähneln stark den Verbindungen welche Silicium, Germanium und Zinn enthalten.^{[29][30][31]} Es liegt bei der Betrachtung der Veröffentlichungen von *Juza* nahe, dass auch in den Systemen Li-*Tr*-As (*Tr* = Al, Ga, In) ternäre Verbindungen existieren, welche isotyp zu den entsprechenden Phosphiden aufgebaut sind. In Tabelle 1.3 sind die bisher bekannten Verbindungen in den

Systemen Li-*Tr-Pn* und Li-*Tt-Pn* (*Tr*=Al, Ga, In; *Tt*=Si, Ge, Sn; *Pn*=N, P, As) aufgelistet, für die vollständige kristallographische Daten vorliegen. Die Verbindungen lassen sich alle beschreiben als dichteste Packung des *Pn*-Anions mit einem mehrwertigen Kation in einem Teil der Tetraederlücken. Lithium besetzt die restlichen Tetraederlücken sowie anteilig auch Oktaederlücken. Die Verbindungen sind also alle vom Li₃Bi-Strukturtyp ableitbar.

Tabelle 1.3 Ausgewählte literaturbekannte lithiumhaltige ternäre Verbindungen der Hauptgruppenelemente.

Periode	Nitride		Phosphide		Arsenide	
	Triele	Tetrele	Triele	Tetrele	Triele	Tetrele
III	Li ₃ AlN ₂ ^[33]	LiSi ₂ N ₃ ^[32]	Li ₃ AlP ₂ ^[35] Li ₉ AlP ₄ ^[31]	LiSi ₂ P ₃ ^[23]	Li ₃ AlAs ₂ ^[35]	Li ₂ SiAs ₂ ^[28] Li ₈ SiAs ₄ ^[28]
		Li ₂ SiN ₂ ^[34]		Li ₂ SiP ₂ ^[24]		
		Li ₁₄ Si ₂ N _{7.33} ^[36]		Li ₈ SiP ₄ ^[24]		
				Li ₁₄ SiP ₆ ^[37]		
IV	Li ₃ GaN ₂ ^[33]	LiGe ₂ N ₃ ^[38]	Li ₃ GaP ₂ ^[39]	Li ₂ GeP ₂ ^[26]	Li ₃ GaAs ₂ ^[35]	Li ₂ GeAs ₂ ^[28] Li ₈ GeAs ₄ ^[28]
			Li ₉ GaP ₄ ^[30]	Li ₈ GeP ₄ ^[25]		
				Li ₁₄ GeP ₆ ^[40]		
				Li ₅ SnP ₃ ^[43]		
V	Li ₃ InN ₂ ^[41]		Li ₃ InP ₂ ^[42]	Li ₈ SnP ₄ ^[45]		LiSn ₂ As ₂ ^[44]
			Li ₉ InP ₄ ^[29]			
				Li ₁₄ SnP ₆ ^[40]		

In der vorliegenden Arbeit soll die Strukturchemie einiger vom Li₃Bi-Strukturtyp ableitbaren Verbindungen diskutiert werden. Die Arbeiten von *Juza*, *Hahn*, *Sattlegger Marx*, *Niewa*, *Fässler* und *De Giorgi* lassen vermuten, dass zu den Phosphiden isotype ternäre Arsenide des Lithiums existieren, welche ionenleitende Eigenschaften aufweisen. Nach einer Beschreibung der Theorie der Ionenleitung im zweiten Kapitel und der Beschreibung der zur Verfügung stehenden Methoden im dritten Kapitel folgt im vierten Kapitel eine Neuuntersuchung der binären Verbindungen Li₃N, Li₃P und Li₃As. Im fünften Kapitel werden Verbindungen besprochen, welche durch die Einbringung von Kationen der Elemente Al, Ga, In, Si, Ge und Sn in die Struktur der binären Verbindungen Li₃N und Li₃As erhalten werden konnten. In Kapitel Sechs werden die Lithiumnitridhalogenide und -chalcogenide besprochen, welche durch eine formale Substitution eines N³⁻-Anions durch ein Halogenid oder ein Chalcogenid-Anion entstehen. Die Zusammenfassung in Kapitel Sieben schließt die Arbeit.

2 Theorie

2.1 Ionenleitung im Festkörper

Ladungstransport im Festkörper ist entweder durch die elektronische Leitfähigkeit in metallischen Leitern (Elektronenleitung) und Halbleitern (Lochleitung) oder aber durch Ionenleitung, also Ladungstransport durch Massetransport möglich. Zur Erklärung der elektronischen Leitfähigkeit wird das Bändermodell herangezogen. Antibindende und bindende Zustände der chemischen Bindung im Festkörper bilden Leitungsband und Valenzband. Die Lücke zwischen beiden Bändern, wenn sie denn vorhanden ist, wird Bandlücke genannt. Ist die Bandlücke größer als 4 eV, wird von einem elektrischen Isolator gesprochen. Ein Ladungstransport durch Elektronen ist mangels thermischer Anregung nicht mehr möglich. Sind allerdings die Ionen auf ihren Plätzen nicht fest verankert, können sie bei Anlegen einer elektrischen Spannung U ihren Platz verlassen und durch den Kristall wandern, man spricht von Ionenleitung. Ein aus elektronischer Sicht nicht leitfähiger Festkörper kann so doch einen Ladungstransport ermöglichen, ähnlich wie eine Flüssigkeit auch ionisch leitfähig sein kann. Damit eine Wanderung von Ionen möglich wird, müssen Defekte im Kristall vorliegen. Defekte in einem realen Kristall lassen sich unterscheiden in nulldimensionale, eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale Baufekte. Nulldimensionale Defekte, auch Punktdefekte genannt, beschreiben Leerstellen und die Besetzung von Zwischengitterplätzen. Eine Leerstelle kann beispielsweise ein sogenannter Schottkydefekt sein. Ein Schottky-Paar beschreibt das Fehlen von Anion und Kation in einer gewissen räumlichen Nähe in einem Kristall. Die Elektroneutralitätsbedingung wird nicht verletzt, da sowohl Anion als auch Kation fehlen, die Gitterplätze bleiben leer. Ein Frenkeldefekt beschreibt einen Strukturbaustein eines Kristalls, welcher einen Zwischengitterplatz anstelle seines theoretischen Platzes besetzt. Es entsteht eine Leerstelle und ein Zwischengitterplatz wird besetzt. Eine Fehlordnung beschreibt die Besetzung eines Platzes durch einen anderen Baustein als den eigentlich erwarteten. Man unterscheidet hier intrinsische Defekte, wie die Besetzung eines Kationenplatzes durch ein Anion oder umgekehrt, und extrinsische Defekte, wie die Besetzung eines Gitterplatzes durch ein Fremdatom, beispielsweise hervorgerufen durch Verunreinigung oder Dotierung. Als eindimensionale Fehler im Gitter werden Versetzungen beschrieben. Eine Versetzung kann durch Spannungen nachträglich entstehen oder schon beim Wachstum des Kristalls auftreten. Zweidimensionale Fehler entstehen aus der Begebenheit, dass Kristalle

in Realität niemals unendlich weit ausgedehnt sind. An einer Grenze des Kristallits liegt die Oberfläche, in welcher die dreidimensional periodische Anordnung der Strukturbausteine nicht länger gegeben ist. Auch Stapelfehler zählen zu den zweidimensionalen Fehlern. Ein dreidimensionaler Fehler meint einen Hohlraum oder eine anderweitige räumliche Unterbrechung des geordneten Aufbaus des Kristallgitters. Während extrinsische Defekte, wie Fremdatome, in einem Kristall konstant bleiben, sind intrinsische Defekte wie die Besetzung eines Zwischengitterplatzes temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur steigt also die Anzahl an intrinsischen Defekten im Kristall und somit die Gesamtdefektkonzentration. Um auf einen Zwischengitterplatz wandern zu können, muss ein Ion im Kristallgitter eine gewisse Mobilität besitzen. Diese Mobilität wird im Folgenden β genannt. Um die Diffusion zu beschreiben, wird das erste Ficksche Gesetz herangezogen, welches einen Zusammenhang zwischen dem Fluss und einem Gradienten herstellt, der auf ein Teilchen wirkt. Auf Ionen in einem Kristall wirken ein Konzentrationsgradient und ein elektrochemischer Gradient. Mit dem Fickschen Gesetz lassen sich diese beschreiben:

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

mit D = Diffusionskoeffizient, $\frac{dn}{dx}$ = Konzentrationsgradient.

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

mit $\frac{d\phi}{dx}$ = Potentialgradient, β = Mobilität. Die beiden Teilchenflüsse sind im Gleichgewicht gleich groß.

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

Chemisches und elektrisches Potential ergeben zusammen das elektrochemische Potential

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

mit $\tilde{\mu}$ = elektrochemisches Potential, μ = chemisches Potential, z = Ladungszahl, F = Faradaykonstante, ϕ = elektrisches Potential. Im Gleichgewicht gilt:

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

Tabelle 2.1 Einteilung fester Ionenleiter aufgrund ihrer Leitfähigkeit.^[46]

	$\sigma_{spez} / \frac{S}{cm}$
Superionenleiter	$10^{-1} - 10^{-4}$
normale Ionenleiter	$10^{-5} - 10^{-10}$
schlechte Ionenleiter	$\leq 10^{-10}$

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

Das chemische Potential ist konzentrationsabhängig, folglich gilt:

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

Der chemische Fluss kann also geschrieben werden als:

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

Die ursprüngliche Bedingung, dass sich elektrischer und chemischer Fluss im Gleichgewicht befinden, bedeutet also:

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

nach kürzen:

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

Für die Leitfähigkeit σ_i eines Teilchens i gilt also

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

Nach 2.11 hat also sowohl eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration c_i als auch eine Erhöhung der Beweglichkeit β einen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Feste Ionenleiter können nach ihrer Leitfähigkeit in schlechte Ionenleiter, normale Ionenleiter und Superionenleiter eingeteilt werden.^[46] Die Abgrenzungen bezüglich der Leitfähigkeit sind in Tabelle 2.1 tabelliert. Nach diesen Kategorien sollen die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen bewertet werden.

2.2 Impedanz-Spektroskopie

Zur Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Materialien war die Impedanzspektroskopie eine wichtige Methode. Hierbei wird die Leitfähigkeit eines Materials durch Anlegen einer Wechselspannung U und Detektion des fließenden Stroms I bestimmt. Der über die Bedingung

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.12)$$

resultierende spezifische Widerstand wird über die Bedingung

$$\sigma = \frac{1}{R} \quad (2.13)$$

in eine Leitfähigkeit σ umgerechnet. Ein elektrischer Isolator, der über mobile Ionen im Gitter verfügt, zeigt eine Wechselstromantwort I beim Anlegen einer Wechselspannung U . Die mobilen Ionen wandern durch die Probe und sorgen für Ladungstransport.

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

mit ω = Kreisfrequenz, t = Zeit, ϕ_U = Phasenwinkel. Der daraus resultierende Strom setzt sich aus der Amplitude I_0 und der Phasenverschiebung ϕ_I zusammen.

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_I) \quad (2.15)$$

Die Größen U und I können als komplexe Größe dargestellt werden. Dies ist nötig, um eine Phasenverschiebung des Stroms zu betrachten.

$$\hat{U} = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_U)} \quad (2.16)$$

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

Der komplexe Widerstand Z , bezeichnet als Impedanz, ist dann definiert als:

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{\phi_U - \phi_I} = Z_0 \cdot e^{i\phi} \quad (2.18)$$

Die Zerlegung der Impedanz Z in Imaginär- und Realteil mithilfe der Eulerschen Formel

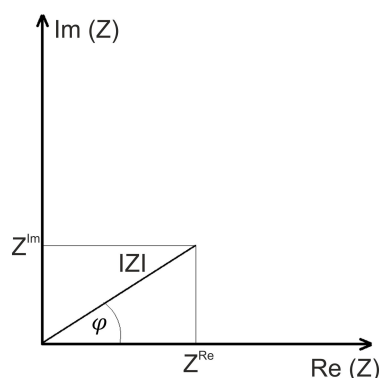


Abbildung 2.1 Imaginär- und Realteil der komplexen Impedanz.

liefert:

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

$$Z \cdot e^{i\phi} = Z^{Re} + Z^{Im} \quad (2.20)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z^{Re})^2 + (Z^{Im})^2} \quad (2.21)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{-Z^{Im}}{Z^{Re}}\right) \quad (2.22)$$

$$Z^{Re} = |Z| \cos(\phi) \quad (2.23)$$

$$Z^{Im} = |Z| \sin(\phi) \quad (2.24)$$

Eine graphische Interpretation von Real- und Imaginärteil bedeutet die Darstellung eines komplexen Widerstandes. In Abbildung 2.1 ist die komplexe Impedanz graphisch dargestellt. Imaginär- und Realteil werden in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen. Der Impedanzzeiger $|Z|$ mit dem Phasenwinkel ϕ zeigt den Grad der Phasenverschiebung an. Die Messdaten einer realen Probe werden in einem Nyquist-Diagramm wie in Abbildung 2.1 aufgetragen. Mit verschiedenen theoretischen Ersatzschaltbildern kann das Impedanzspektrum der realen Probe dann beschrieben (gefittet) werden. Aus diesen Ersatzschaltkreisen können die realen Widerstände der Probe bestimmt werden. Der reale Widerstand Z^{Re} repräsentiert die reziproke ionische Leitfähigkeit σ der vermessenen Probe. Um Leitfähigkeiten vergleichen zu können, muss die gemessene Leitfähigkeit in eine spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} umgerechnet werden, welche unabhängig von der Geometrie der vermessenen Probe ist. Die

Probengeometrie (Fläche A , Dicke d) und der Dichtefaktor ρ hängen folgendermaßen zusammen:

$$\sigma_{spez} = \frac{l}{Z^{Re} \cdot A \cdot \rho} \quad (2.25)$$

Die Aktivierungsenergie E_a der Probe hängt über die Arrhenius-Gleichung mit der spezifischen Leitfähigkeit zusammen:

$$\sigma_{spez} = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}} \quad (2.26)$$

mit k_B = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur. Logarithmieren der spezifischen Leitfähigkeit ergibt für Messungen bei verschiedenen Temperaturen einen linearen Zusammenhang der Leitfähigkeitswerte:

$$\ln(\sigma_{spez}) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k_B \cdot T} \quad (2.27)$$

Eine Messreihe in Abhängigkeit der Temperatur ermöglicht also die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a des Prozesses der Ionenwanderung im Kristallgitter.

3 Experimentelles

3.1 Präparative Arbeiten

Chemikalien

In Tabelle 3.1 sind die in diese Arbeit verwendete Chemikalien hinsichtlich ihrer Reinheit, Form und Hersteller aufgelistet.

Tabelle 3.1 Liste der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Form	Hersteller
Li	99%	Stücke	Merck
Si	electronic grade	Pulver	Siltronic
Ge	gereinigt, röntgenographisch rein	Pulver	ChemPur
Sn	99.999%	Pulver	ChemPur
Al	99%	Granulat	ChemPur
Ga	99,995%	Stücke	Polymet
In	99.99%	Stücke	ChemPur
N ₂	99.99%	Gas	Linde
NH ₃	99.99%	Gas	Linde
P (rot)	99.9%	Pulver	Hoechst
As (grau)	sublimiert	Pulver	ChemPur
S	99.5 %	Pulver	Riedel-de-Haen
Se	99.99 %	Pulver	ChemPur
Te	99.9 %	Pulver	ChemPur
Li ₂ S	99.9 %	Pulver	Alfa Aesar
LiCl	gereinigt, röntgenographisch rein	Pulver	ChemPur
LiBr	gereinigt, röntgenographisch rein	Pulver	ChemPur
LiI	gereinigt, röntgenographisch rein	Pulver	ChemPur
Li ₃ N	röntgenographisch rein	Pulver	selbst dargestellt
Ge ₃ N ₄	röntgenographisch rein	Pulver	selbst dargestellt
2,2-Dimethoxypropan	zur Synthese	Flüssigkeit	Sigma-Aldrich

Reinigung von Germanium

Aufgrund der Empfindlichkeit vieler verwendeter Stoffe gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff wurden sämtliche Chemikalien in einer Glovebox unter Argon aufbewahrt. Germanium

wurde vor der Verwendung gereinigt, da es Spuren von GeO_2 enthielt. Hierzu wurde ein Quarzboot mit Germanium in ein horizontales Quarzrohr geschoben, welches sodann mit Argon gespült wurde. Die Anlage ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Im nächsten Schritt wurde das Rohr in einem Röhrenofen mit einer Heizrate von 5°C pro Minute auf eine Temperatur von 600°C geheizt, währenddessen wurde dem Argonstrom Wasserstoff beigemischt. Nach drei Stunden bei Maximaltemperatur wurde der Ofen abgestellt, und das erkaltete Rohr mit Argon gespült. Das erkaltete Germanium wurde dann entweder entnommen und in eine Glovebox überführt, oder im Folgeprozess in der selben Anlage zum Germaniumnitrid umgesetzt.

Germaniumnitrid Ge_3N_4

Für die Umsetzung zum Nitrid wurde der Wasserstoffanschluss der eben beschriebenen Apparatur gegen eine NH_3 Flasche getauscht. Die aus dem vorausgegangenen Reinigungsprozess mit Argon gespülte, erkaltete Apparatur wurde hierzu mit NH_3 gespült und während des Spülvorgangs mit 5°C pro Minute auf 740°C geheizt, 3 h umgesetzt und dann wieder abgekühlt. Das mit Argon gespülte Rohr wurde geöffnet, der Ansatz im Achatmörser homogenisiert und erneut mit NH_3 behandelt. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Das fertige Produkt wurde im Vakuum bei 150°C ausgeheizt, um adsorbierten NH_3 aus dem Nitrid zu entfernen. Bis zur weiteren Verwendung wurde das Nitrid in einer Glovebox aufbewahrt. Im hier beschriebenen Synthesevorgang entsteht eine Mischung aus α - und β - Ge_3N_4 . Ein verfeinertes Pulverdiffraktogramm ist im Anhang in Abbildung 1 gezeigt.

Lithiumnitrid Li_3N

Lithiumnitrid Li_3N wurde ebenfalls selbst dargestellt. Verwendet wurde ein Syntheseaufbau ähnlich wie er bei *Zintl* und *Brauer* beschrieben wurde.^[47] Elementares Lithium wird in der Glovebox blank geschnitten und in einen Stahltiegel präpariert. Der Stahltiegel wird dann in einer Quarzhülse geschützt und in ein mit Schliff verschließbares Quarzrohr gegeben. Das mit Schliff verschlossene Quarzrohr wird dann aus der Glovebox geholt und an die Stickstoffanlage (gezeigt in 3.2) angeschlossen. Dort kann das Quarzrohr über den angebrachten Schliff mit N_2 gespült und bis zu einem Endvakuum von 4×10^{-2} mbar evakuiert werden. Das Argon aus dem Quarzrohr wird mittels Vakuumpumpe durch Stickstoff ersetzt, das Rohr in



Abbildung 3.1 Abzug mit Syntheseaufbau zum Arbeiten unter dynamischer Ammoniak-/Wasserstoffatmosphäre

einen senkrecht stehenden Ofen eingebracht und mit 5 °C pro Minute auf eine Temperatur von 650 °C erhitzt. Eine Stunde nach Erreichen der Temperatur wird die Anlage abgeschaltet und das erkaltete Quarzrohr unter Vakuum in die Glovebox transferiert. Das Produkt kann mit Hammer und Meißel aus dem Tiegel geschlagen werden. Das Quarzrohr und die Stahltiegel wurden ebenso wie die Anlage zur Synthese unter N₂-Atmosphäre individuell in der Feinmechanikwerkstatt beziehungsweise der Glasbläserei der Universität Regensburg angefertigt.

Lithiumhalogenide LiCl, LiBr, LiI

Die Vorbereitung der Lithiumhalogenide LiCl, LiBr und LiI für die Synthese von Lithiumnitridhalogeniden erfolgte nasschemisch. Um die hygroskopischen Halogenide von Wasser zu befreien, wurden sie einem zweistufigen Prozess unterzogen. Im ersten Schritt wurde das mit dem Hydrat verunreinigte Halogenid in einem Schlenkrohr mit 2,2-Dimethoxypropan behandelt. 2,2-Dimethoxypropan reagiert mit Wasser zu Methanol und Aceton. Die überstehende flüssige Phase wurde im Inertgasstrom vom festen, ungelösten Halogenid abdekantiert. Der



Abbildung 3.2 Abzug mit Syntheseaufbau zum Arbeiten unter statischer Stickstoffatmosphäre

Rückstand wurde im zweiten Schritt im Schlenkrohr im dynamischen Vakuum auf 200 °C erhitzt, um sämtliche Rückstände in eine zwischengeschaltete Kühlfalle abzudestillieren. Das so getrocknete Produkt kann in einer Glovebox bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt werden.

Arsen

Graues Arsen wurde im Rahmen dieser Arbeit in verschiedenen Reaktionen zu Arseniden umgesetzt. Um den Eintrag von Sauerstoff in die Proben zu vermindern, wurde käufliches Arsen im statischen Vakuum bei 300 °C über Nacht gereinigt. Eventuell auf der Oberfläche anhaftendes As_2O_3 sublimiert so zum kälteren Ende des Schlenkrohres. Das Arsen wird zur weiteren Verwendung in einer Glovebox aufbewahrt.

Kugelmahlen

Um Edukte wie beispielsweise metallisches Lithium, Aluminium und graues Arsen kontrolliert zur Reaktion zu bringen, war der Einsatz einer Kugelmühle in vielen Fällen un-

umgänglich. Um Edukte zu vermengen standen zwei Fritsch Pulverisette 7 premium line Planetenkugelmøhlen zur Verfügung. Die Møhlen können mit zwei Mahlbechern bestückt werden, welche in einer Glovebox beschickt und luftdicht verschlossen werden können. Die Mahlbecher die zur Verfügung standen sind ausgekleidet mit ZrO_2 oder gehärtetem Stahl. In einem Becher mit 25 mL Volumen können mit 10 Mahlkugeln Probenvolumina von 1 - 9 mL homogenisiert werden. Die Mahlkugeln müssen aus dem selben Material gefertigt sein wie das Becherinlay, da sonst Beschädigungen am Material zu erwarten sind. Mit der Wahl der Drehzahl und der Dauer des Mahlvorgangs lässt sich der Energieeintrag kontrollieren. Wird die Drehzahl zu niedrig gewählt, reicht die Energie nicht aus um die Probe zu homogenisieren, wird die Drehzahl zu hoch gewählt, ist erhöhter Abrieb des Becher-/Kugelmateriale oder sogar das Reißen einer Mahlkugel möglich. Wird der Energieeintrag optimal gewählt, entsteht eine reaktive Eduktmischung, welche im Ofen sodann kontrolliert zur Reaktion gebracht und kristallisiert werden kann. Die Mahlbecher müssen nach Entnahme des Mahlguts unter Schutzgas gereinigt werden. Da die Becher dafür aus der Glovebox ausgeschleust werden müssen, ist besondere Vorsicht angeraten, da fein verteilte Edukte, im Falle dieser Arbeit häufig arsenhaltige Proben, mit Umgebungsatmosphäre reagieren können. Die Freisetzung von solchen Chemikalien in die Umgebung muss unbedingt minimiert werden, da Arsen und seine Verbindungen hochgradig giftig sind.

Tiegelmaterialien und Ampullentechnik

Alkalimetalle reagieren bei erhöhter Temperatur mit Quarz. Da fast alle Reaktionen aber in Quarzampullen durchgeführt werden, müssen diese vor den Proben geschützt werden. Zu diesem Zweck wurden die Proben in Tiegel verschiedener Bauart gegeben, bevor die Tiegel dann in einer Quarzampulle oder ähnlichem erhitzt wurden. Durch Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt der Universität standen mehrere Materialien und Bauformen für Tiegel zur Verfügung. In Abbildung 3.3 sind die verwendeten Tiegel und Schiffchen dargestellt. Große Stahltiegel, Sigradurtiegel und -Schiffchen wurden zur Synthese von Nitriden verwendet. Zirkontiegel fanden Anwendung bei der Umsetzung von alkalimetallhaltigen Proben aller Art. Kleine Stahl- und Graphittiegel, welche in Quarzampullen passen, wurden zur Umsetzung von reaktiven Ansätzen genutzt, um die Zerstörung der Ampulle zu vermeiden. Tiegel wurden nur bei Synthesetemperaturen von über 500 °C und stark reaktiven Ansätzen eingesetzt. Lag die Synthesetemperatur unter 500 °C, konnte je nach Reaktivität auf Quarz-

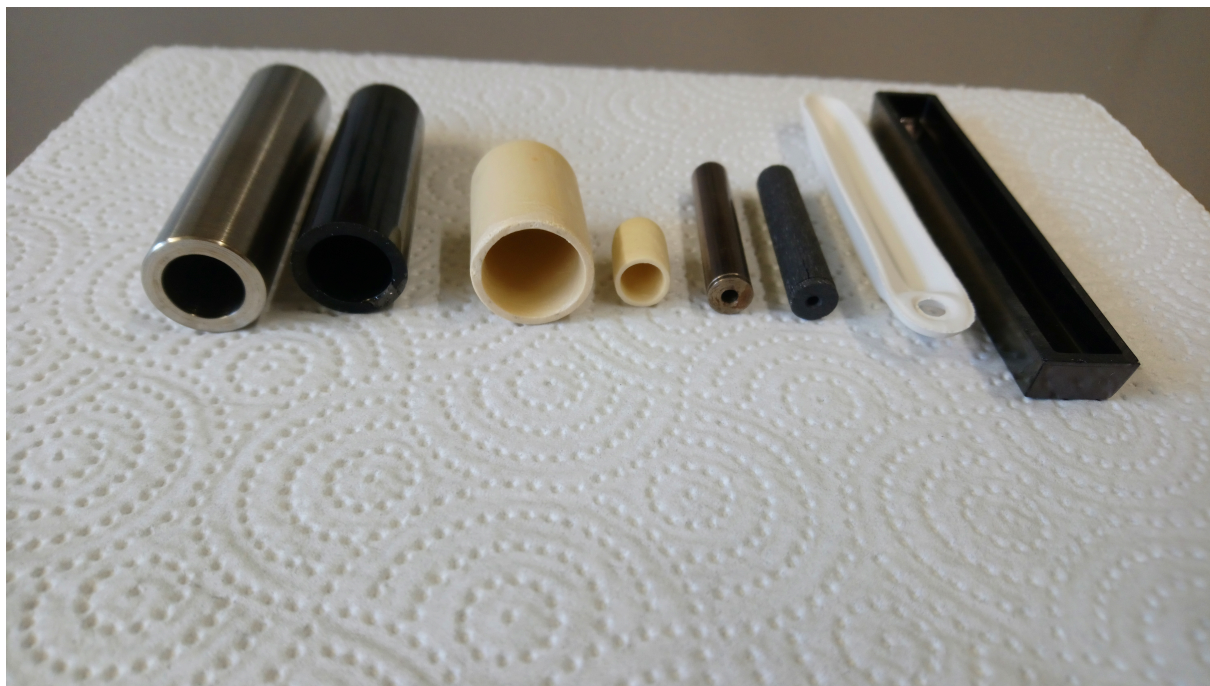


Abbildung 3.3 Tiegel und Schiffchen wie sie zur Synthese eingesetzt wurden. Von links nach rechts (Außendurchmesser in Klammern): Stahltiegel (12 mm), Sigradurtiegel (12 mm), Zirkontiegel (20 mm), Zirkontiegel (10 mm), Stahltiegel (6 mm), Graphittiegel (6 mm), Al_2O_3 -Schiffchen und Sigradurschiffchen

ampullen ohne Tiegel zurückgegriffen werden. Die Ampullen wurden hierzu mit einer Schutzschicht aus Graphit versehen. Dazu wurde ein gesäuberter Ampullenrohling mit 1-4 Tropfen Aceton im Gebläsebrenner erwärmt, bis gasförmiges Aceton an der Innenwand der Ampulle unter Feuererscheinung pyrolysiert. Die Rohlinge wurden nach Erkalten mit Bürste, entionisiertem Wasser und Aceton von anhaftenden Resten der Pyrolysereaktion gesäubert. Die entstandene Graphitschicht ist in der Lage manchen lithiumhaltigen Verbindungen bis zu einer Temperatur von 600 °C zu widerstehen. Ampullen welche in der Glovebox mit Proben beladen wurden, wurden im Folgenden an einer Vakuumanlage bis zu einem Druck von 4×10^{-2} mbar evakuiert und sofort an einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Evakuierte und abgeschmolzene Ampullen wurden zum Tempern in Röhrenöfen gegeben, welche eine definierte Heizrate / Kühlrate zulassen. Je nach Syntheseweg wurden Proben entweder langsam abgekühlt oder aber bei laufendem Ofen aus der heißen Zone entfernt und somit abgeschreckt.

3.2 Einkristalldiffraktometrie

Zur Strukturaufklärung an Einkristallen standen die Diffraktometer der Einrichtung für Kristallographie der Universität Regensburg zur Verfügung. Genutzt wurde ausschließlich ein *Rigaku Synergy DW* Diffraktometer mit Vierkreis-Kappa Goniometer, einer *Photon Jet-DW* VHF Röntgenquelle für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) und einem *HyPix Arc 150°* -Detektor. Mittels eines installierten *Oxford*-Kryosystems konnten die Kristalle bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Geeignete Kristalle wurden in einer Glovebox separiert und in getrocknetem *Fomblin*-Öl zum Diffraktometer transportiert. Die Kristalle wurden auf einem Goniometerkopf befestigt und im Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung vermessen. Die Steuerung des Diffraktometers sowie die Prozessierung der Rohdaten inklusive Datenreduktion und Raumgruppenbestimmung erfolgte mit dem Programm *CrysalisPro*.^[48] Strukturlösungen wurden mit dem Programm *Superflip* erstellt, welches im Programm *Jana2006* implementiert ist. Mit *Jana2006* wurden Strukturverfeinerungen durchgeführt.^{[49][50]}

3.3 Pulverdiffraktometrie

Zur pulverröntgenographischen Untersuchung der synthetisierten Proben standen zwei Pulverdiffraktometer der Firma Stoe und Cie GmbH zur Verfügung. Die Pulverdiffraktometer bieten die Möglichkeit entweder mit $\text{CuK}\alpha_1$ - oder $\text{MoK}\alpha_1$ - Strahlung zu arbeiten, ermöglicht durch den Einsatz eines $\text{Ge}(111)$ - Monochromators. Das Diffraktometer wurde ausschließlich in Debye-Scherrer-Geometrie genutzt. Zur Vermessung der Proben unter Luftausschluss wurden die Proben in einer Glovebox fein verrieben und in geeignete Kapillaren gefüllt. Proben, welche schwerere Elemente wie Indium, Zinn und Arsen enthalten werden zweckmäßig in dünneren Kapillaren ($\varnothing = 0.1 \text{ mm}$) präpariert, um der hohen Absorption von Röntgenstrahlung entgegenzuwirken. Um mehr Substanz in den Röntgenstrahl zu bringen standen auch dickere Kapillaren mit Durchmessern von bis zu 0.5 mm zur Verfügung. Für Messungen bei Normalbedingungen wurden Spezialglaskapillaren verwendet, zur Messung bei erhöhter Temperatur standen Kapillaren aus Quarz zur Verfügung, welche temperaturbeständiger sind. Zur Steuerung des Diffraktometers und zur Prozessierung der Rohdaten wurde das Softwarepaket *WinXPOW* genutzt.^[51] Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programm *Jana2006* vorgenommen. Strukturlösungen wurden, wenn notwendig, mit dem in *Jana2006* implementierten Programm *Superflip* erstellt.^[49] Für die Aufklärung der Struktur

einer neu synthetisierten Verbindung standen aufgrund der Synthesebedingungen meistens keine Einkristalle zur Verfügung. Um die Struktur einer Verbindung anhand ihres Pulverdiffraktogramms aufzuklären, wurden Reflexprofile und -positionen angepasst und die Reflexe indiziert. Das Programm *SystEval* mit den implementierten Programmen *Fit*, *Index*, *GenHKL* und *ExtSym* ergab in den meisten Fällen ein Startmodell, bestehend aus Raumgruppentyp und Zellparametern, für die Verfeinerung in *Jana2006*.^[50] In *Jana2006* wurde dann das Pulverdiffraktogramm unter Einbeziehung geeigneter Parameter so verfeinert, dass Asymmetrie der Reflexprofile und Absorptionseffekte der Probe korrekt beschrieben wurden. Die Konstruktion eines Startmodells für die Rietveldverfeinerung erfolgte entweder manuell durch Editieren einer bekannten, strukturell verwandten Kristallstruktur oder durch charge flipping Methoden im Programm *Superflip*.

3.4 Impedanzspektroskopie

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden auf einer Zahner Zennium Impedanzanlage durchgeführt. Der Messaufbau in einer MBRAUN Glovebox unter Argonatmosphäre erlaubte es, die Probenpräparation und die gesamte Messung unter Inertbedingungen durchzuführen. Fein verriebene, röntgenographisch reine Proben wurden in einem Presswerkzeug aus gehärtetem Edelstahl zu Tabletten von $\varnothing = 8$ mm verarbeitet. Je nach Probenstruktur wurden Drücke von 3 bis 6 Tonnen an einer hydraulischen Presse angelegt. Die Tabletten wurden mittels Waage und Messschieber vermessen, um ihren Dichtefaktor zu ermitteln. Mittels dünner Goldplättchen wurden die Proben kontaktiert, als Elektroden kamen Platinbleche zum Einsatz. Nachdem die Probe mit Korundtabletten elektrisch von der Außenwelt isoliert worden war, wurde das Probensandwich in einer Messzelle aus Glas mittels zweier Edelstahlfedern fixiert. Die Messzelle erlaubte das Einführen zweier Thermoelemente bis an die Probe. In der Glovebox konnte die Messzelle in einen geerdeten Röhrenofen eingesetzt werden, was Messungen im Temperaturbereich von 50 - 330 °C erlaubte. Als Messbereich wurden standardmäßig 1 MHz - 100 mHz bei einer Anregungsspannung von 50 mV gewählt. Die Steuerung der Anlage sowie die Prozessierung der Messdaten erfolgte mit dem Programm *Zahner Analysis*.^[52]

3.5 Differenzthermoanalyse

Zur thermischen Analyse wurden fein verriebene Proben in Quarzröhrchen ($\varnothing = 2$ mm) präpariert, welche sodann evakuiert und am Knallgasbrenner abgeschmolzen wurden. Da lithiumhaltige Proben gegenüber Quarz bei erhöhten Temperaturen hochgradig korrosiv sind, musste eine Beschädigung der Messapparatur vermieden werden. Dazu wurde eine abgeschmolzene Probe über Nacht bei erhöhter Temperatur in einer weiteren Quarzampulle getempert. Überstand die Probe die Hochtemperaturbehandlung unbeschadet, konnte eine weitere Probe präpariert und sodann vermessen werden. Zur Aufnahme von differenzthermoanalytischen Kurven stand eine SETARAM TG-DTA 92.16.18 Anlage zur Verfügung.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Analysen stand ein Zeiss EVO MA15 mit LaB_6 -Kathode zur Verfügung. Proben wurden in einer Glovebox auf Graphitprobenträger präpariert und in einer elektronisch gesteuerten Transportbox unter Luftausschluss in die Hochvakuumkammer des Messgerätes überführt. Zur Steuerung des Zeiss-Gerätes stand eine Lizenz der Software Zeiss SmartSEM V6.02 zur Verfügung.^[53] Ein EDX-Modul der Firma Bruker mit einem Quantax 200-Z30 Detektor mit 129 eV Auflösung ($\text{MnK}\alpha$) wurde für die EDX-Analyse eingesetzt. Zur Steuerung des EDX Detektors wurde die Software Bruker Quantax ESPRIT V. 2.1 genutzt.^[54]

3.7 Dichtefunktionaltheorie

Quantenchemische Rechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Programm *Crystal17* durchgeführt.^[55] Das Programm erlaubt die Lösung der Kohn-Sham Gleichung für dreidimensional periodische Systeme. Man arbeitet hier nicht mit der Lösung der Schrödinger-Gleichung eines Vielteilchensystems, sondern betrachtet die Eigenschaften des Systems in Abhängigkeit der Elektronendichte. Hierzu werden Basissätze zur Beschreibung der Atomorbitale und Funktionale zur Beschreibung des Austausch-Korrelationspotentials verwendet. Das Programm berechnet dann über SCF (Self-Consistent-Field) Methoden den Grundzustand des Systems. Im Wesentlichen wurden Rechnungen durchgeführt um über theoretische Geometrieoptimierungen die Kristallstrukturanalyse einiger Verbindungen zu unter-

mauern, und gegebenenfalls Bandstrukturen zu berechnen. Da die Beschreibung von nicht vollständig besetzten kristallographischen Positionen nicht in der DFT-Methodik vorgesehen ist, konnten nur Verbindungen mit voll besetzten Positionen theoretisch beschrieben werden. Basissätze wurden aus der Literatur übernommen und nicht modifiziert. Diejenige Kombination aus Funktional und Basissatz welche im Rahmen der Geometrieoptimierung die geringsten Abweichungen zum röntgenographisch bestimmten Wert erreichte, wurde genutzt um die Bandlücke der Verbindung abschätzen zu können. Standardmäßig wurden 6x6x6 k-Punkte verwendet und das Konvergenzkriterium auf 10×10^{-8} a. u. festgesetzt. Für technisch anspruchsvolle Rechnungen standen ab 2022 zwei Server mit insgesamt 128 CPUs zur Verfügung, welche vom gesamten Arbeitskreis genutzt werden konnten.

4 Binäre Lithiumpnictide

4.1 Übersicht

Während zu Li_3N zahlreiche experimentelle und theoretische Daten in der Literatur zu finden sind, ist die Datenlage zum Li_3P und Li_3As deutlich weniger ergiebig. Die Verbindungen Li_3P und Li_3As wurden 1937 erstmals beschrieben. Bereits damals konnte die hexagonale Struktur der beiden Verbindungen mit kristallographischen Methoden gefunden werden. Während zum Li_3N zahlreiche Datensätze zur ionischen Leitfähigkeit am Einkristall und an Pulverpresslingen zu finden sind, wurde die Leitfähigkeit der schwereren Homologen nur einmal erwähnt.^[56] Diese Quelle klassifiziert Li_3N und Li_3P als Ionenleiter, gibt für Li_3P eine höhere Leitfähigkeit als für das Nitrid an und schreibt dem Li_3As halbmimetallisches Verhalten zu. Die in der Quelle gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme für Li_3P und Li_3As zeigen ein unterschiedliches Beugungsbild, die Strukturen der beiden Verbindungen werden aber als isotyp und die Proben als phasenrein beschrieben. Auch die Angaben über die Symmetrie von Nitrid, Phosphid und Arsenid sind nicht mit dem heutigen Wissensstand konsistent. Da in der hier vorliegenden Arbeit die Eigenschaften verschiedenster Nitride und Arsenide diskutiert werden sollen, ist eine genaue Betrachtung der binären Verbindungen unerlässlich. Aufgrund der Datenlage wurden Li_3N , Li_3P und Li_3As erneut dargestellt und mit genau den Methoden und Geräten charakterisiert, welche auch zur Untersuchung der ternären Verbindungen herangezogen wurden. Teile dieses Kapitels wurden 2022 bereits veröffentlicht.^[57] Von den stöchiometrischen Verbindungen Li_3N , Li_3P und Li_3As sind mehrere Modifikationen bekannt. In Tabelle 4.1 sind die Modifikationen von Li_3N , Li_3P und Li_3As samt der Angaben zu Raumgruppe, Zellparameter und den Bedingungen aufgelistet. $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, die bei Normalbedingungen stabile Modifikation des Nitrids mit dem Pearson-Symbol $hP\text{-}4$, wandelt sich schon unter geringem Druck (0.6 GPa) in $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ ($hP\text{-}8$) um. $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ ist isotyp zum $hP\text{-}8\text{-Li}_3\text{P}$ und $hP\text{-}8\text{-Li}_3\text{As}$, den beiden Normaldruckmodifikationen des Phosphids und Arsenids. Alle drei Verbindungen wandeln sich ab einem gewissen Druck in eine kubische Modifikation um, welche dem Li_3Bi -Strukturtyp ($cF\text{-}16$) entspricht.^[58] Für das Li_3N sind hier 40 GPa notwendig, Li_3P benötigt laut DFT-Kalkulationen ca. 1.1 GPa, Li_3As etwa 1.5 GPa. Die schwereren Homologen Li_3Sb und Li_3Bi werden in dieser Arbeit nicht weiter beleuchtet.

Tabelle 4.1 Vergleich der Modifikationen.

Modifikation	Raumgruppe	Zellparameter	Bedingungen
α -Li ₃ N (hP-4)	$P6_3/mmm$	$a = 3.647(1) \text{ \AA}; c = 3.875(1) \text{ \AA}$ $V = 44.65(1) \text{ \AA}^3$	Normalbedingungen
β -Li ₃ N (hP-8)	$P6_3/mmc$	$a = 3.565(1) \text{ \AA}; c = 6.348(1) \text{ \AA}$ $V = 44.65(1) \text{ \AA}^3$	$0.6 \text{ GPa} < p < 40 \text{ GPa}^{[59]}$
γ -Li ₃ N (cF-16)	$Fm\bar{3}m$	$a = 3.647(1) \text{ \AA}$ $V = 44.65(1) \text{ \AA}^3$	$> 40 \text{ GPa}^{[60]}$
hP-8-Li ₃ P	$P6_3/mmc$	$a = 4.254(1) \text{ \AA}; c = 7.584(1) \text{ \AA}$ $V = 118.9(1) \text{ \AA}^3$	Normalbedingungen ^[61]
cF-16-Li ₃ P	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.93(1) \text{ \AA}$ $V = 208.5(1) \text{ \AA}^3$	$> 1.1 \text{ GPa}^{[62]}$
hP-8-Li ₃ As	$P6_3/mmc$	$a = 4.378(1) \text{ \AA}; c = 7.799(1) \text{ \AA}$ $V = 129.5(1) \text{ \AA}^3$	Normalbedingungen
cF-16-Li ₃ As	$Fm\bar{3}m$	unbekannt	$> 1.5 \text{ GPa}$

4.2 Darstellung

Li₃N wurde aus den Elementen bei 650 °C dargestellt. Der Stahl Tiegel mit dem elementaren Lithium wurde in einer Quarzhülse in einem äußeren Quarzrohr unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Synthese lehnt sich an die Apparatur von *Zintl* und *Brauer* an.^[47] Das erhaltene dunkle, spröde Produkt wurde aus dem Tiegel geschlagen und unter Argon aufbewahrt. Li₃P und Li₃As wurden in einer Festkörperreaktion dargestellt. Elementares Lithium wurde in einem Graphitcontainer vorgelegt und mit fein verriebenem roten Phosphor beziehungsweise grauem Arsen überschichtet. Die Graphitcontainer wurden mit einem Deckel verschlossen und in einer Quarzampulle eingeschmolzen. Die Ansätze wurden mit einer Heizrate von 0.3 °C / min auf eine Reaktionstemperatur von 650 °C erhitzt, die Temperatur für 24 h gehalten und der Ofen dann abgeschaltet. Die erkalteten Produkte wurden in einer Glovebox entnommen und röntgenographisch auf ihre Reinheit untersucht. Li₃P fällt als grobkristallines, beigefarbenes Produkt an, während grobkristallines Li₃As eine rotbraune Farbe zeigt. Alle drei Verbindungen sind empfindlich gegenüber Umgebungsatmosphäre. Während Li₃N an Luft lediglich unter NH₃-Entwicklung zersetzt wird, entzündet sich Li₃P bei Luftkontakt spontan und verbrennt in einer Stichflamme. Li₃As reagiert langsam und unter Rauchentwicklung, aber ohne Feuererscheinung.

4.3 Charakterisierung

4.3.1 Kristallographische Untersuchungen

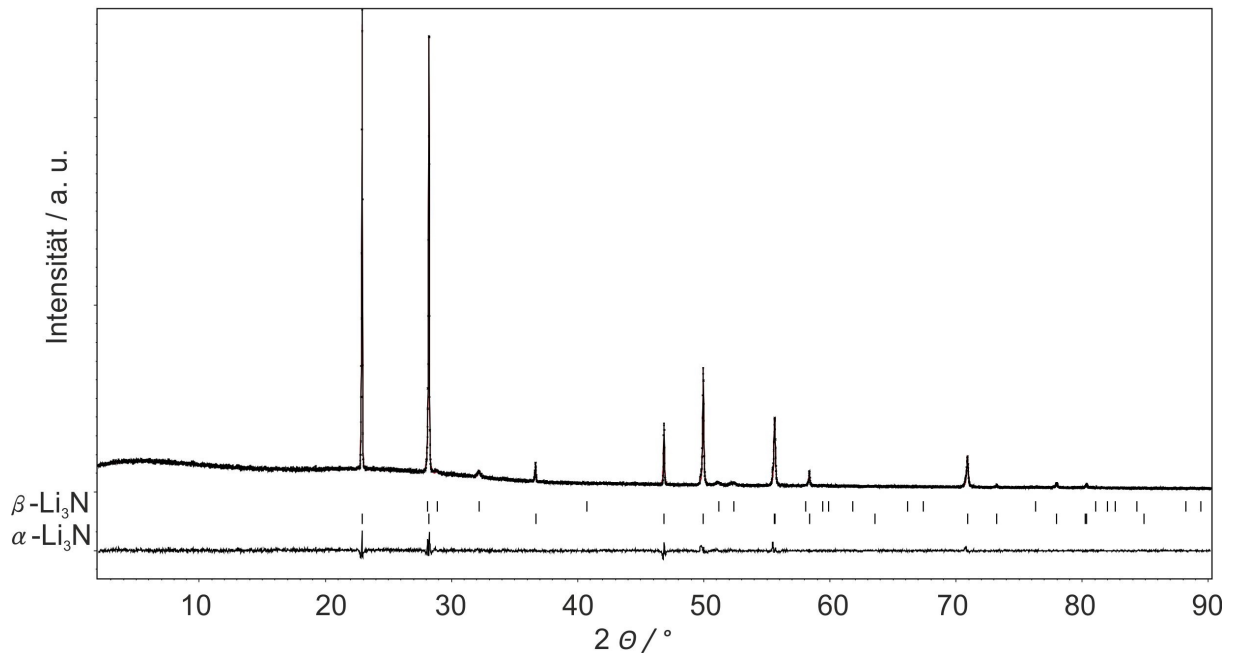


Abbildung 4.1 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_3N , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Als Hauptphase ist α - Li_3N zu sehen. Reflexe von β - Li_3N wurden mitverfeinert.

Von Li_3N , Li_3P und Li_3As wurden im Rahmen dieser Arbeit Proben dargestellt und charakterisiert. Die Struktur wurde anhand von Pulverdiffraktogrammen mit der Rietveld-Methode validiert. Impedanzspektroskopische Messungen zeigen ionische Leitfähigkeit für alle Proben, wobei Li_3N die höchste Leitfähigkeit zeigt. Das Li_3As zeigt die zweithöchste Leitfähigkeit, Li_3P folgt kurz dahinter. Hochtemperaturpulverdiffraktometrie und Differenzthermoanalyse zeigen keine Phasenumwandlungen im Bereich von 20 - 300 °C. In Abbildung 4.1, Abbildung 4.2 und Abbildung 4.2 sind verfeinerte Röntgenpulverdiffraktogramme von Li_3N , Li_3P und Li_3As gezeigt. Die Probe von Li_3N zeigt schwache Fremdreflexe von β - Li_3N , die Hauptphase ist α - Li_3N . Im Rahmen dieser Arbeit wurde gefunden, dass der Anteil von β - Li_3N abnimmt, wenn die Dauer der Synthese oder die Synthesetemperatur erhöht werden. Dies spricht dafür, dass sich die Hochdruckmodifikation β - Li_3N intermediär zuerst bildet, und sich erst im Laufe der Reaktion zu α - Li_3N umwandelt. Während der Synthese muss

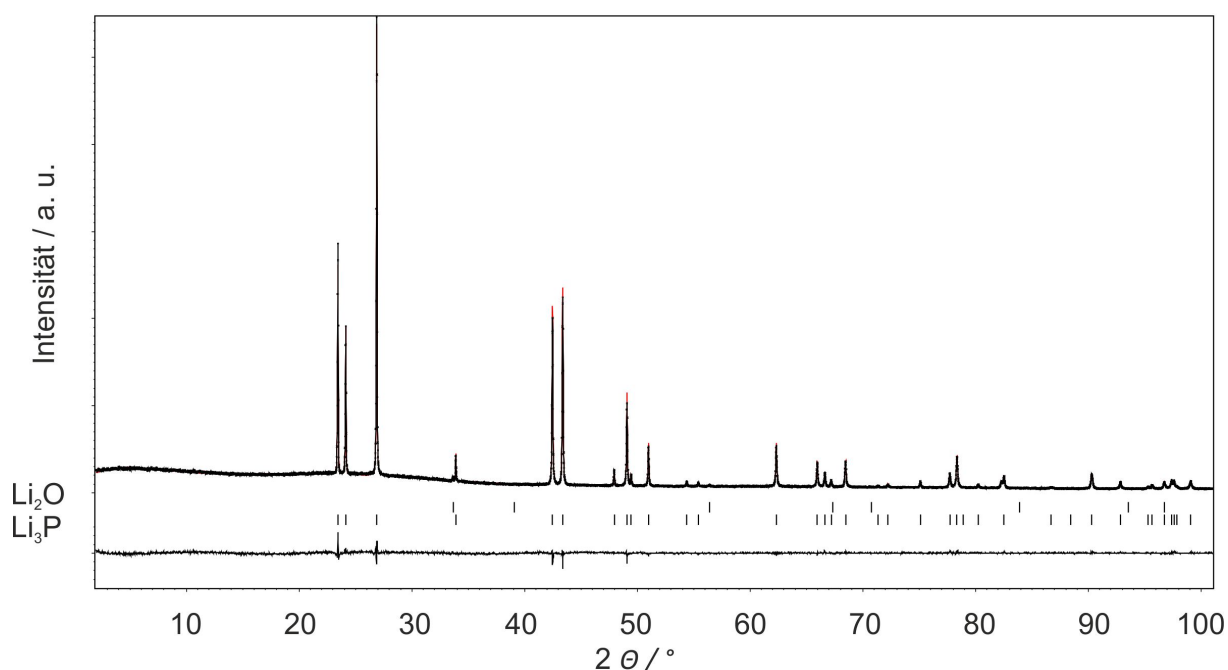


Abbildung 4.2 a) Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_3P , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Schwache Reflexe von Li_2O wurden mitverfeinert.

Stickstoff in die Lithium-Vorlage hineindiffundieren oder Lithium durch die gebildete Nitridschicht herausdiffundieren. Die Probe dehnt sich also aus und steht unter Spannung. Somit ist die Bildung des β - Li_3N als Intermediat durchaus plausibel. Die räumlich anspruchsvollere α - Modifikation bildet sich erst als thermodynamisch stabiles Produkt, wenn der Probe genügend Zeit bei hoher Temperatur gegeben wurde, sich auszudehnen. Li_3N wurde zur Synthese verwendet wie hier dargestellt. Für die Synthese ternärer Verbindungen war die Modifikation des Nitrids nicht ausschlaggebend. Die Probe von Li_3P zeigt schwache Reflexe von Li_2O . Da die Synthese in Quarzampullen erfolgte, welche immer sehr stark angegriffen waren, ist diese Verunreinigung plausibel. Die Probe von Li_3As zeigt keinerlei Fremdphasen. In Tabelle 4.2 sind die kristallographischen Daten der Verbindungen Li_3N , Li_3P und Li_3As aufgelistet. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 1, Tabelle 2 und Tabelle 3 gegeben. Alle drei Verbindungen kristallisieren in einer hexagonalen Struktur. Die Struktur des α - Li_3N wird auch als Li_3N - Struktur bezeichnet. Die Struktur ist hexagonal und kann beschrieben werden in der Raumgruppe $P6/mmm$ (Nr. 191) mit den Zellparametern $a = 3.648(1) \text{ \AA}$, $c = 3.875(1) \text{ \AA}$, $V = 44.65(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$. Die Struktur

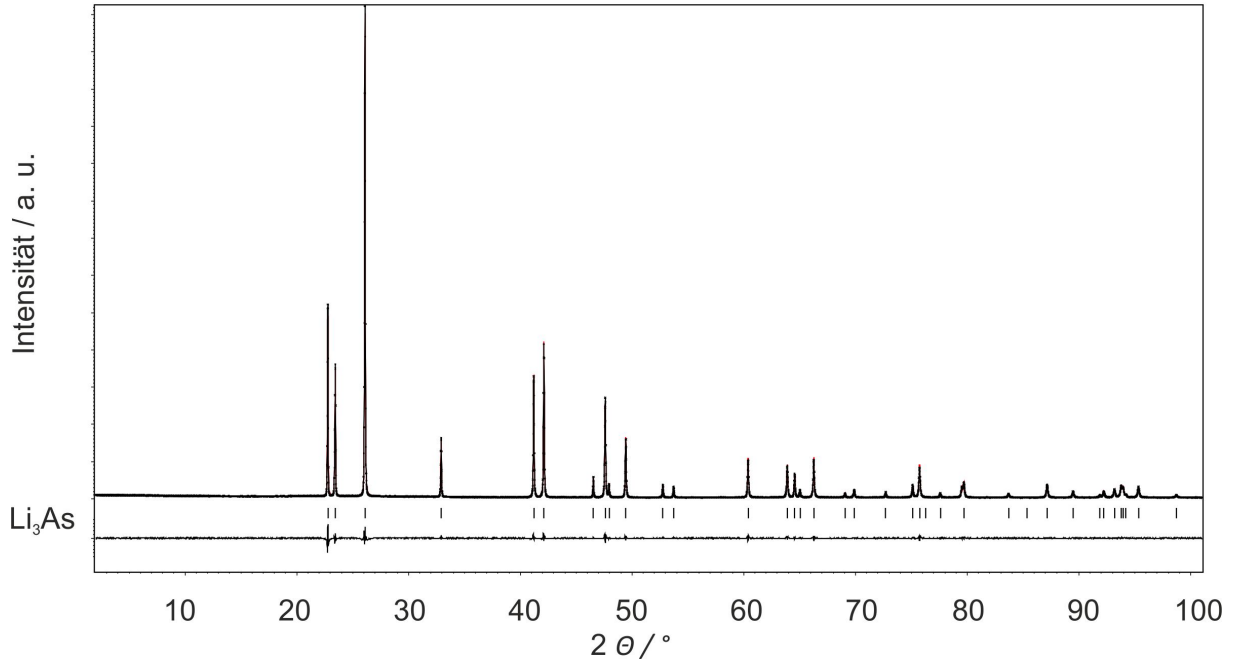


Abbildung 4.3 a) Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_3As , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe ist phasenrein.

des α - Li_3N ist aufgebaut aus Sechsringen aus Lithium, in deren Zentrum die Lage N1 sitzt. Diese Ringe bilden in der a - b -Ebene ein kantenverknüpftes 2D-Netzwerk. Die Lage Li2 sitzt in c -Richtung apikal zum Stickstoff, welcher somit von insgesamt 8 Lithiumpositionen koordiniert wird. Die Abstände betragen in den Ringen $d(\text{Li1-N1}) = 2.106 \text{ \AA}$ und in c -Richtung $d(\text{Li2-P1}) = 1.937 \text{ \AA}$. Die Struktur ist in Abbildung 4.4 gezeigt. In der Literatur wurde gezeigt, dass die Mobilität der Lithiumionen im α - Li_3N aus den Schichten in a - b -Richtung hervorgeht.^{[63][64]} Li-Fehlstellen in den Ringen sorgen für eine hohe Mobilität. Die Fehlstellen kommen laut *Rabenau* durch Wasserstoff im Kristall zustande.^[63] Ein NH_3 auf dem Platz eines Nitrid-Anions erlaubt das Fehlen einer entsprechenden Anzahl von Lithium-Kationen.^[65] Li_3P und Li_3As kristallisieren isotyp im sogenannten Na_3As -Strukturtyp. Dessen Bezeichnung ist irreführend, da Na_3As selber nicht in eben jenem Strukturtyp kristallisiert, sondern im Cu_3P -Strukturtyp, wie später gefunden wurde.^[66] Da sich die Bezeichnung des Na_3As -Strukturtyps aber in der Literatur festgesetzt hat, wird der Begriff hier weiterhin verwendet. Li_3P und Li_3As kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mit den Zellparametern $a = 4.254(1) \text{ \AA}$, $c = 7.584(1) \text{ \AA}$, $V = 118.9(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$ für Li_3P und $a = 4.378(1) \text{ \AA}$, $c = 7.799(1) \text{ \AA}$, $V = 129.5(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$ für Li_3As . Die Strukturen

von Li_3P und Li_3As können als schichtartige Strukturen beschrieben werden. Graphitartige Ringe von LiPn in a - b -Richtung bilden das Grundgerüst der Struktur. Sie sind aufgebaut aus der Lage Li1 und $\text{Pn}1$. Zwischen den Schichten in c -Richtung findet sich die Lage Li2 apikal zu $\text{Pn}1$. Sie trennt die Schichten und sorgt für den Ladungsausgleich, da die Ringe aus dreiwertigem Phosphor beziehungsweise dreiwertigem Arsen und einwertigem Lithium eine Formalladung tragen würden. In den $[\text{Li}_3\text{Pn}_3]$ -Ringen betragen die Bindungsabstände $d(\text{Li1-P1}) = 2.456 \text{ \AA}$ beziehungsweise $d(\text{Li1-As1}) = 2.528 \text{ \AA}$. Die apikale Lage Li2 sorgt zusammen mit der Lage Li1 in der Ebene für eine trigonal-bipyramidale Koordination der $\text{Pn}1$ -Lage. Die Bindungsabstände betragen $d(\text{Li2-P1}) = 2.535 \text{ \AA}$ beziehungsweise $d(\text{Li2-As1}) = 2.596 \text{ \AA}$.

Tabelle 4.2 Kristallographische Daten der Verbindungen Li_3N , Li_3P und Li_3As aus Rietveldverfeinerungen bei Raumtemperatur. Alle hier erhaltenen Daten stimmen mit den in der Literatur bekannten Ergebnissen überein.

	Li_3N	Li_3P	Li_3As
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
$a / \text{\AA}$	3.648(1)	4.254(1)	4.378(1)
$c / \text{\AA}$	3.875(1)	7.584(1)	7.799(1)
$V / \text{\AA}^3$	44.65(1)	118.9(1)	129.5(1)
Z	1	2	2
$\lambda / \text{\AA}$	1.5406	1.5406	1.5406
$2\text{-}\theta$ -Bereich / $^\circ$	2-100.985	2-100.985	2-100.985
$T / ^\circ\text{C}$	20	20	20
R_p	0.0556	0.0388	0.0617
wR_p	0.0793	0.0486	0.0778
R_{exp}	0.0516	0.0378	0.0449
GOF	1.54	1.28	1.73
$R_{gt}, wR_{gt} (I > 3\sigma)$	0.0614, 0.0543	0.0226, 0.0246	0.0233, 0.0277
R_{all}, wR_{all}	0.0679, 0.0546	0.0226, 0.0246	0.0233, 0.0277
$\Delta n_e / e\text{\AA}^{-3}$	-0.18 - 0.12	-0.09 - 0.16	-0.23 - 0.39

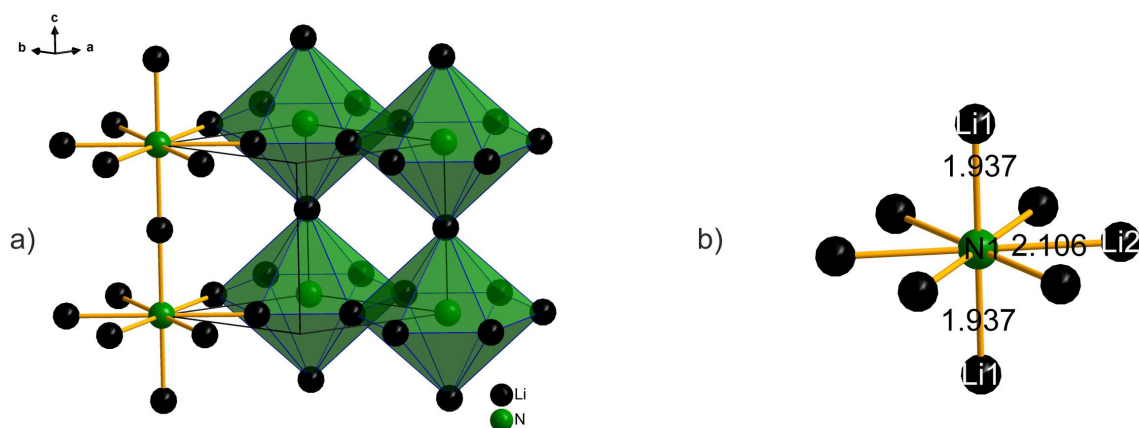


Abbildung 4.4 a): Kristallstrukturausschnitt der Li_3N -Struktur. b): Koordination von Lithium durch Stickstoff mit Bindungslängen in Å.

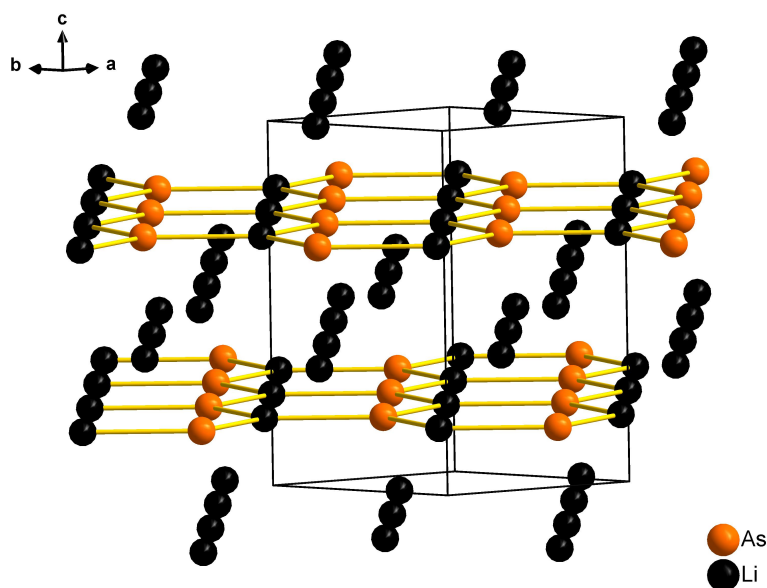


Abbildung 4.5 Kristallstrukturausschnitt der Na_3As -Struktur, hier von Li_3As . Li_3As_3 -Ringe bilden eine Schicht in der a - b -Ebene, Lithium separiert die Schichten.

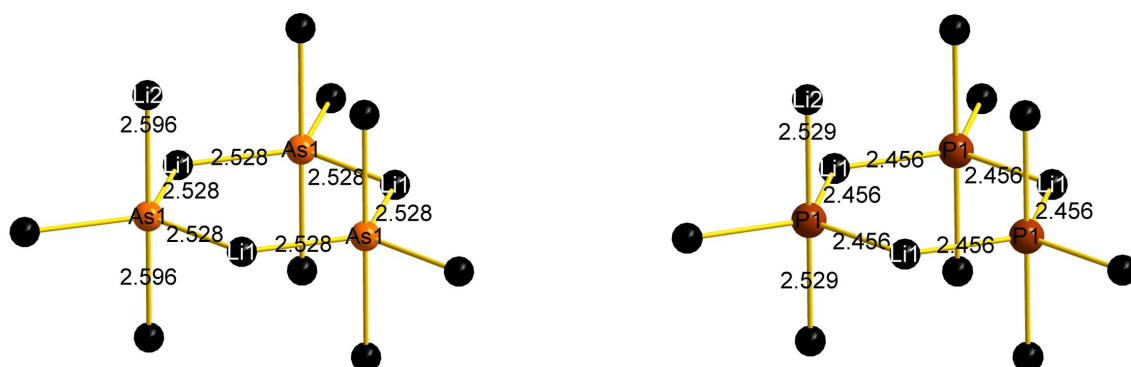


Abbildung 4.6 Kristallstrukturausschnitt der Na_3As -Struktur, hier von Li_3As (links) und Li_3P (rechts). Koordination von Lithium und Arsen bzw. Phosphor mit Bindungslängen in Å.

Tieftemperaturexperimente

Li_3As wurde auch bei tiefen Temperaturen mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Zelle des h P -8- Li_3As in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ wurde in Pulverdiffraktogrammen von -140 bis 300 °C indiziert und verfeinert. Die verfeinerten Zellparameter (V) sind in Tabelle 4.3 tabelliert. In Abbildung 4.7 sind der Verlauf des Elementarzellvolumens V mit der Tempera-

Tabelle 4.3 Indizierte Zellparameter des h P -8- Li_3As in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ bei variabler Temperatur.

T / °C	V / Å ³
-140	128.1(1)
-100	128.4(1)
-60	128.7(1)
-50	128.7(1)
25	129.0(1)
50	129.2(5)
100	129.7(6)
150	130.2(7)
200	130.8(1)
250	131.3(7)
300	131.9(5)

tur im Bereich von -140 °C bis hin zu +300 °C gezeigt (a)). Unterhalb von Raumtemperatur

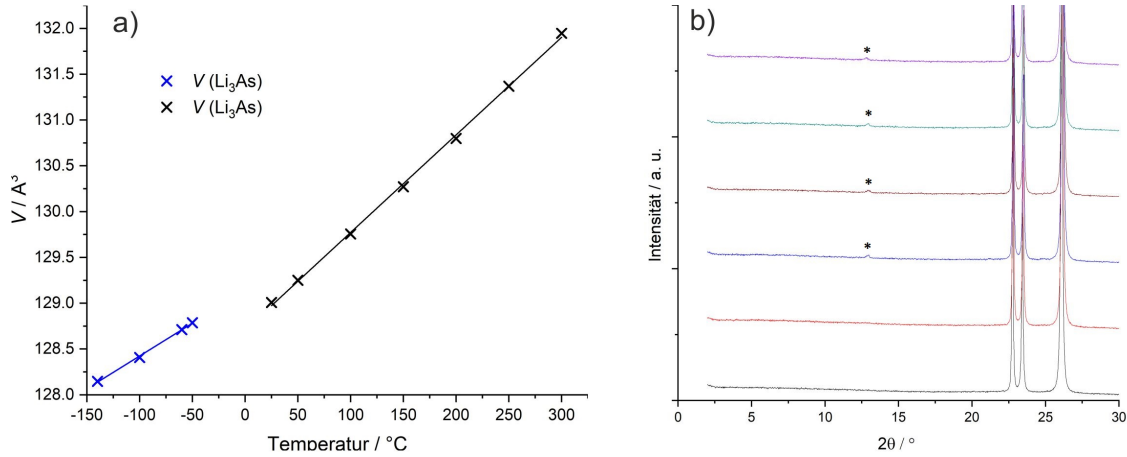


Abbildung 4.7 Pulverdiffraktometrische Daten für Li_3As bei variabler Temperatur. a): Die thermische Ausdehnung (hier das Volumen V der Zelle) von hP -8- Li_3As folgt keinem linearen Zusammenhang. Betrachtet wird der Temperaturbereich von -140°C bis 300°C . Es liegen zwei Bereiche vor, oberhalb Raumtemperatur und darunter. b): Unterhalb von -50°C taucht bei kleinen Winkeln ($13^\circ 2\theta$) ein Überstruktureflex auf.

zeigen die Daten eine deutlich flachere Steigung als oberhalb. Dies ist ein Hinweis auf eine strukturelle Veränderung. In b) sind Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme gezeigt, welche bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden. Unterhalb von -50°C taucht bei kleinen Winkeln ($13^\circ 2\theta$) ein zusätzlicher Reflex auf. Der Reflex lässt sich zusammen mit den restlichen Reflexen des Diffraktogramms indizieren, und lässt auf eine Überstruktur mit den hexagonal primitiven Zellparametern $a = 15.729(1) \text{ \AA}$, $c = 7.780(1) \text{ \AA}$ und $V = 1667.0(1) \text{ \AA}^3$ schließen. Da bereits bekannt ist, dass Na_3P und Na_3As nicht im sogenannten Na_3As -Strukturtyp kristallisieren, sondern den Cu_3P -Strukturtyp adaptieren, ist es denkbar, dass auch das Li_3As eine reichhaltigere Strukturchemie besitzen könnte als bisher bekannt. Stellt man das Li_3As

im Cu_3P -Strukturtyp auf und führt dann eine k_4 -Transformation mit der Matrix

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

durch, erhält man die Zellparameter welche sich im Pulverdiffraktogramm indizieren lassen. Eine Rietveldverfeinerung des so erhaltenen Strukturmodells wurde versucht, konvergierte aber nicht. Im Anhang in Abbildung 2 ist ein vollständiges Pulverdiffraktogramm, aufgenommen bei -120°C mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Es wurde nur eine Profilanpassung durchgeführt. Geometrieoptimierungen mit DFT-Methoden lieferten keinen Anhaltspunkt, dass der Cu_3P -

Strukturtyp oder eine $2 \times 2 \times 1$ - Überstruktur davon einen Energiegewinn für das Li_3As im Vergleich zur Aufstellung im Na_3As -Strukturtyp bedeutet. Ziel zukünftiger Arbeiten muss es sein, Li_3As mittels in-situ Hochdruck Pulverröntgenographie zu untersuchen und das Verhalten bei tiefen Temperaturen genauer aufzuklären. Auch eine Untersuchung von Li_3P auf ähnliches Verhalten sollte angestoßen werden.

4.3.2 DFT - Rechnungen

Die binären Verbindungen Li_3N , Li_3P und Li_3As wurden strukturell weiterhin charakterisiert. Da für Li_3N schon theoretische und experimentelle Daten zu den Hochdruckphasen vorliegen, wurde versucht, dieses Konzept auf Li_3P und Li_3As zu erweitern. Mittels DFT-Rechnungen wurden die Na_3As -Struktur und Li_3Bi -Struktur miteinander verglichen. Von DFT-relaxierten Strukturmodellen des Li_3P und Li_3As wurden Energie-Volumen-Kurven (im Folgenden E-V-Kurven) in beiden Strukturtypen berechnet. Die Strukturoptimierung wurde mit dem PBE-Funktional und geeigneten Basisssätzen durchgeführt.^{[67][68][69]} Die Daten wurden an einen Birch-Murnaghan-EOS (Energy Of States) angefitet und so Enthalpie-Volumenkurven angefertigt, aus welchen der Umwandlungsdruck direkt ablesbar ist.^{[70][71][72]} In Abbildung 4.8 sind die erhaltenen E-V-Kurven gezeigt. Bei kleineren Volumina, respektive höherem Druck, sind die Li_3Bi -Modifikationen der beiden Verbindungen Li_3P und Li_3As laut der Berechnungen stabiler. Es wurden Werte von 1.1 GPa (Li_3P) beziehungsweise 1.5 GPa (Li_3As) erhalten. Experimente mit realen Proben im entsprechenden Druckbereich waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchführbar. Literaturdaten bestätigen aber die Existenz der Hochdruckphasen für Li_3N , Li_3P und Li_3As . Die schwereren Homologen Li_3Sb und Li_3Bi können ohne Anwendung von Druck kubisch erhalten werden.

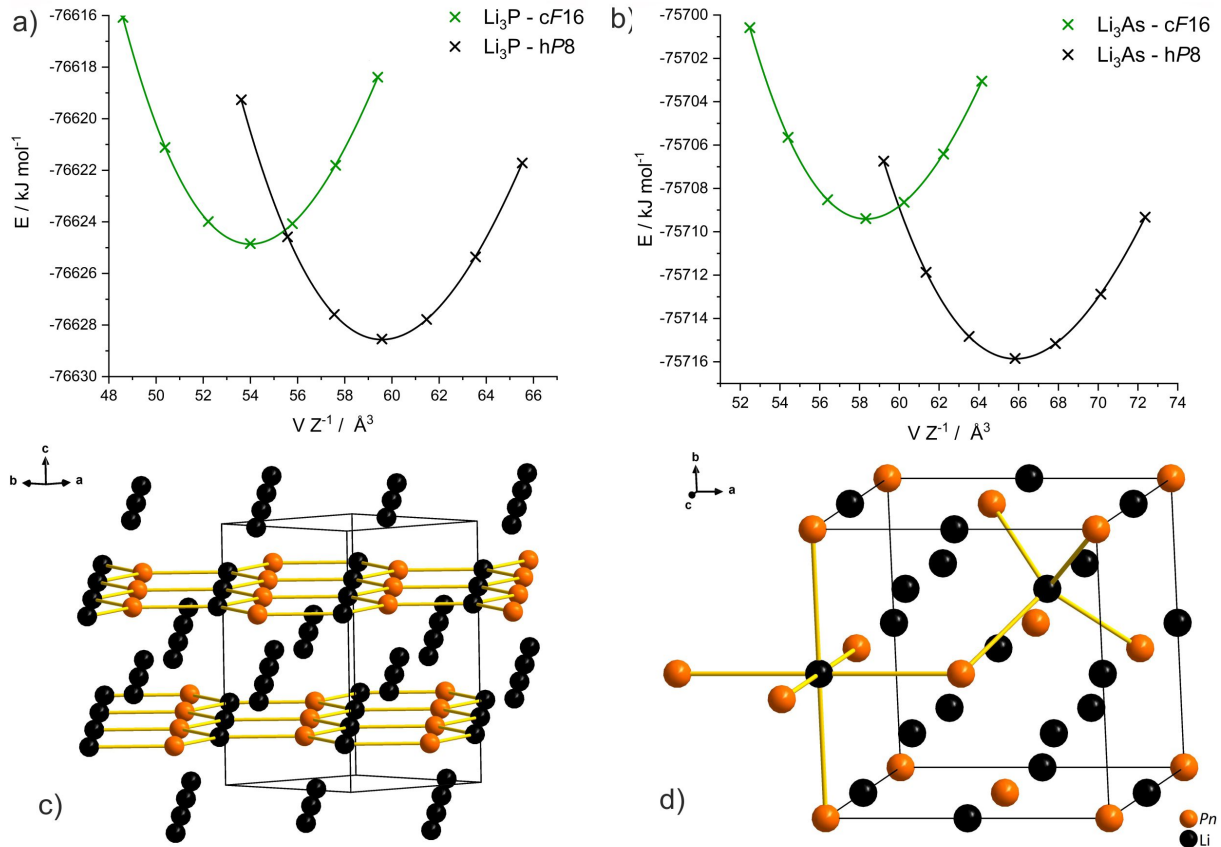


Abbildung 4.8 a) b): E-V-Diagramme für Li_3P und Li_3As . c): der hexagonale Na_3As -Strukturtyp ($hP8$) als bevorzugter Strukturtyp bei Normalbedingungen. d): Der Li_3Bi -Strukturtyps ($cF16$) als Hochdruckmodifikation, wie er für das Li_3P und Li_3As gefunden wird.

4.3.3 Impedanzspektroskopie

Tabelle 4.4 Spezifische Leitfähigkeiten der Verbindungen Li_3N , Li_3P und Li_3As im Bereich von 50 - 300 °C

	Li_3N	Li_3P	Li_3As
$\sigma_{\text{spez}} (50 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$4.9(3) \cdot 10^{-5}$	$3.0(6) \cdot 10^{-8}$	$1.5(3) \cdot 10^{-7}$
$\sigma_{\text{spez}} (75 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$9.9(1) \cdot 10^{-5}$	$1.1(3) \cdot 10^{-7}$	$5.5(1) \cdot 10^{-7}$
$\sigma_{\text{spez}} (100 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$1.9(2) \cdot 10^{-4}$	$4.3(4) \cdot 10^{-7}$	$1.6(4) \cdot 10^{-6}$
$\sigma_{\text{spez}} (125 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$3.4(4) \cdot 10^{-4}$	$1.3(8) \cdot 10^{-6}$	$4.3(5) \cdot 10^{-6}$
$\sigma_{\text{spez}} (150 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$5.7(6) \cdot 10^{-4}$	$3.2(2) \cdot 10^{-6}$	$9.4(1) \cdot 10^{-6}$
$\sigma_{\text{spez}} (175 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$9.6(1) \cdot 10^{-4}$	$7.1(4) \cdot 10^{-6}$	$1.8(3) \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{\text{spez}} (200 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$1.6(2) \cdot 10^{-3}$	$1.6(3) \cdot 10^{-5}$	$3.7(8) \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{\text{spez}} (225 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$2.7(3) \cdot 10^{-3}$	$2.7(2) \cdot 10^{-5}$	$6.5(9) \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{\text{spez}} (250 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$4.6(4) \cdot 10^{-3}$	$4.7(3) \cdot 10^{-5}$	$1.2(2) \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{\text{spez}} (275 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$7.6(6) \cdot 10^{-3}$	$7.6(4) \cdot 10^{-5}$	$2.3(1) \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{\text{spez}} (300 \text{ °C}) / \frac{S}{\text{cm}}$	$1.2(1) \cdot 10^{-2}$	$1.1(1) \cdot 10^{-4}$	$4.5(4) \cdot 10^{-4}$
E_a / eV	0.35(3)	0.53(1)	0.50(1)

Proben von Li_3N , Li_3P und Li_3As wurden impedanzspektroskopisch untersucht. Zu Presslingen verarbeitete Proben wurden mit Goldplättchen belegt und mit Platin-Elektroden kontaktiert. Es wurde im Temperaturbereich von 50-300 °C in 25 Grad-Schritten je ein Spektrum aufgenommen. Mit einer Anregungsspannung von 50 mV wurde der Frequenzbereich von 100 mHz bis 1 MHz vermessen. Die erhaltenen Spektren wurden mit einem simulierten Ersatzschaltkreis, bestehend aus einem parallelen R-C-Glied (Widerstand und Kondensator) in Reihe mit einem Warburg-Element gefittet. Die erhaltenen Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 4.4 tabelliert. Nyquist- und Arrhenius-Diagramme sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Nyquist-Plots von Li_3N , Li_3P und Li_3As zeigen alle den typischen Verlauf für ionische Leiter, bestehend aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen, gefolgt von linearem Anstieg bei niedrigeren Frequenzen. Es wurden spezifische Leitfähigkeiten von $\sigma_{\text{spez}} (50 \text{ °C}) = 1.5(3) \cdot 10^{-7} \frac{S}{\text{cm}}$ (Li_3As), $\sigma_{\text{spez}} (50 \text{ °C}) = 3.0(6) \cdot 10^{-8} \frac{S}{\text{cm}}$ (Li_3P) und $\sigma_{\text{spez}} (50 \text{ °C}) = 4.9(3) \cdot 10^{-5} \frac{S}{\text{cm}}$ (Li_3N) ermittelt. Die hier ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten von Li_3N sind vergleichbar mit Literaturwerten, gemessen an polykristallinen Proben sowie Einkristallen.^{[73][11]} Die spezifische Leitfähigkeit von Li_3As liegt niedriger, aber in einem ähnlichen Bereich wie die der bekannten Verbindungen Li_2SiAs_2 und Li_2GeAs_2 .^[28] Im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Daten scheint das Li_3As also durchaus auch im Be-

zug auf den Ladungstransport mit den leichteren Homologen Li_3N und Li_3P vergleichbar zu sein, wenngleich auch ein geringer elektronischer Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit nicht ausgeschlossen werden kann. Die Ähnlichkeiten von Li_3N , Li_3P und Li_3As sind auch in den mechanischen und optischen Eigenschaften erkennbar. Li_3N , Li_3P und Li_3As sind allesamt hart, spröde und weisen keinerlei metallische Duktilität oder Glanz auf.

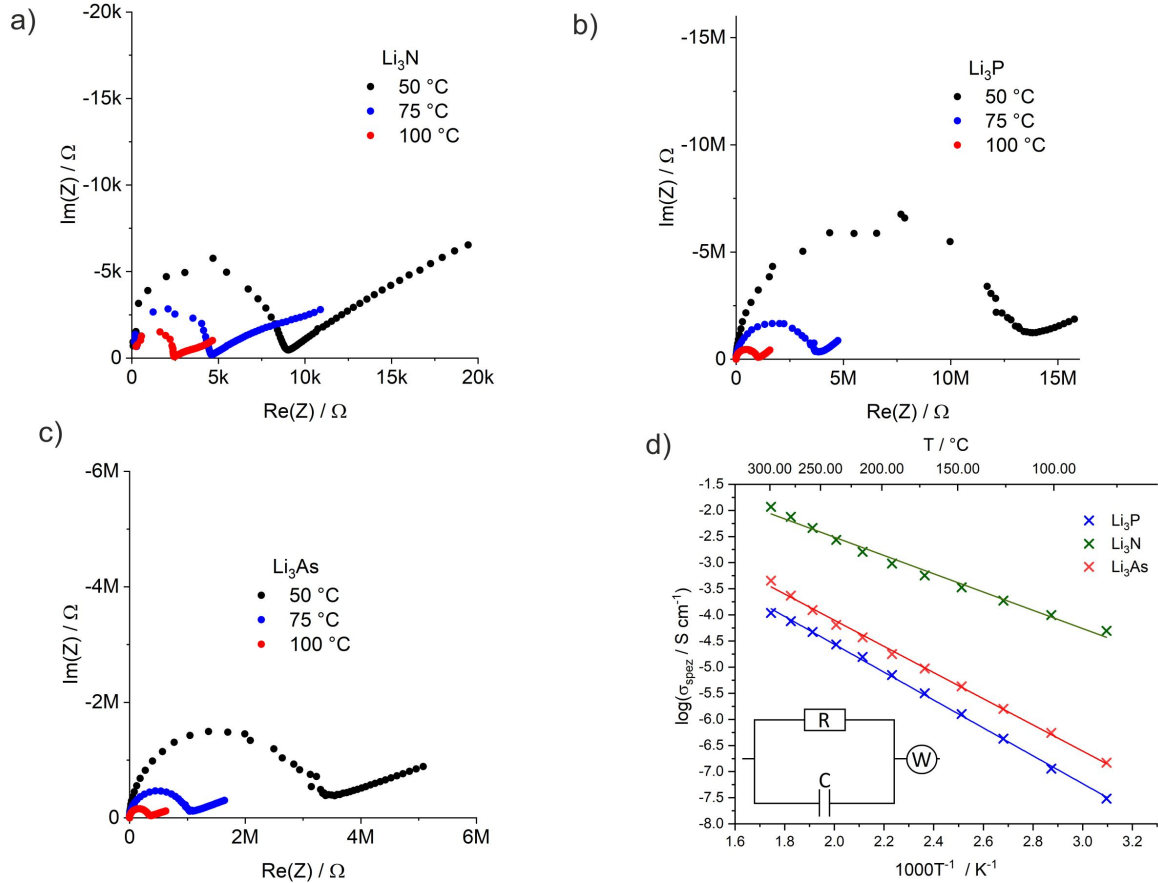


Abbildung 4.9 Nyquist-Diagramme von Li_3N (a)), Li_3P (b)) und Li_3As (c)). Gezeigt sind Ausschnitte der Spektren bei 75, 100 und 150 °C. Alle drei Proben zeigen das typische Verhalten eines Ionenleiters, bestehend aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen und einem linearen Anstieg bei sinkender Frequenz. d): Arrhenius-Diagramm für die Impedanzmessungen der Verbindungen Li_3N , Li_3P und Li_3As mit zugehörigem Ersatzschaltbild.

5 Ternäre Lithiumverbindungen - aliovalente Substitution des Lithiums in Lithiumpnictiden

5.1 Arsenide

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, ist es möglich die hexagonale Struktur des Li_3As durch Druck in die kubische Li_3Bi -Struktur umzuwandeln. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden systematische Versuche unternommen, in die Struktur des Li_3As mehrwertige Kationen ein- und dafür Lithium auszubauen. Gemäß dem Formalismus, dass ein mehrwertiges Kation die Position eines Lithiumions einnimmt, kann die Anzahl an Lithiumionen ausgebaut werden, welche mit der formalen Wertigkeit des eingebauten Kations eine elektro-neutrale Verbindung ergibt. Dieses Prinzip zur Erzeugung von Fehlstellen im Kristallsystem ist bekannt und soll nicht weiter erklärt werden. Das folgende Kapitel ist gegliedert nach Wertigkeit der eingebauten Kationen. Es wurden ausschließlich Hauptgruppenelemente verwendet. Alle hier erhaltenen und diskutierten Strukturen lassen sich kristallchemisch eindeutig durch Symmetrierniedrigung vom Li_3Bi -Strukturtyp ableiten. Die Idee des Einbaus von schwereren Elementen in die Struktur von Li_3As ist aus Arbeiten von *Juza* bekannt, welcher Mitte des vergangenen Jahrhunderts bereits über solche Versuche berichtet hat. Da die Möglichkeiten zur Bestimmung von Kristallstrukturen heute um ein Vielfaches besser sind, wurde das Thema erneut in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt.

5.1.1 $\text{Li}_8 Tt\text{As}_4$ ($Tt = \text{Si, Ge, Sn}$)

In diesem Kapitel wird der Einbau von vierwertigen Kationen des Siliciums, Germaniums und Zinns in Li_3As und die resultierende Strukturchemie diskutiert. Wie zu erwarten war, nehmen solche vierwertigen Kationen vornehmlich eine Tetraederlücke ein. Hier sollen Strukturen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}_8 Tt\text{As}_4$ mit $Tt = \text{Si, Ge, Sn}$ diskutiert werden. Multipliziert man das Z von 4 in die Summenformel des Li_3As erhält man ein $\text{Li}_{12}\text{As}_4$ mit $Z = 1$. In diesem $\text{Li}_{12}\text{As}_4$ können vier Lithiumkationen durch ein formales Tt^{4+} substituiert werden. Das formal vierfach positiv geladene Kation besetzt eine Tetraederlücke und es kommt zur Bildung eines $Tt\text{As}_4^{8-}$ -Anions. Solche Anionen sind durch die Arbeiten von *Eisenmann* seit dem Ende des vergangenen Jahrhunderts in einer großen Zahl von Verbindungen bekannt. 2019 wurde von *De Giorgi* das Li_8SiAs_4 charakterisiert, sowie das Li_8GeAs_4 erwähnt. Im

Tabelle 5.1 Überblick über die bekannten Verbindungen der Zusammensetzung A_8TtPn_4
mit $A=\text{Li, Na}$; $Tt=\text{Si, Ge, Sn}$ und $Pn=\text{N, P, As}$

	$A=\text{Li}$		$A=\text{Na}$	
$Pn=\text{N}$	$\text{Li}_8\text{SiN}_4^{[74]}$	$\text{Li}_8\text{GeN}_4^{[75]}$		
$Pn=\text{P}$	$\text{Li}_8\text{SiP}_4^{[24]}$	$\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4^{[25]}$ $\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4^{[25]}$	$\alpha\text{-Li}_8\text{SnP}_4^{[45]}$ $\beta\text{-Li}_8\text{SnP}_4^{[45]}$	
$Pn=\text{As}$	$\text{Li}_8\text{SiAs}_4^{[28]}$	$\text{Li}_8\text{GeAs}_4^{[76]}$	$\text{Na}_8\text{GeAs}_4^{[77]}$	$\text{Na}_8\text{SnAs}_4^{[77]}$

Folgenden wird über die bekannte Verbindung Li_8SiAs_4 sowie die neuen Modifikationen von Li_8GeAs_4 und das Li_8SnAs_4 , welche im Gegensatz zum Li_8SiAs_4 in je zwei verschiedenen Modifikationen kristallisieren können, berichtet. Da bereits die Phosphidotetrelate Li_8SiP_4 , Li_8GeP_4 und Li_8SnP_4 bekannt sind, wird in Tabelle 5.1 eine Übersicht über bereits bekannte Verbindungen gegeben.

Darstellung

Wie bereits bekannt, gelingt die Synthese von beispielsweise Li_8SiAs_4 durch die Umsetzung von Li_3As mit Si und As im Graphitcontainer durch eine Hochtemperatursynthese.^[28] Da aber sowohl für die Herstellung des Li_3As als auch für die Umsetzung zum ternären Arsenid ein Graphitcontainer notwendig ist und die Synthese auch über eine Woche dauert, wurden Versuche unternommen, um den Material- und Zeitaufwand zu reduzieren. Die Umsetzung der Elemente Li, Si und As im stöchiometrischen Verhältnis in einer Kugelmühle gefolgt von einer kurzen Hochtemperaturbehandlung der erhaltenen reaktiven Mischung führte im Rahmen dieser Arbeit zu identischen Produkten wie die Umsetzung von Li_3As mit Si und As. Da der Mahlvorgang innerhalb eines Vormittages abgeschlossen ist, und die notwendige Dauer der Hochtemperaturbehandlung auf unter 24h reduziert werden konnte, ist der Syntheseweg unter Einbeziehung der Kugelmühle deutlich schneller und, wenn man die Materialabnutzung an der Kugelmühle vernachlässigt, auch deutlich ressourcenschonender. Allein die Zeit- und Energieersparnis durch die Verkürzung der Hochtemperaturbehandlung ist ein großer Fortschritt. Die Verbindungen Li_8SiAs_4 , Li_8GeAs_4 und Li_8SnAs_4 in ihren teilweise verschiedenen Modifikationen wurden allesamt durch die Homogenisierung der Elemente in einer Kugelmühle gefolgt von einer individuellen Hochtemperaturbehandlung dargestellt. Die Elemente wurden in einem Mahlbecher mit ZrO_2 -Auskleidung zusammen mit 10 Mahlkugeln

aus ZrO_2 eingewogen, wobei ein leichter Überschuss von bis zu 15 Massen-% an Lithium zugegeben wurde. Dies war notwendig, da die entstehende reaktive Mischung bei der folgenden Hochtemperaturbehandlung Lithium verliert. Generell wurden die Proben bei 600 rpm 4 Minuten lang vermahlen. Nach einer Pause von 5 min wurde der Mahlvorgang wiederholt. Nach insgesamt 12 solcher Mahlzyklen wurde das Produkt aus der Mühle entnommen und in einer Glovebox bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Zur Hochtemperaturbehandlung wurden kleine Mengen (ca. 300 mg) in einen Graphitcontainer eingefüllt, welcher in einer Quarzampulle evakuiert und abgeschmolzen wurde. Die Proben wurden standardmäßig mit einer Heizrate von $1\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt. Phasenreine Proben wurden erhalten für Li_8SiAs_4 ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 12h), $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$, 12h) und $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h). Von $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 24h), $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 100 h) konnten keine phasenreinen Proben erhalten werden. Alle Proben wurden bei laufendem Ofen aus der heißen Zone entfernt und an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Wenn langsam gekühlt wurde, konnte die Bildung von kleinen Mengen von Li_3As beobachtet werden.

Charakterisierung

In Tabelle 5.2 sind die kristallographischen Daten der Verbindungen Li_8SiAs_4 , $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$, $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ aus Rietveldverfeinerungen bei Raumtemperatur unter Verwendung von $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) dargestellt. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 4, Tabelle 5, Tabelle 6, Tabelle 7 gegeben. Proben von $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ enthielten meistens noch gewisse Mengen an Zinn. Wurden die Proben länger im Ofen belassen, konnten Proben ohne Zinn erhalten werden. In diesen Proben konnte die Zelle des $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ zwar indiziert und verfeinert werden, die Strukturbestimmung mittels Rietveld-Methode war aber nicht durchführbar. Noch längeres Tempern führte zur teilweisen Umwandlung zu $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$. Die Umwandlung war aber auch nach 100h Temperaturzeit nicht vollständig. Bei längerem Tempern wurde die Quarzampulle schwer beschädigt. Die Struktur des $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ lies sich nicht vollständig aufklären. Da die Phasenumwandlung in allen Proben unvollständig war, war die Rietveldverfeinerung sämtlicher Parameter nicht möglich. Es konnten nur Zellparameter bestimmt werden. Alle anderen Proben sind von ausgezeichneter Reinheit bezogen auf pulverdiffraktometrische Messungen. Da die Verbindung Li_8SiAs_4 in die Reihe gehört und hier unter Zuhilfenahme der Kugelmühle erneut synthetisiert wurde, wird sie hier zusammen mit den anderen Verbindungen erneut beschrie-

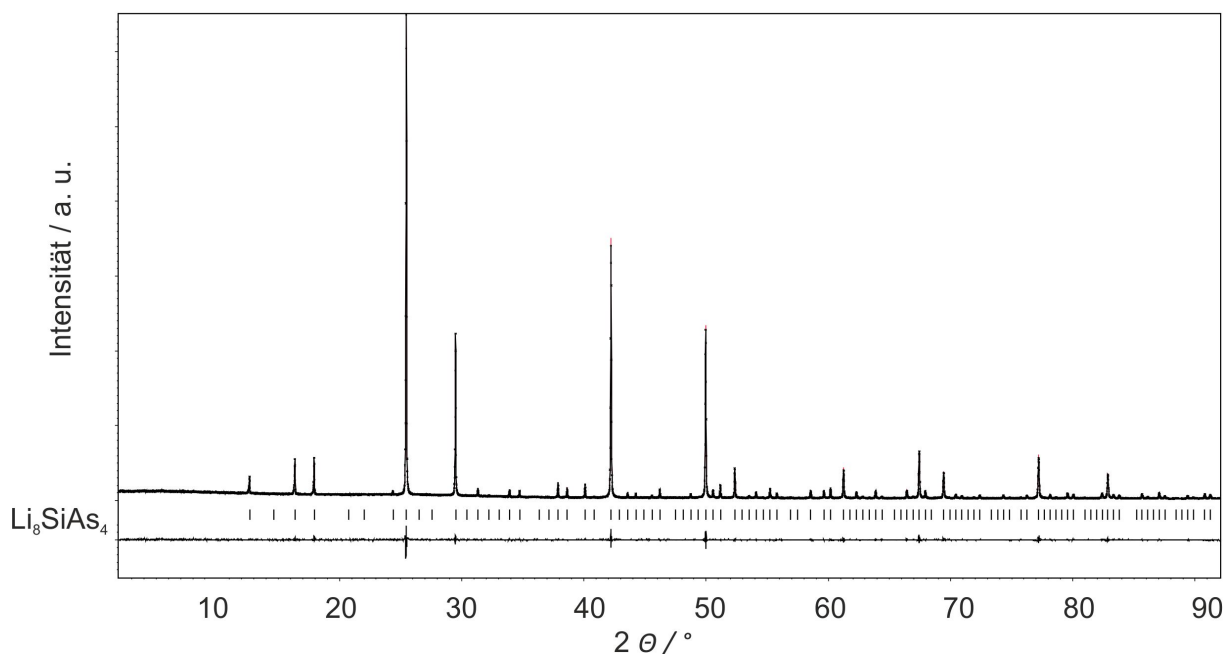


Abbildung 5.1 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_8SiAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe ist phasenrein.

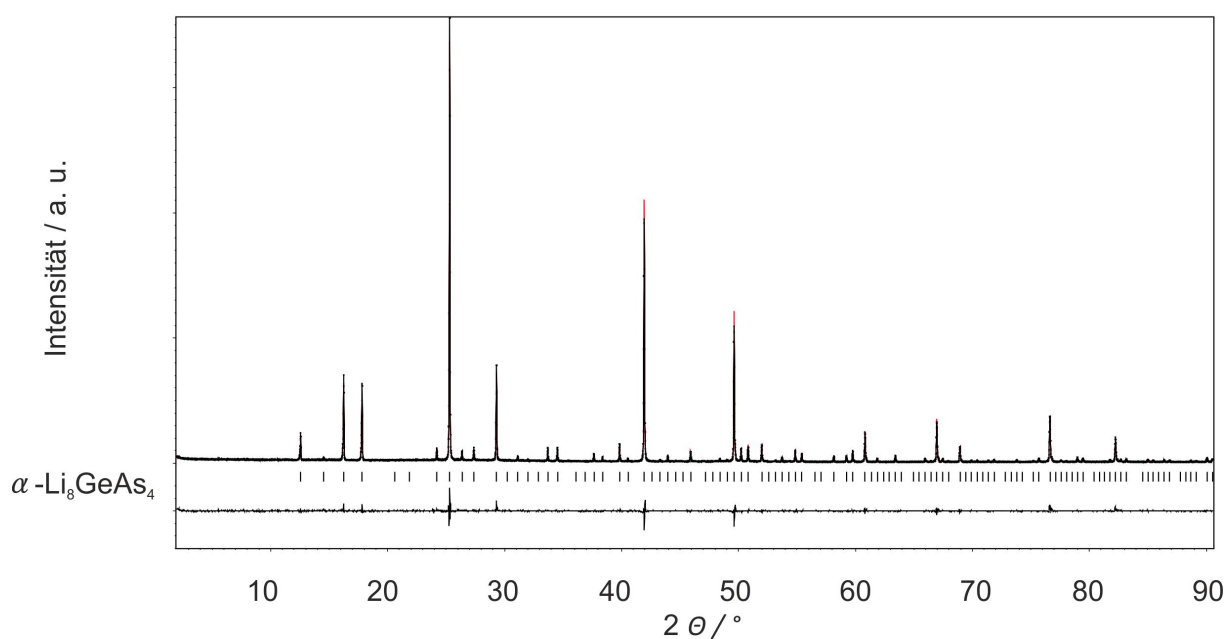


Abbildung 5.2 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe ist phasenrein.

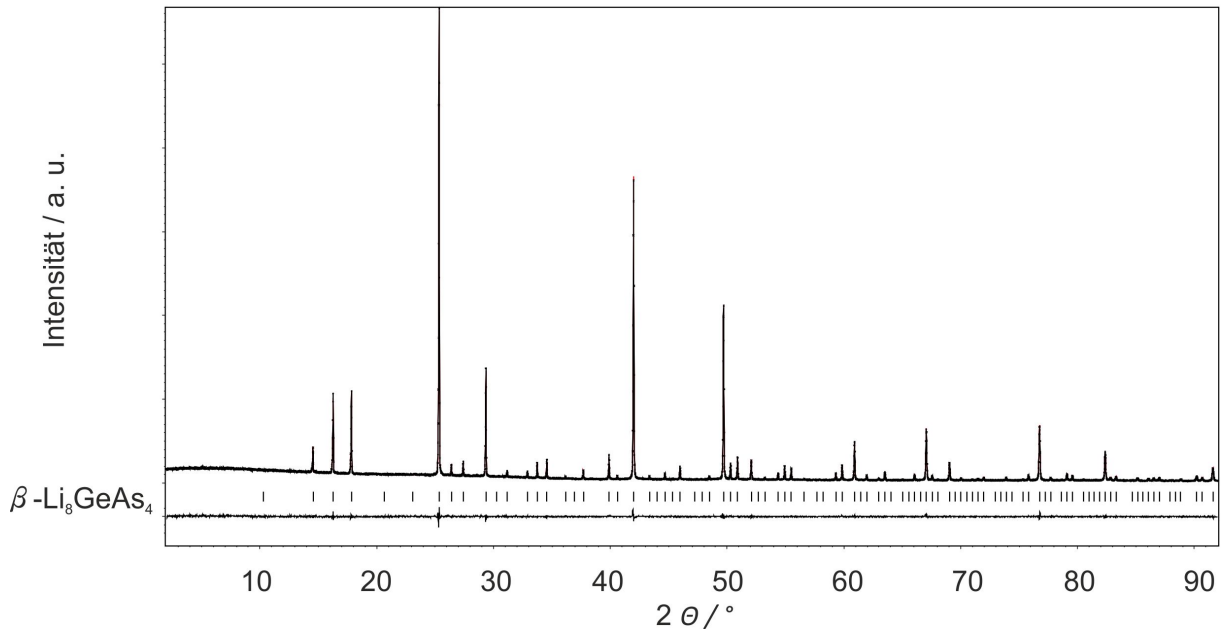


Abbildung 5.3 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von β - Li_8GeAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe ist phasenrein.

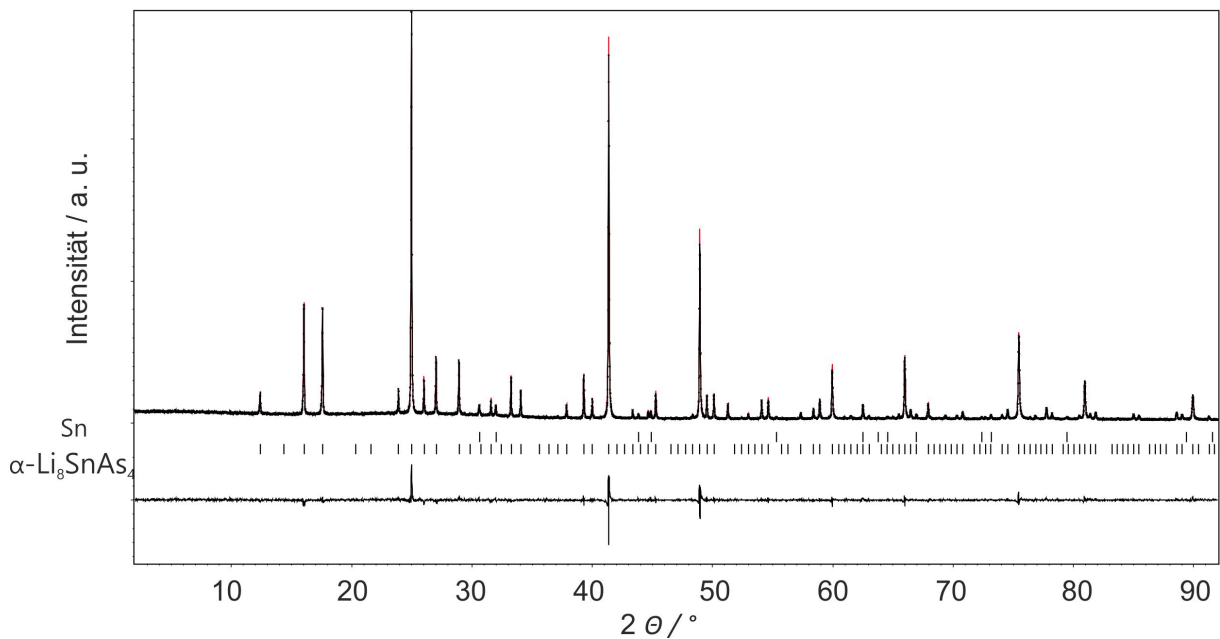


Abbildung 5.4 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von α - Li_8SnAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe enthält noch kleine Mengen α -Sn, welches in der Profilanpassung mit berücksichtigt wurde.

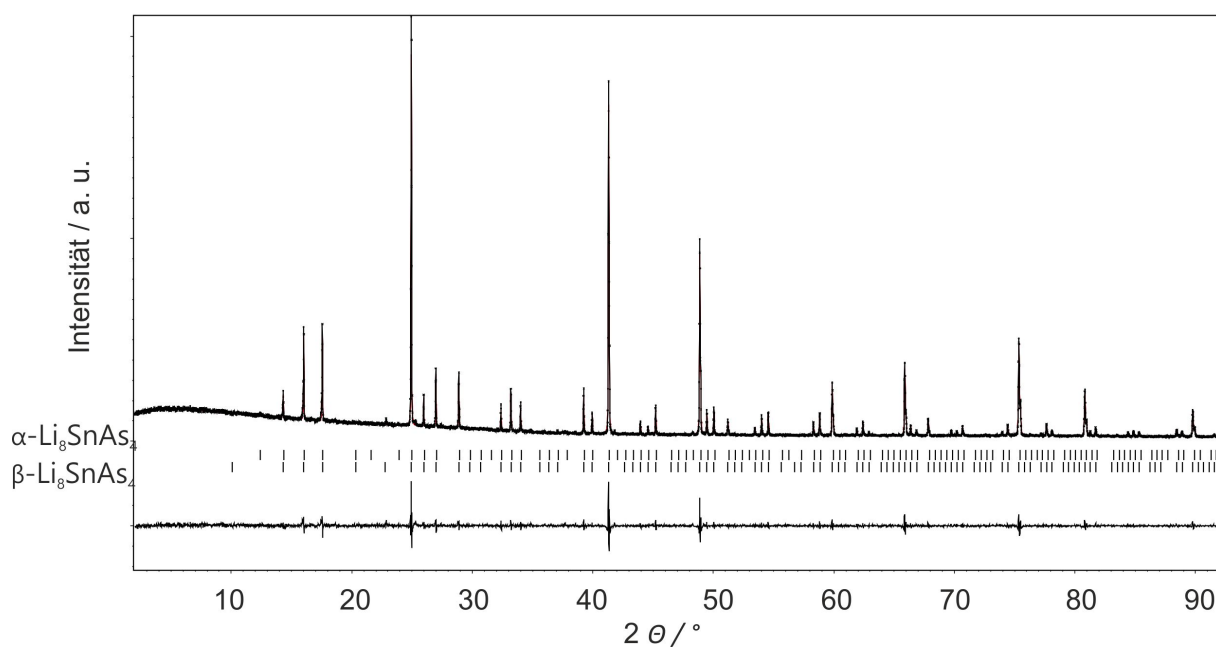


Abbildung 5.5 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von β - Li_8SnAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe enthält noch kleine Mengen α - Li_8SnAs_4 , welches in der Profilanpassung mit berücksichtigt wurde. Die Verfeinerung von zwei Phasen mit fast identischen Gitterparametern war außerordentlich schwierig, weshalb hier nur Gitterparameter beider Phasen bestimmt werden konnten.

Tabelle 5.2 Kristallographische Daten der Verbindungen Li_8SiAs_4 , $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$, $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ aus Rietveldverfeinerungen.

	Li_8SiAs_4	$\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$	$\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$	$\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$	$\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$	$Pa\bar{3}$	$P\bar{4}3n$	$Pa\bar{3}$	$P\bar{4}3n$
$a / \text{\AA}$	12.097(1)	12.171(1)	12.155(1)	12.330(1)	12.346(1)
$V / \text{\AA}^3$	1770.06(1)	1803.02(1)	1796.07(1)	1874.41(1)	1881.99(1)
Z	8	8	8	8	8
$\lambda / \text{\AA}$	1.5406	1.5406	1.5406	1.5406	1.5406
2- θ -Bereich /°	2-91.985	2-91.985	2-91.985	2-91.985	2-91.985
R_p	0.0439	0.0736	0.0379	0.0549	0.0505
wR_p	0.0562	0.0978	0.0493	0.0701	0.0688
R_{exp}	0.0516	0.0818	0.0479	0.0557	0.0548
GOF	1.09	1.20	1.03	1.26	1.26
R_{gt} , wR_{gt} ($I > 3\sigma$)	0.0169, 0.0222	0.0287, 0.0303	0.0161, 0.0210	0.0264, 0.0315	
R_{all} , wR_{all}	0.0229, 0.0236	0.0402, 0.0326	0.0228, 0.0224	0.0389, 0.0333	
$\Delta n_e / \text{e\AA}^{-3}$	-0.31, 0.24	-0.45, 0.43	-0.36, 0.30	-1.10, 0.46	

ben. Alle erwähnten Verbindungen kristallisieren in Strukturen, welche sich von der kubisch flächenzentrierten Li_3Bi -Struktur ableiten lassen. Durch Verdopplung der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen und Wegfall der Zentrierung und einiger anderer Symmetrieelemente gelangt man zu den kubisch primitiven Raumgruppen $Pa\bar{3}$ und $P\bar{4}3n$. Hier findet man eine kubisch primitive Packung von Arsenatomen. Die Tetraederlücken sind geordnet mit einem formal vierwertigen Tetrel (Si, Ge, Sn) und einwertigem Lithium besetzt. In jeder Struktur sind die Oktaederlücken zum Teil, aber nicht vollständig besetzt. Diese Besetzung der Oktaederlücken legt die Li_3Bi -Struktur als Aristotyp fest, da hier im Gegensatz zum CaF_2 -Strukturtyp die Oktaederlücken besetzt sind. In Abbildung 5.6 ist ein Symmetrieschema gezeigt, welches die Ableitung der Strukturen in den Raumgruppen $Pa\bar{3}$ und $P\bar{4}3n$ aus dem Aristotyp Li_3Bi , welches in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisiert, zeigt. Die erhaltenen Modifikationen des Typs Li_8TtAs_4 sind also nicht voneinander ableitbar, aber stammen sie doch vom identischen Aristotyp ab. Im Folgenden werden anhand von $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ und $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Verbindungen diskutiert, wie es für $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ und $\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$ schon von Fässler gezeigt wurde.^[25] In Abbildung 5.7 ist die Struktur des $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ gezeigt, in Abbildung 5.8 die Struktur des $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$. Beide Ver-

Tabelle 5.3 Vergleich der Kristallstrukturen von α -Li₈GeAs₄ und β -Li₈GeAs₄ Anhand von Zellparametern, Anzahl der Kationenlagen und Bindungslängen im jeweils vorhandenen GeAs₄-Tetraeder.

	α -Li ₈ GeAs ₄	β -Li ₈ GeAs ₄
a / Å	12.171(1)	12.155(1)
V / Å ³	1803.02(1)	1796.07(1)
Anzahl der Ge-Lagen	1	2
Anzahl Lithiumlagen tetraedrisch koordiniert	3	5
Anzahl Lithiumlagen oktaedrisch koordiniert	2	1
Bindungslängen $d(\text{Ge-As})$	2.464-2.473 Å	2.467-2.467 Å

bindungen kristallisieren kubisch primitiv und sehen sich auf den ersten Blick sehr ähnlich. α -Li₈GeAs₄ kristallisiert in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit den Zellparametern $a = 12.171(1)$ Å, $V = 1803.02(1)$ Å³ und $Z = 8$, β -Li₈GeAs₄ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) mit den Zellparametern $a = 12.155(1)$ Å, $V = 1796.07(1)$ Å³ und $Z = 8$. Germanium besetzt in beiden Strukturen teilweise die Tetraederlücken des kubisch primitiven Arsenid-gitters. Im α -Li₈GeAs₄ gibt es eine Germaniumlage (Ge1), welche im Abstand von $d(\text{Ge1-As}) = 2.464\text{-}2.473$ Å von As1 und As2 koordiniert wird. Im β -Li₈GeAs₄ gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen Ge1 und Ge2. Diese werden tetraedrisch koordiniert von je As1 beziehungsweise As2 mit den Abständen $d(\text{Ge1-As1}) = 2.478$ Å und $d(\text{Ge2-As2}) = 2.467$ Å. Im α -Li₈GeAs₄ gibt es drei voll besetzte Lagen von Lithium, welche durch Arsen koordiniert werden. Die Bindungslängen betragen $d(\text{Li-As}) = 2.464\text{-}2.960$ Å. Des Weiteren gibt es zwei oktaedrisch koordinierte Lithiumpositionen, wovon eine halb besetzt (Li4) und eine voll besetzt (Li5) ist. Während die voll besetzte Lage Li5 ein regelmäßiges Oktaeder als Koordinationssphäre besitzt ($d(\text{Li5-As1}) = 2.967$ Å), ist die halb besetzte Lage Li4 in einer stark verzerrten Umgebung. Die Bindungslängen variieren hier im Bereich $d(\text{Li4-As}) = 2.849\text{-}3.467$ Å. Im Unterschied dazu weist das β -Li₈GeAs₄ fünf tetraedrisch koordinierte und eine oktaedrisch koordinierte Lithiumposition auf. Die Bindungslängen sind hier in den Tetraedern kürzer ($d(\text{Li-As}) = 2.601\text{-}2.734$ Å) und im Oktaeder etwas länger ($d(\text{Li6-As}) = 2.761\text{-}3.335$ Å). Die Positionen sind voll besetzt, ausgenommen der zu 78 % besetzten Lage Li1 (tetraedrisch), der zu 89 % besetzten Lage Li5 (tetraedrisch) und der zu 50.2 % besetzten Lage Li6 (oktaedrisch).

Strukturbilder zum Li₈SiAs₄ und Li₈SnAs₄ sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in den

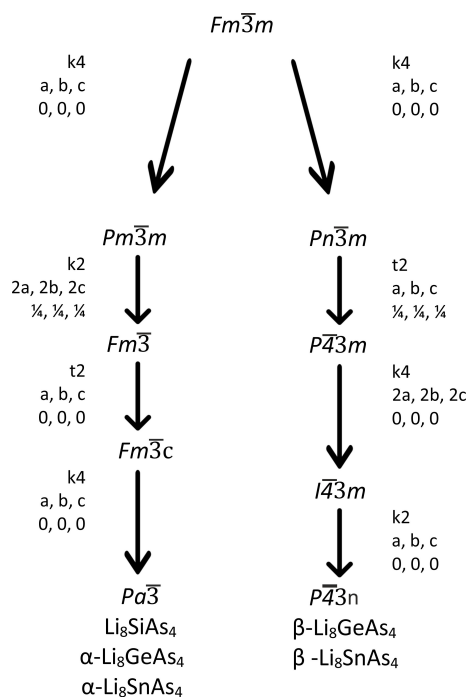


Abbildung 5.6 Symmetriestammbaum für die Ableitung der Modifikationen der Verbindungen des Typs Li_8TtAs_4 aus dem Li_3Bi -Strukturtyp

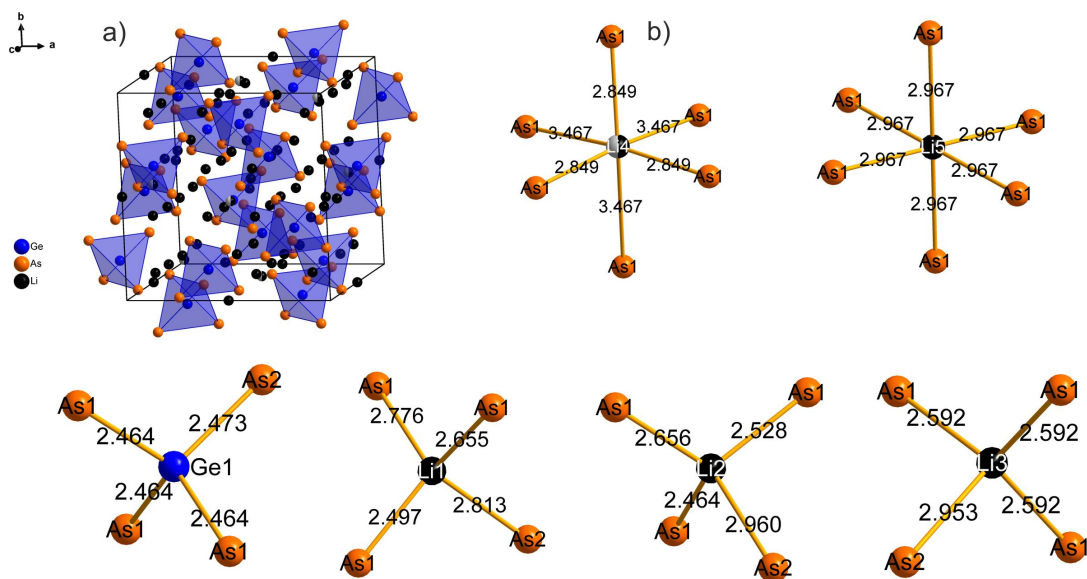


Abbildung 5.7 a): Elementarzelle des $\alpha-Li_8GeAs_4$ mit eingezeichneten $GeAs_4$ -Tetraedern. b) Koordination von Germanium und Lithium durch Arsen. Bindungslängen in Å

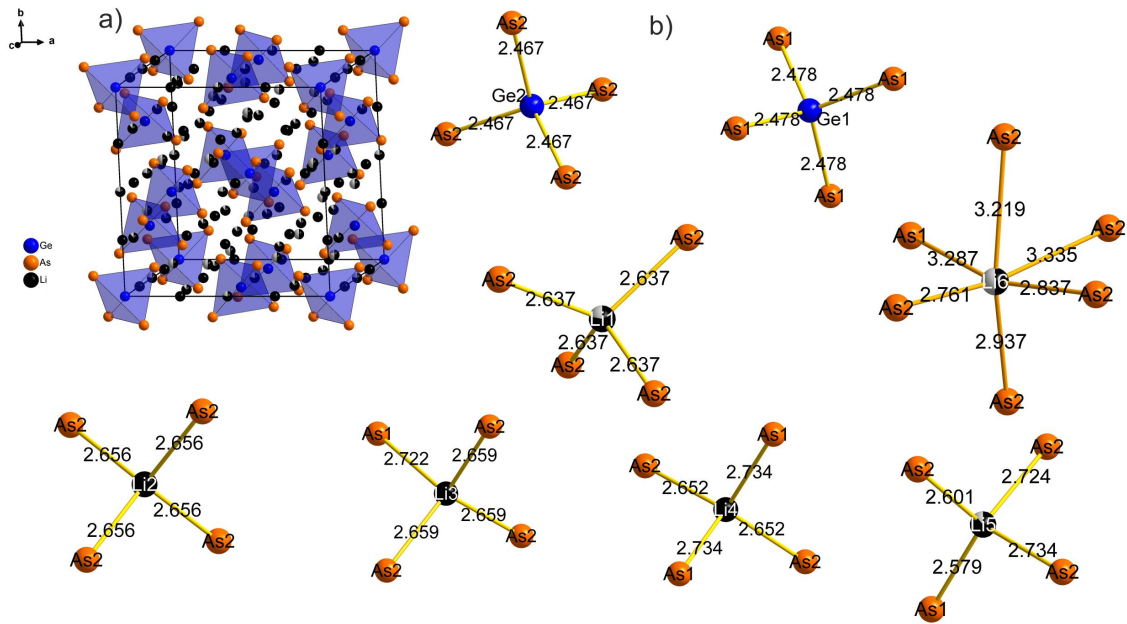


Abbildung 5.8 a): Elementarzelle des $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ mit eingezeichneten GeAs_4 -Tetraedern.
b) Koordination von Germanium und Lithium durch Arsen. Bindungslängen in Å

Anhang verschoben worden. Die Struktur des Li_8SiAs_4 wurde hier neu anhand einer Rietveld-verfeinerung bei Raumtemperatur bestimmt. Das Li_8SiAs_4 kristallisiert wie das $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit den Zellparametern $a = 12.097(1)$ Å, $V = 1770.06(1)$ Å³ und $Z = 8$. Die Koordination ist analog zum $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, Bindungslängen und Koordination sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Struktur des $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ wurde hier aus pulverröntgenographischen Daten bei Raumtemperatur bestimmt. Das $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ kristallisiert wie das $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit den Zellparametern $a = 12.330(1)$ Å, $V = 1874.41(1)$ Å³ und $Z = 8$. Die Koordination ist analog zum $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, Bindungslängen und Koordination sind in Abbildung 10 dargestellt. Im Unterschied zu den bisher diskutierten Verbindungen sind im $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ alle Lithiumpositionen voll besetzt. Das $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ konnte bisher noch nicht endgültig strukturell charakterisiert werden. Da die Proben des $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ immer noch Verunreinigungen der α -Modifikation enthalten und die Zellparameter sehr ähnlich sind, war eine endgültige Verfeinerung der Struktur bisher nicht möglich. Die Zelle lässt sich aber reproduzierbar in mehreren Synthesansätzen indizieren und verfeinern. $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ kristallisiert demnach isotyp zum $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ in der

Tabelle 5.4 Die bekannten Verbindungen der Zusammensetzung $A_8 TtPn_4$

mit $A=\text{Li, Na}$; $Tt=\text{Si, Ge, Sn}$ und $Pn=\text{N, P, As}$

	$A=\text{Li}$		$A=\text{Na}$	
$Pn=\text{N}$	$\text{Li}_8\text{SiN}_4^{[74]}$	$\text{Li}_8\text{GeN}_4^{[75]}$		
$Pn=\text{P}$	$\text{Li}_8\text{SiP}_4^{[24]}$	$\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4^{[25]}$	$\alpha\text{-Li}_8\text{SnP}_4^{[45]}$	
		$\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4^{[25]}$	$\beta\text{-Li}_8\text{SnP}_4^{[45]}$	
$Pn=\text{As}$	$\text{Li}_8\text{SiAs}_4^{[28]}$	$\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4^{[76]}$	$\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$	$\text{Na}_8\text{GeAs}_4^{[77]}$ $\text{Na}_8\text{SnAs}_4^{[77]}$
		$\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$	$\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$	

Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) mit den Zellparametern $a = 12.346(1) \text{ \AA}$, $V = 1881.99(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$. Die eingangs gezeigte Tabelle Tabelle 5.1 hat sich nun gefüllt. In Tabelle 5.4 sind die im Rahmen dieser Arbeit neu untersuchten Verbindungen eingefügt und farblich hinterlegt.

Impedanzspektroskopie Während *De Giorgi* das Li_8SiAs_4 als Halbleiter beschrieben hat, zeigen neuere Messungen an den Verbindungen Li_8SiAs_4 und $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ ionenleitende Eigenschaften.^[76] Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit *Schmid* durchgeführt und zeigen Leitfähigkeiten von $1.9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für Li_8SiAs_4 und $3.0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$. Eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierte Probe von $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ wurde impedanzspektroskopisch untersucht und ebenfalls als Ionenleiter klassifiziert. In Tabelle 5.5 sind die Werte der spezifischen Leitfähigkeit von $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ tabelliert. Die Werte von ungefähr $10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ lassen die Einordnung des Li_8SnAs_4 in den Bereich der normalen Ionenleiter zu. Das isotype Phosphidostannat Li_8SnP_4 weist für beide bekannte Modifikationen eine deutlich höhere Leitfähigkeit im Bereich von $10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ auf. Vom $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ konnte keine ausreichend saubere Probe synthetisiert werden, weshalb hier keine weiteren Untersuchungen vorgenommen werden konnten. In Abbildung 5.9 sind Nyquist-Diagramme von $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ gezeigt. Die Probe des Arsenidostannats zeigt im Nyquist-Diagramm den typischen Verlauf eines Ionenleiters. Die Messpunkte im Arrhenius-Diagramm lassen sich nicht mit einer einzigen Ausgleichsgerade beschreiben, es wurden für den Bereich unter und über 200 °C Aktivierungsenergien von 0.68(8) eV und 0.24(4) eV ermittelt. Dieses unstetige Verhalten deutet auf eine termisch induzierte Phasenumwandlung oder eine Li/Sn - Fehlordnung hin, was weitere thermische Untersuchungen erfordert.

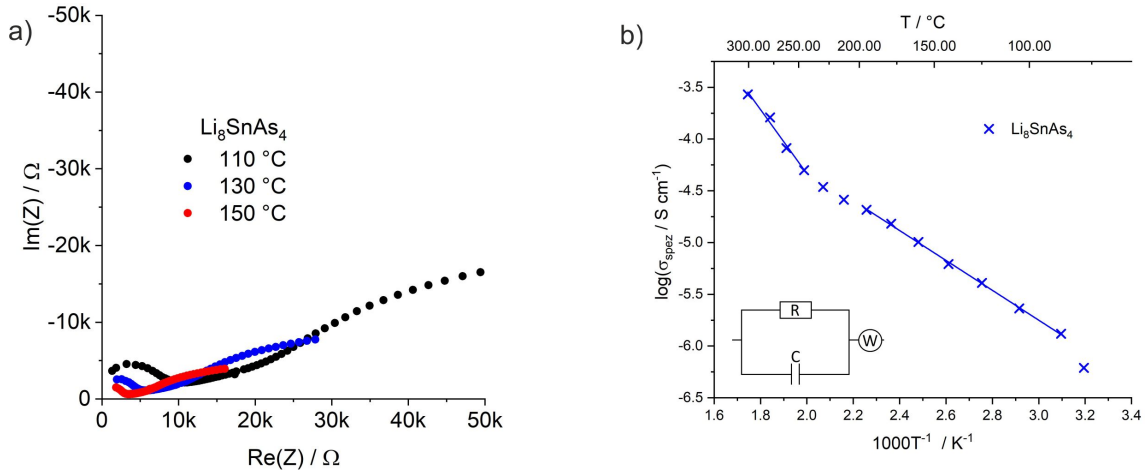


Abbildung 5.9 Nyquist-Diagramm von α - Li_8SnAs_4 (a)) mit Ausschnitten der Spektren bei 110, 130 und 150 °C. Im zugehörigen Arrhenius-Diagramm (b)) kann der untersuchte Temperaturbereich nicht mit einer Ausgleichsgerade beschrieben werden. Dieses Verhalten kann ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung sein.

Aus diesem Grund wurden Pulverdiffraktogramme bei Temperaturen bis hin zu 300 °C aufgenommen. Die Diffraktogramme lassen sich bei jeder Temperatur mit der Zelle des α - Li_8SnAs_4 in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) indizieren und verfeinern. In Abbildung 5.10 ist der Zellparameter a einer Probe von Li_8SnAs_4 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Bereiche oberhalb und unterhalb von 200 °C sind getrennt voneinander linear angepasst worden. Während die Steigung einen minimalen Unterschied zeigt ($3.50(1) \cdot 10^{-4}$ ($T > 200$ °C) $\frac{\text{\AA}}{\text{°C}}$ und $3.4(1) \cdot 10^{-4}$ ($T < 200$ °C) $\frac{\text{\AA}}{\text{°C}}$), sind auch die R^2 -Werte deutlich unterschiedlich. Diese Unstetigkeit des Zellparameters a im Temperaturverhalten kombiniert mit der Unstetigkeit im Arrhenius-Diagramm der Leitfähigkeitsuntersuchung lassen auf eine strukturelle Veränderung des α - Li_8SnAs_4 oberhalb von 200 °C schließen. Da auch bei hohen Temperaturen die Verfeinerung in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) möglich ist, kann eine temperaturinduzierte Fehlordnung der Zinn- und Lithium-Ionen angenommen werden. Dies ist jedoch eine Vermutung und muss in zukünftigen Arbeiten durch Hochtemperatur-Neutronenbeugungsexperimente weiter untersucht werden. Eine weitere Untersuchung mit Röntgenbeugungsexperimenten kann aufgrund der Mobilität und gleichzeitig geringen Streuvermögens des Lithiums nicht zielführend sein.

Tabelle 5.5 Spezifische Leitfähigkeiten einer Probe von α -Li₈SnAs₄

α -Li ₈ SnAs ₄	
σ_{spez} (50 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (70 °C) / $\frac{S}{cm}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (90 °C) / $\frac{S}{cm}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (110 °C) / $\frac{S}{cm}$	$6.2 \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (130 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (150 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (170 °C) / $\frac{S}{cm}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (190 °C) / $\frac{S}{cm}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (210 °C) / $\frac{S}{cm}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (230 °C) / $\frac{S}{cm}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (250 °C) / $\frac{S}{cm}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (270 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (300 °C) / $\frac{S}{cm}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
E_a (T > 200 °C) / eV	0.68(8)
E_a (T < 200 °C) / eV	0.24(4)

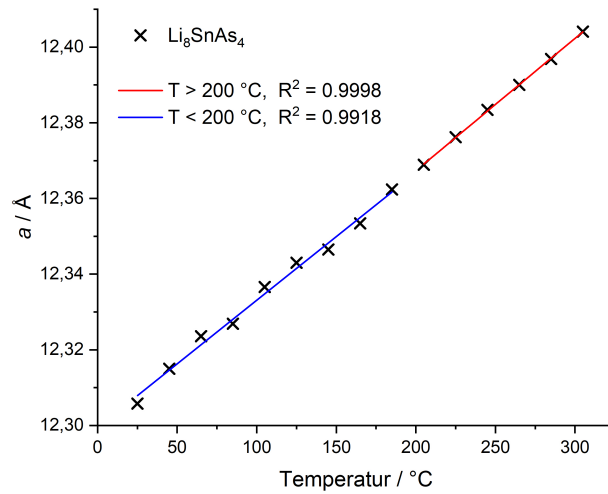


Abbildung 5.10 Zellparameter a von α -Li₈SnAs₄ im Bereich von Raumtemperatur bis 305 °C. Die beiden Ausgleichsgeraden für $T > 200$ °C und $T < 200$ °C unterscheiden sich in ihrer Steigung nicht wesentlich. Allerdings streuen die Werte bei $T < 200$ °C deutlich mehr, wie am R^2 -Wert zu erkennen ist.

5.1.2 Li_9TrAs_4 ($\text{Tr} = \text{Al, Ga, In}$)

2020 wurde die Verbindung Li_9AlP_4 erstmals beschrieben.^[31] Da hier ebenso wie bei den Tetrelverbindungen tetraedrische Anionen vorliegen, stellte sich die Frage, ob strukturell verwandte Verbindungen zu den oben beschriebenen Verbindungen des Typs Li_8TtAs_4 mit dreiwertigen Kationen wie Aluminium, Gallium und Indium dargestellt werden können. Wie sich herausstellte ist die Synthese möglich, die Strukturcharakteristika bleiben erhalten.

Darstellung

Wie schon in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, ist die zweistufige Synthese bestehend aus Homogenisierung der Elemente in einer Kugelmühle gefolgt von einer Hochtemperaturbehandlung der erhaltenen reaktiven Mischung eine geeignete Methode zur Darstellung ternärer Arsenide. Deshalb wurden zur Synthese der Verbindungen Li_9AlAs_4 , Li_9GaAs_4 und Li_9InAs_4 in ihren diversen Modifikationen die Elemente in einer Kugelmühle homogenisiert und im Anschluss in Graphitcontainern welche in evakuierten Quarzampullen eingeschmolzen wurden einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen. Die Proben wurden standardmäßig mit einer Heizrate von $1\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt. Die Verbindungen Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 zeigen die Umwandlung zwischen einer Tieftemperatur- (LT) und einer Hochtemperatur- (HT) Modifikation. HT- Li_9AlAs_4 kann erhalten werden, wenn die reaktive Mischung auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und nach 10h oder später zügig aus dem heißen Ofen entfernt wird. Kühlt man die Probe langsam auf $225\text{ }^\circ\text{C}$ und belässt sie auf dieser Temperatur, entsteht reines LT- Li_9AlAs_4 . Kürzere Temperzeiten führen zu einer unvollständigen Umwandlung. HT- Li_9GaAs_4 ist nur oberhalb von $260\text{ }^\circ\text{C}$ stabil, selbst schnell abgeschreckte Proben zeigen nur LT- Li_9GaAs_4 . Li_9InAs_4 konnte nur in der den beiden HT-Modifikationen isotypen Modifikation dargestellt werden. Selbst mehrtägiges Kühlen mit flüssigem Stickstoff führte zu keiner Ausordnung der Kristallstruktur.

Charakterisierung

In Tabelle 5.6 sind die kristallographischen Daten der Verbindungen LT- Li_9AlAs_4 , HT- Li_9AlAs_4 , LT- Li_9GaAs_4 , HT- Li_9GaAs_4 , Li_9InAs_4 aus Rietveldverfeinerungen bei unterschiedlichen Temperaturen unter Verwendung von $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) dargestellt. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 8, Tabelle 9, Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12 gegeben. LT- Li_9AlAs_4 kristallisiert in der Raumgruppe

Tabelle 5.6 Kristallographische Daten der Verbindungen LT-Li₉AlAs₄, HT-Li₉AlAs₄, LT-Li₉GaAs₄, HT-Li₉GaAs₄, Li₉InAs₄ aus Rietveldverfeinerungen.

	LT-Li ₉ AlAs ₄	HT-Li ₉ AlAs ₄	LT-Li ₉ GaAs ₄	HT-Li ₉ GaAs ₄	Li ₉ InAs ₄
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$	$Fm\bar{3}m$	$Pa\bar{3}$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a / Å	12.229(1)	6.123(1)	12.233(1)	6.149(1)	6.195(1)
V / Å ³	1829.03(1)	229.50(1)	1830.70(1)	232.46(1)	237.80(1)
Z	8	1	8	1	
λ / Å	1.5406	1.5406	1.5406	1.5406	1.5406
2- θ -Bereich /°	2-91.985	2-91.985	2-91.985	10-89.185	2-91.985
T /°C	20	20	20	245	20
R_p	0.0633	0.0363	0.0402	0.0577	0.0739
wR_p	0.0848	0.0470	0.0511	0.0746	0.0921
R_{exp}	0.0626	0.0451	0.0335	0.0579	0.0800
GOF	1.35	1.04	1.53	1.29	1.15
R_{gt} , $wR_{gt}(I > 3\sigma)$	0.0418, 0.0530	0.0094, 0.0118	0.0238, 0.0356	0.0289, 0.0361	0.0604, 0.0674
R_{all} , wR_{all}	0.0598, 0.0568	0.0094, 0.0118	0.0338, 0.0371	0.0289, 0.0361	0.0604, 0.0674
Δn_e / eÅ ⁻³	-0.83, 0.71	-0.11, 0.15	-0.49, 0.39	-0.20, 0.30	-0.46, 0.75

$Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit den Zellparametern $a = 12.229(1)$ Å, $V = 1829.03(1)$ Å³ und $Z = 8$. HT-Li₉AlAs₄ kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Zellparametern $a = 6.123(1)$ Å, $V = 229.50(1)$ Å³ und $Z = 1$. LT-Li₉GaAs₄ kristallisiert in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit den Zellparametern $a = 12.233(1)$ Å, $V = 1830.70(1)$ Å³ und $Z = 8$. HT-Li₉GaAs₄ kristallisiert bei 245 °C in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Zellparametern $a = 6.149(1)$ Å, $V = 232.46(1)$ Å³ und $Z = 1$. Li₉InAs₄ kristallisiert bei in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Zellparametern $a = 6.195(1)$ Å, $V = 237.80(1)$ Å³ und $Z = 1$. Vom HT-Li₉GaAs₄ und der Verbindung Li₉InAs₄ konnte die letzte Atomlage von Lithium nicht lokalisiert werden. Da es sich um ein mobiles Lithiumion handeln sollte, welches aus Gründen der Elektroneutralität vorhanden sein muss, wird davon ausgegangen dass es vorhanden, aber nicht mit Röntgendaten lokalisierbar ist. Die Verfeinerung in Tabelle 5.6 beschreibt also eigentlich ein Li₇GaAs₄ (Li₉InAs₄). Da diese Formulierung aber irreführend ist, wird vom elektroneutralen Li₉GaAs₄ gesprochen. Abkühlen der Proben führte zur reversiblen Phasenumwandlung, in der Tieftemperaturmodifikation LT-Li₉GaAs₄ können wieder alle Lithiumlagen wie beschrieben verfeinert werden. Das Li₉InAs₄ konnte bisher nicht abschließend verfeinert werden.

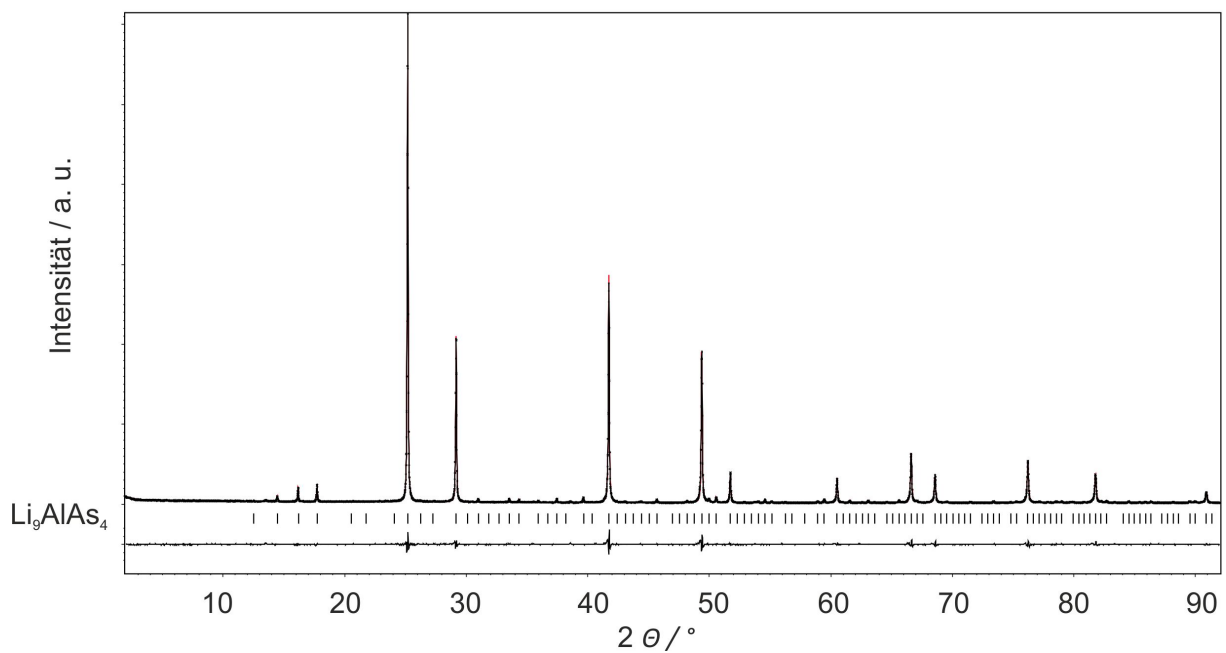


Abbildung 5.11 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von LT- Li_9AlAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

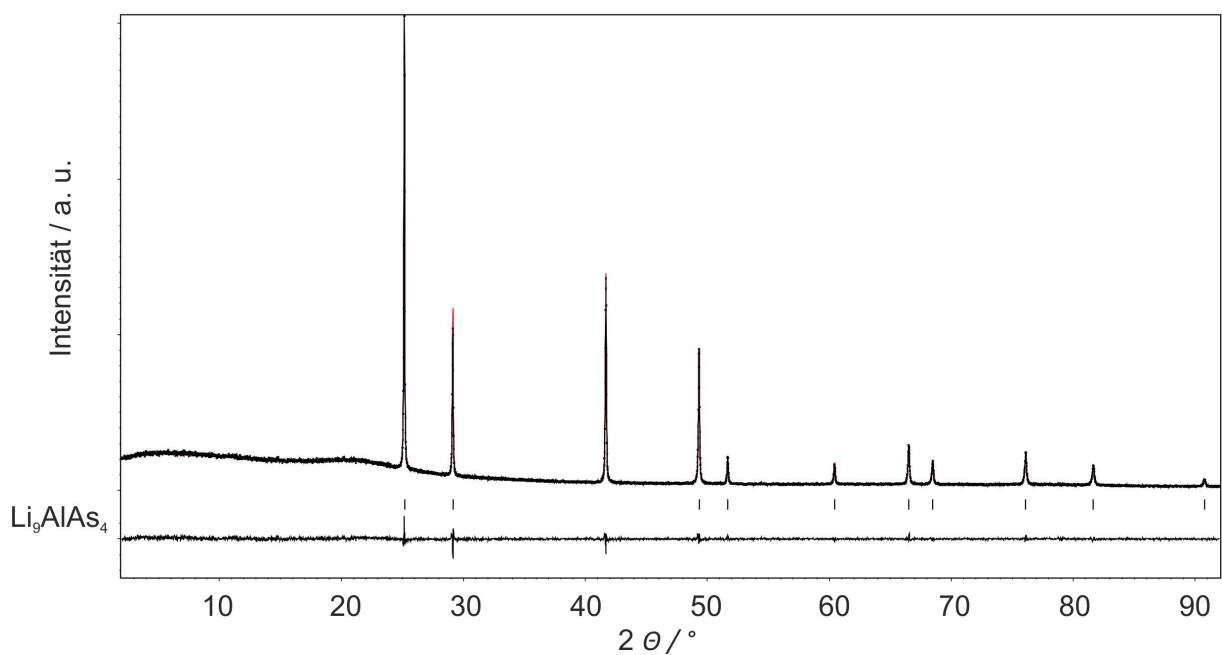


Abbildung 5.12 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von HT- Li_9AlAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

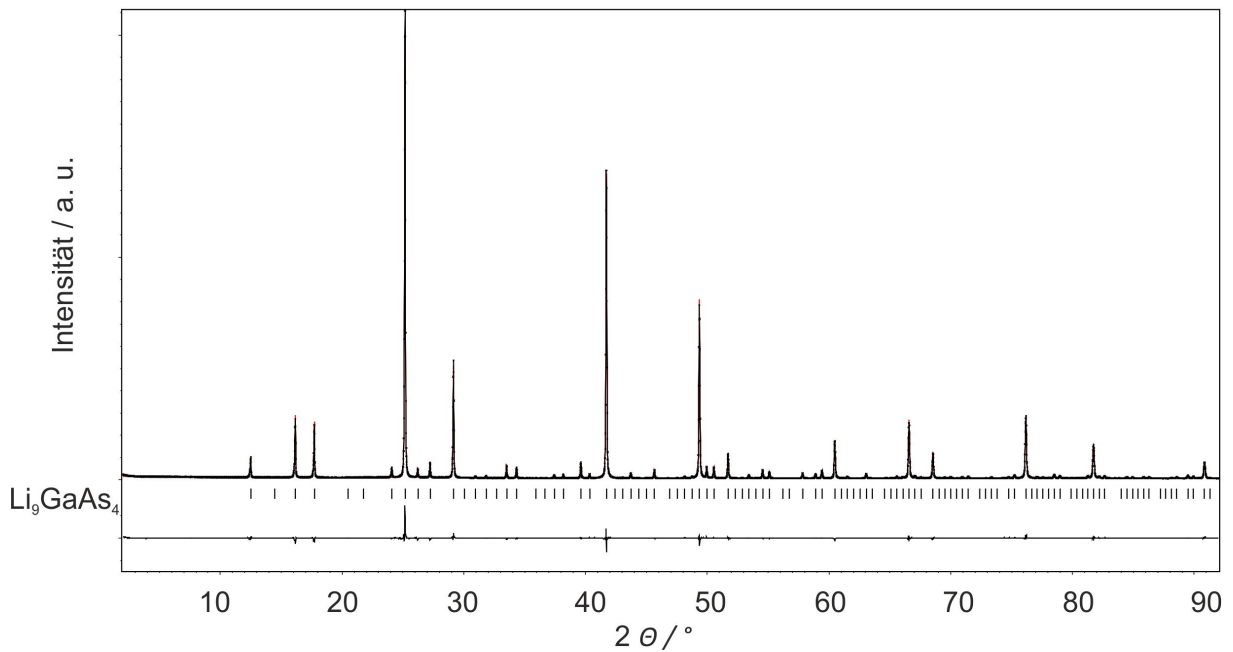


Abbildung 5.13 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von LT- Li_9GaAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

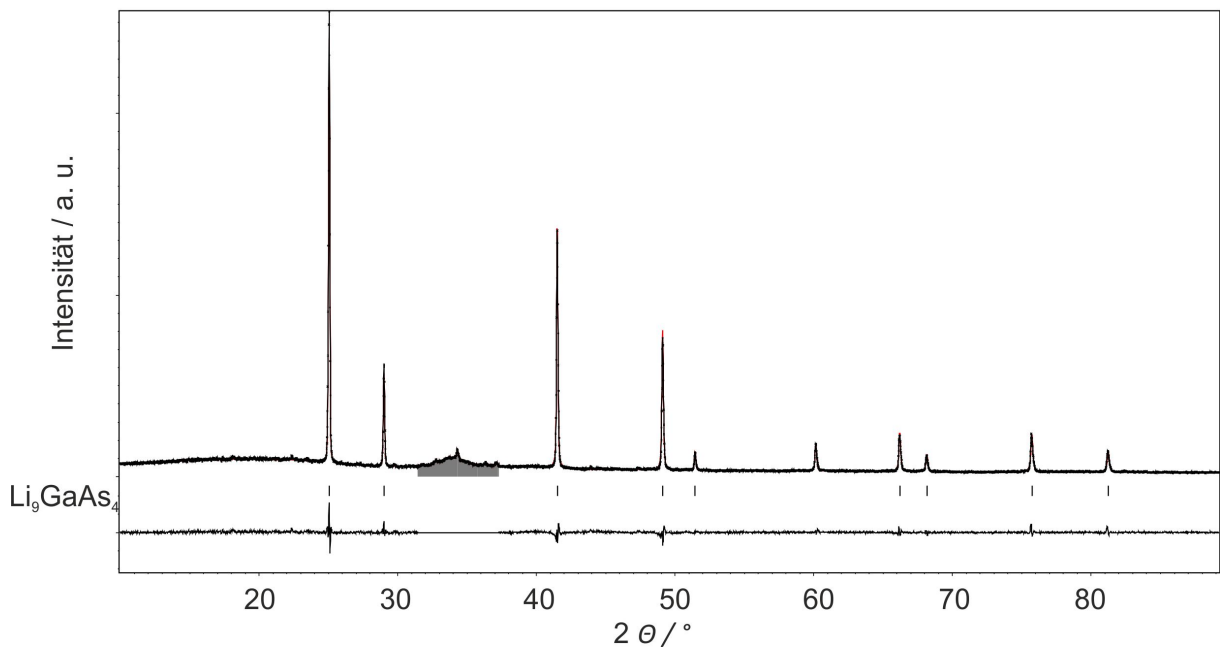


Abbildung 5.14 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von HT- Li_9GaAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Aufgrund eines Messartefakts wurde der Bereich von $31\text{--}38^\circ 2\theta$ von der Verfeinerung ausgenommen.

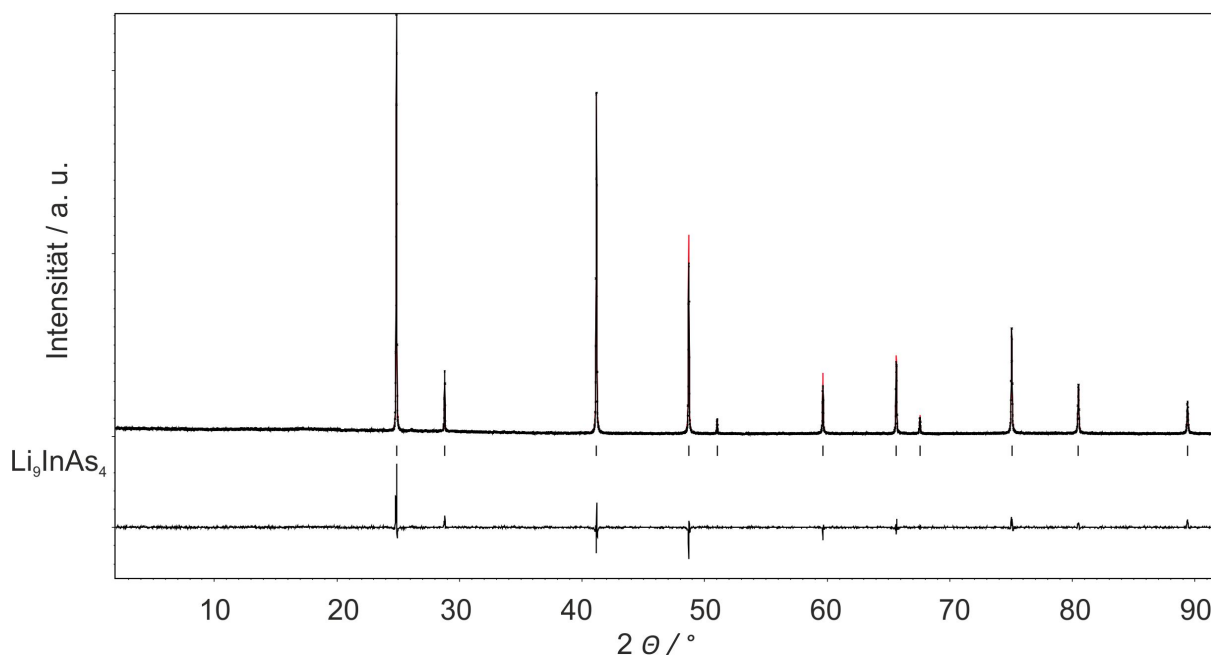


Abbildung 5.15 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_9InAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Alle hier diskutierten Verbindungen kristallisieren bei erhöhten Temperaturen im fehlgeordneten Li_3Bi -Strukturtyp. Das Li_9GaAs_4 wandelt sich beim Unterschreiten von 260°C schnell, das Li_9AlAs_4 langsamer, in eine geordnetere, kubisch primitive Struktur um. Das Li_9InAs_4 bleibt stabil im Li_3Bi -Strukturtyp, auch mehrtägiges Kühlen mit flüssigem Stickstoff führt nicht zu einer Phasenumwandlung. In Abbildung 5.16 ist rechts der fehlgeordnete Li_3Bi -Strukturtyp gezeigt. Mittig ist eine $2 \times 2 \times 2$ -Abbildung der kubisch flächenzentrierten Struktur gezeigt, in welcher Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 bei erhöhter Temperatur sowie Li_9InAs_4 kristallisieren. Rechts im Bild ist eine Elementarzelle des LT- Li_9GaAs_4 gezeigt. Die kubisch primitive Struktur der leichten Homologen Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 ist eine $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur des Aristotyps und ist aus einer Triel-Lage, zwei Arsenlagen As1 und As2 sowie 5 Lithiumlagen Li1 bis Li5 aufgebaut. Elementarzelle und Koordinationsphären sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Die Arsenlagen bilden eine kubisch primitive Packung, die Triele und Lithium besetzen alle Tetraederlücken sowie einige Lithium auch in einigen Oktaederlücken zu finden ist. Die GaAs_4 -Tetraeder sind verzerrt, die Bindungslängen betragen $d(\text{Ga1-As1}) = 2.515 \text{ \AA}$ beziehungsweise $d(\text{Ga1-As2}) = 2.545 \text{ \AA}$. Die voll besetzten Li_4As -Tetraeder sind ebenfalls verzerrt, die Bindungslängen betragen $d(\text{Li-As}) = 2.566\text{-}2.988 \text{ \AA}$. Die halb besetzte

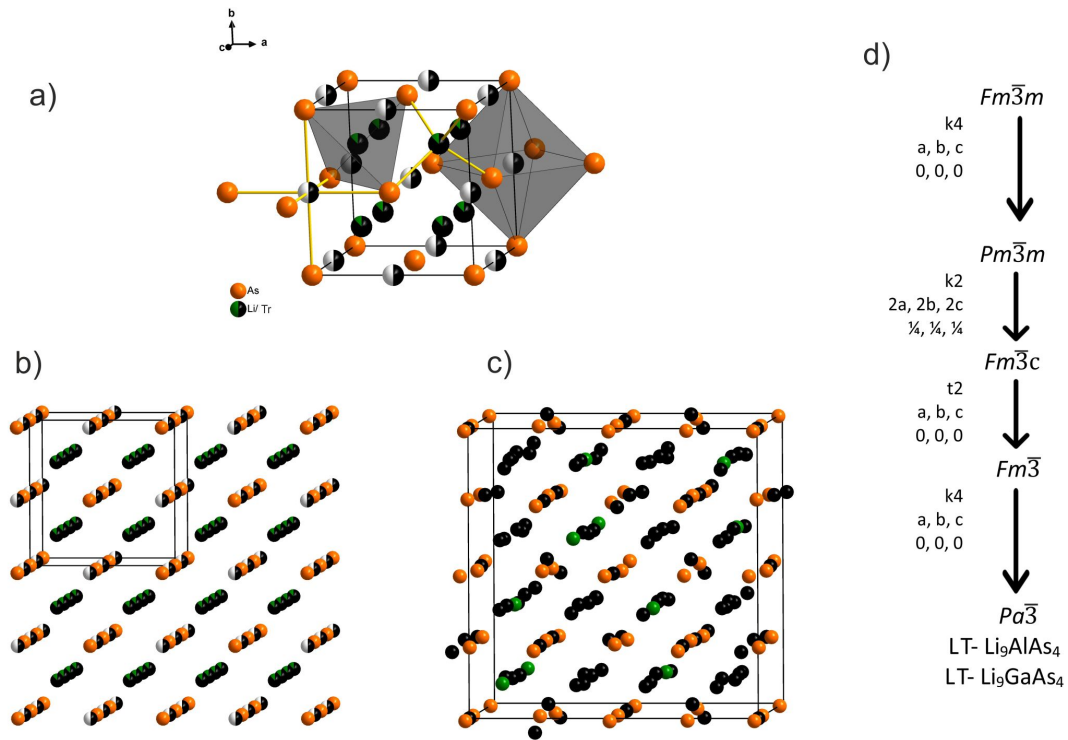


Abbildung 5.16 Struktur der Verbindungen des Typs Li_9TrAs_4 . a): kubisch flächenzentrierte Zelle des Li_3Bi -Strukturtyps mit fehlgeordneten Kationenlagen. b): $2 \times 2 \times 2$ - Superzelle des kubisch-Flächenzentrierten Li_3Bi -Strukturtyps mit eingezeichneten Zellkanten der kleinen Zelle. c): kubisch primitive Struktur wie sie Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 bei Raumtemperatur annehmen. Die Kationenlagen sind ausgeordnet, sowohl Kationen- als auch Anionengitter sind verzerrt. d): Ableitung der kubisch primitiven $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur des Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 aus der Hochtemperaturmodifikation der beiden Strukturen

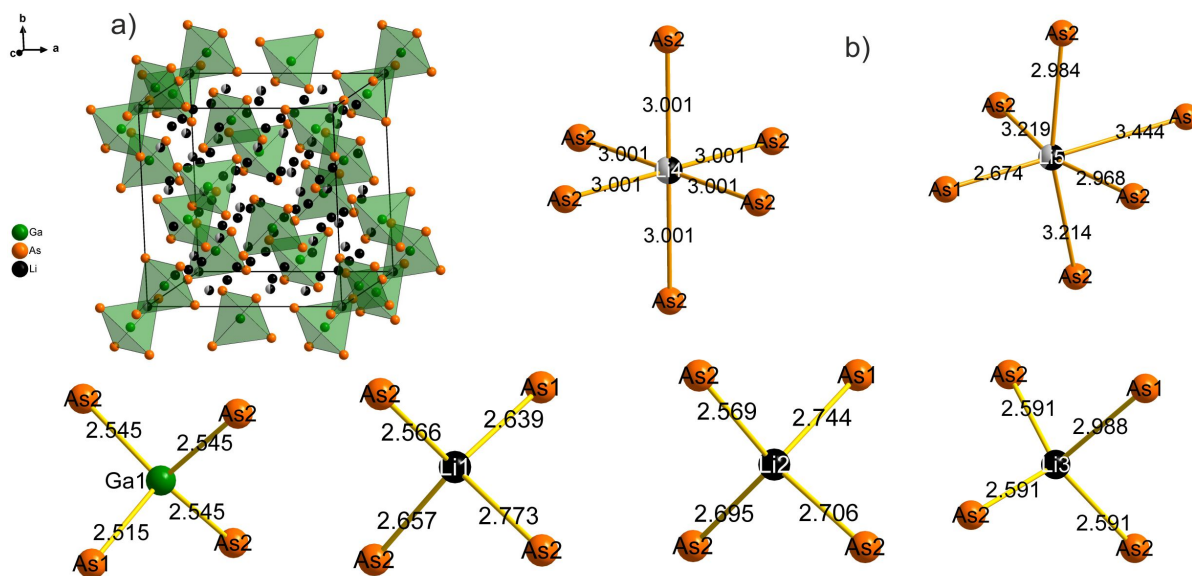


Abbildung 5.17 Struktur der Verbindungen des Typs $\text{LT-Li}_9\text{TrAs}_4$ am Beispiel des Li_9GaAs_4 . a): Elementarzelle des $\text{LT-Li}_9\text{GaAs}_4$ mit eingezeichneten GaAs_4 -Tetraedern. b): Koordination von Gallium und Lithium durch Arsen. Bindungslängen in Å.

Lage Li4 ist oktaedrisch in einem regelmäßigen Abstand von $d(\text{Li4-As2}) = 3.005 \text{ Å}$ durch Arsen koordiniert. Die zu 58.3 % besetzte Lage Li5 ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert, die Bindungslängen betragen $d(\text{Li5-As}) = 2.674\text{-}3.444 \text{ Å}$. Die Struktur des $\text{LT-Li}_9\text{AlAs}_4$ ist in Abbildung 9 im Anhang gezeigt.

Bei genauerer Betrachtung der Röntgenpulverdiffraktogramme des $\text{LT-Li}_9\text{AlAs}_4$ können 3 schwache Reflexe in einem Winkelbereich von $10^\circ\text{-}40^\circ 2\theta$ erkannt werden. Die Reflexe scheinen nicht zur Struktur zu gehören, können aber bei genauerer Betrachtung der kristallographischen Daten als Überstrukturreflexe der Zelle des $\text{LT-Li}_9\text{AlAs}_4$ indiziert werden. Für eine genauere Beschreibung müsste die Struktur des Li_9AlAs_4 dann nicht als $2 \times 2 \times 2$ - Überstruktur des Li_3Bi -Strukturtyps betrachtet werden, sondern als $4 \times 4 \times 4$ - Überstruktur. Eine Verfeinerung der Kristallstruktur in einer so großen Elementarzelle war aus Röntgenpulverdiffraktogrammen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Reflexe sind in Abbildung 5.18 eingezeichnet, hier mit einer kubisch primitiven Zelle von $a = 12.229(1) \text{ Å}$ wie sie den Daten in Tabelle 5.6 entspricht. In Abbildung 5.19 ist ein identischer Ausschnitt aus dem selben Diffraktogramm gezeigt, hier wurde aber eine Profilanpassung mit einer kubisch primitiven Zelle von $a = 24.459(1) \text{ Å}$ durchgeführt. Alle vorher nicht be-

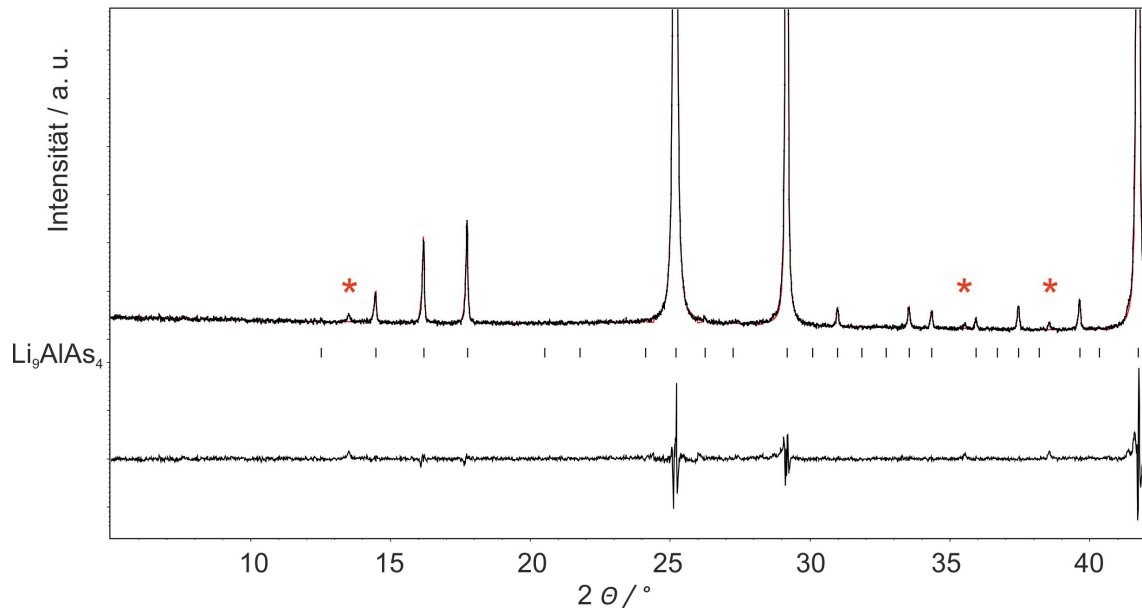


Abbildung 5.18 In der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ verfeinertes Pulverdiffraktogramm von LT- Li_9AlAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Einige schwache Fremdreflexe sind mit roten Sternchen markiert.

schreibbaren Reflexe können so indiziert werden. Das Vorhandensein der Überstrukturreflexe stellt die hier vorgestellte Kristallstruktur des LT- Li_9AlAs_4 in Frage. Bei der Betrachtung der Bindungslängen im LT- Li_9AlAs_4 kommt ein weiteres Problem zu Tage: der unnatürlich kurze Bindungsabstand der Lagen Li1 und As1 ($d(\text{Li1-As1}) = 1.721 \text{ \AA}$). Eine Lithium-Arsen Bindung mit so einem kurzen Abstand ist nicht bekannt. Unrealistische Bindungslängen sind häufig ein Anzeichen für eine übersehene Überstruktur. Zielführend wäre nun eine genauere Kristallstrukturanalyse, nötig hierfür wären Einkristalle. Da Li_9AlAs_4 oberhalb von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Hochtemperaturmodifikation vorliegt, konnten keine Einkristalle durch Hochtemperaturprozesse zur exakten Strukturaufklärung erhalten werden. Auch mehrwöchiges Tempern unterhalb der Umwandlungstemperatur führte nicht zur Bildung von geeigneten Kristallen.

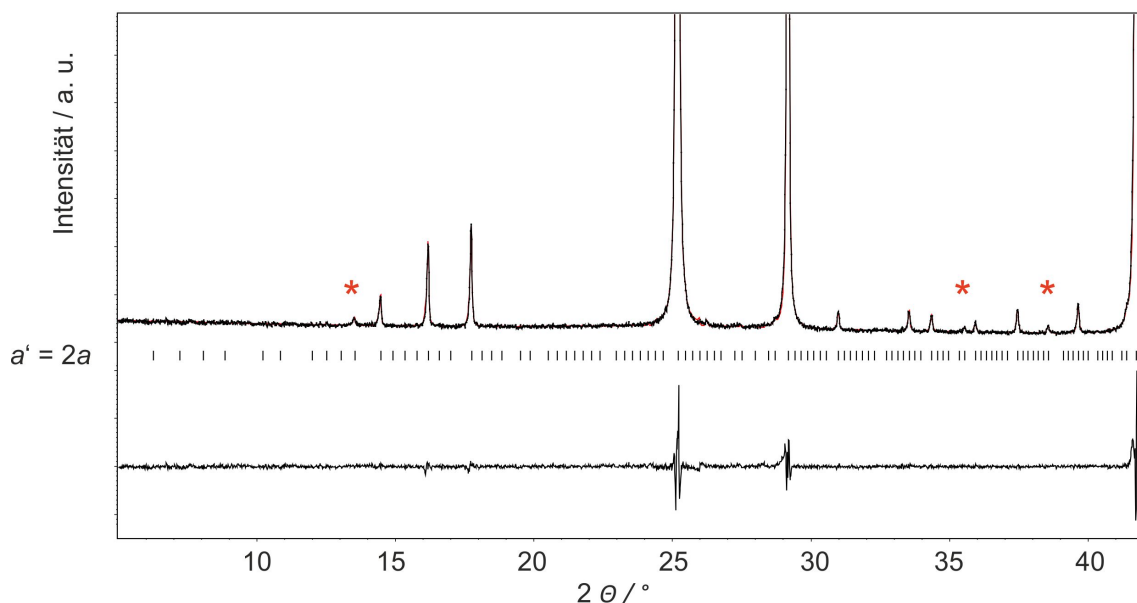


Abbildung 5.19 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von LT-Li₉AlAs₄, aufgenommen mit CuK_{α1}-Strahlung. Hier wurde die Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen verdoppelt. Die vorher nicht indizierten Reflexe sind nun beschreibbar.

Da die Verbindung Li₉GaAs₄ eine rasche Umwandlung der Modifikationen ineinander zeigt, wurden Pulverdiffraktogramme bei hoher Temperatur aufgenommen, um die Phasenumwandlung genauer zu betrachten. In Abbildung 5.20 sind Röntgenpulverdiffraktogramme im Temperaturbereich von 85°C - 305 °C gezeigt (b)). Li₉GaAs₄ wandelt sich im Bereich von 225°C - 245°C reversibel in die jeweils stabilere Modifikation um. Charakteristisch ist die Abwesenheit der (111), (102) und (112) Reflexe im Bereich 15 ° 2θ. Oberhalb der Umwandlungstemperatur kann eine kubisch flächenzentrierte Zelle alle noch vorhandenen Reflexe beschreiben, ihre Kantenlänge entspricht exakt der Hälfte der kubisch primitiven Tieftemperaturmodifikation. Für alle aufgenommenen Diffraktogramme wurden Zellparameter extrahiert und in Abbildung 5.20 a) gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist ein linearer Anstieg zu erkennen. Oberhalb der Umwandlungstemperatur von 245 °C wurde der verdoppelte Zellparameter a der nun vorliegenden Hochtemperaturmodifikation ($2a$) aufgetragen. Hiermit wurde versucht abzuschätzen, wie stark die Tieftemperaturmodifikation im Vergleich zur Hochtemperaturmodifikation verzerrt ist. Die Ausgleichsgerade für die Hochtemperaturmodifikation wurde zu tieferen Temperaturen hin extrapoliert. Diese extrapolierte Ausgleichsgerade kann auch die Messpunkte der Tieftemperaturmodifikation gut beschreiben. Nachdem

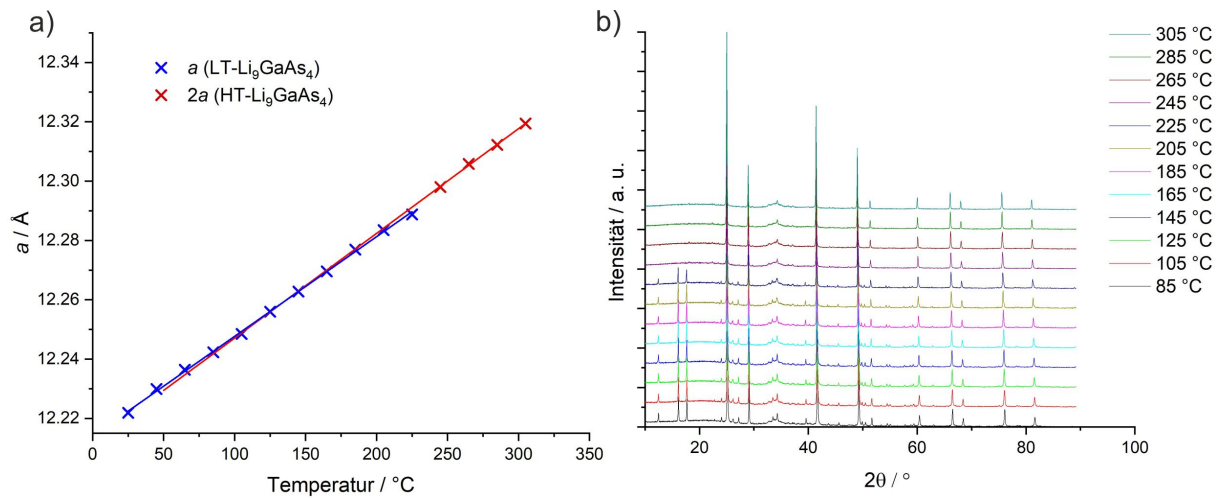


Abbildung 5.20 a): Zellparameter von Li_9GaAs_4 im Verlauf mit der Temperatur. Oberhalb von 245 °C ist der doppelte Zellparameter ($2a$) der Hochtemperaturmodifikation eingezeichnet. Die beiden Ausgleichsgeraden zeigen, dass die Abweichung der Zellparameter und damit die Verzerrung der Struktur nur minimal ist. b): Pulverdiffraktogramme einer Probe von Li_9GaAs_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung bei variabler Temperatur. Oberhalb von 245 °C tritt eine Phasenumwandlung auf, erkennbar an der Abwesenheit der Überstruktureffekte.

kaum ein Unterschied in der Steigung der beiden Ausgleichsgeraden zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Verzerrung der Tieftemperaturmodifikation gegenüber der Hochtemperaturmodifikation äußerst gering ist. Das bedeutet einen sehr geringen Energiegewinn für die Phasenumwandlung, und erklärt, warum in DTA-Kurven kein Signal für die Umwandlung des Li_9GaAs_4 auftaucht.

Tabelle 5.7 Ionenradien (KZ = 4) und deren Verhältnisse in den betrachteten Verbindungen. M steht hier für Al, Ga, In, Si, Ge und Sn.^[6]

M	Li_8SiAs_4 Si	Li_8GeAs_4 Ge	Li_8SnAs_4 Sn	Li_9AlAs_4 Al	Li_9GaAs_4 Ga	Li_9InAs_4 In
$r(M) / \text{\AA}$	0.40	0.53	0.69	0.53	0.61	0.76
Radienquotient $\frac{r(M)}{r(\text{Li})} /$	0.55	0.73	0.95	0.73	0.84	1.04

Eine Betrachtung der Ionenradien soll auch in diesem Kapitel die Strukturchemie der betrachteten Verbindungen erklären. Der Radius des Aluminiums (0.53 Å) und Galliums (0.61 Å) liegt unterhalb dem des Lithiums (0.73 Å), der des Indiums (0.76 Å) ist nahezu gleich groß. Folglich ist es für die Struktur des Li_9InAs_4 unerheblich ob die Kationenlagen sich ausordnen oder fehlgeordnet bleiben. Der Unterschied der Ionenradien von Lithium zu Aluminium beziehungsweise Lithium zu Gallium ist so groß, dass die Kationenlagen bei Raumtemperatur ausordnen. Im Falle des Li_9InAs_4 ist der Unterschied der Kationenradien sehr klein, der Radienquotient $\frac{r(\text{In})}{r(\text{Li})}$ beträgt 1.04. Folglich ist der Energiegewinn sehr gering, sollten sich die Kationen ausordnen. Auch nach mehrtägigem Kühlen in flüssigem Stickstoff lies sich keine Phasenumwandlung des Li_9InAs_4 beobachten. In Tabelle 5.7 sind die entsprechenden Radienquotienten der Verbindungen Li_8SiAs_4 , Li_8GeAs_4 , Li_8SnAs_4 , Li_9AlAs_4 , Li_9GaAs_4 und Li_9InAs_4 gezeigt. Der Verlauf der Radienquotienten in den Verbindungen lässt darauf schließen, dass die im vorigen Abschnitt gezeigten Unstetigkeiten des Li_8SnAs_4 bei erhöhter Temperatur tatsächlich auf eine Li-Sn Fehlordnung zurückzuführen sind. Der Radienquotient von Sn und Li ist ähnlich derer von Li_9GaAs_4 und Li_9InAs_4 . Li_8SiAs_4 weist den kleinsten Radienquotienten auf, der Unterschied zwischen Lithium und Silicium ist also verhältnismäßig groß. Die Verbindung zeigt keine Phasenumwandlung und ist thermisch die stabilste der hier betrachteten Verbindungen. Generell lässt sich über die in diesem Kapitel behandelten Verbindungen sagen, dass umso näher der Radienquotient $\frac{r(M)}{r(\text{Li})}$ gegen 1 geht, desto eher zeigen die Verbindungen eine Phasenumwandlung durch eine M - Li Fehlordnung.

Impedanzspektroskopie Proben aller bei Raumtemperatur darstellbaren Verbindungen wurden impedanzspektroskopisch untersucht. Die Daten des Li_9AlAs_4 zeigen einen Knick in der Ausgleichsgerade. Oberhalb von 200 °C steigt die Leitfähigkeit steiler an. Da in diesem Bereich die Temperatur der Phasenumwandlung liegt, sind diese Ergebnisse nicht weiter verwunderlich. Ein steilerer Anstieg der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen ist weiter oben schon bei der Verbindung Li_8SnAs_4 beschrieben worden. Vom Li_9GaAs_4 konnte nur die Tieftemperaturmodifikation untersucht werden, da Erwärmen zu einer Phasenumwandlung führte. Oberhalb der Phasenumwandlung konnten keine auswertbaren Impedanzspektren mehr erhalten werden. Li_9InAs_4 konnte bis hin zu 300 °C untersucht werden und zeigt lineares Verhalten. In Abbildung 5.21 sind Nyquist-Diagramme der Verbindungen Li_9AlAs_4 , Li_9GaAs_4 und Li_9InAs_4 gezeigt. Alle Kurven weisen den typischen Verlauf eines Ionenleiters auf. Bei Proben des Arsenidoaluminats ist der Halbkreis bei hohen Frequenzen nicht erkennbar, nur ein ansteigender Verlauf des komplexen Widerstandes ist sichtbar. Alle Spektren wurden gefittet, spezifische Leitfähigkeiten nach Korrektur bezüglich der Probengeometrie sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Arrheniusdiagramme mit Aktivierungsenergie sind rechts in Abbildung 5.21 gezeigt.

Nach Abbildung 5.21 zeigt Li_9GaAs_4 die höchste Leitfähigkeit der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen. Dieser Trend ist auch bei den verwandten Phosphidotrielen Li_9AlP_4 , Li_9GaP_4 und Li_9InP_4 erkennbar. Wie bei allen in dieser Arbeit behandelten Impedanzmessungen muss aber auch hier wieder darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den ermittelten Leitfähigkeiten um Gesamtleitfähigkeiten handelt. Eine getrennte Analyse von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit war mit dem vorhandenen Messstand nicht durchführbar. Die durchwegs hohen Leitfähigkeiten der hier betrachteten Verbindungen erlaubt die Einordnung der Verbindungen Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 in die Klasse der Superionenleiter. Die Leitfähigkeit von mehr als $10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ ist außerordentlich hoch. Die bekannten Phosphide Li_9AlP_4 und Li_9GaP_4 weisen Leitfähigkeiten auf, welche nochmal um den Faktor 10 höher sind.^[29]

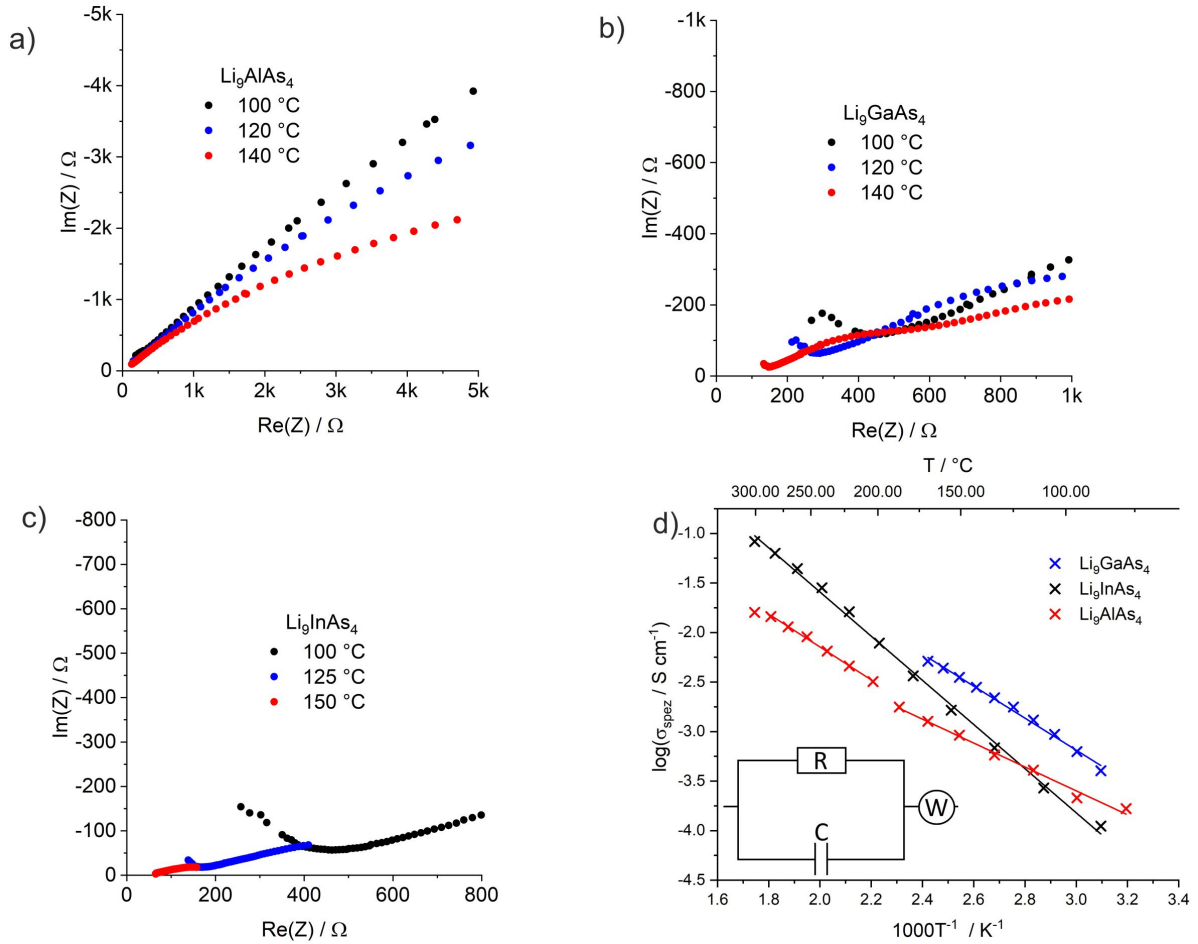


Abbildung 5.21 Nyquist-Diagramme von Proben von LT- Li_9AlAs_4 (a)), Li_9GaAs_4 (b)) und Li_9InAs_4 (c)). Gezeigt sind Ausschnitte der Spektren bei 100, 120 und 140 °C für LT- Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 , bzw. 100, 125 und 150 °C für Li_9InAs_4 . Alle Proben zeigen das typische Verhalten eines Ionenleiters. d) Arrhenius-Diagramm mit den Daten von LT- Li_9AlAs_4 , Li_9GaAs_4 und Li_9InAs_4 mit zugehörigem Ersatzschaltbild. Während die Daten von Li_9InAs_4 und Li_9GaAs_4 lineares Verhalten zeigen, sind die Messpunkte von Li_9AlAs_4 nicht mit einer Ausgleichsgerade beschreibbar. Oberhalb einer Temperatur von 200 °C steigt die Leitfähigkeit steiler an als darunter. In diesem Temperaturbereich liegt die Phasenumwandlungstemperatur des Li_9AlAs_4 . Für Li_9GaAs_4 konnten oberhalb der Phasenumwandlung keine auswertbaren Messdaten erhalten werden.

Tabelle 5.8 Impedanzspektroskopische Daten der Verbindungen LT-Li₉AlAs₄, LT-Li₉GaAs₄, Li₉InAs₄

	Li ₉ AlAs ₄	Li ₉ GaAs ₄	Li ₉ InAs ₄
σ_{spez} (40 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.7(6) \cdot 10^{-4}$	$4.0(2) \cdot 10^{-4}$	$1.1(6) \cdot 10^{-7}$
σ_{spez} (50 °C) / $\frac{S}{cm}$		$6.3(2) \cdot 10^{-4}$	
σ_{spez} (60 °C) / $\frac{S}{cm}$	$2.1(8) \cdot 10^{-4}$	$9.4(3) \cdot 10^{-4}$	
σ_{spez} (70 °C) / $\frac{S}{cm}$		$1.3(3) \cdot 10^{-3}$	
σ_{spez} (75 °C) / $\frac{S}{cm}$			$2.7(3) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (80 °C) / $\frac{S}{cm}$	$4.1(2) \cdot 10^{-4}$	$1.8(3) \cdot 10^{-3}$	
σ_{spez} (90 °C) / $\frac{S}{cm}$		$2.2(7) \cdot 10^{-3}$	
σ_{spez} (100 °C) / $\frac{S}{cm}$	$5.8(2) \cdot 10^{-4}$	$2.8(8) \cdot 10^{-3}$	
σ_{spez} (110 °C) / $\frac{S}{cm}$		$3.5(1) \cdot 10^{-3}$	
σ_{spez} (120 °C) / $\frac{S}{cm}$	$9.2(2) \cdot 10^{-4}$	$4.4(2) \cdot 10^{-3}$	
σ_{spez} (125 °C) / $\frac{S}{cm}$			$1.6(3) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (130 °C) / $\frac{S}{cm}$		$5.1(2) \cdot 10^{-3}$	
σ_{spez} (140 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.3(3) \cdot 10^{-3}$		
σ_{spez} (150 °C) / $\frac{S}{cm}$			$7.8(3) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (160 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.8(4) \cdot 10^{-3}$		
σ_{spez} (175 °C) / $\frac{S}{cm}$			$1.6(5) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (180 °C) / $\frac{S}{cm}$	$3.2(2) \cdot 10^{-3}$		
σ_{spez} (200 °C) / $\frac{S}{cm}$	$4.6(2) \cdot 10^{-3}$		$2.8(8) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (220 °C) / $\frac{S}{cm}$	$6.5(3) \cdot 10^{-3}$		
σ_{spez} (225 °C) / $\frac{S}{cm}$			$4.4(1) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (240 °C) / $\frac{S}{cm}$	$9.1(3) \cdot 10^{-3}$		
σ_{spez} (250 °C) / $\frac{S}{cm}$			
σ_{spez} (260 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.1(3) \cdot 10^{-2}$		
σ_{spez} (275 °C) / $\frac{S}{cm}$			$6.30(9) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (280 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.5(3) \cdot 10^{-2}$		
σ_{spez} (300 °C) / $\frac{S}{cm}$	$1.60(7) \cdot 10^{-2}$		$8.30(4) \cdot 10^{-4}$
E_a / eV	0.26(2)	0.30(5)	0.44(1)
E_a (HT-Phase) / eV	0.27(1)		

5.1.3 Li_3TrAs_2 ($\text{Tr} = \text{Al, Ga, In}$)

Darstellung

Teile dieses Kapitels wurden 2023 bereits veröffentlicht.^[78] Das Li_3AlAs_2 wird in der Literatur bereits früher erwähnt.^[79] In dieser Publikation von *Juza* wird die Kristallstrukturanalyse aber schon als möglicherweise unvollständig bezeichnet. Dort wurden die Verbindungen als orthorhombisch verzerrte $2 \times 2 \times 2$ - Überstruktur der Li_2O -Struktur beschrieben. Weitere Arbeiten, welche sich auf die entsprechende Struktur stützen, sind also Opfer einer Fehlerfortpflanzung.^[80] Dies gilt ebenso für die Verbindung Li_3AlP_2 .^[81] Denn im Jahr 2020 wurden die Verbindungen Li_3AlP_2 und Li_3GaP_2 neu bestimmt und die Kristallstrukturanalyse von *Juza* überholt.^[39] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nun auch die Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 neu synthetisiert und charakterisiert. Die Darstellung der Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 erfolgte in einem zweistufigen Syntheseprozess. Die Elemente Lithium, Aluminium, Gallium, Indium und Arsen wurden in der Kugelmühle homogenisiert, und im zweiten Schritt in Graphitcontainern in Quarzampullen eingeschmolzen. Es wurden phasenreine Proben erhalten für Li_3AlAs_2 nach 24 h bei 600 °C, Li_3GaAs_2 nach 24 h bei 500 °C und Li_3InAs_2 nach 24h bei 650 °C. Während für Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 kein anderer Syntheseweg von Erfolg war, konnte Li_3InAs_2 auch ohne Verwendung der Kugelmühle dargestellt werden. Dafür wurden Lithium und Indium in kleinen Stücken im Graphitcontainer vorgelegt und mit grob gepulverten grauen Arsen bedeckt. Die in einer Quarzampulle eingeschmolzene Probe wurde dann für 3 Tage bei 650 °C zur Reaktion gebracht, abgekühlt, verrieben und erneut für 3 Tage getempert, diesmal aber bei 700 °C. Li_3InAs_2 ist so phasenrein zugänglich, für die leichteren Homologe funktioniert dieser Syntheseweg nicht. Es wird davon ausgegangen, dass schnell schmelzendes Indium und Lithium zügig, aber nicht zu stürmisch mit Arsen reagieren kann. Insbesondere das zur Verfügung stehende Aluminium-Granulat scheint aufgrund der oberflächlichen Passivierung erst bei deutlich erhöhten Temperaturen zu reagieren, was zu Beschädigungen an der Ampullenwand führt.

Charakterisierung

Die Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 wurden phasenrein dargestellt und ausführlich charakterisiert. Die Strukturbestimmung erfolgte in allen Fällen mit der Rietveld-Methode. Ein geeignetes Strukturmodell wurde aus literaturbekannten Verbindungen abge-

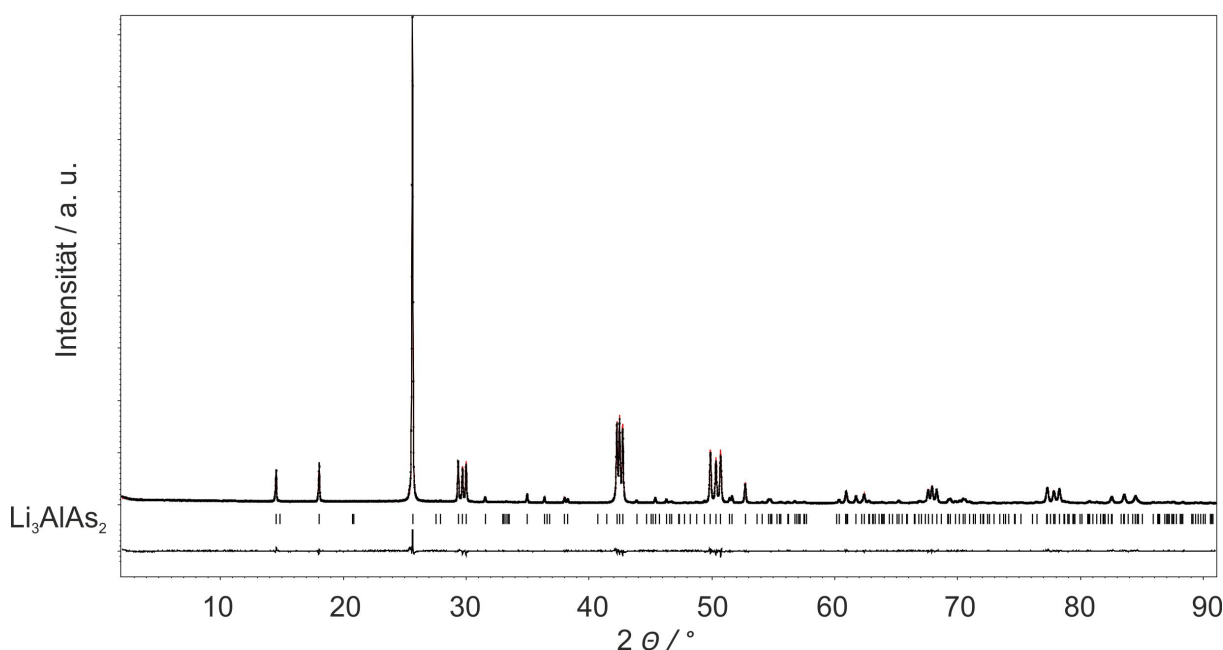


Abbildung 5.22 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_3AlAs_2 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

leitet und als Startmodell verwendet. Für die isotypen Verbindungen Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 wurde das $\text{Na}_2\text{LiInAs}_2$ als Startmodell verwendet, für das Li_3InAs_2 kam ein Modell des Li_2SiAs_2 zum Einsatz. Die Lage der Lithiumpositionen wurde durch Differenzfouriersynthese bestimmt. An phasenreinen Proben wurden thermische Messungen (DTA), Impedanzspektroskopie und hochtemperaturpulverdiffraktometrische Messungen durchgeführt. Die Strukturmodelle wurden im Rahmen der DFT-Methodik analysiert, von einer geometrieoptimierten Kristallstruktur wurden Bandstrukturen berechnet.

In Tabelle 5.9 sind die kristallographischen Daten von Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 wie sie aus Rietveldverfeinerungen erhalten wurden, dargestellt. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 13, Tabelle 14 und Tabelle 15 gegeben. Die Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 sind aufgebaut aus einer verzerrten Packung von Arsenatomen, deren Tetraederlücken von Lithiumionen und dreiwertigen Trielionen besetzt sind. Sie lassen sich wie die vorangegangenen Verbindungen dieser Arbeit von der Li_3Bi -Struktur ableiten. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen sind die Oktaederlücken in den Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 allerdings vollständig leer. Man kann die Verbindungen deswegen auch als Abkömmlinge der anti-Fluorit-Struktur

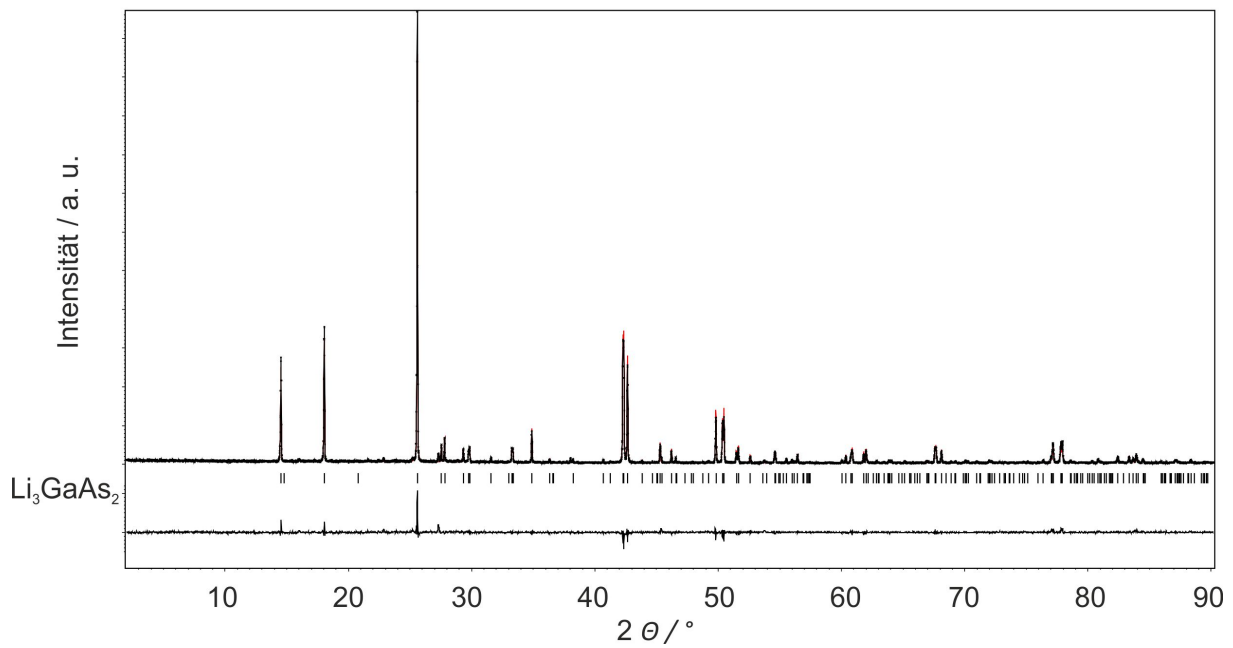


Abbildung 5.23 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_3GaAs_2 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

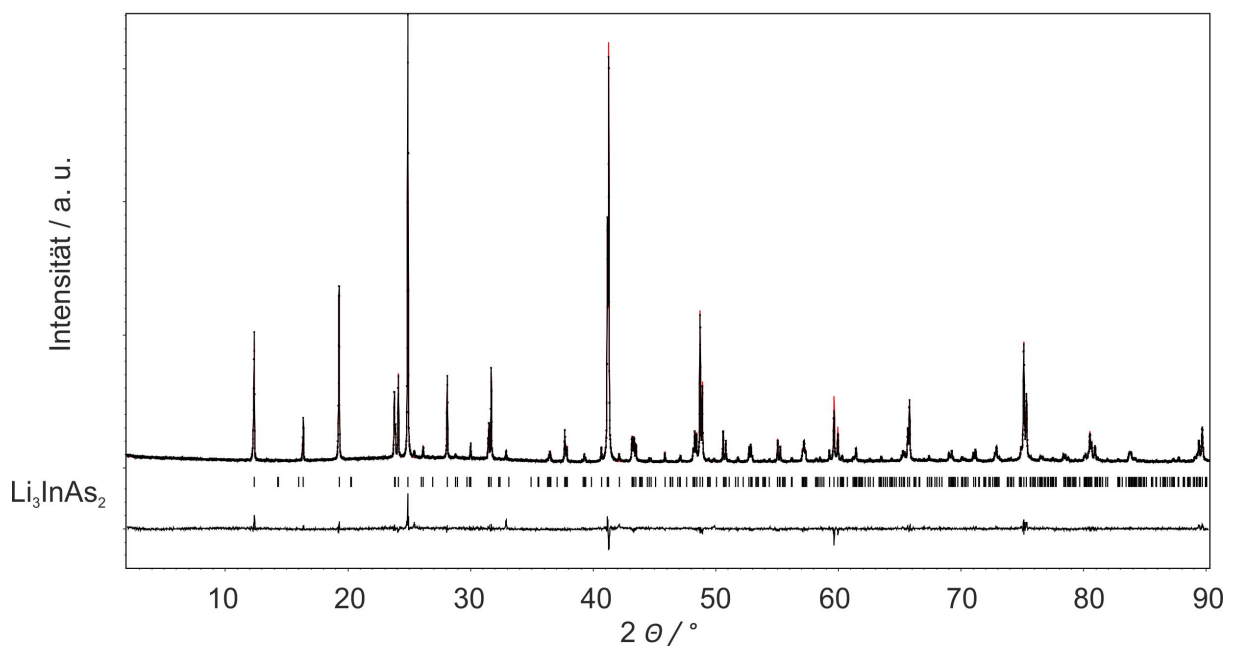


Abbildung 5.24 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_3InAs_2 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tabelle 5.9 Kristallographische Daten der Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 aus Rietveldverfeinerungen bei Raumtemperatur.

	Li_3AlAs_2	Li_3GaAs_2	Li_3InAs_2
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	$Cmce$	$Cmce$	$I4_1/acd$
$a / \text{\AA}$	11.894(1)	11.963(1)	12.388(1)
$b / \text{\AA}$	12.150(1)	12.163(1)	a
$c / \text{\AA}$	6.005(1)	5.998(1)	24.659(1)
$V / \text{\AA}^3$	867.77(1)	872.77(1)	3784.19(2)
Z	8	8	32
$\lambda / \text{\AA}$	1.5406	1.5406	1.5406
2θ -Bereich /°	2 - 91.185	2 - 91.185	2 - 91.185
$T / ^\circ\text{C}$	20	20	20
R_p	0.0493	0.1179	0.0527
wR_p	0.06330	0.1581	0.0688
R_{exp}	0.0466	0.1452	0.0486
GOF	1.36	1.09	1.42
$R_{gt}, wR_{gt} (I > 3\sigma)$	0.0252, 0.0282	0.0449, 0.0453	0.0375, 0.0408
R_{all}, wR_{all}	0.0265, 0.0285	0.0568, 0.0476	0.0460, 0.0148
$\Delta n_e / e\text{\AA}^{-3}$	-0.36 - 0.24	-0.74 - 0.79	-0.69 - 1.09

betrachten, was sinnvoller erscheint wenn man die Verbindungen isoliert betrachtet. Da die Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit im Konzept der vom Li_3Bi -Strukturtyp ableitbaren Verbindungen diskutiert werden sollen, werden die Verbindungen im Folgenden als solche beschrieben. Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $Cmce$ mit den Zellparametern $a = 11.894(1) \text{ \AA}$, $b = 12.150(1) \text{ \AA}$, $c = 6.005(1) \text{ \AA}$, $V = 867.77(1) \text{ \AA}^{-3}$ und $Z = 8$ für Li_3AlAs_2 und $a = 11.963(1) \text{ \AA}$, $b = 12.163(1) \text{ \AA}$, $c = 5.998(1) \text{ \AA}$, $V = 872.77(1) \text{ \AA}^{-3}$ und $Z = 8$ für Li_3GaAs_2 . Li_3InAs_2 kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/acd$ mit den Zellparametern $a=b = 12.388(1) \text{ \AA}$, $c = 24.659(1) \text{ \AA}$, $V = 3784.19(2) \text{ \AA}^{-3}$ und $Z = 32$. Die Verbindungen kristallisieren isotyp zu den bekannten Phosphiden Li_3AlP_2 , Li_3GaP_2 und Li_3InP_2 . Wie oben beschrieben lassen sich die Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 von der Li_3Bi -Struktur ableiten. Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 können als $2 \times 2 \times 1$ Überstruktur, Li_3InAs_2 als $2 \times 2 \times 4$ Überstruktur beschrieben werden. In Abbildung 5.25 ist der Symmetriebaum nach Bärnighausen dargestellt. Durch Symmetrieabbau in mehreren Schritten kann die Li_3Bi -Struktur in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ derart transformiert werden,

dass die Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 ableitbar werden.

Die Verbindungen Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 sind aufgebaut aus einer Triel-Lage Al1 und Ga1, jeweils zwei Arsen-Lagen As1 und As2 und jeweils zwei Lithium-Lagen Li1 und Li2. Das Trielatome ist tetraedrisch koordiniert, mit Abständen von $d(\text{Al1-As1}) = 2.487 \text{ \AA}$ und $d(\text{Al1-As2}) = 2.502 \text{ \AA}$ für Li_3AlAs_2 und $d(\text{Ga1-As1}) = 2.501 \text{ \AA}$ und $d(\text{Ga1-As2}) = 2.514 \text{ \AA}$ für Li_3GaAs_2 . Jeweils zwei der so aufgebauten TrAs_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft. So entstehen Schichten, deren Tetraederlücken von Lithium und dem Triel im Verhältnis 1:1 besetzt sind. Diese Schichten sind in Abbildung 5.26 b) gezeigt. Die Lithiumlagen Li1 im Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 sind ebenfalls verzerrt tetraedrisch durch die Arsenlagen As1 und As2 koordiniert. Die Bindungslängen betragen $d(\text{Li1-As1}) = 2.591 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li1-As2}) = 2.659 \text{ \AA}$ für Li_3AlAs_2 und $d(\text{Ga1-As1}) = 2.613 \text{ \AA}$ und $d(\text{Ga1-As2}) = 2.657 \text{ \AA}$ für Li_3GaAs_2 . Die Tetraederlücken zwischen den Schichten sind ausschließlich und vollständig von der Lithiumlage Li2 besetzt. Diese Zwischenschichten sind in Abbildung 5.26 a) gezeigt. Im Li_3AlAs_2 sind die Lagen von Arsen im Abstand von $d(\text{Li2-As1}) = 2.681 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li2-As2}) = 2.634 \text{ \AA}$ koordiniert, im Li_3GaAs_2 betragen die Abstände $d(\text{Li2-As1}) = 2.695 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li2-As2}) = 2.578 \text{ \AA}$. Die Verbindung Li_3InAs_2 kristallisiert tetragonal in einer $2 \times 2 \times 4$ Überstruktur der Li_3Bi -Struktur. Die Kristallstruktur ist aufgebaut aus einer Indiumlage In1, drei Arsenlagen As1-As3 und drei Lithiumlagen Li1-Li3. Indium ist verzerrt tetraedrisch koordiniert mit Bindungsabständen von $d(\text{In1-As1}) = 2.644 \text{ \AA}$, $d(\text{In1-As2}) = 2.670 \text{ \AA}$ und $d(\text{In1-As3}) = 2.676\text{-}2.665 \text{ \AA}$. Jeweils 4 solche InAs_4 -Tetraeder sind über Ecken miteinander verknüpft und bilden so einen Adamantan-artigen $\text{In}_4\text{As}_{10}$ -Supertetraeder, dargestellt in Abbildung 5.27 b). Diese Supertetraeder sind über gemeinsame Ecken miteinander verbunden und bilden interpenetrierende Ringsysteme aus. In Abbildung 5.27 a) sind solche Ringsysteme dargestellt. Vergleichbare Struktur motive sind bekannt von Verbindungen wie Li_3InP_2 , Li_2SiAs_2 , Li_2GeAs_2 und Li_2SiP_2 . Im Li_3InAs_2 sind wieder alle drei Lithiumlagen verzerrt tetraedrisch durch Arsen koordiniert. Die Bindungslängen variieren stark, sie liegen im Bereich von $2.343 \text{ \AA}$ ($d(\text{Li2-As2})$) bis $3.006 \text{ \AA}$ ($d(\text{Li1-As3})$). Die Koordination der Lithiumlagen ist in Abbildung 5.27 c) gezeigt.

Im Anhang (Abbildung 5, Abbildung 6, Abbildung 7) sind DTA-Messungen der Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 gezeigt. Li_3AlAs_2 zeigt einen reversiblen Effekt bei $770 \text{ }^\circ\text{C}$, der einen Schmelzpunkt oder eine Phasenumwandlung darstellen kann. Versuche zur Synthese von Einkristallen kurz unterhalb dieser $770 \text{ }^\circ\text{C}$ führten zu stark beschädigten Quarzampullen. Li_3GaAs_2 zeigt in der DTA mehrere Effekte im Bereich zwischen $430\text{-}570$

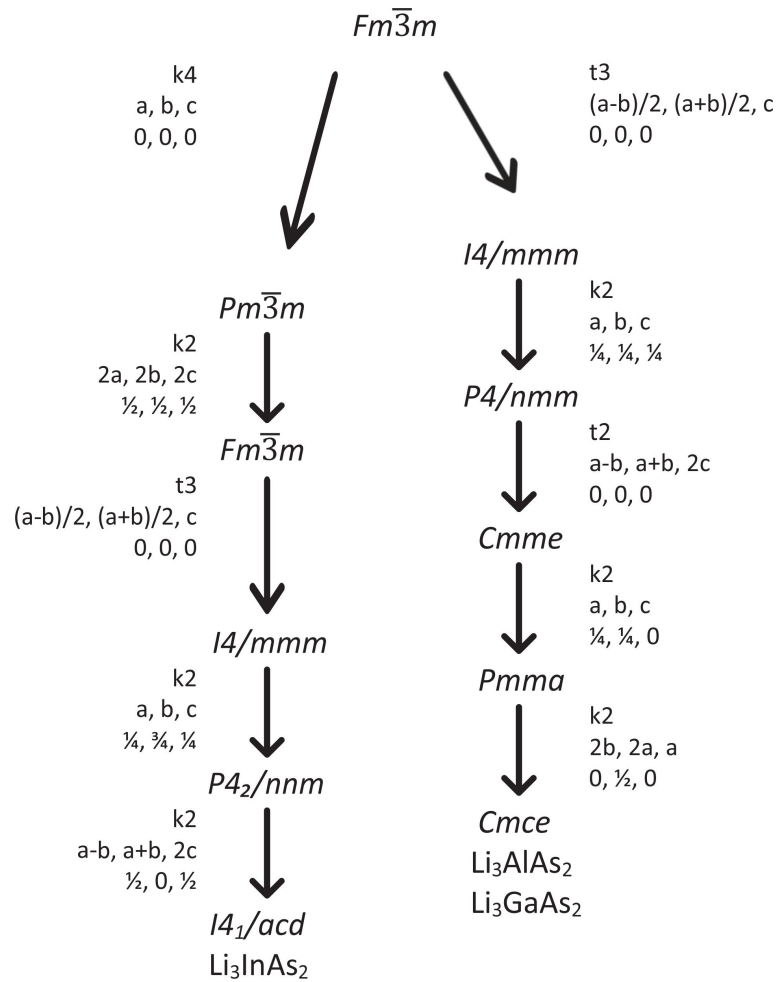


Abbildung 5.25 Symmetriestammbaum der Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 nach Bärnighausen. Beide Strukturtypen lassen sich von der kubischen Li_3Bi -Struktur in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ ableiten.

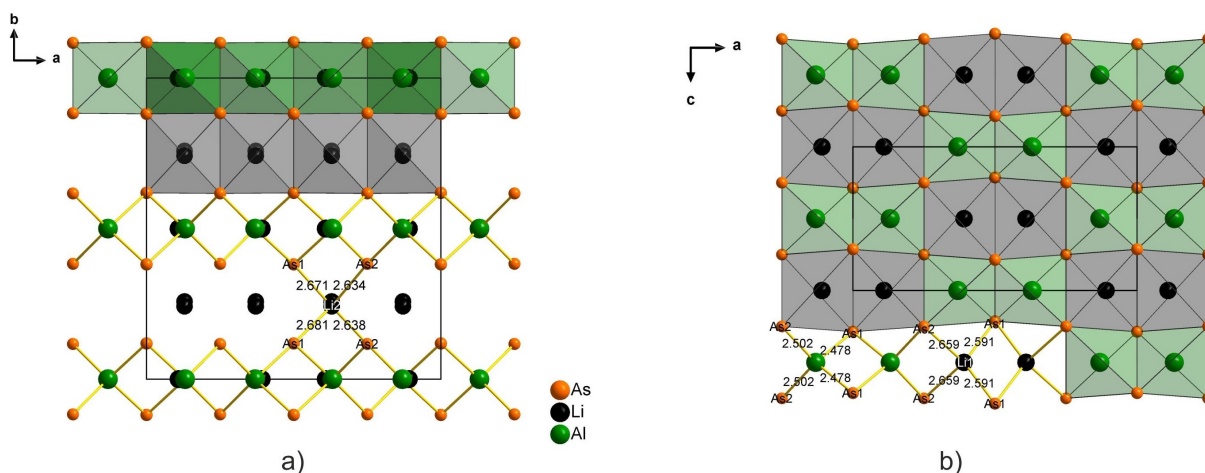


Abbildung 5.26 a): Kristallstrukturausschnitt von Li_3AlAs_2 in der a - b -Ebene. Zwischen den Schichten deren Tetraederlücken mit Aluminium und Lithium gleichermaßen besetzt sind, finden sich Schichten welche ausschließlich Lithium in den Tetraederlücken enthalten. b): Kristallstrukturausschnitt von Li_3AlAs_2 in der a - c -Ebene. Schichten aus im Verhältnis 1:1 mit Lithium und Aluminium besetzten Tetraederlücken. Bindungslängen in Å

°C. Die Effekte sind nicht reversibel. Temperaturen oberhalb von 500 °C führten in der Synthese zur Zersetzung der Verbindung. Es wird davon ausgegangen, dass die Effekte in der DTA einen mehrstufigen Zersetzungsprozess und eine Reaktion mit der Quarzampulle zeigen. Li_3InAs_2 zeigt in der DTA einen reversiblen Effekt bei 550 °C (Heizen) beziehungsweise 500 °C (Kühlen). Längeres Tempern der Verbindung oberhalb dieser Temperatur führte zur Bildung von tropfenförmigen Kristallaggregaten. Der Effekt wird daher als Schmelzpunkt klassifiziert. Dass Li_3InAs_2 als einzige der drei Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 unzersetzt schmelzbar ist, wird untermauert von der Tatsache, dass die phasenreine Synthese bei Temperaturen von 650-700°C aus den Elementen möglich ist. Die beiden anderen Verbindungen können nicht aus den Elementen erhalten werden, ohne diese vorher in der Kugelmühle vorzureagieren.

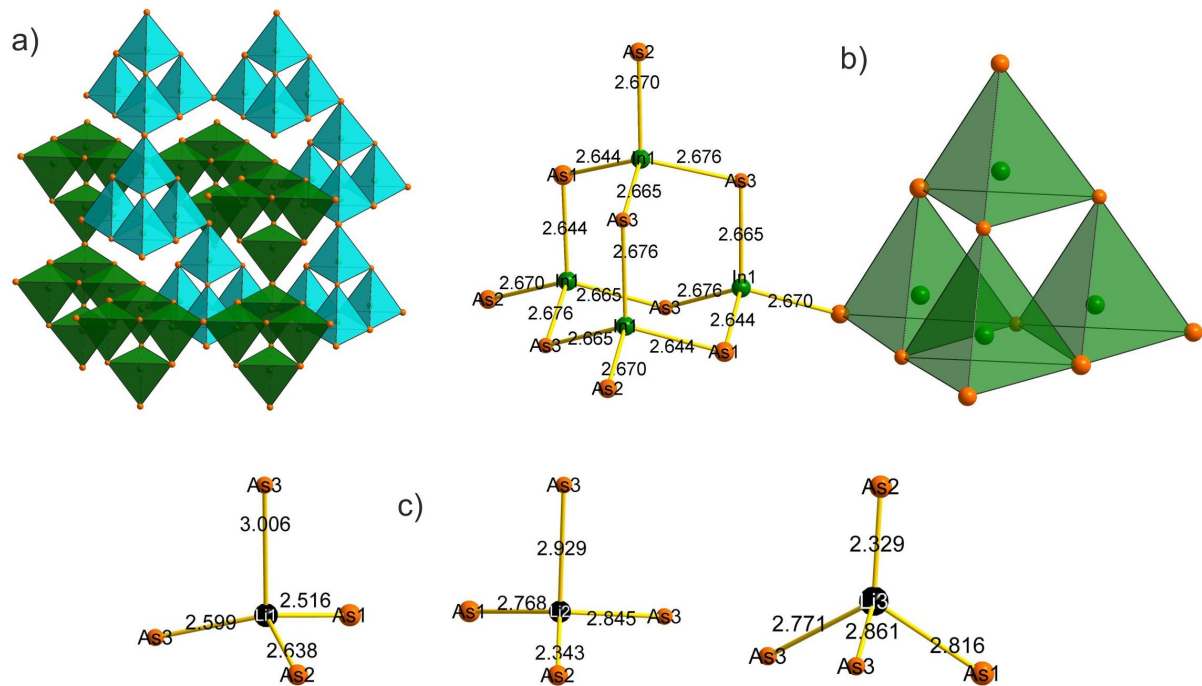


Abbildung 5.27 Kristallstrukturausschnitte von Li_3InAs_2 . Vier Eckenverknüpfte InAs_4 -Tetraeder bilden einen Supertetraeder (b)). Supertetraeder sind wiederum über Ecken miteinander verbunden, was in der Bildung von Ringsystemen resultiert (a)). Verschiedene Farben der Ringsysteme wurden hier nur aus Gründen der Visualisierung verwendet. c): Bindungslängen in den stark verzerrten Lithium-Arsen-Tetraedern. Bindungslängen in Å

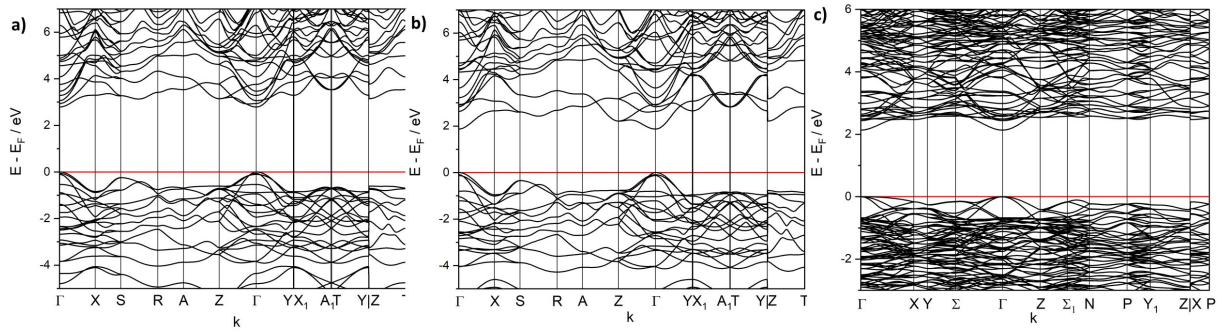


Abbildung 5.28 Berechnete Bandstrukturen von Li_3AlAs_2 (a)), Li_3GaAs_2 (b)) und Li_3InAs_2 (c)). Alle Verbindungen sind Halbleiter mit direkter Bandlücke.

DFT-Rechnungen

An den Strukturmodellen von Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 wurden Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt, um die Stabilität der Strukturen zu verstehen und Bandstrukturen zu berechnen. Nach einer Geometrieoptimierung wurden Bandstrukturen vom DFT-relaxierten Strukturmodell berechnet. Hier wurde ein HSE06-Funktional kombiniert mit geeigneten Basissätzen verwendet.^{[82][83][84][85][86][87][88][89]} Alle Verbindungen sind laut den Rechnungen direkte Halbleiter mit Bandlücken von 2.79 eV (Li_3AlAs_2), 1.87 eV (Li_3GaAs_2) und 2.13 eV (Li_3InAs_2). In Abbildung 5.28 sind die Bandstrukturen gezeigt. Die Farben der Verbindungen passen zur berechneten Bandlücke. Nach der Veröffentlichung von Strukturchemie, Leitfähigkeitsmessungen und theoretischen Bandstrukturanalysen wurden die drei Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 sofort von der Fachwelt aufgegriffen.^{[78][90][91]} Die von anderen Gruppen berechneten Bandlücken decken sich mit den hier gezeigten Daten.

Von Verbindungen der Zusammensetzung A_3MPn_2 mit $A = \text{Li, Na}$, $M = \text{Al, Ga, In}$, und $\text{Pn} = \text{N, P, As}$ sind mehrere Strukturmodelle bekannt. Diese Zintl-Verbindungen mit Poly-anionen sind meistens aufgebaut aus MPn_4 -Tetraedern, welche über die Ecken, Kanten und Flächen miteinander verknüpft sein können und dann eine entsprechende Ladung tragen. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch Verbindungen bekannt sind, die keine Tetraeder als Strukturbaustein aufweisen. Hier seien Na_6GaP_3 und Na_6GaAs_3 mit planaren GaPn_3^{6-} -Anionen erwähnt.^{[92][93]} Im Folgenden sollen 4 Modifikationen von aus Tetraedern aufgebauten A_3MPn_2 -Verbindungen miteinander verglichen werden. Die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 kristallisieren in zwei Modifikationen. Die orthorhombisch c-zentrierten Verbindungen oC48 - Li_3AlAs_2 , und oC48 - Li_3GaAs_2 ha-

Tabelle 5.10 Daten aus Rietveldverfeinerungen gegenübergestellt mit Zellparametern aus DFT-basierten Geometrieoptimierungen.

	Li ₃ AlAs ₂ PXRD	Li ₃ AlAs ₂ DFT	Li ₃ GaAs ₂ PXRD	Li ₃ GaAs ₂ DFT	Li ₃ InAs ₂ PXRD	Li ₃ InAs ₂ DFT
Raumgruppe	<i>Cmce</i>	<i>Cmce</i>	<i>Cmce</i>	<i>Cmce</i>	<i>I4₁/acd</i>	<i>I4₁/acd</i>
<i>a</i> / Å	11.894(1)	11.954	11.963(1)	12.024	12.388(1)	12.476
<i>b</i> / Å	12.150(1)	12.177	12.163(1)	12.163	<i>a</i>	<i>a</i>
<i>c</i> / Å	6.005(1)	6.014	5.998(1)	5.999	24.659(1)	24.846
<i>V</i> / Å ³	867.77(1)	875.38	872.77(1)	877.40	3784.19(2)	3867.47
Farbe	dunkelrot		schwarzrot		schwarz	
<i>E_a</i> / eV		2.79		1.87		2.13

ben einen schichtartigen Charakter, während das tetagonal innenzentrierte *tI192* - Li₃InAs₂ eine dreidimensionale Anionenteilstruktur bildet. Das literaturbekannte Na₃AlAs₂ kristallisiert orthorhombisch innenzentriert (*oI24*) in der Raumgruppe *Ibam*.^[94] Hier finden sich über die Kanten verknüpfte Tetraeder, sie bilden SiS₂-analoge lineare Ketten. Dieses Strukturmotiv ist ebenso bekannt für Na₃AlP₂, K₂NaGaP₂, Cs₂NaGaP₂, K₂NaGaAs₂, K₂NaInP₂ und K₂NaInAs₂.^{[95][96]} Die ebenfalls literaturbekannten Verbindungen Li₃AlN₂ und Li₃GaN₂ kristallisieren isotyp zueinander kubisch innenzentriert (*cI96*) in der Raumgruppe *Ia3*.^[33] In diesen Verbindungen sind die Tetraeder über alle Ecken verknüpft und bilden Cristobalit-artige dreidimensionale Netzwerke. Um die Stabilität der verschiedenen Strukturen zu vergleichen, wurden Energie-Volumenkurven von Li₃AlAs₂, Li₃GaAs₂ und Li₃InAs₂ in jeweils den 4 erwähnten Strukturtypen berechnet. In Abbildung 5.29 sind die berechneten E-V-Diagramme gezeigt. Ebenso sind die Polyanionen, welche die entsprechenden Strukturtypen auszeichnen, dargestellt. Die E-V-Diagramme bestätigen für alle 3 Verbindungen die experimentell gefundene Kristallstruktur als die jeweils stabilste Modifikation der behandelten Strukturtypen.

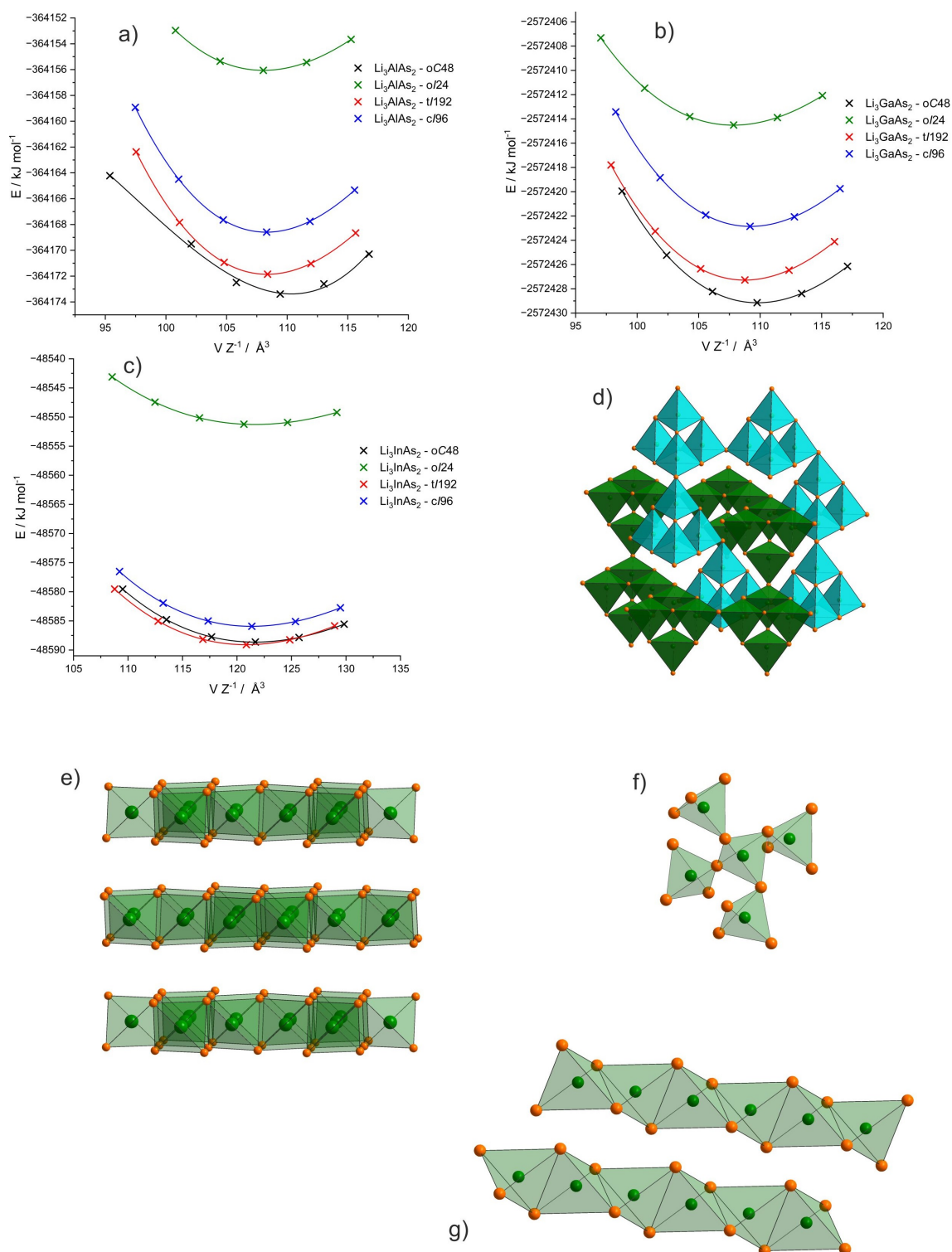


Abbildung 5.29 Die Tetraederverknüpfung in ausgewählten Verbindungen des Typs A_3MPn_2 mit $A = \text{Li}, \text{Na}$, $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ und $\text{Pn} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$. Für Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 wurden E-V-Diagramme für 4 Strukturtypen berechnet. In a), b) und c) sind die E-V-Diagramme gezeigt. Die Modifikation welche das tiefste Minimum zeigt, ist die synthetisch darstellbare Modifikation. In d) sind Supertetraeder gezeigt, wie sie im Li_3InAs_2 vorkommen. e) zeigt Schichtstrukturen, wie sie in Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 gefunden werden. f) zeigt über alle Ecken verknüpfte Tetraeder, wie sie im Li_3AlN_2 vorkommen. g) zeigt kettenförmige Anionen aus kantenverknüpften Tetraedern, wie sie u.a. im Na_3AlAs_2 vorkommen.

Impedanzspektroskopie

Proben von Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 wurden auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Nyquist-Diagramme von vermessenen Proben sind in Abbildung 5.30 gezeigt. Nur die Probe von Li_3InAs_2 zeigt ionenleitendes Verhalten, ein Halbkreis bei hohen Frequenzen und einen Anstieg bei sinkender Frequenz. Die Probe von Li_3AlAs_2 zeigt nahezu perfekte Halbkreise, selbst bei sehr geringen Frequenzen ist nur noch ein realer Widerstand messbar. Dies deutet auf ein elektronisch leitendes Material hin, ionische Mobilität scheint nicht vorzuliegen. Die Daten für Li_3GaAs_2 sind nicht eindeutig. Ein Halbkreis wie bei einer Probe des isotypen Arsenidoaluminats bei hohen Frequenzen ist eindeutig erkennbar. Der weitere Verlauf bei niedrigen Frequenzen parallel zur Achse des realen Widerstands ist weder eindeutig als elektronisches Phänomen, noch als Artefakt einer ionischen Mobilität zu erklären. Eine Zersetzung des Materials konnte nicht beobachtet werden. Da aber Li_3GaAs_2 die thermisch instabilste Verbindung des Trios ist, kann eine Bildung von Defekten durch pressen und Anlegen einer Spannung nicht ausgeschlossen werden. Rechts in Abbildung 5.30 ist das Arrhenius-Diagramm der Probe von Li_3InAs_2 gezeigt. Der Anstieg verläuft linear, die Aktivierungsenergie beträgt 0.43(4) eV. Spezifische Leitfähigkeiten von Li_3InAs_2 sind in Tabelle 5.11 tabelliert. Dass Li_3InAs_2 ionenleitendes Verhalten zeigt, kann folgendermaßen erklärt werden: Wie in Abbildung 5.27 gezeigt ist, variieren die Bindungslängen der Li-As-Bindungen im Li_3InAs_2 stark. Während im Li_3InP_2 die Bindungslängen in einem sehr schmalen Bereich von $d(\text{Li-P})=2.526\text{-}2.673$ Å liegen, sind im Li_3InAs_2 die Li_4As -Tetraeder stark verzerrt ($d(\text{Li-P})=2.343\text{-}3.006$ Å). Diese Verzerrung der Lithiumposition innerhalb des Tetraeders hin zu einer Tetraederfläche kann der Grund für die messbare ionische Leitfähigkeit sein. Hinter der Tetraederfläche liegt eine leere Oktaederlücke. Obwohl im Rahmen der kristallographischen Experimente keine Restelextronendichte in den Oktaederlücken gefunden werden konnte, könnte das Lithiumion bei höheren Temperaturen durchaus über die Oktaederlücke wandern. Die Leitfähigkeit von $10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bei 50 °C klassifiziert Li_3InAs_2 als normalen Ionenleiter mit weder besonders hoher, noch ausgesprochen schlechter Leitfähigkeit.

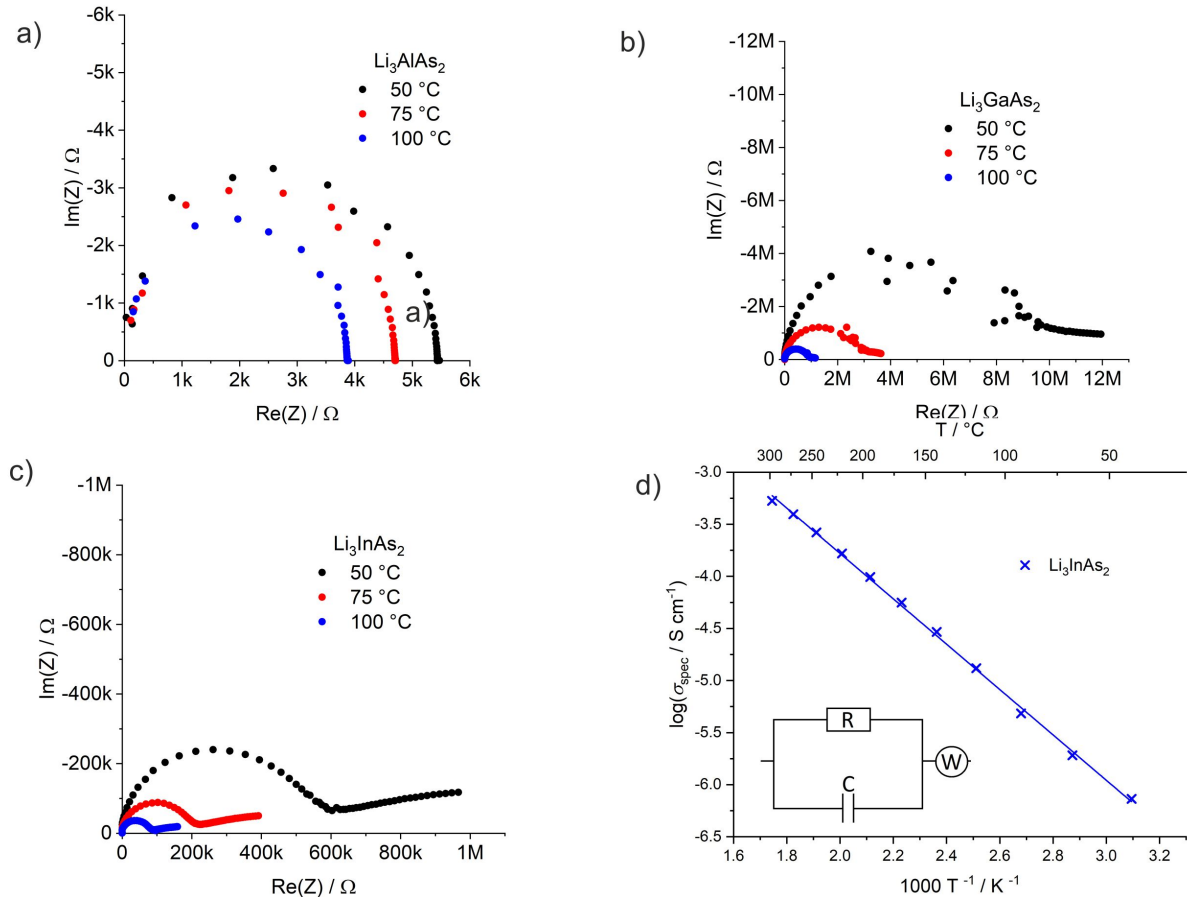


Abbildung 5.30 Nyquist-Diagramme von Proben von Li_3AlAs_2 (a)), Li_3GaAs_2 (b)) und Li_3InAs_2 (c)). Gezeigt sind Ausschnitte der Spektren bei 100, 125 und 150 °C. Li_3InAs_2 zeigt als einzige Verbindung ionenleitendes Verhalten. Die Spektren von Li_3AlAs_2 weisen auf halbleitendes Verhalten hin, die Werte für Li_3GaAs_2 sind nicht eindeutig. d): Arrhenius-Diagramm mit den Daten von Li_3InAs_2 mit zugehörigem Ersatzschaltbild. Zu sehen ist lineares Verhalten über den gesamten Temperaturbereich.

Tabelle 5.11 Spezifische Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergie von Li_3InAs_2 im Bereich von 50 - 300 °C

	Li_3InAs_2
$\sigma_{\text{spez}} (50 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$7.3(9) \cdot 10^{-7}$
$\sigma_{\text{spez}} (75 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$1.9(1) \cdot 10^{-6}$
$\sigma_{\text{spez}} (100 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$4.8(6) \cdot 10^{-6}$
$\sigma_{\text{spez}} (125 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$1.3(3) \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{\text{spez}} (150 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$2.9(6) \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{\text{spez}} (175 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$5.6(1) \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{\text{spez}} (200 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$9.8(2) \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{\text{spez}} (225 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$1.7(3) \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{\text{spez}} (250 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$2.6(4) \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{\text{spez}} (275 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$3.9(6) \cdot 10^{-4}$
$\sigma_{\text{spez}} (300 \text{ °C}) / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$5.3(1) \cdot 10^{-4}$
E_a / eV	$0.43(4)$

Tieftemperatur-Einkristalldiffraktometrie

Es zeigen Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 vergleichbares Verhalten in impedanzspektroskopischen Experimenten wie ihre leichteren Verwandten, das Li_3AlP_2 und Li_3GaP_2 . Während nun aber Li_3InP_2 nur elektronische Leitfähigkeit zeigen soll, weist die hier vermessene Probe von Li_3InAs_2 ionische Leitfähigkeit auf. Da Li_3InP_2 und Li_3InAs_2 laut kristallographischen Experimenten aber isotyp sind, ist das Leitungsverhalten schwer zu erklären. Um das ionenleitende Verhalten des Li_3InAs_2 abschließend zu klären, wurden nach der Publikation Einkristalle von Li_3InAs_2 gezogen um die Koordination des Lithiums ausführlicher zu betrachten. In einen Graphittiegel wurden 300 mg an Lithium, Indium und Arsen im Verhältnis 3.3:1:2 eingewogen. Der Ansatz wurde mit einer Heizrate von 1°C pro Minute auf 650 °C geheizt und dort 4 Tage lang gehalten. Anschließend wurde mit 1°C pro Minute wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Neben einem geschmolzenen Regulus waren auch schwarze Kristalle im Graphittiegel zu finden. Ein Kristall wurde unter dem Mikroskop isoliert und an einem Einkristalldiffraktometer untersucht. Es handelte sich hierbei um ein Rigaku Synergy DW Diffraktometer mit Vierkreis-Kappa Goniometer, einer Photon Jet-DW VHF Röntgenquelle für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und einem HyPix Arc 150° -Detektor. Der Kristall wurde bei Raumtemperatur vermessen, anschließend mit einem vorher installierten Kryosystem abgekühlt und bei -150 °C erneut vermessen. Über die genaueren Einkristalldaten konnten anisotrope Aus-

Tabelle 5.12 Kristallographische Daten der Verbindung Li_3InAs_2 aus Einkristalldaten (SC) und pulverröntgenographischen (P) Daten bei verschiedenen Temperaturen.

	Li_3InAs_2 SC-XRD	Li_3InAs_2 SC-XRD	Li_3InAs_2 P-XRD
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$
a / Å	12.386(1)	12.349(1)	12.388(1)
c / Å	24.658(1)	24.586(1)	24.659(1)
V / Å ³	3782.54(5)	3749.2(1)	3784.19(2)
Z	32	32	32
μ	53.803	54.281	54.829
λ /Å	1.54184	1.54184	1.5406
2θ -Bereich /°	3.55-73.47	3.55-73.47	2 - 91.185
hkl -Bereich	-15-14	-15-14	
	-15-15	-15-15	
	-29-30	-29-30	
Anzahl Reflexe,	56101	55711	
unabhängige Reflexe	31696	32237	
T /°C	20	-150	20
R_p			0.0527
wR_p			0.0688
R_{exp}		0.1452	0.0486
GOF	1.50	1.53	1.42
R_{gt} , wR_{gt} ($I > 3\sigma$)	0.0180, 0.0216	0.0168, 0.0213	0.0375, 0.0408
R_{all} , wR_{all}	0.0209, 0.0229	0.0190, 0.0223	0.0460, 0.0148
Δn_e / eÅ ⁻³	-0.49, 0.30	-0.38, 0.33	-0.69 - 1.09

lenkungsparameter bestimmt werden, was aus der Rietveldverfeinerung nicht möglich war. In Tabelle 5.12 sind die Daten der Strukturbestimmungen am Einkristall bei 20 °C sowie -150 °C und aus einer Rietveldverfeinerung bei 20 °C gegenübergestellt. Atomkoordinaten sind im Anhang in Tabelle 16 und Tabelle 18 gegeben. Anisotrope Auslenkungsparameter für Lithium sind in Tabelle 5.13 weiter unten gegeben, die vollständigen Daten (Daten für Indium und Arsen) sind im Anhang in Tabelle 17 tabelliert. Die Daten aus den Einkristall-experimenten lassen die Verfeinerung von anisotropen Auslenkungsparametern insbesondere des Lithiums zu. In Tabelle 5.13 sind die anisotropen Auslenkungsparameter der Lithium-lagen Li1-Li3 bei den Temperaturen 20 °C und -150 °C gezeigt. In Abbildung 5.31 sind die Atomlagen Li1, Li2 und Li3 als Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei

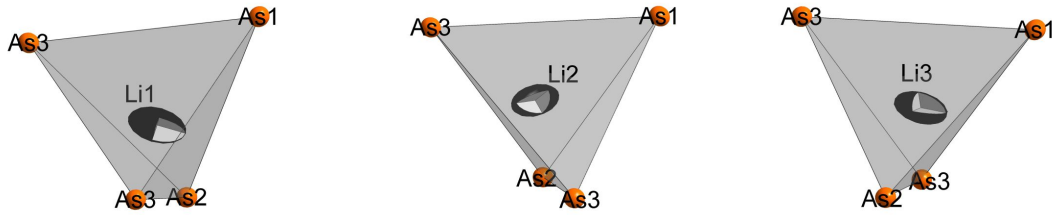


Abbildung 5.31 Strukturausschnitt des Li_3InAs_2 . Koordination der Atomlagen Li1, Li2 und Li3 durch Arsen. Aus Einkristalldaten konnten anisotrope Auslenkungsparameter bestimmt werden. Hier werden Arsen und Lithium als Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Deutlich zu erkennen ist die starke Verzerrung der Lithium-Ellipsoide hin zu den Flächen der Tetraederlücken (in grau).

Tabelle 5.13 Anisotrope Auslenkungsparameter des Li_3InAs_2 aus Einkristalldaten bei 20 und -150°C .

		U11	U22	U33	U12	U13	U23
-150°C	Li1	0.052(6)	0.041(4)	0.096(8)	0.033(4)	0.019(4)	0.014(4)
	Li2	0.029(4)	0.035(5)	0.15(1)	-0.020(3)	0.004(5)	-0.014(4)
	Li3	0.015(4)	0.007(3)	0.22(2)	-0.003(2)	-0.012(5)	-0.002(4)
20°C	Li1	0.13(3)	0.05(1)	0.5(1)	0.05(2)	0.12(4)	0.03(3)
	Li2	0.09(2)	0.07(2)	0.6(2)	-0.04(2)	-0.04(4)	0.07(4)
	Li3	0.05(2)	0.05(2)	0.8(2)	-0.01(1)	-0.03(3)	-0.03(3)

Raumtemperatur dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Form deutlich von der idealen, sphärischen Form abweicht. Eine Verzerrung der Ellipsoide hin zu den Tetraederflächen ist erkennbar. Wie in Tabelle 5.13 zu erkennen ist, sind die Ellipsoide bei tiefen Temperaturen einer Kugel sehr viel ähnlicher als bei Raumtemperatur. Eine Erhöhung der Temperatur auf Raumtemperatur sorgt für eine Verzerrung der Lithium-Ellipsoide, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit repräsentieren. Dies spricht für eine erhöhte Mobilität der Ionen entlang einer spezifischen Richtung und könnte die Mobilität der Lithiumionen im Li_3InAs_2 erklären. Einkristallexperimente bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur könnten weitere Daten liefern, solche Experimente waren aber mit den vorhandenen Methoden nicht durchführbar. Deutlichere Aussagen könnten auch Neutronenbeugungsexperimente liefern,



Abbildung 5.32 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von Li_3InAs_2 , aufgenommen mit 20 kV. rot markiert: ein Messpunkt auf der Kristalloberfläche.

da die Wechselwirkungen von Röntgenstrahlung und Lithiumatomen aufgrund der geringen Elektronenzahl gering ist.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Da von Li_3InAs_2 große Kristalle erhalten werden konnten, wurden einige davon im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Kristalle wurden in einer luftdichten Transportbox aus der Govebox in die Vakuumkammer des Messgeräts eingebracht. In Abbildung 5.32 ist eine Aufnahme eines Kristalls zu sehen. Die Markierung im Bild markiert den Punkt für die folgende EDX-Messung. In Tabelle 5.14 sind die Messdaten einer EDX-Aufnahme am oben gezeigten Kristall von Li_3InAs_2 tabelliert. Das Verhältnis von Indium zu Arsen entspricht der Einwaage, sowie den Daten aus der kristallographischen Analyse. Lithium kann

Tabelle 5.14 Errechnete Anteile von C, O, As und In wie sie aus der EDX Messung hervorgehen. Li kann hier nicht detektiert werden.

Element	Massen%	Massen% normiert	Atom%	absoluter Fehler / %	relativer Fehler / %
C	19.31	20.10	55.42	7.02	36.37
O	8.32	8.66	17.93	3.26	39.14
As	38.16	39.72	17.56	3.36	8.82
In	30.28	31.51	9.09	2.79	9.23

im REM-EDX mit dem vorhandenen Detektor nicht detektiert werden. Die vermeintlich hohen Gehalte für Sauerstoff und Kohlenstoff sind bei Betrachtung der relativen Fehler vernachlässigbar. Es wurden mehrere EDX-Messungen an verschiedenen Kristallen, sowie an verschiedenen Punkten auf dem selben Kristall unternommen.

5.2 Nitride

Binäre, ternäre und quarternäre Nitride des Lithiums sind seit langem bekannt. In 5.15 sind ausgewählte Vertreter der ternären Nitride des Lithiums mit Hauptgruppenelementen aufgeführt. Bei Betrachtung der Strukturen der Nitride fällt auf, dass lithiumhaltige Ni-

Tabelle 5.15 Ausgewählte literaturbekannte lithiumhaltige ternäre Nitride der Hauptgruppenelemente.

	Erdalkalimetalle	Triele	Tetrele	Pentele
2. Periode	LiBeN ^[97]	Li ₃ BN ₂ ^[98]		
3. Periode	LiMgN ^[99]	Li ₃ AlN ₂ ^[100]	LiSi ₂ N ₃ ^[32] Li ₂ SiN ₂ ^[34] Li ₁₄ Si ₂ N _{7.33} ^[36]	Li ₇ PN ₄ ^[101] LiPN ₂ ^[102] Li ₅ P ₂ N ₅ ^[103] Li ₄ PN ₃ ^[103] Li ₁₂ P ₃ N ₉ ^[103]
4. Periode	LiCaN ^[104]	Li ₃ GaN ₂ ^[105]	LiGe ₂ N ₃ ^[38] Li ₈ GeN ₄ ^[75]	
5. Periode	LiSrN ^[106] Li ₄ SrN ₂ ^[104]	Li ₃ InN ₂ ^[41]		
6. Periode	LiBa ₃ N ^[107] LiBa ₂ N ^[107]			

tride der Triele, Tetrele und Pentele sehr ähnlich gebaut sind. Der Grundbaustein ist ein MN_4 -Tetraeder ($M = B, Al, Ga, In, Si, Ge, P$) mit Formalladung gemäß der Wertigkeit des Tetraederzentrums. In Abhängigkeit des Lithiumgehaltes sind die Tetraeder unterschiedlich stark kondensiert. Im Li₇PN₄ liegen isolierte PN₄-Tetraeder vor, welche eine Formalladung von -7 aufweisen. Im Li₃AlN₂ und Li₃GaN₂ sind die MN_4 -Tetraeder über alle 4 Ecken zu dreidimensionalen Netzwerken kondensiert. Analog zum ausführlich charakterisierten Li₇PN₄ sollten auch im Li₈GeN₄ und Li₈SiN₄ isolierte MN_4 -Tetraeder vorliegen. Diese sind bekannt aus den Verbindungen Ca₄SiN₄ und Ca₄GeN₄.^{[108][109]} In der Literatur finden sich keine kristallographischen Details zum Li₈GeN₄ und Li₈SiN₄, obwohl beide Verbindungen in ihrer Zusammensetzung mehrfach erwähnt werden, auch Leitfähigkeiten wurden ermittelt.^{[74][103][110]} Während Versuche zur Darstellung von Li₈SiN₄ und auch eines entsprechenden Nitridostannats im Rahmen dieser Arbeit nicht zielführend waren, konnten Proben der Zusammensetzung Li₈GeN₄ neue Daten liefern.

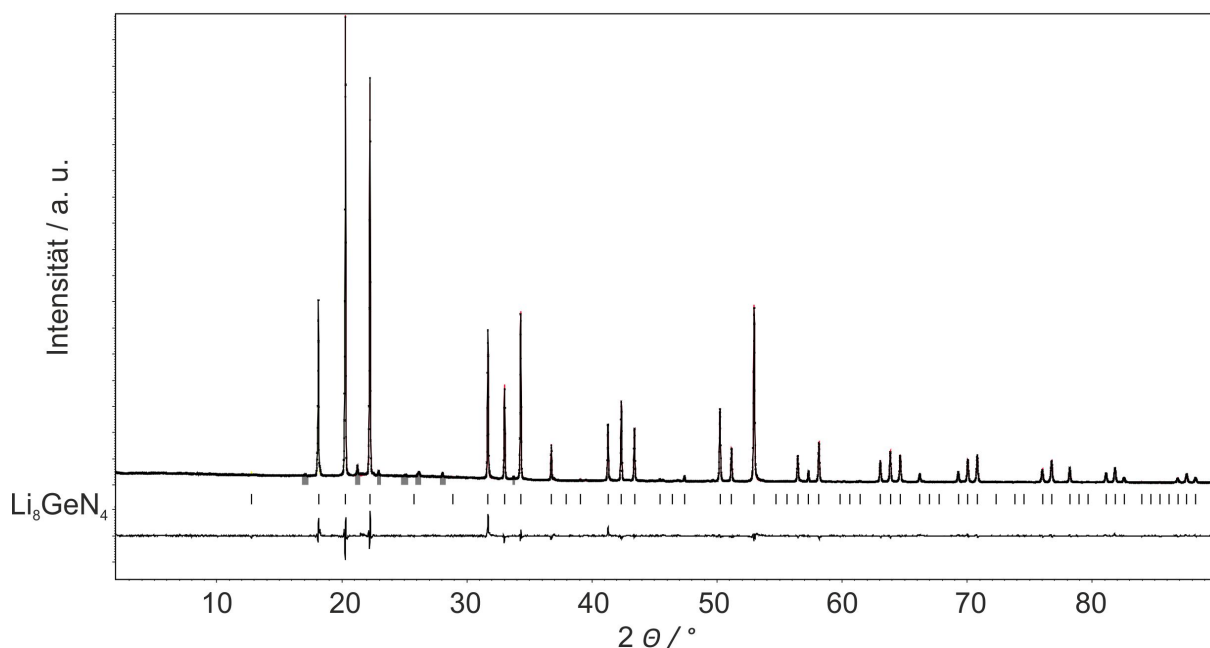


Abbildung 5.33 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_8GeN_4 , aufgenommen bei Raumtemperatur mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Nicht indizierbare Reflexe wurden von der Verfeinerung ausgenommen und sind grau hinterlegt. Es wird davon ausgegangen, dass sie zu einer unbekannten Verbindung gehören.

5.2.1 Synthese von Li_8GeN_4

Die Umsetzung von Lithiumnitrid und Germaniumnitrid in einer evakuierten Ampulle führte bis zu einer Temperatur von 600 °C zu keiner Reaktion. Bei einer Umsetzung bei 650 °C waren im Pulverdiffraktogramm Spuren von LiGe_2N_3 erkennbar, eine Erhöhung der Temperatur auf 700 °C führte zur Explosion der Ampulle. Die Umsetzung in dynamischer N_2 -Atmosphäre bei 500 °C für eine Stunde führte zu einem schwarzen Produkt, dessen Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte. Eine Erhöhung der Temperatur auf 600 °C ergab ein beigefarbenes Produkt, dessen Reflexe im Pulverdiffraktogramm kubisch primitiv indiziert werden konnten. Die Verbindung konnte anhand einer Rietveldverfeinerung als isotyp zum Li_8GeAs_4 bestimmt werden. Kristallographische Daten und Angaben zur Verfeinerung sind in Tabelle 5.16 gezeigt. Li_8GeN_4 kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) mit den Zellparametern $a = 9.767(1) \text{ \AA}$, $V = 931.82(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$. Atomlagen und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 19 tabelliert. Wie aus dem Diffraktogramm ersichtlich ist, konnten nicht alle Reflexe indiziert werden, da das Produkt mit einer nicht

Tabelle 5.16 Kristallographische Daten des Li_8GeN_4 aus einer Rietveldverfeinerungen bei Raumtemperatur.

	Li_8GeN_4
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
$a / \text{\AA}$	9.767(1)
$V / \text{\AA}^3$	931.82(1)
Z	8
$\lambda / \text{\AA}$	1.5406
2- θ -Bereich /°	2-90.185
T /°C	20
R_p	0.0441
wR_p	0.0615
R_{exp}	0.0251
GOF	2.45
$R_{gt}, wR_{gt} (I > 3\sigma)$	0.0380, 0.0480
R_{all}, wR_{all}	0.0450, 0.0495
$\Delta n_e / e\text{\AA}^{-3}$	-0.71, 0.58

identifizierbaren Fremdphase verunreinigt ist. Eine Variation der Synthesetemperatur und -dauer konnten die anfangs noch deutlich ausgeprägten Fremdreflexe etwas reduzieren, aber nicht vollständig eliminieren. Es wird daher darauf geschlossen, dass im System Li - Ge - N weitere unbekannte Verbindungen existieren. In Abbildung 5.34 ist die Struktur des Li_8GeN_4 gezeigt. Die kubisch primitive Elementarzelle beinhaltet GeN_4^{8-} -Tetraeder als charakteristisches Strukturmotiv. Die Lagen Ge1 und Ge2 sind im Abstand von $d(\text{Ge-N}) = 1.822\text{-}1.935 \text{ \AA}$ tetraedrisch von Stickstoff koordiniert. Die Lithiumlagen Li1, Li2, Li3, Li4 und Li6 sind verzerrt tetraedrisch von Stickstoff umgeben ($d(\text{Li-N}) = 1.914\text{-}2.628 \text{ \AA}$), Li5 befindet sich in verzerrt oktaedrischer Umgebung ($d(\text{Li-N}) = 2.220\text{-}2.656 \text{ \AA}$). Die Verbindung Li_8GeN_4 ist isotyp zum Li_7PN_4 .^[101] Da die Verbindungen Li_8GeN_4 und Li_7PN_4 einander sehr ähnlich sind, sollten in zukünftigen Arbeiten Mischreihen der Verbindungen präpariert werden um die ionenleitenden Eigenschaften einer solchen Mischverbindung aufzuklären.

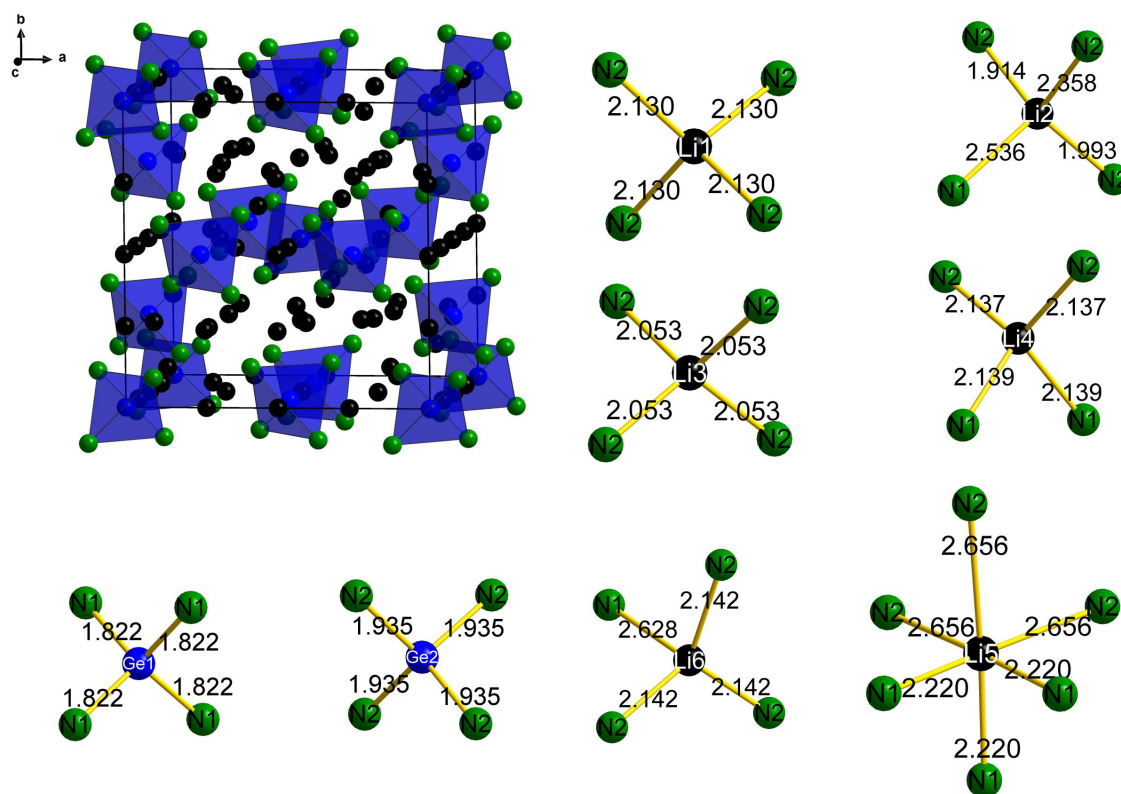


Abbildung 5.34 Links: Elementarzelle des Li_8GeN_4 mit eingezeichneten GeN_4 -Tetraedern als zentrales Strukturmotiv. Rechts und unten: Koordination von Lithium und Germanium durch Stickstoff. Bis auf die oktaedrische Umgebung des Li5 sind alle anderen Kationen tetraedrisch koordiniert. Bindungslängen in Å.

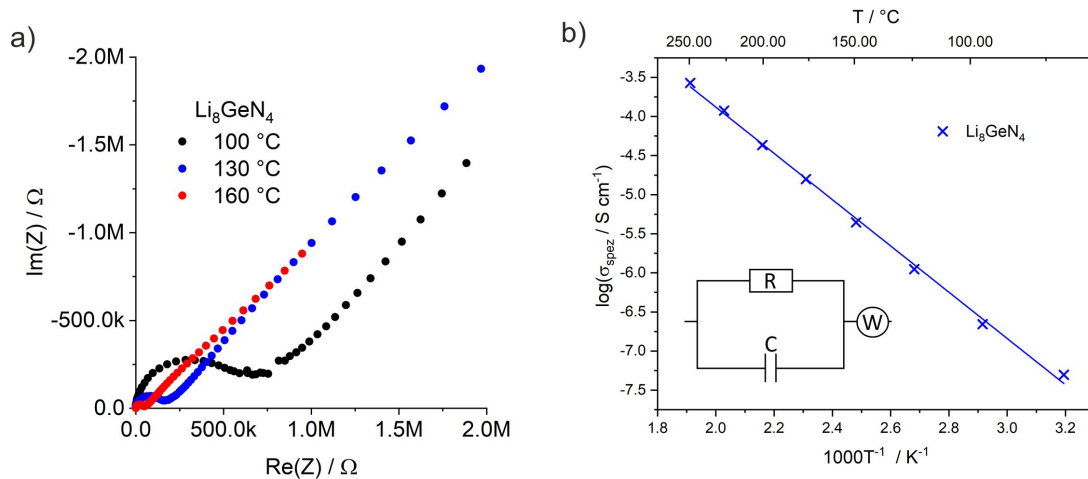


Abbildung 5.35 a): Nyquist-Diagramme einer nicht phasenreinen Probe von Li_8GeN_4 . Gezeigt sind Ausschnitte der Spektren bei 100, 130 und 160 °C. b): Arrhenius-Diagramm mit den Daten von Li_8GeN_4 mit zugehörigem Ersatzschaltbild. Zu sehen ist lineares Verhalten über den gesamten Temperaturbereich.

Impedanzspektroskopie

Obwohl die Probe von Li_8GeN_4 nicht phasenrein ist, wurde eine Impedanzmessung vorgenommen um zu evaluieren, ob die Verbindung mobile Lithiumionen enthält. In Abbildung 5.35 sind links Nyquist-Diagramme gezeigt. Nachdem die Probe signifikante Fremdrelexe im Röntgenbeugungsbild zeigt, sind die Daten mit Vorsicht zu behandeln. Ein Arrheniusdiagramm (vgl. Abbildung 5.35 b)) lässt lineares Verhalten der Probe bis über 200 °C hinaus annehmen, in Tabelle 5.17 sind spezifische Leitfähigkeiten tabelliert. Die Leitfähigkeiten sind mit Werten im Bereich von $10^{-8} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bei Raumtemperatur im Bereich der normalen Ionenleiter angesiedelt. Die Leitfähigkeit des strukturell verwandten, aber minimal lithiumärmeren Li_7PN_4 liegt in einem ähnlichen Bereich.^[102] Bisher ermittelte Werte für Proben, welche Li_8SiN_4 enthalten sollen, liegen deutlich oberhalb dieser Werte.^[74]

Tabelle 5.17 Impedanzspektroskopische Daten von Li_8GeN_4 im Bereich von 50 - 250 °C. Da die Probe mehrere unidentifizierte Fremdreflexe aufweist, sind die hier tabellierten Daten nur unter Vorbehalt zu verstehen.

	Li_8GeN_4
σ_{spez} (40 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$5.0(4) \cdot 10^{-8}$
σ_{spez} (70 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$2.2(3) \cdot 10^{-7}$
σ_{spez} (100 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$1.1(3) \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (130 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$4.4(4) \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (160 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$1.6(3) \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (190 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$4.3(6) \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (220 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$1.2(1) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (250 °C) / $\frac{S}{\text{cm}}$	$2.70(8) \cdot 10^{-4}$
E_a / eV	0.50(9)

6 Lithiumnitridhalogenide und Lithiumnitridchalcogenide

6.0.1 Lithiumnitridhalogenide

Im Jahr 1971^[111] berichteten *Sattlegger* und *Hahn* über die Darstellung einer Verbindung im System Li_3N - LiCl mit der Zusammensetzung $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$, welche im anti-Fluorit-Strukturtyp kristallisieren solle. Die Überlegung hinter diesen Versuchen war, dass Lithiumnitrid Li_3N sich wie ein NH_3 verhalten solle, in welchem jedes Proton durch ein Lithium-Kation ersetzt wurde. Analog zur Bildung von NH_4Cl in einer Säure-Base-Reaktion von NH_3 und HCl sollten so Verbindungen von salzartigem Charakter dargestellt werden. Aufgrund der Komplexität der Röntgenpulverdiffraktogramme konnten die damals hergestellten Proben nicht vollständig charakterisiert werden. Einige Jahre später berichtete *Marx* über mehrere Verbindungen in den Systemen Li_3N - LiX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Marx* war in der Lage präzise Analysen mittels der Rietveld-Methode durchzuführen. Unter Zuhilfenahme von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten gelang die strukturelle Aufklärung der in Tabelle 6.1 aufgelisteten Verbindungen, welche durch einzelne Experimente verschiedener Arbeitsgruppen als Ionenleiter klassifiziert wurden.

Tabelle 6.1 Literaturbekannte Lithiumnitridhalogenide und -chalcogenide.

Verhältnis $\frac{\text{Li}_3\text{N}}{\text{LiX}}$	Chloride	Bromide	Iodide	Sulfide	Selenide	Telluride
3:1		$\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}^{[14]}$				
2:1			$\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}^{[10]}$		$\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}^{[13]}$	$\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}^{[13]}$
1:1	$\text{Li}_4\text{NCl}^{[8]}$					
1:2	$\text{Li}_5\text{NCl}_2^{[15]}$	$\text{Li}_5\text{NBr}_2^{[9]}$				
1:3		$\text{Li}_6\text{NBr}_3^{[16]}$	$\text{Li}_6\text{NI}_3^{[16]}$	$\text{Li}_9\text{NS}_3^{[12]}$		

Darstellung

Zur Darstellung der Lithiumnitridhalogenide wurde selbst dargestelltes Li_3N mit getrocknetem LiCl , LiBr oder LiI in der Kugelmühle homogenisiert. Die Darstellung und Reinigung der Edukte wurde eingangs beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erkannt, dass Li_3N sich in der Kugelmühle zersetzt, wenn es im Mahlvorgang Rotationsgeschwindigkeiten von mehr als 400 rpm ausgesetzt wird. Dies äußerte sich in vielen Syntheseansätzen, welche dann später

einen deutlich verringerten Nitridgehalt aufwiesen. Standardmäßig wurden die im Folgenden behandelten Verbindungen dargestellt, indem die Edukte in einen Mahlbecher aus ZrO_2 eingewogen wurden, und mit 10 Mahlkugeln in 10 Zyklen vermahlen wurden. Ein Zyklus dauert 4 Minuten, bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 400 rpm. Zwischen den Zyklen wurden Kühlpausen von bis zu 10 Minuten eingebaut. Im Anschluss wurden die vermahlenen Edukte in einer graphititierten Quarzampulle getempert. So konnte in den meisten Fällen eine phasenreine Probe erhalten werden. Die ursprünglich von *Sattlegger* beschriebene Verbindung $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ konnte nicht gefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit war auch die Darstellung eines Li_5NCl_2 nicht möglich. Sämtliche Proben mit der entsprechenden Zusammensetzung enthielten lediglich Li_4NCl und manchmal auch noch LiCl . Allerdings konnte *Landgraf* 2022 Proben von Li_5NCl_2 darstellen und auf seine Leitfähigkeit untersuchen.^[112] Möglicherweise ist die Verwendung der dort beschriebenen gasdichten Cu-Tiegeln der Schlüssel zu dieser Verbindung.

Charakterisierung

An den erhaltenen Proben der Lithiumnitridhalogenide wurde, soweit möglich, die Struktur anhand von Rietveldverfeinerungen verifiziert. In Tabelle 6.2 sind die kristallographischen Daten der untersuchten Lithiumnitridhalogenide aufgelistet. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 20, Tabelle 21, Tabelle 22, Tabelle 23 und Tabelle 24 zu finden. Es folgt die Strukturbeschreibung für jede untersuchte Verbindung, im folgenden Abschnitt dann die Leitfähigkeitsuntersuchung mittels Impedanzspektroskopie.

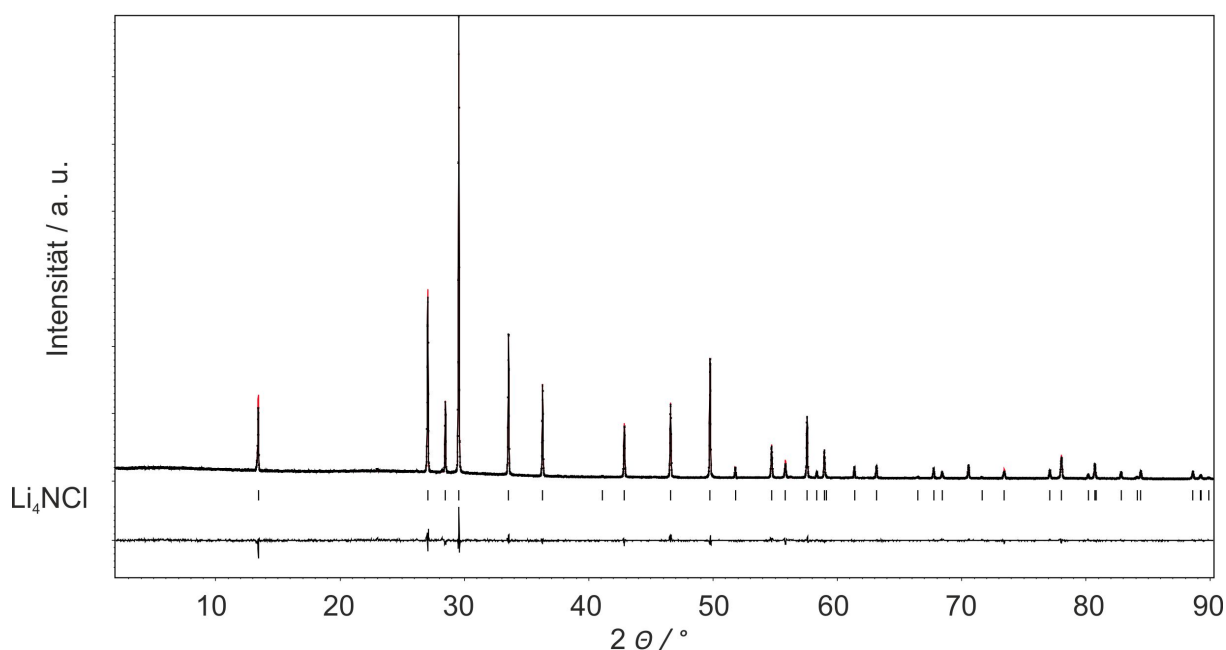


Abbildung 6.1 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_4NCl , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung bei Raumtemperatur. Die Probe ist phasenrein.

Li_4NCl

In Abbildung 6.1 ist ein verfeinertes Diffraktogramm einer Probe von Li_4NCl gezeigt. Die Probe wurde hergestellt, indem ein Eduktgemisch aus Li_3N und LiCl einen Tag bei 380 °C getempert wurde. Zieht man eine Ampulle aus dem heißen Ofen, erscheint das Pulver orange, nach kurzer Zeit ändert sich die Farbe zu einem hellen beige-grau. Eine vermutete Hochtemperaturmodifikation konnte nicht dargestellt werden, Hochtemperaturpulverdiffraktometrie bis zu 400 °C zeigte keine Phasenumwandlung. Die Probe zeigt bei Raumtemperatur keinerlei röntgenographisch nachweisbare Verunreinigungen und die Zellparameter stimmen gut mit der Literatur überein (siehe Tabelle 6.2).

Li_4NCl kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit den Zellparametern $a = 3.661(1) \text{ \AA}$, $c = 19.743(1) \text{ \AA}$, $V = 229.13(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 3$. Die Raumgruppe $R\bar{3}m$ ist eine direkte Untergruppe der Gruppe $Fm\bar{3}m$. Zur Ableitung der Struktur des Li_4NCl aus der Li_2O -Struktur muss die Li_2O -Struktur trigonal aufgestellt werden und die c -Achse in einer zweiten Transformation verdoppelt werden. Diese Herleitung ist in Abbildung 6.2 rechts in einem Schema (c)) gezeigt. Die Anionenlagen der Struktur werden geordnet von N^{3-} und Cl^- besetzt, Lithium verbleibt auf seiner angestammten Position. Durch die Symmetriereduktion

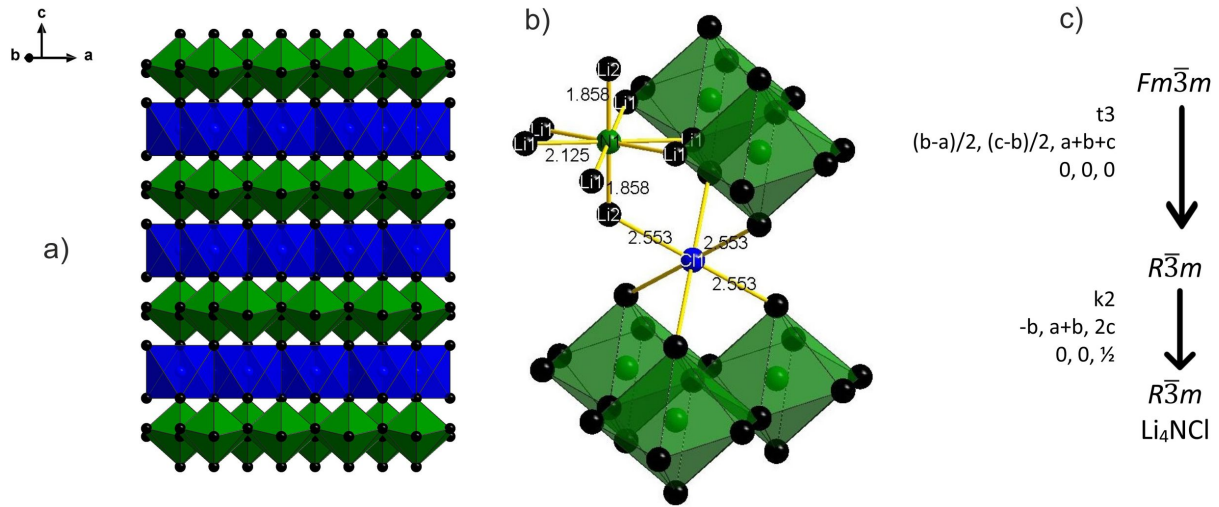


Abbildung 6.2 Schichtartiger Aufbau von Li_4NCl (a)). Blaue Li_6Cl -Oktaeder bilden Schichten zwischen Schichten aus grünen Li_6N -Oktaedern (b)). c): Ableitung der Struktur des Li_4NCl aus der Li_2O -Struktur.

ist eine Verzerrung zu beobachten, Lithium ist nicht länger tetraedrisch koordiniert. Die Koordination des Lithiums ist nun wie in Abbildung 6.2 zu sehen hexagonal-bipyramidal. An Proben des Li_4NCl wurden Versuche zur Beständigkeit gegenüber Sauerstoff gemacht. Da sämtliche Lithiumnitridhalogenide außerordentlich schnell hydrolysieren, wenn sie mit Umgebungatmosphäre in Kontakt geraten, wird bei Synthese und Handhabung peinlich genau auf Luftausschluss geachtet. Um das Verhalten des Li_4NCl gegenüber der Anwesenheit von O^{2-} -Ionen zu verstehen, wurden Proben aus Li_2O , Li_3N und LiCl in der Kugelmühle homogenisiert und anschließend aufgeheizt. Nach der Hochtemperaturbehandlung waren ausschließlich Li_4NCl , Li_2O und LiCl im Röntgenpulverdiffraktogramm zu finden. Die Zellparameter stimmten exakt mit denen von Proben ohne Sauerstoffkontakt überein. Auch Rietveldverfeinerungen an solchen Proben konnten keine Hinweise auf den Einbau von O^{2-} auf der Position des N^{3-} zeigen.

Li₅NBr₂

Bei der Darstellung von Li₅NBr₂ wurde festgestellt, dass die Verbindung in zwei kaum unterscheidbaren, nicht stöchiometrischen Modifikationen kristallisiert. Die Umsetzung eines Eduktgemischs bei 380 °C führte zu einer scheinbar phasenreinen Probe. Alle Reflexe lassen sich mit dem Modell von *Marx* beschreiben. Bei der Umsetzung bei 420 °C tauchen zusätzliche Reflexe auf, die sich der Verbindung Li₆NBr₃ zuordnen lassen. Die bei niedrigeren Temperaturen dargestellten Proben ließen keine zufriedenstellende Rietveldverfeinerung zu, die einzige Stickstofflage N1 (Wyckoff Position 2a) weist immer negative Auslenkungsparameter auf. Eine Mischbesetzung mit 3 % Brom auf dieser Lage führte zu einer leichten Verbesserung der Gütefaktoren. Bei höheren Temperaturen hergestellte Proben bereiteten keinerlei derartige Probleme. Allerdings sind die Proben wie oben beschrieben nicht länger phasenrein. Es wird vermutet, dass die bei 380 °C dargestellte Probe eine Fehlordnung der Anionen N³⁻ und Br⁻ aufweist, welche beim Überschreiten einer Temperatur von ca. 400 °C ausordnet. DTA-Untersuchungen konnten keinen Übergang sichtbar machen. Auch wenn sich in der bei niedrigeren Temperaturen dargestellten Probe alle Reflexe indizieren lassen, war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die exakte Fehlordnung aus pulverröntgenographischen Daten zu bestimmen. Hierzu müssen in Zukunft Neutronenbeugungsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. In Abbildung 6.3 ist ein verfeinertes Diffraktogramm einer bei 380 °C dargestellten Probe von Li₅NBr₂ gezeigt, in Abbildung 6.4 ein Pulverdiffraktogramm einer Probe welche bei 420 °C getempert wurde. Die zweite Probe zeigt Fremdreflexe von Li₆NBr₃.

Li₅NBr₂ lässt sich in beiden Fällen identisch indizieren und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm* (Nr. 71) mit den Zellparametern $a = 6.024(1)$ Å, $b = 11.796(1)$ Å, $c = 3.907(1)$ Å, $V = 227.64(1)$ Å³ und $Z = 2$ verfeinern. Die Struktur ist aufgebaut aus den Anionenlagen N1, Br1, sowie den Kationenlagen Li1 und Li2. N1 ist verzerrt oktaedrisch durch Lithium koordiniert. Die Bindungslängen betragen zweimal $d(\text{Li1-N1})=1.955$ Å in *c*-Richtung und viermal $d(\text{Li2-N1})=1.846$ Å in der *a-b*-Ebene. Die Lage Br1 ist durch ein verzerrtes trigonales Prisma der Lage Li2 koordiniert. Die Bindungslängen betragen $d(\text{Li2-Br1})=2.732\text{-}2.749$ Å. In Abbildung 6.5 ist die Koordination der Atomlagen mit Bindungslängen sowie die Verknüpfung der Koordinationspolyeder gezeigt. Für die bei niedrigeren Temperaturen (380 °C) umgesetzte Probe wird eine Mischbesetzung der Wyckoff Position 2a mit etwa 97 % N und 3 % Br vermutet, was aber aus den pulverröntgenographischen Daten nicht mit Bestimmtheit abgeleitet werden kann.

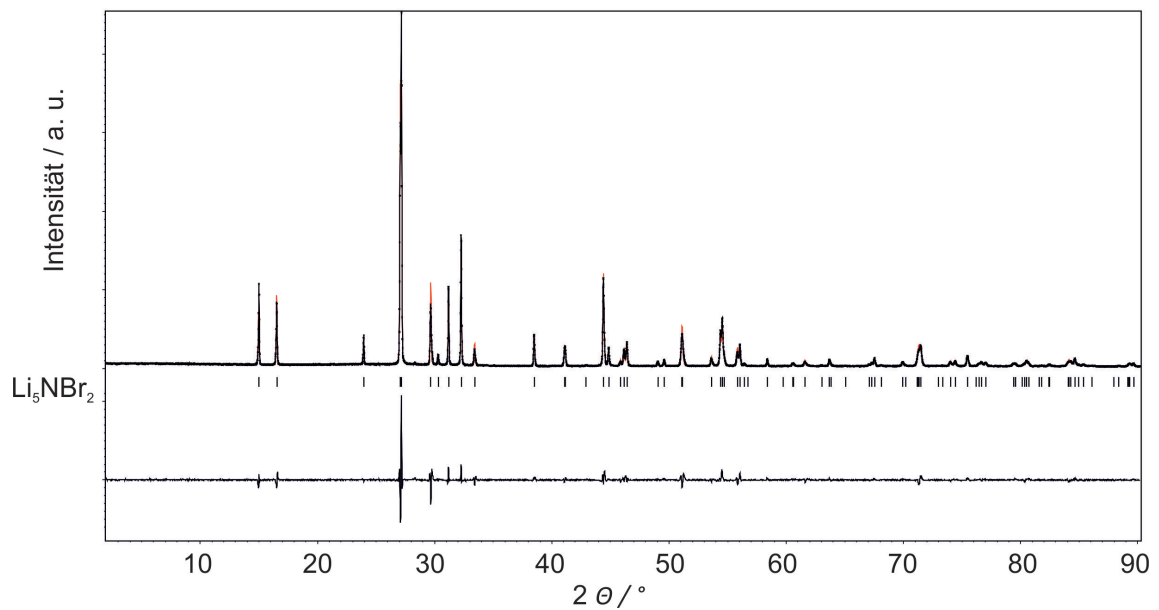


Abbildung 6.3 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von bei 380 °C dargestelltem Li_5NBr_2 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Auffällig ist hier die schwache Intensität der Reflexe bei großen Beugungswinkeln. Die Rietveldverfeinerung führte zu negativen Auslenkungsparametern der Lage N1 (Wyckoff Position $2a$).

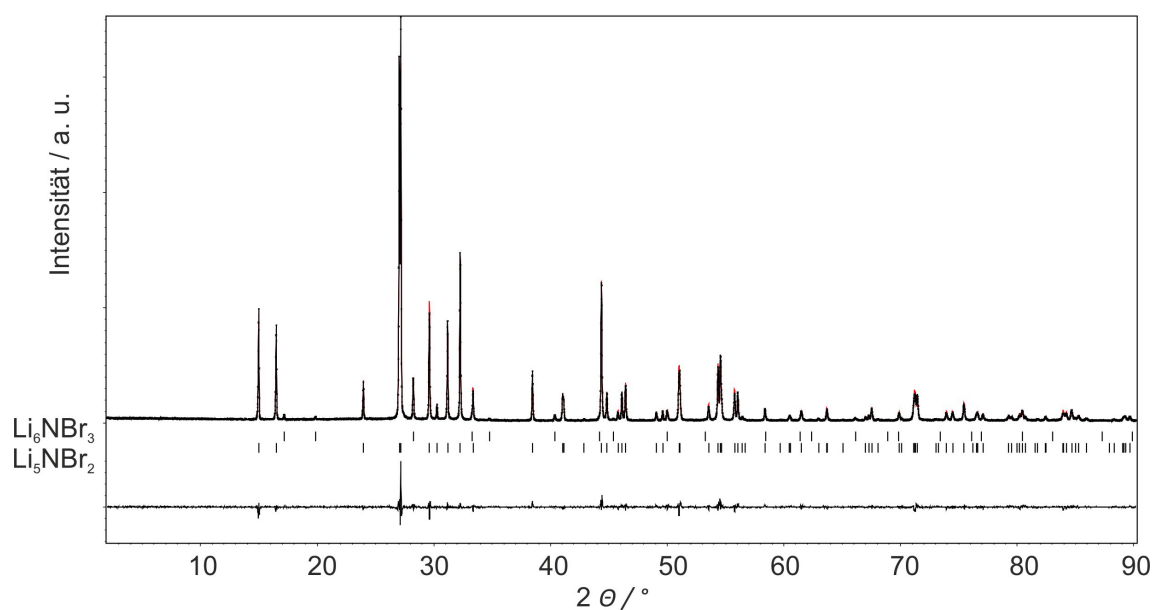


Abbildung 6.4 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von bei 420 °C dargestelltem Li_5NBr_2 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Als Nebenphase ist Li_6NBr_3 vorhanden. Auffällig ist hier die höhere Intensität der Reflexe bei großen Beugungswinkeln, verglichen mit der Probe welche bei niedrigeren Temperaturen umgesetzt wurde. Die Rietveldverfeinerung der Hauptphase Li_5NBr_2 war hier ohne Probleme möglich.

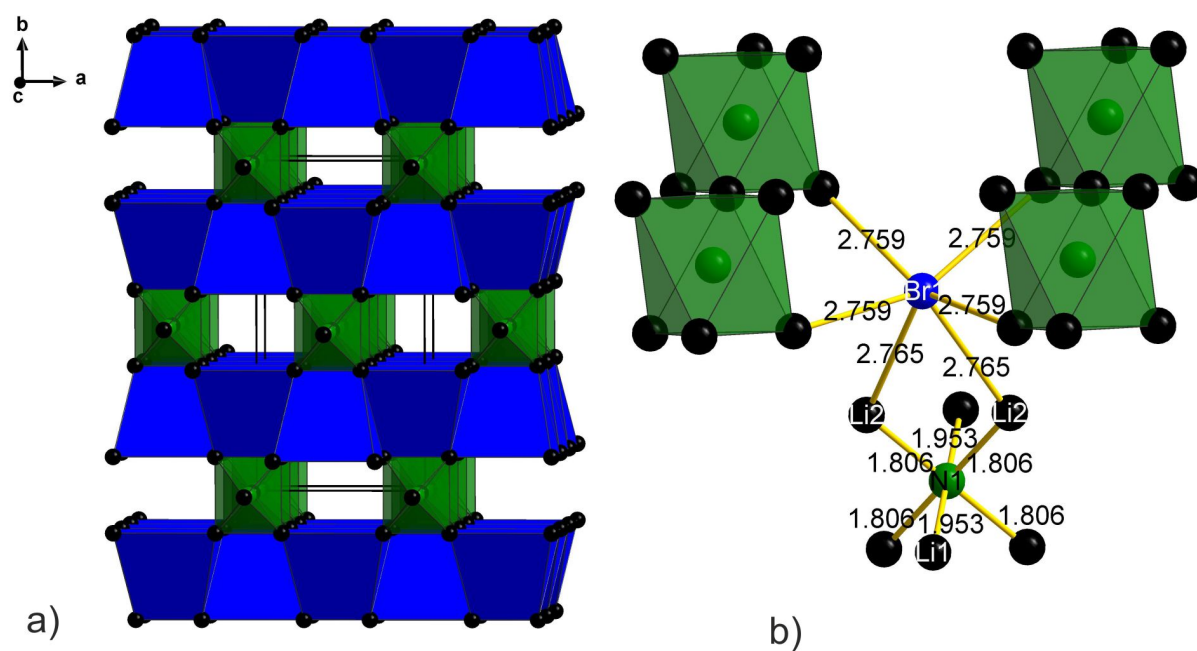


Abbildung 6.5 Links: Schichtartiger Aufbau von Li_5NBr_2 (a)). NLi_6 -Oktaeder auf den Ecken der Elementarzelle separieren Schichten aus verzerrt trigonalen BrLi_6 -Prismen. b): Bindungslängen und Koordinationspolyeder im Li_5NBr_2 . Bindungslängen in Å.

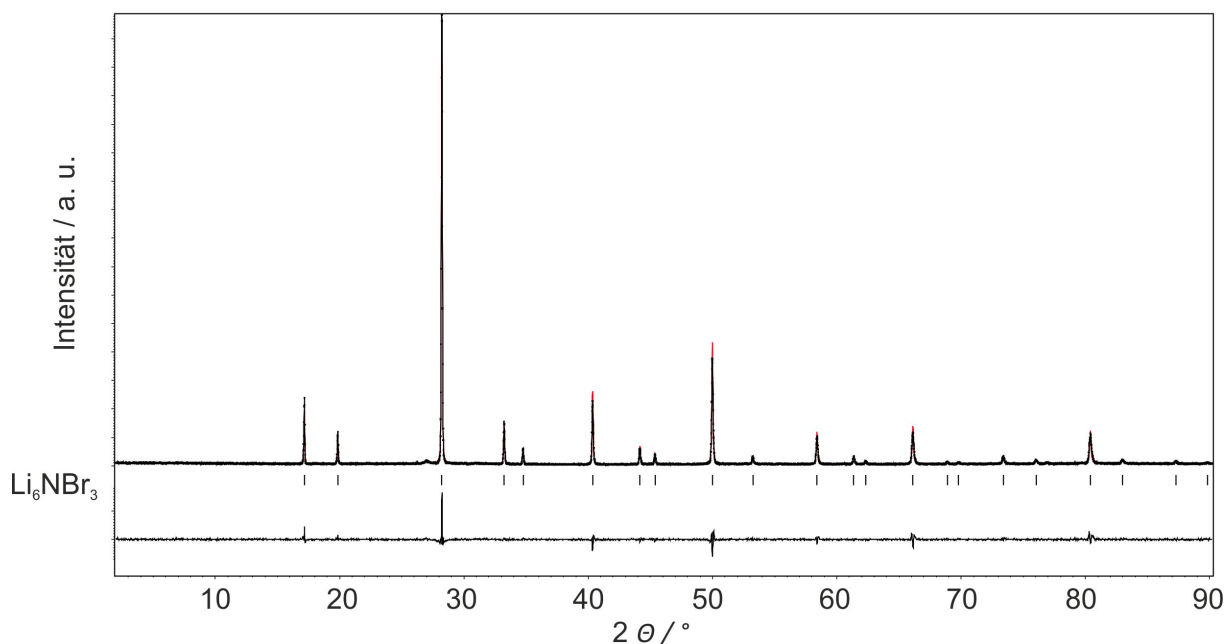


Abbildung 6.6 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_6NBr_3 , aufgenommen mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

Li_6NBr_3

Li_6NBr_3 wurde erhalten, nachdem die wie oben beschrieben behandelten Edukte Li_3N und LiBr für einen Tag bei 480 °C getempert wurden. In Abbildung 6.6 ist ein nach der Rietveld Methode verfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_6NBr_3 gezeigt.

Li_6NBr_3 kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Zellparametern $a = 8.928(1)$ Å, $V = 711.62(1)$ Å³ und $Z = 4$. Die Stickstofflage N1 besetzt entsprechend der Symmetrie alle Ecken und Flächen der kubischen Zelle, die Lage Br1 sitzt in allen Oktaederlücken und die Lage Br2 in allen Tetraederlücken. Die Lage Li1 ist stark fehlgeordnet. Die allgemeine Lage Li1 (Wyckoff Position 96 *j*) koordiniert mit einem Besetzungsfaktor von 0.25 oktaedrisch an die Lage N1 und bildet so ein fehlgeordnetes NLi_6 -Oktaeder. Die Bindungslängen betragen $d(\text{Li1-N1})=1.909$ Å. Die Oktaeder sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Die Lage Br1 wird ebenfalls durch ein fehlgeordnetes Li_6 -Oktaeder koordiniert, die Bindungslängen betragen $d(\text{Li1-Br1})=2.753$ Å. Die Lage Br2 liegt in fehlgeordnet tetraedrischer Koordination ($d(\text{Li1-Br2})=2.765$ Å). Die Struktur ist aus der Li_2O -Struktur als $2 \times 2 \times 2$ - Überstruktur ableitbar. In Abbildung 6.7 ist rechts ein Symmetriestammbaum gezeigt.

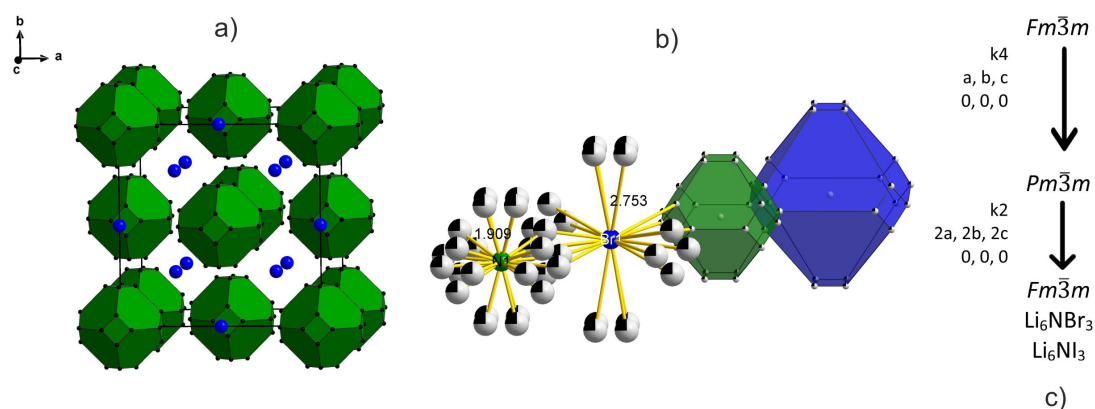


Abbildung 6.7 a): Elementarzelle von Li_6NBr_3 mit eingezeichneten, stark fehlgeordneten NLi_6 -Oktaedern (grün). Die Ecke eines jeden Oktaeders ist in 4 Li-Splitlagen aufgeteilt. Der Oktaeder sieht also im Bild abgeschnitten aus, da die Lagen aber nur zu einem Viertel besetzt sind, liegen die unterschiedlichen Oktaeder alle leicht verkippt in der Struktur. Die Koordination des Broms ist hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. b): Koordination von Stickstoff und Brom durch Lithium. Die Oktaeder sind allesamt fehlgeordnet. Bindungslängen in Å. c): Symmetriestammbaum von Li_6NBr_3 wie er auch für Li_6NI_3 gilt. Ableitung der Struktur als 2×2 - Überstruktur der Li_2O -Struktur.

Li₆NI₃

Li₆NI₃ wurde durch eintägiges Tempern einer stöchiometrischen Eduktmischung bei 430 °C erhalten. In Abbildung 6.8 ist ein nach der Rietveld-Methode verfeinertes Pulverdiffraktogramm einer Probe von Li₆NI₃ gezeigt. Bei 18° und 26 ° 2 θ sind Artefakte im Pulverdiffraktogramm ausgegraut, welche auf eine Verunreinigung im Strahlengang zurückzuführen sind, die Bereiche wurden für die Verfeinerung ausgenommen. Die Artefakte wurden später in vielen Messungen gefunden und durch eine Neujustage des Pulverdiffraktometers entfernt. Es konnte kein Einfluss der Justage auf Verfeinerungsparameter an anderen Proben gefunden werden, weshalb die Messung am Li₆NI₃ nicht wiederholt wurde. Die Intensität einer MoK _{α 1}-Röntgenröhre lässt mit der Zeit schnell nach. Die hier gezeigten Messungen wurden kurz nach dem Einbau einer neuen Röntgenröhre durchgeführt. Spätere Messungen zeigten deutlich niedrigere Intensitäten, was für die Rietveldverfeinerung Nachteile mit sich bringt. Li₆NI₃ kristallisiert isotyp zum Li₆NBr₃ in der Raumgruppe *Fm* $\bar{3}$ *m* (Nr. 225) mit den Zellparametern $a = 9.529(1)$ Å, $V = 865.12(1)$ Å³ und $Z = 4$. Die Stickstofflage N1 besetzt entsprechend der Symmetrie alle Ecken und Flächen der kubischen Zelle, die Lage I1 sitzt in allen Oktaederlücken und die Lage I2 in allen Tetraederlücken. Die Lage Li1 ist stark fehlgeordnet. Die allgemeine Lage Li1 (Wyckoff Position 96 *j*) koordiniert mit einem Besetzungsfaktor von 0.25 oktaedrisch an die Lage N1 und bildet so ein fehlgeordnetes NLi₆-Oktaeder. Die Bindungslängen betragen $d(\text{Li1-N1})=1.874$ Å. Die Oktaeder sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Die Lage I1 wird ebenfalls durch ein fehlgeordnetes Li₆-Oktaeder koordiniert, die Bindungslängen betragen $d(\text{Li1-I1})=3.049$ Å. Die Lage I2 liegt in fehlgeordnet tetraedrischer Koordination ($d(\text{Li1-I2})=3.036$ Å). Da die Struktur isotyp zum Li₆NBr₃ ist, wird an dieser Stelle auf Abbildung 6.7 verwiesen. Dort ist die Koordination gezeigt, die Bindungslängen sind entsprechend größer.

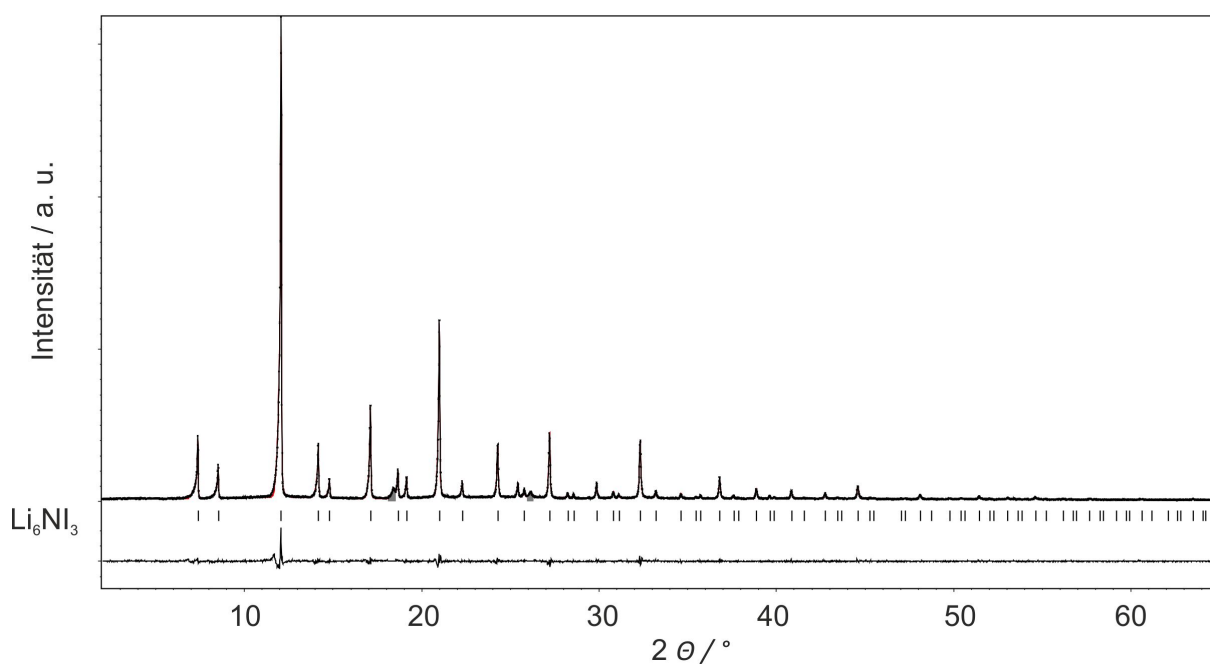


Abbildung 6.8 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von Li_6NI_3 , aufgenommen mit $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Bei 18° und 26° 2θ sind Artefakte ausgegraut, welche nicht zur Probe gehören.

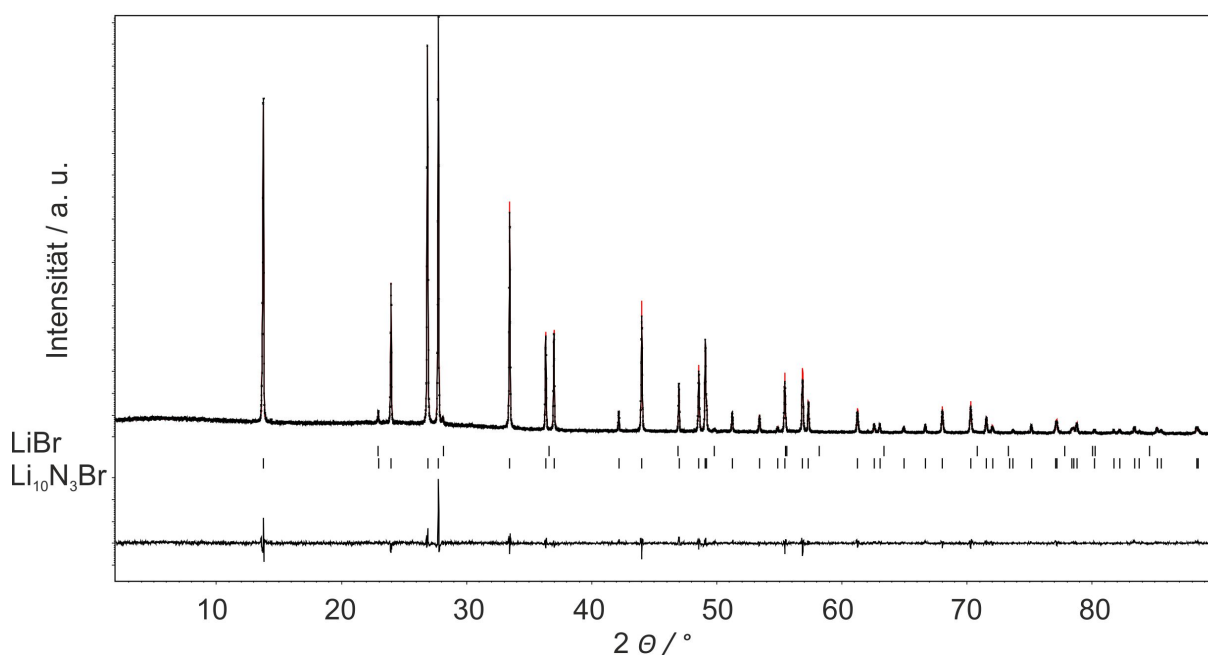


Abbildung 6.9 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe zeigt bei 22° und 28° 2θ schwache Reflexe von LiBr.

$\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$

$\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ wurde durch eintägiges Tempern einer stöchiometrischen Eduktmischung bei 380°C erhalten. In Abbildung 6.9 ist ein nach der Rietveld-Methode verfeinertes Pulverdiffraktogramm einer Probe von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ gezeigt. Die Probe enthält minimale Spuren von LiBr.

$\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (Nr. 187) mit den Zellparametern $a = 7.416(1) \text{ \AA}$, $c = 3.865(1) \text{ \AA}$, $V = 184.07(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$. Als einzige Struktur der hier untersuchten Lithiumnitridhalogenide lässt sich diese Struktur nicht vom Li_2O -Strukturtyp ableiten, der Aristotyp des $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ ist der Na_3As -Strukturtyp. Die Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (Nr. 187) ist eine direkte Untergruppe von $P6_3/mmc$ (Nr. 194). Die Struktur des $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ ist trotzdem sehr nah zum Li_5NBr_2 verwandt, obwohl dieses sich vom Li_2O -Strukturtyp ableiten lässt. In Abbildung 6.10 b) ist ein Symmetriestammbaum schematisch dargestellt, der die Ableitung der Struktur des $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ aus der Na_3As -Struktur zeigt. Das $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ ist aufgebaut aus einer Stickstoff- einer Brom- und vier Lithiumlagen. Die Lage N1 wird verzerrt pentagonal-bipyramidal durch die Lagen Li1, Li2, Li3 und Li4 koordiniert ($d(\text{Li-N1}) = 1.932\text{--}2.046 \text{ \AA}$). Jeweils 6 dieser pentagonalen Bipyramiden sind über Ecken zu

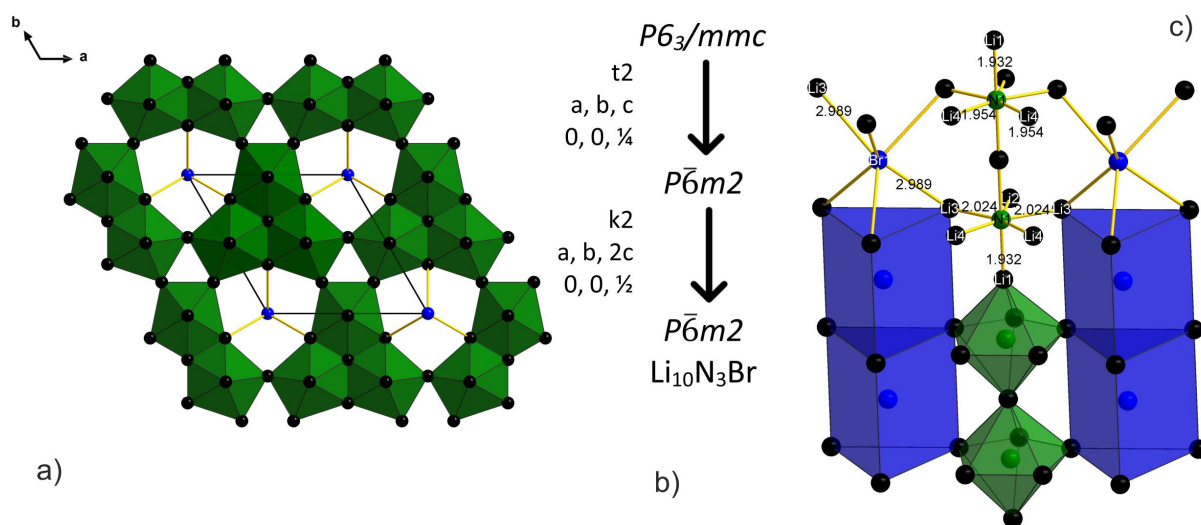


Abbildung 6.10 a): Elementarzelle von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, grüne NLi_7 -Bipyramiden bilden Ringe aus, in deren Zentrum trigonale BrLi_6 Prismen lokalisiert sind. b): Ableitung der Struktur des $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ aus dem Na_3As -Strukturtyp, wie er vom $\beta\text{-Li}_3\text{N}$, Li_3P und Li_3As bekannt ist. Deutlich im zweiten Schritt erkennbar: die Verdoppelung der *c*-Achse. c): Koordination von Stickstoff und Brom durch Lithium. NLi_7 -Bipyramiden sind über ihre Ecken mit den trigonalen BrLi_6 -Prismen verknüpft. Bindungslängen in Å.

Ringsystemen in der *a-b*-Ebene verknüpft. In der Mitte eines solchen Ringsystems steht ein trigonales Li_6Br -Prisma, in welchem die Lage Br1 durch die Lage Li3 im Abstand $d(\text{Li3-Br1})=2.989 \text{ \AA}$ koordiniert wird. In der Literatur wird eine Hochtemperaturmodifikation der Verbindung $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ vermutet. DTA-Messungen haben hier keine eindeutige Aussage zugelassen. In Abbildung 6.11 ist eine Messung gezeigt. Mehrere Effekte sind im Bereich von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar. Da keiner der Effekte in beiden Heiz- und Kühlzyklen auftaucht, und die DTA-Ampulle nach der Messung schwer beschädigt war, ist keine Aussage über eine eventuelle Phasenumwandlung möglich. Versuche den Temperaturbereich um $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Hochtemperaturpulverdiffraktogramm zu betrachten waren nicht erfolgreich. Schon unterhalb von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zerstört das $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ die zur Verfügung stehenden Quarzkapillaren.

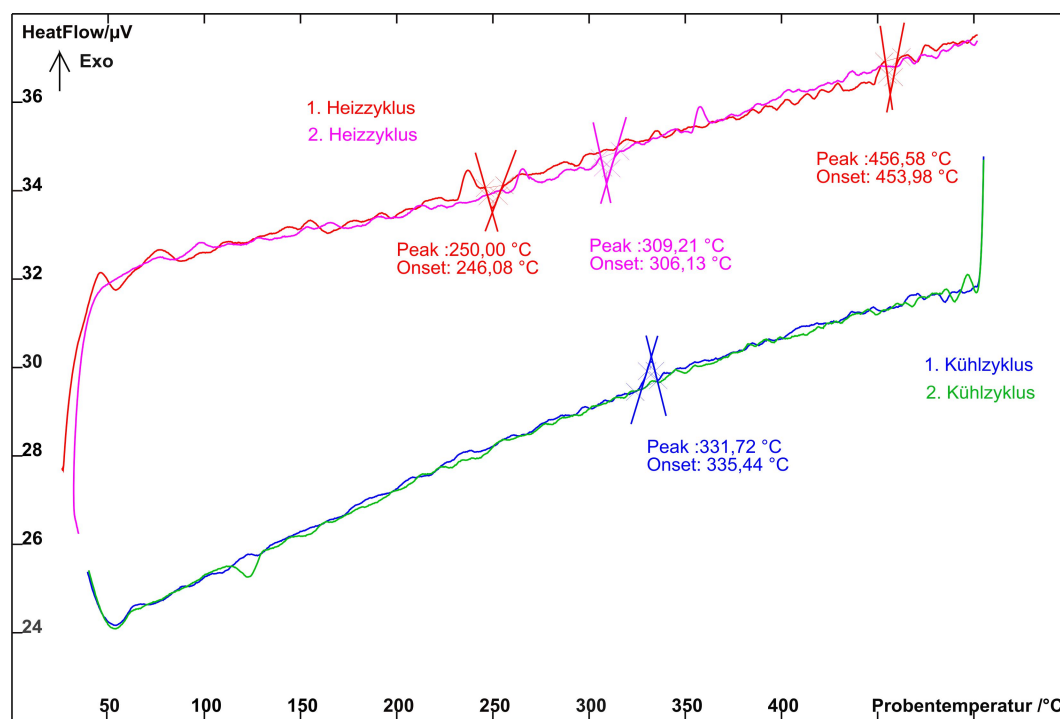


Abbildung 6.11 DTA-Messung einer Probe von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$. Mehrere Effekte sind sichtbar, darunter keines das reversibel in beiden Heiz- und Kühlzyklen auftaucht. Die DTA-Ampulle war nach der Messung schwer angegriffen.

Li₇N₂I

Die Struktur wurde 1998 von *Marx* anhand von hochauflösenden Neutronenbeugungsdaten neu bestimmt.^[10] Vorher war die Struktur als dem Laves-Gitter ähnlich beschrieben worden. Das N₂I Anionengitter sollte dem Mg₂Cu gleichen, über eine Ordnung und Position der Lithiumlagen war nichts bekannt. *Marx* konnte die Struktur als hochgradig fehlgeordnete Überstruktur des Li₂O-Strukturtyps bestimmen. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich mit Röntgenbeugungsdaten gearbeitet werden konnte, wurden die untersuchten Proben lediglich auf ihre Zellparameter hin untersucht. Eine genaue Verfeinerung der stark fehlgeordneten Lithiumlagen wie von *Marx* beschrieben konnte nicht wiederholt werden, ist aber auch nicht nötig. Proben wurden erhalten durch eintägiges Tempern bei 430 °C eines Eduktgemisches von Li₃N und LiI welches vorher in der Kugelmühle homogenisiert wurde. Laut hier durchgeführten Experimenten kristallisiert Li₇N₂I in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) mit den Zellparametern $a = 10.385(1) \text{ \AA}$, $V = 1119.96(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$, was den Literaturdaten entspricht ($a=10.388(1) \text{ \AA}$). Kristallographische Daten sind in Tabelle 6.2 tabelliert. In Abbildung 6.12 ist ein verfeinertes Pulverdiffraktogramm gezeigt. Obwohl die Probe Iod als schweres Element enthält, lieferte CuK_{α1}-Strahlung bessere Diffraktogramme als MoK_{α1}-Strahlung. Die Struktur von Li₇N₂I ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Links die Elementarzelle. In grün eingezeichnet sieht man Tetraeder aus Stickstoff auf den Ecken und Flächen der Elementarzelle. Die Tetraeder beherbergen die Lage Li1, welche von der Lage N1 in einem Abstand von $d(\text{Li1-N1})=2.109 \text{ \AA}$ koordiniert wird (rechts im Bild). Jede Ecke eines solchen LiN₄-Tetraeders wird weiterhin von Lithium koordiniert, die Lage Li3 hat einen Abstand von $d(\text{Li3-N1})=1.985 \text{ \AA}$. Die Lage I1 liegt auf den Kanten der Elementarzelle und ist von der Lage Li2, welche fehlgeordnet auf zwei Positionen verteilt ist, koordiniert. Der Bindungsabstand beträgt $d(\text{I1-Li2})=3.114 \text{ \AA}$. In der Hälfte der Tetraederlücken befindet sich ein Ionenpaar aus LiI, eingezeichnet in grau. Die zentrale Lage I2 wird von einem Lithiumion koordiniert, welches auf 12 Splitpositionen um die Tetraederlücke herum vorkommt. Die zwölf zu einem Zwölftel besetzten Positionen bilden einen Tetraeder mit abgeschnittenen Ecken, wie er in Abbildung 6.13 gezeigt ist, der Abstand beträgt $d(\text{I2-Li4})=2.612 \text{ \AA}$.

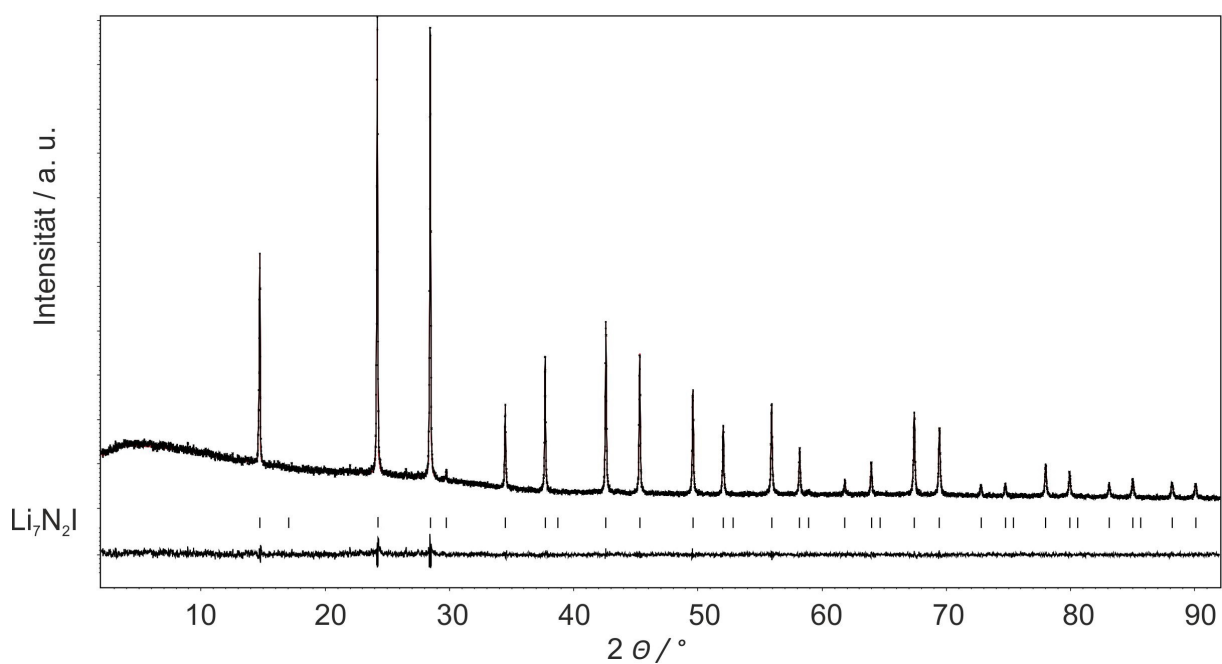


Abbildung 6.12 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$, aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

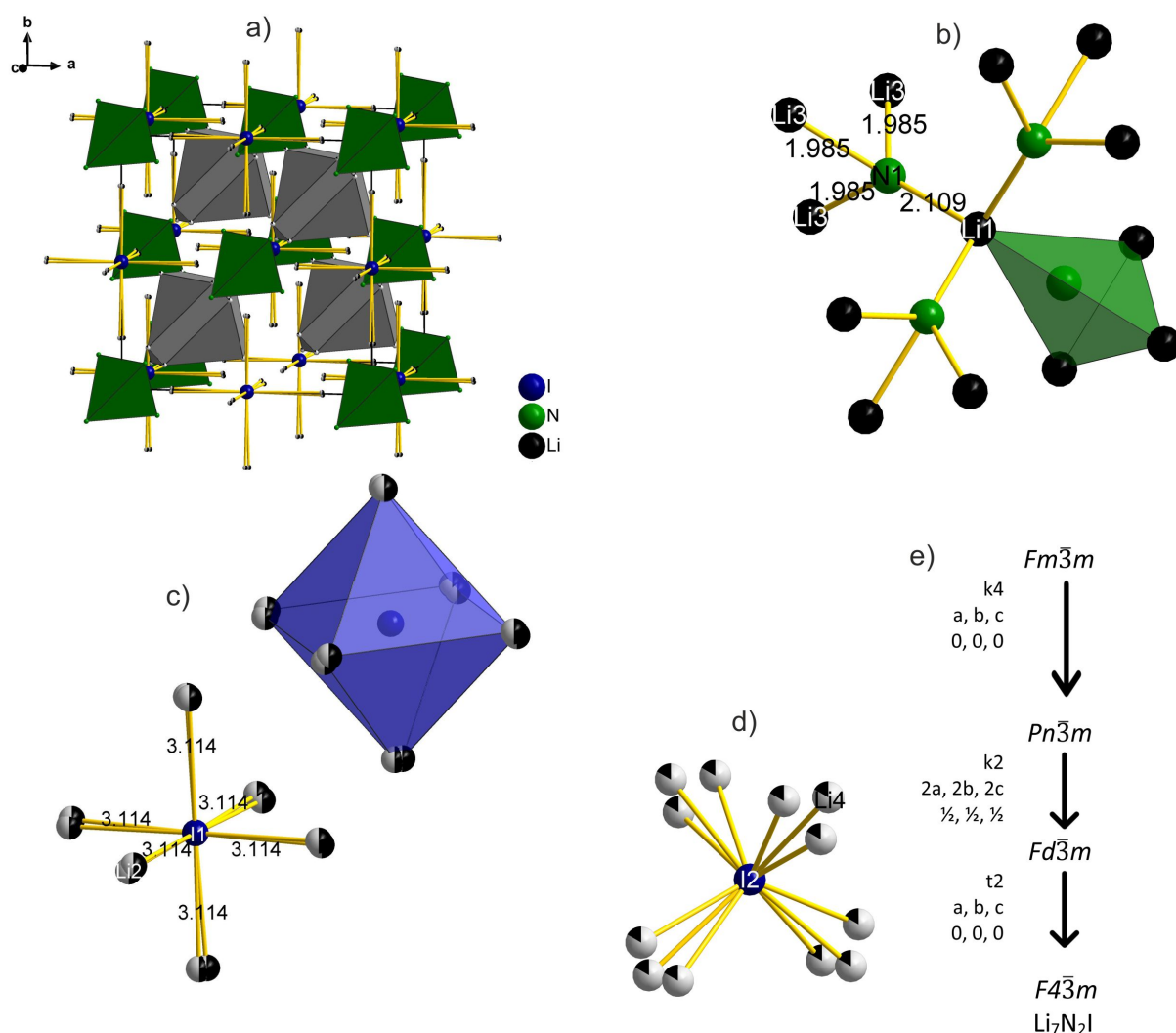


Abbildung 6.13 a): Elementarzelle von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ mit eingezeichneten LiN_4 -Tetraedern (grün) und I Li_6 -Oktaedern (nur Bindungen, fehlgeordnet). In grau: ein Li-I -Ionenpaar, bestehend aus einem zentralen Iodid-Ion und einer fehlgeordneten Li -Lage. Die jeweils zu einem Zwölftel besetzte Li -Lage bildet einen Tetraeder um das Iodid, dessen Ecken auf drei Positionen gesplittet sind. So entsteht ein Tetraeder mit insgesamt 12 Ecken. b): Koordination von Stickstoff durch Lithium. Unten: Lithium koordiniert Iod, links als leicht fehlgeordneter Oktaeder (c)), in der Mitte als hochgradig fehlgeordnetes tetraedrisches LiI -Ionenpaar (d)). Bindungslängen in Å. Die hier gezeigten Bindungslängen wurden der Arbeit von Marx entnommen.^[10] e): Ableitung der Struktur des $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ aus der Li_2O -Struktur. Es handelt sich wieder um eine $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur, erkennbar an der Verdoppelung der Elementarzelle im zweiten Transformationsschritt.

Tabelle 6.2 Kristallographische Daten der untersuchten Lithiumnitridhalogenide

	Li ₄ NCl	Li ₅ NBr ₂	Li ₆ NBr ₃	Li ₁₀ N ₃ Br	Li ₆ NI ₃	Li ₇ N ₂ I
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch	kubisch	hexagonal	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$Immm$	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{6}m2$	$Fm\bar{3}m$	$F\bar{4}3m$
a / Å	3.661(1)	6.024(1)	8.928(1)	7.416(1)	9.529(1)	10.385
b / Å	a	11.796(1)				
c / Å	19.743(1)	3.907(1)		3.865(1)		
V / Å ³	229.13(1)	277.64(1)	711.62(1)	184.07(1)	865.12(1)	1119.96(1)
Z	3	2	4	1	4	8
λ / Å	1.5406	1.5406	1.5406	0.7093	0.7093	
2- θ -Bereich /°	2.000-90.185	2.000-90.185	2.000-90.185	2.000-90.185	2.000-64.985	2.000-91.985
T /°C	20	20	20	20	20	20
R_p	0.0436	0.0635	0.1101	0.0559	0.0670	0.0407
w R_p	0.0591	0.0818	0.1434	0.0720	0.0910	0.0528
R_{exp}	0.0424	0.0593	0.1280	0.0623	0.0726	0.0567
GOF	1.39	1.38	1.12	1.16	1.25	0.93
R_{gt} , w R_{gt} ($I > 3\sigma$)	0.0356, 0.0399	0.0330, 0.0361	0.0294, 0.0279	0.0278, 0.0321	0.0241, 0.0219	
R_{all} , w R_{all}	0.0356, 0.0399	0.0342, 0.0362	0.0294, 0.0279	0.0285, 0.0322	0.0383, 0.0232	
Δn_e / eÅ ⁻³	-0.26, 0.19	-0.70, 0.57	-0.38, 0.34	-0.24, 0.42	-0.75, 0.92	

Impedanzspektroskopie

Von Proben aller erwähnten Lithiumnitridhalogenide wurden Pulverpresslinge mittels Impedanzspektroskopie auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Die kaltgepressten Tabletten wurden mit Goldplättchen kontaktiert und wie oben beschrieben in die Messzelle eingesetzt. Bei allen Proben wurde eine Korrektur über Dichtefaktor bezogen auf die röntgenographische Dichte durchgeführt. Die Spektren wurden alle mit einem identischen Ersatzschaltbild, bestehend aus einem R-C-Glied in Reihe mit einem Warburg-Element, gefittet. Die Daten der Impedanzspektroskopieexperimente sind in Tabelle 6.3 gezeigt. Basierend auf diesen Daten können die Lithiumnitridhalogenide allesamt in die Klasse der normalen Ionenleiter eingeordnet werden. Auch wenn $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ hier mit Abstand die höchsten Werte für die Leitfähigkeiten zeigt, bewegt es sich mit einer Leitfähigkeit von $10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ immer noch im Bereich der durchschnittlichen Ionenleiter, und um den Faktor 10 niedriger als im Li_3N . Wie schon frühere Arbeiten an einzelnen Verbindungen gezeigt haben, sind die Leitfähigkeiten schlechter als die des reinen Li_3N .^[11] Das Li_3N scheint aufgrund seiner hohen Ladungsträgerdichte gepaart mit seiner hohen Defektkonzentration ein ausgezeichneter Ionenleiter zu sein, dessen Leitfähigkeit sich nicht durch Zugabe eines Halogenids verbessern lässt.^[113] Ein sprunghafter Anstieg im Temperaturbereich um 300 °C wie bei Messungen von *Huber* am Li_4NCl beobachtet, kann hier nicht gefunden werden. Auch die dort gefundenen Unstetigkeiten im Temperaturverlauf konnten nicht bestätigt werden. Da die Messungen von *Huber* an Proben durchgeführt wurden, welche von *Marx* zur Verfügung gestellt wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei Transport und/oder Lagerung der Proben Feuchtigkeit an die Proben gelangt ist. Dies würde die Unstetigkeiten im Temperaturverlauf erklären. Auch die höheren Leitfähigkeiten sind dadurch zu erklären. Das Vorhandensein von Protonen im System kann die gemessene Leitfähigkeit wie beim Li_3N signifikant erhöhen.^[63]

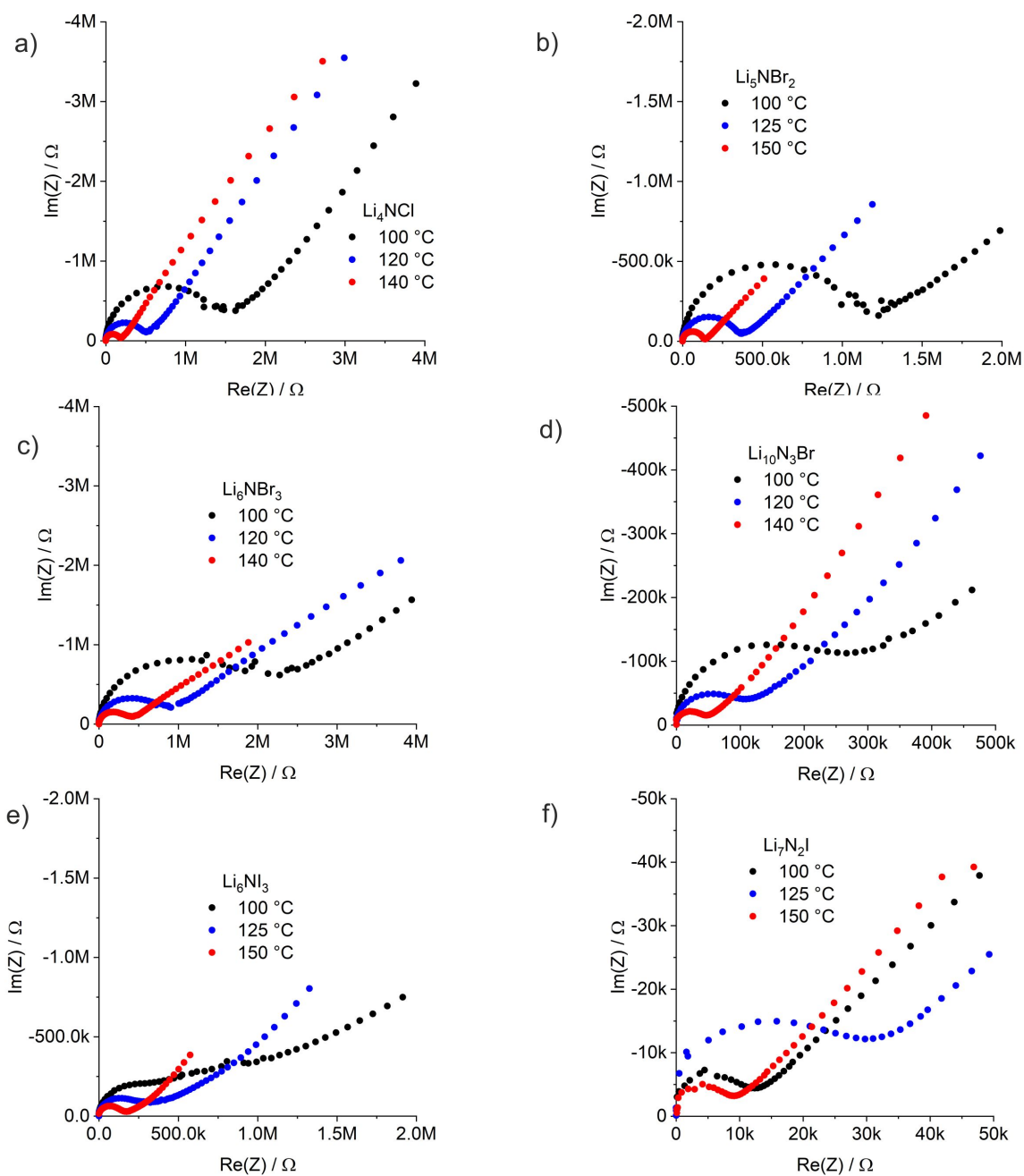


Abbildung 6.14 Nyquist-Diagramme der untersuchten Proben der Lithiumnitridhalogenide (a-f)). Gezeigt sind Ausschnitte der Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Alle Proben zeigen ionenleitendes Verhalten.

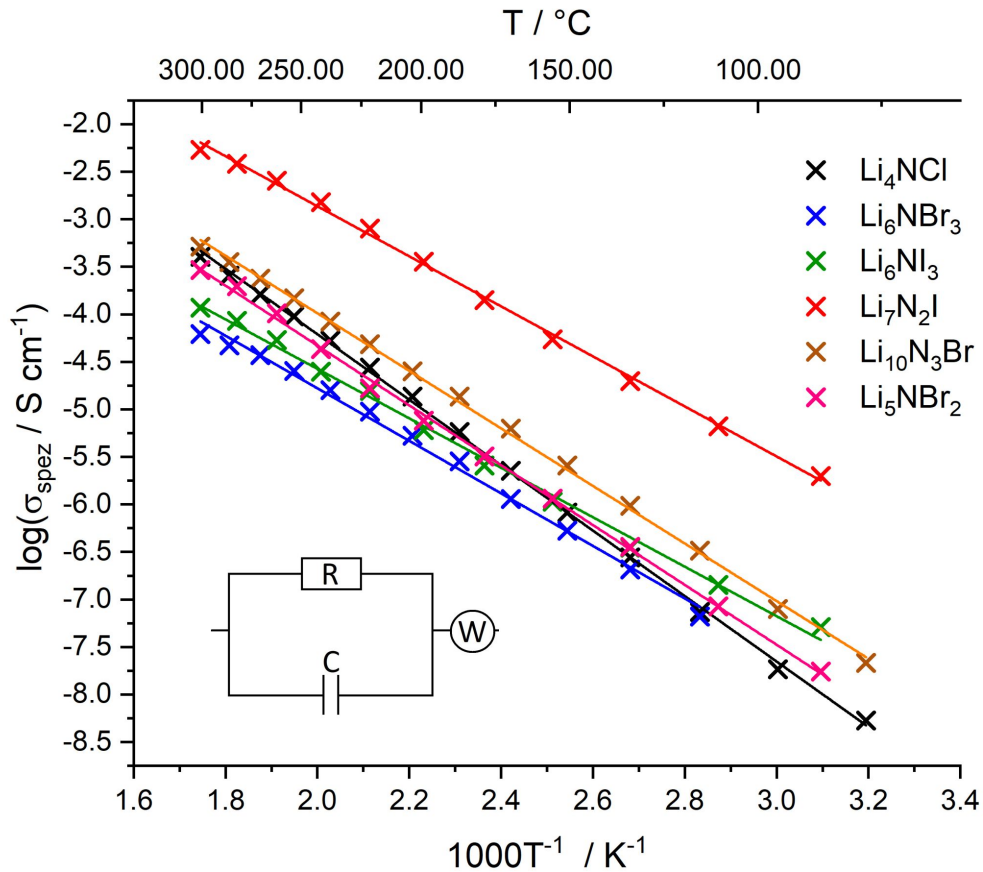


Abbildung 6.15 Arrhenius-Diagramm mit den Daten der untersuchten Lithiumnitridhalogenide. Zu sehen ist in allen Fällen lineares Verhalten über den gesamten Temperaturbereich. Unten links im Bild ist der Ersatzschaltkreis gezeigt, welcher verwendet wurde um die Spektren zu fitten.

Tabelle 6.3 Impedanzspektroskopische Daten der Lithiumnitridhalogenide

$\sigma_{spez}/\frac{S}{cm}$	Li ₄ NCl	Li ₅ NBr ₂	Li ₆ NBr ₃	Li ₁₀ N ₃ Br	Li ₆ NI ₃	Li ₇ N ₂ I
40°C	5.3(2) · 10 ⁻⁹			2.1(9) · 10 ⁻⁸		
50°C		1.8(6) · 10 ⁻⁸			5.1(9) · 10 ⁻⁸	2.0(3) · 10 ⁻⁶
60°C	1.9(6) · 10 ⁻⁸			8(1) · 10 ⁻⁸		
75°C		8(4) · 10 ⁻⁸			1.4(2) · 10 ⁻⁷	7(2) · 10 ⁻⁶
80°C	7.4(2) · 10 ⁻⁸		6(3) · 10 ⁻⁷	3.3(7) · 10 ⁻⁷		
100°C	2.8(9) · 10 ⁻⁷	3(2) · 10 ⁻⁷	2.1(7) · 10 ⁻⁷	1(1) · 10 ⁻⁶	3.5(6) · 10 ⁻⁷	2.0(6) · 10 ⁻⁵
120°C	8.2(3) · 10 ⁻⁷		5(2) · 10 ⁻⁷	2.6(4) · 10 ⁻⁶		
125°C		1.1(5) · 10 ⁻⁶			1.1(2) · 10 ⁻⁶	5(2) · 10 ⁻⁵
140°C	2.3(7) · 10 ⁻⁶		1.1(3) · 10 ⁻⁷	6.3(8) · 10 ⁻⁶		
150°C		3.2(1) · 10 ⁻⁶			2.6(8) · 10 ⁻⁶	1.4(4) · 10 ⁻⁴
160°C	5.8(2) · 10 ⁻⁶		2.8(4) · 10 ⁻⁷	1.4(2) · 10 ⁻⁵		
175°C		7(2) · 10 ⁻⁶			6(3) · 10 ⁻⁶	4(1)) · 10 ⁻⁴
180°C	1.4(4) · 10 ⁻⁵		5.3(6) · 10 ⁻⁷	2.5(4) · 10 ⁻⁵		
200°C	2.8(7) · 10 ⁻⁵	1.7(4)) · 10 ⁻⁵	9.4(6) · 10 ⁻⁷	4.9(7) · 10 ⁻⁵	1(1) · 10 ⁻⁵	8(2) · 10 ⁻⁴
220°C	5.3(1) · 10 ⁻⁵		1.6(1) · 10 ⁻⁷	8(1) · 10 ⁻⁵		
225°C		4(1) · 10 ⁻⁵			2.5(8) · 10 ⁻⁵	1.5(2) · 10 ⁻³
240°C	9.6(2) · 10 ⁻⁵		2.5(4) · 10 ⁻⁷	1.5(1) · 10 ⁻⁴		
250°C		1.0(2) · 10 ⁻⁴			5(3) · 10 ⁻⁵	2.5(3) · 10 ⁻³
260°C	1.6(2) · 10 ⁻⁴		3(1) · 10 ⁻⁷	2.4(1) · 10 ⁻⁴		
275°C		2.0(3) · 10 ⁻⁴			9(4) · 10 ⁻⁵	3.8(3) · 10 ⁻³
280°C	2.5(1) · 10 ⁻⁴		4.7(8) · 10 ⁻⁷	3.6(3) · 10 ⁻⁵		
300°C	4.0(1) · 10 ⁻⁴	2.9(5)) · 10 ⁻⁴	6.2(9) · 10 ⁻⁷	5.1(5) · 10 ⁻⁴	1.2(5) · 10 ⁻⁴	5.4(3) · 10 ⁻³
E_a	0.69(2)	0.63(3)	0.55(5)	0.60(1)	0.50(1)	0.53(2)

6.0.2 Lithiumnitridchalcogenide

Wie eingangs schon erwähnt wurde, haben *Marx* und *Niewa* in 2006 beziehungsweise 2010 mit den Verbindungen Li₉NS₃, Li₈N₂Se und Li₈N₂Te die Verbindungsklasse der Lithiumnitridchalcogeniden beschrieben.^{[13][12]} Die Strukturchemie der Lithiumnitridchalcogenide wurde in den entsprechenden Veröffentlichungen ausführlich diskutiert. Da sie sich strukturell in die Reihe der Lithiumnitridhalogenide einreihen, wurden alle drei bisher bekannten Lithiumnitridchalcogenide im Folgenden synthetisiert und auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht.

Darstellung

Es wurde versucht, das von *Marx* beschriebene Li_9NS_3 aus den binären Randphasen Li_2S und Li_3N darzustellen. Die Verbindungen $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ wurden aus Li_3N , elementarem Lithium und dem entsprechenden Chalcogenid dargestellt. Die Edukte wurden in einer Kugelmühle homogenisiert und in einer evakuierten Quarzampulle getempert. Wie schon in den Veröffentlichungen von *Niewa* erwähnt, sind für die Reinstdarstellung der Verbindungen $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ hohe Temperaturen nötig. Oberhalb einer Temperatur von 600 °C war die Korrosion der Proben zu hoch für die hier zur Verfügung stehenden Materialien Quarz und Graphit, weshalb die Proben von $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ nur bei 500 °C Maximaltemperatur umgesetzt werden konnten. Sie zeigen daher leichte Verunreinigungen mit Li_2Se beziehungsweise Li_2Te . Auch Spuren von Li_3N sind noch im Pulverdiffraktogramm erkennbar. Die Proben von Li_9NS_3 sind mit Li_2S verunreinigt. Auch hier war die Synthese, vermutlich aufgrund der zu niedrigen Temperatur, nicht erfolgreich. In Tabelle 6.4 sind die kristallographischen Daten aus Rietveldverfeinerungen gezeigt. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 25 tabelliert.

Charakterisierung

In 6.16 ist ein nach der Rietveld-Methode verfeinertes Pulverdiffraktogramm einer Probe mit der Zusammensetzung Li_9NS_3 gezeigt. Die Probe weist Spuren von Li_2S auf. Das Strukturmodell von *Marx* konnte nicht validiert werden. Stattdessen wurde eine N/S-Fehlordnung gefunden. Li_9NS_3 kristallisiert laut *Marx* in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221).^[12] Hier wurde eine Verfeinerung mit den Zellparametern $a = 5.516(1) \text{ \AA}$, $V = 867.87(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 1$ durchgeführt, was der Literatur sehr nahe kommt ($a=5.515(1) \text{ \AA}$).^[12] In einer kubisch primitiven Zelle, aufgespannt von der Lage N1 besetzt die Lage S1 die Flächenmitten. Die Lage Li1 sitzt in den Tetraederlücken und ist koordiniert von Stickstoff und Schwefel in einem Abstand von $d(\text{N1-Li1}) = 2.079 \text{ \AA}$ und $d(\text{S1-Li1}) = 2.509 \text{ \AA}$. Die Lage Li2 besetzt die Oktaederlücke in der Mitte der Elementarzelle, und wird koordiniert durch S1 in einem Abstand von 2.758 Å. Die Oktaederlücken auf den Zellkanten bleiben leer, es konnte hier aus der Rietveldverfeinerung keinerlei Restelektronendichte gefunden werden. Da die Lage N1 reproduzierbar anhand von mehreren Proben und Messungen immer wieder negative Auslenkungsparameter aufwies, wurde im Folgenden eine Mischbesetzung mit Schwefel im Verhältnis 9:1 als Startmodell angenommen. Das Besetzungsverhältnis wurde dann ebenfalls

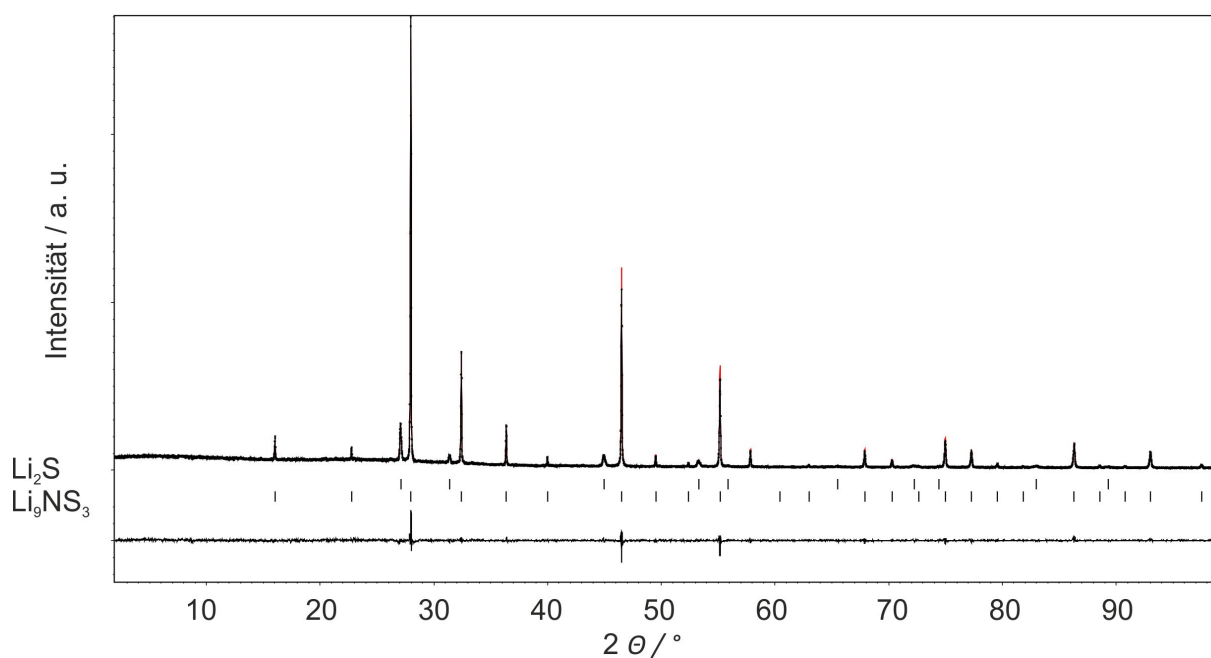


Abbildung 6.16 Rietveldverfeinertes Pulverdiffraktogramm einer Probe der Zusammensetzung Li_9NS_3 , aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Probe enthält Li_2S als Nebenphase. Eine Quantifizierung anhand der Rietveldverfeinerung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

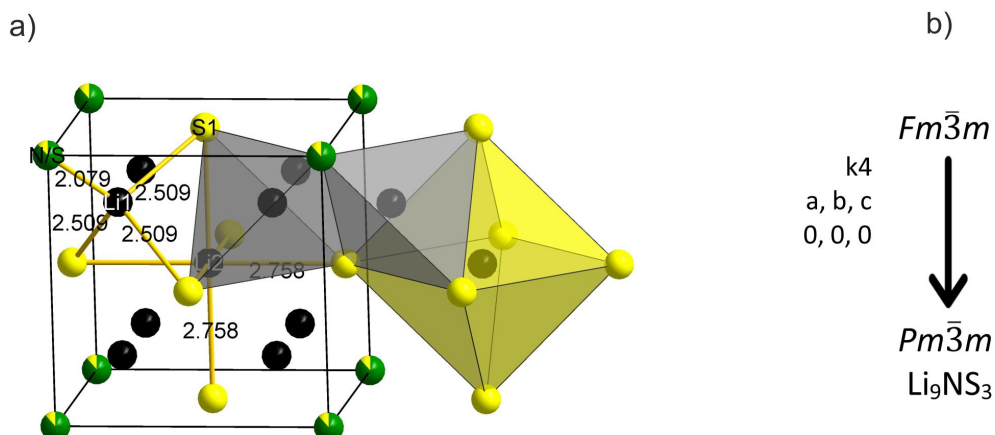
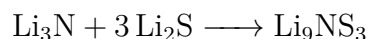


Abbildung 6.17 a): Die Struktur des Li_9NS_3 oder besser $Li_9N_{0.883}S_{3.117}$ mit fehlgeordnetem Anionengitter. Bei den hier untersuchten Proben ist die Lage N1 zusätzlich fehlgeordnet. Eine Besetzung der Lage 1a mit 12 % S und 88 % N lieferte die besten Ergebnisse in der Rietveldverfeinerung. Bindungslängen in Å. b): Schematische Ableitung der Struktur des von *Marx* beschriebenen Li_9NS_3 aus der Li_2O -Struktur.

frei verfeinert. Dies führte zu signifikant besseren Gütefaktoren. Die Besetzung der Wyckoff-Lage 1a (laut *Marx* die Lage N1) ist also laut Rietveldverfeinerung eine fehlgeordnete Lage, sie wird zu 88 % von Stickstoff und zu 12 % von Schwefel besetzt. Die Zusammensetzung der hier erhaltenen Verbindung ist also besser mit $Li_9N_{0.883}S_{3.117}$ zu beschreiben. Die Besetzung der Lithiumlagen wurde nicht verfeinert. Aus der Elektroneutralitätsbedingung folgt aber, dass bei Vorhandensein einer N/S-Fehlordnung Li-Defekte zur Ladungskompensation vorhanden sein müssen. Die Verfeinerung solcher Fehlordnungen war aber an den vorliegenden Proben nicht möglich. Die Lage Li2 weist einen deutlich größeren Auslenkungsparameter auf als die Lage Li1, was ein Hinweis auf einen möglichen Defekt sein kann. Da es sich aber um tetraedrisch (Li1) und oktaedrisch (Li2) koordinierte Lagen handelt, kann der Auslenkungsparameter nicht als ausreichendes Kriterium herangezogen werden. Es konnten keine phasenreinen Proben gemäß der Reaktionsgleichung:



erhalten werden. Die Versuche wurden in graphittierten Quarzampullen, teilweise mit Graphittiegel, im Temperaturbereich von 400 - 550 °C durchgeführt. Oberhalb von 550 °C konn-

ten die Ampullen den Reaktionsbedingungen nicht länger standhalten, da Li_3N sich bei solchen Temperaturen zersetzt. Fraglich ist nun, ob sich ein phasenreines Li_9NS_3 bei Temperaturen oberhalb von 550 °C bilden würde. Kürzlich wurde über das System $\text{Li}_3\text{P} - \text{Li}_2\text{S}$ berichtet.^[114] Dort wurde gezeigt, dass Li_3P mit Li_2S Mischkristalle bildet. Phosphor wird dort in das Sulfid-Gitter eingebaut, der Mischkristall behält die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur des Li_2S . Es wird eine Mischbesetzung der Anionenlage mit Phosphor und Schwefel gefunden, sowie eine teilweise Besetzung der Oktaederlücken mit Lithium. Dies wäre auch für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente am System $\text{Li}_3\text{N} - \text{Li}_2\text{S}$ denkbar. So würde sich Stickstoff in das Gitter des Li_2S einbauen, im Gegensatz zum Phosphor aber nicht gleichmäßig auf allen Schwefel - Positionen. Dies führt zum Symmetrieabbau in die Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221). Hier sind zwei kristallographisch unabhängige Anionenlagen möglich, von denen eine (3c) vollständig mit Schwefel besetzt bleibt. Nur auf der Lage 1a wird Stickstoff eingebaut, hier bis zu einem Besetzungsverhältnis von 88 % Stickstoff und 12 % Schwefel. Ob die Verbindung Li_9NS_3 mit ausgeordneten Anionenlagen ohne Mischbesetzung wie von *Marx* existiert, konnte hier nicht eindeutig gezeigt, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Die beginnende thermische Zersetzung des Li_3N oberhalb von 500 °C im Vakuum verkompliziert die Synthese in einer evakuierten Quarzampulle. Synthesversuche unter dynamischer N_2 -Atmosphäre wurden noch nicht unternommen, könnten aber weitere Erkenntnisse bringen und müssen deswegen Ziel zukünftiger Arbeiten sein.

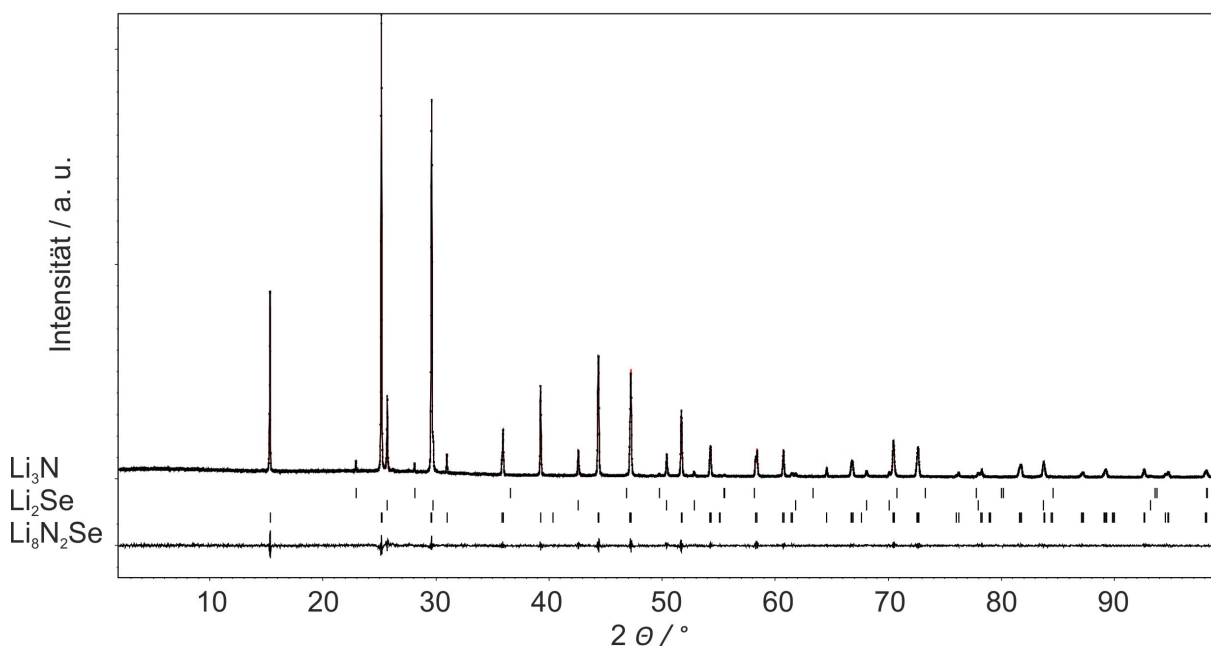


Abbildung 6.18 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$, aufgenommen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Es wurden nur Zellparameter bestimmt. Die Probe enthält neben der Hauptphase zusätzlich noch Spuren von Li_3N und Li_2Se .

Die Verbindungen $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ sind von *Niewa* ausführlich charakterisiert worden.^[13] Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, die Struktur anhand von Rietveld-Verfeinerungen zu validieren. Es standen keine phasenreinen Proben zur Verfügung, und die Anwesenheit eines schweren Elements wie Selen direkt neben einem leichten Element wie Lithium hat hier für Probleme gesorgt. Die Zellparameter wurden neu bestimmt, sie stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Die Diskussion der Bindungslängen erfolgt auf Basis der Literaturdaten. $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $I4md$ (Nr. 109) mit den Zellparametern $a = 7.059(1) \text{ \AA}$, $c = 10.006(1) \text{ \AA}$, $V = 498.58(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ für $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $a = 7.214(1) \text{ \AA}$, $c = 10.287(1) \text{ \AA}$, $V = 535.42(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$ für $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$. Die Struktur wird im Folgenden anhand von $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ beschrieben. Stickstoff und Selen bilden ein leicht verzerrtes Laves-Gitter, welches in Abbildung 6.20 links gezeigt ist. Die Struktur lässt sich vom Mg_2Cu in zwei Schritten ableiten. Die Koordination des Lithiums durch Selen und Stickstoff ist in Abbildung 6.20 mittig gezeigt. Die Lagen Li1 und Li2 befinden sich in tetraedrischer Koordination, Bindungslängen variieren von $d(\text{Se1-Li1}) = 2.727 \text{ \AA}$ ($d(\text{Te1-Li1}) = 2.910 \text{ \AA}$ im $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$) bis hin zu $d(\text{Se1-Li2}) = 3.160 \text{ \AA}$ ($d(\text{Te1-Li2})$

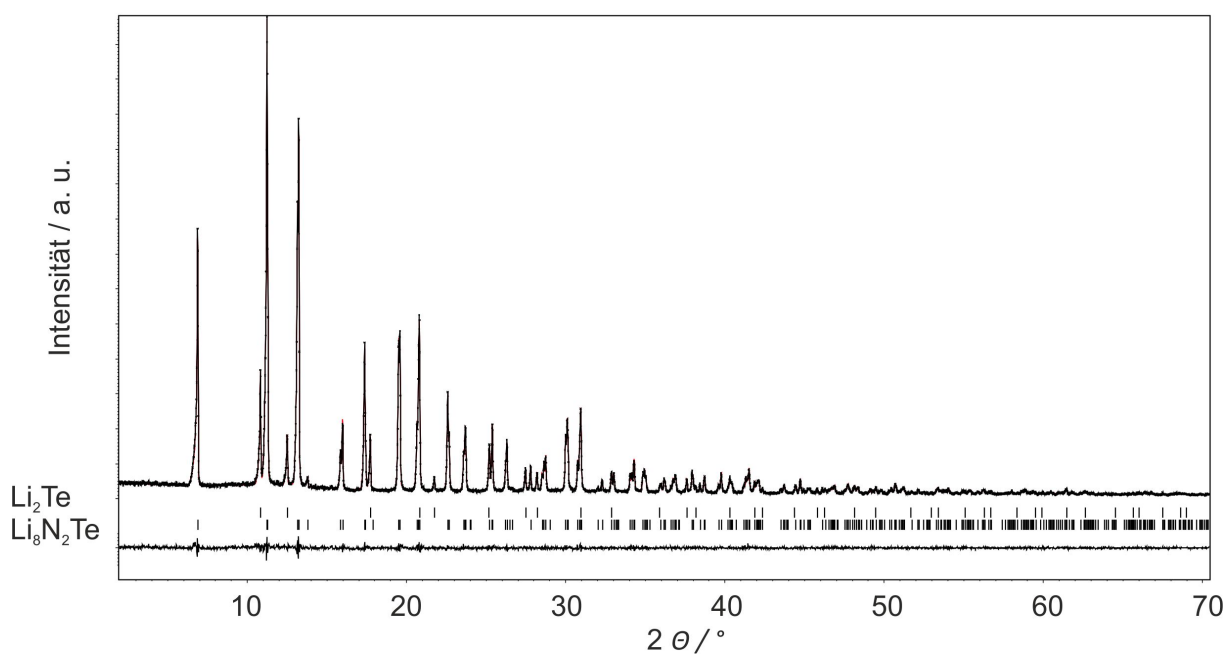


Abbildung 6.19 Verfeinertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$, aufgenommen mit $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Es wurden nur Zellparameter bestimmt. Die Probe enthält neben der Hauptphase zusätzlich noch Spuren von Li_3N .

= 3.244 Å im $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$). Die Abstände von Lithium und Stickstoff sind erwartungsgemäß deutlich kürzer, sie variieren von $d(\text{N1-Li2}) = 2.021$ Å ($d(\text{N1-Li2}) = 2.089$ Å im $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$) bis hin zu $d(\text{N1-Li1}) = 2.175$ Å ($d(\text{N1-Li1}) = 2.226$ Å im $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$). Die Tetraeder sind also sehr stark verzerrt. Die trigonale Koordination der Lagen Li3 und Li4 ist ebenfalls in Abbildung 6.20 rechts gezeigt. Wieder sind die Abstände von Lithium und Selen/Tellur deutlich länger ($d(\text{Se-Li}) = 2.502\text{--}3.005$ Å, $d(\text{Te-Li}) = 2.817\text{--}3.189$ Å) als die von Stickstoff und Lithium ($d(\text{N-Li}) = 1.955\text{--}2.206$ Å, beziehungsweise $d(\text{N-Li}) = 1.988\text{--}2.095$ Å im $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$). Die Struktur der Verbindungen $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ lässt sich von der Li_2O -Struktur ableiten. In Abbildung 6.20 d) ist ein Symmetrieschema gezeigt, welches die Symmetriereduktion ausgehend von Li_2O -Strukturtyp in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zeigt. Der Zwischenschritt in die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ ist hier außerordentlich wichtig, da dieser Schritt die Struktur des Mg_2Cu -abbildet. Diese Struktur wurde bisher als Aristotyp von $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ angesehen. Diese Ableitung ist kürzer und richtig, im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ aber in der Reihe der Lithiumnitridchalcogenide als Li_2O -Derivate beschrieben werden.

Tabelle 6.4 Kristallographische Daten der Verbindungen Li_9NS_3 , $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ aus Rietveldverfeinerungen bei Raumtemperatur.

	Li_9NS_3	$\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$	$\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$
Kristallsystem	kubisch	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$	$I41/m\bar{d}$	$I41/m\bar{d}$
a / Å	5.516(1)	7.059(1)	7.214(1)
c / Å	= a	10.006(1)	10.287(1)
V / Å ³	167.87(1)	498.58(1)	535.42(1)
Z	1	4	4
λ / Å	1.5406	1.5406	0.7093
2- θ -Bereich /°	2-99.185	2-99.185	2-70.385
T /°C	20	20	20
R_p	0.0556	0.0625	0.0462
wR_p	0.0711	0.0849	0.0652
R_{exp}	0.0683	0.0780	0.0701
GOF	1.04	1.09	0.93
R_{gt} , wR_{gt} ($I > 3\sigma$)	0.0222, 0.0247		
R_{all} , wR_{all}	0.0232, 0.0248		
Δn_e / eÅ ⁻³	-0.11, 0.20		

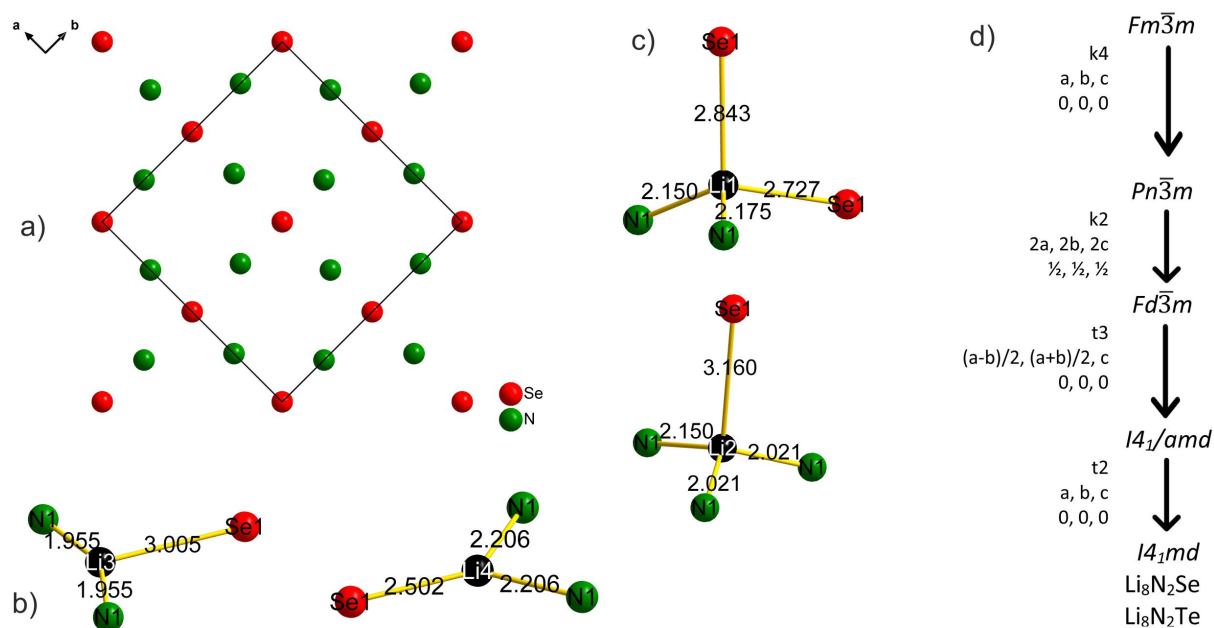


Abbildung 6.20 a): Laves-artiges Gitter von Selen und Stickstoff in Li_8N_2Se , aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne Lithium. b): trigonal planare Koordination des Lithiums (Li3, Li4) durch Stickstoff und Selen. c): tetraedrische Koordination der Lithiumlagen Li1 und Li2. Bindungslängen in Å. d): Ableitung der Strukturen von Li_8N_2Se und Li_8N_2Te aus der Li_2O -Struktur. Der Zwischenstand in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ entspricht der Struktur des Mg_2Cu , welches als Laves-Phase bekannt ist.

Impedanzspektroskopie

Proben der Verbindungen Li_9NS_3 , $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ wurden impedanzspektroskopisch untersucht. Alle Proben zeigen ionenleitendes Verhalten, was so auch zu erwarten war. In Tabelle 6.5 sind die spezifischen Leitfähigkeiten im vermessenen Temperaturbereich gezeigt. Die Daten sind mit Vorsicht zu interpretieren, da keine der Proben phasenrein war. Wie aus den oben gezeigten Rietveld-Verfeinerungen ersichtlich ist, weisen alle Proben signifikante Anteile an Li_2Ch ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) auf. Die Spektren aller Proben wurden mit dem identischen Ersatzschaltbild, bestehend aus einem R-C-Glied in Reihe mit einem Warburg-Element gefittet. Nyquist-Diagramme sind in Abbildung 6.21 (a)-c)), ein Arrhenius-Diagramm mit allen Daten rechts in Abbildung 6.21 (d)) gezeigt. Die Messdaten erlauben die Einordnung der Lithiumnitridchalcogenide in die Klasse der normalen Ionenleiter. Die Leitfähigkeit bewegt sich in einem ähnlichen Bereich wie die der Lithiumnitridhalogenide.

Tabelle 6.5 Impedanzspektroskopische Daten der Verbindungen Li_9NS_3 , $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ im Bereich von 50 - 300 °C.

	Li_9NS_3	$\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$	$\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$
σ_{spez} (50 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$		$9(1) \cdot 10^{-8}$	$4(4) \cdot 10^{-8}$
σ_{spez} (75 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$1.4(3) \cdot 10^{-8}$	$3.6(9) \cdot 10^{-7}$	$4(1) \cdot 10^{-7}$
σ_{spez} (100 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$6(2) \cdot 10^{-8}$	$1.2(3) \cdot 10^{-7}$	$1.9(2) \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (125 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$2.8(5) \cdot 10^{-6}$	$3.3(7) \cdot 10^{-6}$	$6(1) \cdot 10^{-6}$
σ_{spez} (150 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$8(2) \cdot 10^{-6}$	$8(2) \cdot 10^{-6}$	$1.8(3) \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (175 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$2.1(3) \cdot 10^{-5}$	$1.8(3) \cdot 10^{-6}$	$4.9(8) \cdot 10^{-5}$
σ_{spez} (200 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$5.4(7) \cdot 10^{-5}$	$3.5(7) \cdot 10^{-5}$	$1.4(3) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (225 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$1.3(3) \cdot 10^{-4}$	$6(1) \cdot 10^{-5}$	$2.3(5) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (250 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$2.7(6) \cdot 10^{-4}$	$1.1(2) \cdot 10^{-5}$	$4(1) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (275 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$5(1) \cdot 10^{-4}$	$1.7(2) \cdot 10^{-5}$	$8(1) \cdot 10^{-4}$
σ_{spez} (300 °C) / $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$9(1) \cdot 10^{-4}$	$2.5(2) \cdot 10^{-4}$	$1(1) \cdot 10^{-3}$
E_a	0.67(5)	0.51(1)	0.62(3)

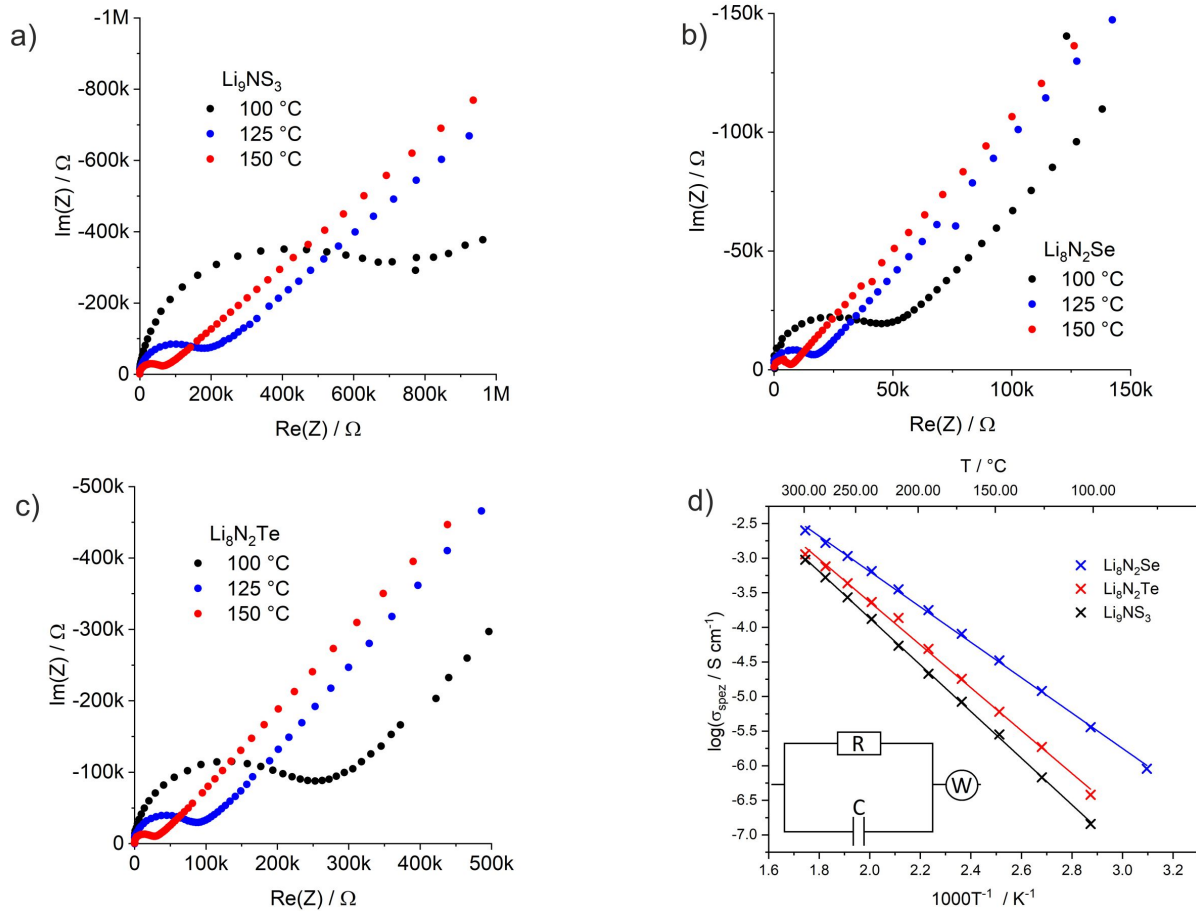


Abbildung 6.21 Nyquist-Diagramme der untersuchten Proben der Lithiumnitridchalcogenide (a) - c)). Gezeigt sind Ausschnitte der Spektren bei verschiedenen Temperaturen. d): Arrhenius-Diagramm mit den Daten der untersuchten Lithiumnitridchalcogenide mit zugehörigem Ersatzschaltbild. Zu sehen ist in allen Fällen lineares Verhalten über den gesamten Temperaturbereich.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, struktureller Charakterisierung und impedanzspektroskopischer Untersuchung von kristallinen Lithiumverbindungen. Dabei wurden sowohl neue Verbindungen erstmalig beschrieben als auch bereits bekannte Verbindungen neu synthetisiert und charakterisiert. Erneut charakterisiert wurden die binären Phasen Li_3N , Li_3P und Li_3As . Insbesondere Leitfähigkeit sowie mögliche Phasenumwandlungen wurden eingehend beschrieben. Durch aliovalente Substitution von Lithium durch ein Element der Tetrele (Si, Ge, Sn) im Li_3As ist die Verbindungsklasse der Lithiumarsenidotetrelate darstellbar. Substituiert man mit einem Triel (Al, Ga, In), ergeben sich die Lithiumarsenidotrirelate als weitere Substanzklasse. Sowohl die Lithiumarsenidotetrelate als auch die Lithiumarsenidotrirelate zeigen eine reichhaltige Strukturchemie und die meisten Verbindungen sind Ionenleiter. Eine Substitution von Anionen ist ebenfalls möglich. Hier wurden ausgehend vom Li_3N Nitrid-Anionen durch Halogenid- und Chalcogenid-Anionen substituiert. So ergeben sich die Substanzklassen der Lithiumnitridhalogenide und Lithiumnitridchalcogenide. Diese beiden Verbindungsklassen waren bereits bekannt und wurden auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit den Verbindungen Li_3N , Li_3P und Li_3As . Alle drei Verbindungen wurden rein dargestellt und die hexagonale Kristallstruktur röntgenographisch bestätigt. Impedanzspektroskopische Messungen klassifizieren alle drei Verbindungen als Ionenleiter mit spezifischen Leitfähigkeiten von $\sigma_{\text{spez}} (50\text{ °C}) = 4.9(3) \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (Li_3N), $\sigma_{\text{spez}} (50\text{ °C}) = 3.0(6) \cdot 10^{-8} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (Li_3P) und $\sigma_{\text{spez}} (50\text{ °C}) = 1.5(3) \cdot 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (Li_3As). Mithilfe von DFT-Rechnungen konnte für Li_3P und Li_3As eine kubisch flächenzentrierte Hochdruckmodifikation in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) vorhergesagt werden. Diese Modifikation im Li_3Bi -Strukturtyp ist für das Li_3N bereits experimentell nachgewiesen worden. Für Li_3P wurde ein Umwandlungsdruck von 1.1 GPa errechnet, für das Li_3As ein Druck von 1.5 GPa. Diese Erkenntnisse wurden 2022 veröffentlicht.^[57] Für das Li_3As wurde diese Modifikation kurz vor Einreichung der hier vorliegenden Arbeit experimentell anhand von Röntgenstrukturanalysen von Schmid bestätigt.^[115] Ferner wurde in Experimenten zum Verhalten von Li_3As bei tiefen Temperaturen Anhaltspunkte für eine mögliche Tieftemperaturphase gefunden, welche unterhalb von -120 °C vorliegt. Anhand von Pulverdiffraktometrischen Daten wird eine 2 x 2 x 1 - Überstruktur vorgeschlagen. Diese mögliche Phasenumwandlung muss in zukünftigen Arbeiten genauer charakterisiert werden.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der aliovalenten Substitution von Lithiumionen im Li_3As durch mehrwertige Kationen der dritten und vierten Hauptgruppe. So wurden neue Vertreter der Lithiumarsenidotetrelate synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die erstmals von *De Giorgi* beschriebenen Verbindungen Li_8SiAs_4 und $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ wurden nun erstmals auf einem mechanochemischen Syntheseweg dargestellt, ihre Struktur wurde anhand von Rietveldverfeinerungen bestätigt. Neu dargestellt wurden $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$, $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ und $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$. Die Verbindungen Li_8SiAs_4 , $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ und $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205). Sie zeigen als Strukturmotiv verzerrte Tetraeder der Zusammensetzung $Tt\text{As}_4^{8-}$ ($Tt = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) welche nicht untereinander verknüpft sind. Die Verbindungen sind aufgebaut aus einer voll besetzten Atomlage des Tetrels, zwei voll besetzten Arsenlagen und fünf Lithiumlagen welche teilweise unterbesetzt sind. Das Tetrel besetzt Tetraederlücken der kubisch primitiven Packung von Arsenatomen, die Lithiumlagen verteilen sich auf Tetraeder- und Oktaederlücken. Der Strukturtyp ist durch Symmetrieabbau vom kubischen Li_3Bi -Strukturtyp ableitbar. Die neu gefundenen Verbindungen $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ und $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218). Das $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ zeigt als Strukturmotiv verzerrte GeAs_4^{8-} - Tetraeder, welche nicht weiter verknüpft sind. Die Verbindung ist aufgebaut aus zwei voll besetzten Germaniumlagen, zwei voll besetzten Arsenlagen und 6 Lithiumlagen welche teilweise unterbesetzt sind. Vom $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ lag keine phasenreine Probe vor. Die Verunreinigung mit $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ lies keine endgültige Strukturbestimmung zu. Es wird davon ausgegangen, dass das $\beta\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ sich in die Reihe der Arsenidotetrelate einreicht und isotyp zum $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$ aufgebaut ist. Eine Probe von $\alpha\text{-Li}_8\text{SnAs}_4$ konnte mittels Impedanzspektroskopie als Ionenleiter mit $\sigma_{\text{spez}}(50\text{ }^\circ\text{C}) = 1.3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ klassifiziert werden. In der Verbindungsklasse der Lithiumarsenidotriellate konnten die Verbindungen Li_9AlAs_4 , Li_9GaAs_4 , Li_9InAs_4 , Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 erstmals dargestellt und charakterisiert werden. Die Verbindungen Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 kristallisieren bei Raumtemperatur isotyp in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205). Sie zeigen als zentrales Strukturmotiv $Tr\text{As}_4^{9-}$ - Tetraeder ($Tr = \text{Al}, \text{Ga}$) welche nicht untereinander verknüpft sind. Das Triel besetzt Tetraederlücken der kubisch primitiven Packung aus Arsenatomen, Lithium ist in den Tetraeder- und Oktaederlücken zu finden. Die Verbindungen sind aufgebaut aus einer voll besetzten Atomlage des Triels, zwei voll besetzten Arsenlagen und fünf Lithiumlagen welche teilweise unterbesetzt sind. Oberhalb einer Phasenumwandlungstemperatur von $260\text{ }^\circ\text{C}$ liegen die beiden Verbindungen Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 als Hochtemperaturmodifikation in einer Li - unterbesetzten Variante des Li_3Bi - Strukturtyps in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) vor. In

diesem Strukturtyp kristallisiert auch das neu gefundene Li_9InAs_4 unabhängig von der Temperatur. Diese Modifikation kann als durch Substitution stabilisierte Variante des kubischen Li_3As angesehen werden, welches im ersten Teil dieser Arbeit anhand von DFT-Rechnungen beschrieben wurde. Die Hochtemperaturmodifikation des Li_9AlAs_4 ist aufgebaut aus einer voll besetzten Arsenlage, einer zu $\frac{7}{8}$ von Lithium und zu $\frac{1}{8}$ von Aluminium besetzten Kationenlage und einer halbbesetzten Lithiumlage. Die mischbesetzte Kationenlage besetzt die Tetraederlücken der kubisch flächenzentrierten Packung aus Arsen. Die halbbesetzte Lage Lithium ist in den Oktaederlücken lokalisiert. Es wird angenommen, dass HT- Li_9GaAs_4 und Li_9InAs_4 isotyp zum HT- Li_9AlAs_4 aufgebaut sind. Anhand von pulverröntgenographischen Daten konnte die in der Oktaederlücke vermutete halb besetzte Lage Lithium nicht endgültig bestimmt werden. Da es sich bei den drei Verbindungen Li_9AlAs_4 , Li_9GaAs_4 und Li_9InAs_4 um schnelle Ionenleiter handelt, und Lithium mit Röntgenbeugungsdaten generell schwer zu lokalisieren ist, müssen in Zukunft Neutronenbeugungsexperimente zur endgültigen Strukturbestimmung herangezogen werden. Mithilfe von impedanzspektroskopischen Messungen wurden spezifische Leitfähigkeiten von $\sigma_{\text{spez}} (40^\circ\text{C}) = 1.7(6) \cdot 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (Li_9AlAs_4), $\sigma_{\text{spez}} (40^\circ\text{C}) = 4.0(2) \cdot 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (Li_9GaAs_4) und $\sigma_{\text{spez}} (40^\circ\text{C}) = 1.1(6) \cdot 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ (Li_9InAs_4) ermittelt werden. Li_9AlAs_4 und Li_9GaAs_4 können somit als Superionenleiter klassifiziert werden. Des weiteren wurden die Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $Cmce$ (Nr. 64). Die schichtartige Struktur ist aufgebaut aus einer Lage des jeweiligen Triels, zwei Arsenlagen und zwei Lithiumlagen. Alle Atomlagen sind voll besetzt. Immer zwei kantenverknüpfte TrAs_4 - Tetraeder ($\text{Tr} = \text{Al}, \text{Ga}$) bilden über Eckenverknüpfung Schichten in der a - c -Ebene. Sämtliche verbleibenden Tetraederlücken innerhalb und zwischen den Schichten werden von Lithium besetzt. Impedanzspektroskopische Messungen klassifizieren Li_3AlAs_2 und Li_3GaAs_2 als nicht ionenleitend, was in Anbetracht von voll besetzten Lücken logisch erscheint. Die Verbindung Li_3InAs_2 kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142) und ist aufgebaut aus einer voll besetzten Lage Indium, drei voll besetzten Arsenlagen und drei voll besetzten Lithiumlagen. Indium wird von Arsen verzerrt tetraedrisch koordiniert und je 4 eckenverknüpfte InAs_4 - Tetraeder bilden einen $\text{In}_4\text{As}_{10}$ - Supertetraeder aus. Diese Supertetraeder sind über jeweils zwei Ecken in interpenetrierenden Sechsringen miteinander verknüpft. Lithium besetzt Tetraederlücken, ist aber sehr stark zu den Tetraederflächen hin verschoben. Diese Verschiebung hin zu den Flächen wurde bei verschiedenen Temperaturen mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht und soll das in

der Impedanzspektroskopie gefundene ionenleitenden Verhalten bei erhöhten Temperaturen erklären. Li_3InAs_2 ist ein Ionenleiter mit $\sigma_{\text{spez}} (50\text{ }^\circ\text{C}) = 7.3(9) \cdot 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Die elektronische Struktur der Verbindungen Li_3AlAs_2 , Li_3GaAs_2 und Li_3InAs_2 wurde mit DFT-Rechnungen erörtert. Alle drei Verbindungen sind Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 2.79 eV (Li_3AlAs_2), 1.87 eV (Li_3GaAs_2) und 2.13 eV (Li_3InAs_2). Ebenfalls dargestellt wurde ein Lithiumnitridogermanat Li_8GeN_4 . Bisherige Literaturangaben zu dieser Verbindung waren unvollständig und konnten nicht reproduziert werden. Daher wurde eine Neubestimmung der Struktur mittels Rietveldverfeinerung vorgenommen. Li_8GeN_4 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) und ist aufgebaut aus zwei Germaniumlagen, zwei Stickstofflagen und 6 Lithiumlagen. Alle Atomlagen sind voll besetzt. Germanium wird verzerrt tetraedrisch von Stickstoff koordiniert, die GeN_4^{8-} - Tetraeder liegen isoliert vor und sind nicht weiter verknüpft. Eine phasenreine Darstellung war nicht möglich. Eine mit einer unbekannten Nebenphase verunreinigte Probe zeigt ionenleitendes Verhalten mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{spez}} (50\text{ }^\circ\text{C}) = 5.0(4) \cdot 10^{-8} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$.

Im dritten Abschnitt wurden literaturbekannte Verbindungen aus Li_3N mit Lithiumhalogeniden, die Lithiumnitridhalogenide, und Verbindungen aus Li_3N mit Lithiumchalcogeniden, die Lithiumnitridchalcogenide synthetisiert und auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Aus der Gruppe der Lithiumnitridhalogenide konnten Li_4NCl , Li_5NBr_2 , Li_6NBr_3 , $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, Li_6NI_3 und $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ unter Verwendung einer Kugelmühle gefolgt von einer Hochtemperaturbehandlung aus den Randphasen Li_3N und LiX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert werden. Diese allesamt von Marx strukturell aufgeklärten Verbindungen zeigen ionenleitendes Verhalten im Bereich von 10^{-6} bis $10^{-9} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ und sind somit schlechtere Ionenleiter als das Li_3N selbst. Die Lithiumnitridchalcogenide Li_9NS_3 , $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Se}$ und $\text{Li}_8\text{N}_2\text{Te}$ konnten auch unter Verwendung einer Kugelmühle nicht phasenrein dargestellt werden. Die ermittelten Leitfähigkeiten im Bereich von $10^{-8} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ sind also nur bedingt aussagekräftig. Diese Ergebnisse decken sich mit der Vermutung von Huber, der 2015 die These aufgestellt hat, dass die Leitfähigkeit der Lithiumnitridhalogenide im Wesentlichen von ihrem Gehalt an Li_3N bestimmt wird.^[11]

Literaturverzeichnis

- [1] B. David, M. Thackeray, *Nature* **2023**.
- [2] M. S. Whittingham, *Chemical reviews* **2004**, *104*, 4271–4302.
- [3] A. Yoshino, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5798–5800.
- [4] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 212–221.
- [5] J. B. Goodenough, H. Gao, *Science China. Chemistry* **2019**, *62*, 1555–1556.
- [6] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin und Boston, **2017**.
- [7] H. Hahn, H. Sattlegger, *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 534–535.
- [8] R. Marx, *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 241–246.
- [9] R. Marx, H. M. Mayer, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 1353–1358.
- [10] R. Marx, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 197–209.
- [11] S. Huber, Dissertation, Universität Regensburg, **2015**.
- [12] R. Marx, F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2151–2151.
- [13] D. Bräunling, O. Pecher, D. M. Trots, A. Senyshyn, D. A. Zherebtsov, F. Haarmann, R. Niewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 936–946.
- [14] R. Marx, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 1061–1066.
- [15] R. Marx, H.-M. Mayer, *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 90–96.
- [16] R. Marx, H. M. Mayer, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 525–530.
- [17] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, *10*, 682–686.
- [18] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid state ionics* **2000**, *130*, 97–104.
- [19] M. Tachez, J.-P. Malugani, R. Mercier, G. Robert, *Solid State Ionics* **1984**, *14*, 181–185.
- [20] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, J. Douglade, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1982**, *38*, 1887–1890.

- [21] S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, R. Kanno, *Faraday Discuss.* **2014**, *176*, 83–94.
- [22] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Gönne, S. Dehnen, B. Roling, *J. Amer. Chem. Soc.* **2013**, *135*, PMID: 24079534, 15694–15697.
- [23] A. Haffner, T. Bräuniger, D. Johrendt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13585–13588.
- [24] L. Toffoletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17635–17645.
- [25] H. Eickhoff, S. Strangmüller, W. Klein, H. Kirchhain, C. Dietrich, W. G. Zeier, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6440–6448.
- [26] H. Eickhoff, C. Sedlmeier, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 95–102.
- [27] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 65–78.
- [28] C. De Giorgi, Dissertation, Universität Regensburg, **2019**.
- [29] T. M. F. Restle, S. Strangmüller, V. Baran, A. Senyshyn, H. Kirchhain, W. Klein, S. Merk, D. Müller, T. Kutsch, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Adv. Funct. Mater.*, *n/a*, 2112377.
- [30] T. M. F. Restle, C. Sedlmeier, H. Kirchhain, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 2957–2966.
- [31] T. M. F. Restle, C. Sedlmeier, H. Kirchhain, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, V. L. Deringer, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5665–5674.
- [32] M. Orth, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1426–1428.
- [33] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *257*, 13–25.
- [34] A. J. Anderson, R. G. Blair, S. M. Hick, R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1318.
- [35] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *269*, 1–12.
- [36] M. Casas-Cabanas, H. Santner, M. Palacín, *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 152–157.

-
- [37] S. Strangmüller, H. Eickhoff, D. Müller, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, C. Sedlmeier, V. Baran, A. Senyshyn, V. L. Deringer, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, PMID: 31403777, 14200–14209.
- [38] J. Häusler, R. Niklaus, J. Minár, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1686–1693.
- [39] T. M. F. Restle, J. V. Dums, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6812–6819.
- [40] S. Strangmüller, H. Eickhoff, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, C. Sedlmeier, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6925–6934.
- [41] A. P. Purdy, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 282–286.
- [42] T. M. F. Restle, V. L. Deringer, J. Meyer, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 1278–1285.
- [43] S. Strangmüller, D. Müller, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104219.
- [44] K. Lee, *Dissertation* **2016**.
- [45] S. Strangmüller, H. Eickhoff, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, T. Kutsch, V. Baran, A. Senyshyn, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15254–15268.
- [46] R. C. Agrawal, R. K. Gupta, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 1131–1162.
- [47] E. Zintl, G. Brauer, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1935**, *41*, 102–107.
- [48] CrysAlisPro, Version 1,171,40,14a, Rigaku Oxford Diffraction, **2018**.
- [49] G. C. L. Palatinus, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786.
- [50] L. P. V. Petricek, M. Dusek, *Z. Kristallogr.* **2014**, *229*, 345.
- [51] WinXPOW, Version 3.0.6, STOE Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [52] Zahner Analysis, Version Version 2.9.2 RC 1, ZAHNER-eketrik. I. Zahner-Schiller GmbH Co. KG, Kronach, **2018**.
- [53] ZEISS-Smart-SEM, Version 6.05ed, Zeiss, **2018**.
- [54] BRUKER Quantax Esprit, Version 4.6.4, Bruker, **2018**.

- [55] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1360.
- [56] G. A. Nazri, C. Julien, H. S. Mavi, *Solid State Ionics* **1994**, 70/71, 137–143.
- [57] F. Wegner, F. Kamm, F. Pielnhöfer, A. Pfitzner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2022**, 648, e202100358.
- [58] H. J. Beister, J. Klein, I. Schewe, K. Syassen, *High Press. Res* **1991**, 7, 91–95.
- [59] H. J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Ströbner, K. Syassen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 100, 1116–1118.
- [60] A. Lazicki, B. Maddox, W. J. Evans, C.-S. Yoo, A. K. McMahan, W. E. Pickett, R. T. Scalettar, M. Y. Hu, P. Chow, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 165503.
- [61] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem.* **1937**, 37B, 323–352.
- [62] M. Leonova, I. Bdikin, S. Kulinich, O. Gulish, L. Sevast’Yanova, K. Burdina, *Inorg. Mater.* **2003**, 39, 266–270.
- [63] A. Rabenau in *Lithiumnitrid und verwandte Stoffe, Ihre wissenschaftliche und praktische Bedeutung. Sila-Substitutionen: 275. Sitzung am 9. Januar 1980 in Düsseldorf*, VS Verlag für Sozialwissenschaften, Wiesbaden, **1981**, S. 7–48.
- [64] W. Li, G. Wu, C. M. Araújo, R. H. Scheicher, A. Blomqvist, R. Ahuja, Z. Xiong, Y. Feng, P. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1524–1530.
- [65] U. Holland, J. Wahl, W. König, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1979**, 32, 375–378.
- [66] P. Hafner, K.-J. Range, *Journal of alloys and compounds* **1994**, 216, 7–10.
- [67] M. Causa, R. Dovesi, C. Roetti, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 11937.
- [68] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [69] D. Vilela Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2019**, 40, 2364–2376.
- [70] F. D. Murnaghan, *Am. J. Appl. Math.* **1937**, 59, 235–260.
- [71] F. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1944**.

- [72] F. Birch, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 809.
- [73] U. v. Alpen, A. Rabenau, G. H. Talat, *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *30*, 621–623.
- [74] T. Yamashita, S. Kuwano, K. Kuriyama, K. Kushida, *Phys. Status Solidi B* **2015**, *12*, 845–848.
- [75] H. Aoyama, S. Kuwano, K. Kuriyama, K. Kushida, *J. Alloys Compd.* **2013**, *577*, 11–14.
- [76] M. Schmid, F. Wegner, C. De Giorgi, F. Pielhofer, A. Pfitzner, *Dalton Transactions* **2024**.
- [77] C. Klimas, Dissertation, Universität Regensburg, **2020**.
- [78] F. Wegner, F. Kamm, F. Pielhofer, A. Pfitzner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2023**, *649*, e202200330.
- [79] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *269*, 1–12.
- [80] M. Dadsetani, S. Namjoo, *J. Mod. Phys.* **2011**, *2011*.
- [81] K. Kuriyama, J. Anzawa, K. Kushida, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 2298–2300.
- [82] M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 451–459.
- [83] B. Montanari, B. Civalleri, C. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 1703–1714.
- [84] R. Pandey, J. E. Jaffe, N. M. Harrison, *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55*, 1357–1361.
- [85] M. Causa, R. Dovesi, C. Roetti, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 11937.
- [86] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [87] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
- [88] W. Setyawan, S. Curtarolo, *Comp. Mater. Sci.* **2010**, *49*, 299–312.
- [89] Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, I. Tanaka, *Comp. Mat. Sci.* **2017**, *128*, 140–184.
- [90] S. Zeitz, Y. Kuznetsova, T. F. Fässler, *Molecules* **2024**, *29*, 4087.
- [91] A. Vijay, R. Eithiraj, *Optik* **2024**, 171926.
- [92] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **1993**, *206*, 143–144.

- [93] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **1993**, *206*, 145–146.
- [94] G. Cordier, H. Ochmann, *Zeitschrift für Naturforschung. B A journal of chemical sciences* **1988**, *43*, 1538–1540.
- [95] M. Somer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1992**, *613*, 19–25.
- [96] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, H. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **1995**, *210*, 777–777.
- [97] *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 635–635.
- [98] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 1–11.
- [99] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *257*, 1–12.
- [100] K. Kuriyama, Y. Kaneko, K. Kushida, *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*, e395–e399.
- [101] W. Schnick, J. Luecke, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 101–106.
- [102] W. Schnick, J. Luecke, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 271–273.
- [103] E. M. Bertschler, *Dissertation* **2018**, *Ludwigs-Maximilians-Universität*.
- [104] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1702–1703.
- [105] G. Goglio, A. Denis, E. Gaudin, C. Labrugère, D. Foy, A. Largeteau, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2008**, *63*, 730–738.
- [106] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 201–202.
- [107] V. Smetana, V. Babizhetskyy, G. V. Vajenine, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1889–1893.
- [108] H. Yamane, H. Morito, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, PMID: 23590630, 5559–5563.
- [109] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, PMID: 11197019, 2631–2634.
- [110] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183–191.
- [111] H. Sattlegger, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *379*, 293–299.

- [112] V. Landgraf, T. Famprakis, J. de Leeuw, L. J. Bannenberg, S. Ganapathy, M. Wage-maker, *ACS Applied Energy Materials* **2023**, *6*, 1661–1672.
- [113] H. Schulz, K. H. Thiemann, *Acta Crystallogr. Sect. A*: **1979**, *35*, 309–314.
- [114] C. Szczuka, B. Karasulu, M. F. Groh, F. N. Sayed, T. J. Sherman, J. D. Bocarsly, S. Vema, S. Menkin, S. P. Emge, A. J. Morris u. a., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 16350–16365.
- [115] M. Schmid, F. Pielhofer, A. Pfitzner, *RSC Mechanochemistry* **2025**.

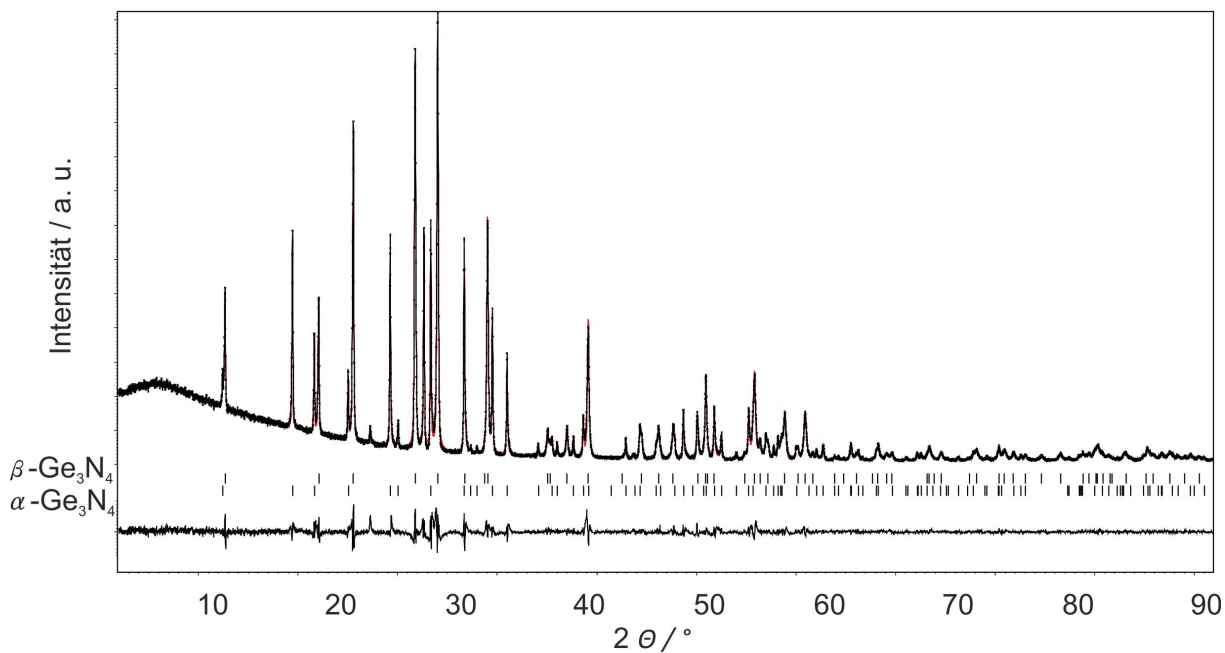


Abbildung 1 Pulverdiffraktogramm einer Probe von Ge_3N_4 , aufgenommen mit $\text{CuK}_\alpha 1$ -Strahlung. Es sind beide Modifikationen, α - und β - Ge_3N_4 entstanden.

Tabelle 1 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_3N .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Li1	1 b	1	0	0	0.5	0.033(1)
Li2	2 c	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0.088(1)
N1	1 a	1	0	0	0	0.044(1)

Tabelle 2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_3P .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Li1	2 b	1	0	0	$\frac{1}{2}$	0.034(2)
Li2	4 f	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.5835(3)	0.0321(1)
P1	2 c	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.25	0.0170(2)

Tabelle 3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li₃As.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
As1	2c	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	0.0247(2)
Li1	2b	1	0	0	$\frac{1}{4}$	0.052(2)
Li2	4f	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.5829(6)	0.052(2)

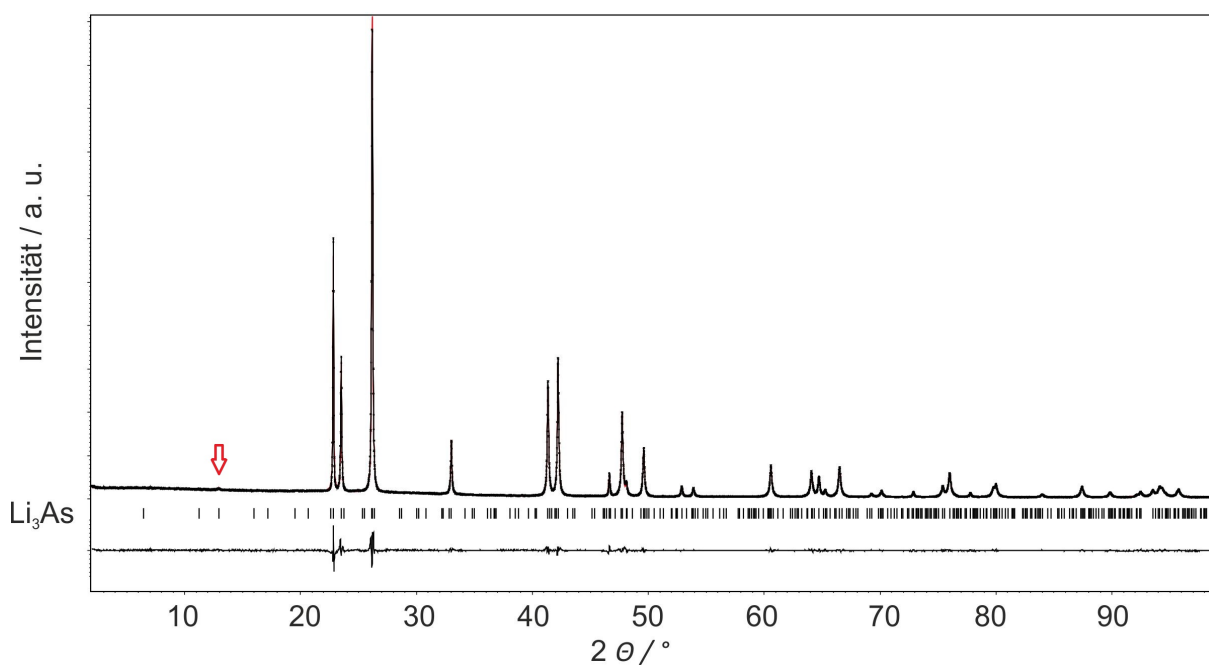


Abbildung 2 Pulverdiffraktogramm von Li₃As bei -120 °C, aufgenommen mit CuK_{α1}-Strahlung. Es wurde nur eine Profilanpassung durchgeführt. Der Überstrukturreflex bei 13 ° 2 θ kann beschrieben werden, wenn wie hier das 2 x 2 x 1 - Überstrukturmodell des Cu₃P-Strukturtyps herangezogen wird.

Tabelle 4 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_8SiAs_4 .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
As1	$24d$	1	0.25969(7)	0.01653(7)	0.9912(3)	0.0208(4)
As2	$8c$	1	0.2585(3)	0.2585(3)	0.2585(3)	0.022(1)
Si1	$8c$	1	0.6283(6)	0.6283(6)	0.6283(6)	0.015(2)
Li1	$4b$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.030(4)
Li2	$24d$	1	0.113(3)	0.130(4)	0.868(3)	0.030(4)
Li3	$8c$	1	0.130(4)	0.130(4)	0.130(4)	0.030(4)
Li4	$24d$	1	0.139(4)	0.131(3)	0.370(3)	0.030(4)
Li5	$24d$	0.16667	0.00(3)	0.26(3)	0.759(5)	0.030(4)

Tabelle 5 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\alpha\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Ge1	$8c$	1	0.8734(4)	0.3734(4)	0.1266(4)	0.0344(6)
As1	$24d$	1	0.9869(1)	0.4936(8)	0.2435(2)	0.032(2)
As2	$8c$	1	0.7563(8)	0.2563(8)	0.2437(8)	0.039(2)
Li1	$24d$	1	0.613(4)	0.389(4)	0.113(3)	0.043(6)
Li2	$24d$	1	0.881(5)	0.611(3)	0.108(4)	0.043(6)
Li3	$8c$	1	0.885(4)	0.615(4)	0.385(4)	0.043(6)
Li5	$4b$	1	0	$\frac{1}{2}$	0	0.043(6)
Li4	$8c$	0.3333	0.979(6)	0.521(6)	0.479(6)	0.043(6)

Tabelle 6 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\beta\text{-Li}_8\text{GeAs}_4$.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Ge1	$2a$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.022(2)
As1	$8e$	1	0.3823(4)	0.3823(4)	0.3823(4)	0.018(2)
Ge2	$6c$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	0.016(2)
As2	$24i$	1	0.1368(2)	0.3857(3)	0.1237(2)	0.024(2)
Li1	$6b$	0.78	0	$\frac{1}{2}$	0	0.032(3)
Li2	$6d$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0.032(3)
Li3	$8e$	1	0.253(5)	0.253(5)	0.253(5)	0.032(3)
Li4	$12f$	1	0	0.269(4)	0	0.032(3)
Li5	$24i$	0.887	0.239(3)	0.236(3)	0.010(6)	0.032(3)
Li6	$8c$	0.502	0.410(3)	0.363(3)	0.114(4)	0.032(3)

Tabelle 7 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für α -Li₈SnAs₄.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Sn1	8 <i>c</i>	1	0.1245(2)	0.1245(2)	0.1245(2)	0.0230(4)
As1	8 <i>c</i>	1	0.2484(4)	0.2484(4)	0.2484(4)	0.0198(3)
As2	24 <i>d</i>	1	0.2533(2)	0.0068(1)	1.0012(5)	0.0198(3)
Li1	8 <i>c</i>	1	0.383(4)	0.383(4)	0.383(4)	0.024(5)
Li2	24 <i>d</i>	1	0.878(6)	0.137(4)	0.893(3)	0.024(5)
Li3	24 <i>d</i>	1	0.380(4)	0.128(6)	0.112(3)	0.024(5)
Li4	4 <i>a</i>	1	0	0	0	0.024(5)
Li5	4 <i>b</i>	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.024(5)

Tabelle 8 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für LT-Li₉AlAs₄.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Al1	8 <i>c</i>	1	0.1315(4)	0.1315(4)	0.1315(4)	0.011(2)
As1	8 <i>c</i>	1	0.2459(3)	0.2459(3)	0.2459(3)	0.0229(9)
As2	24 <i>d</i>	1	0.2498(2)	0.00940(9)	0.0040(3)	0.0371(4)
Li1	24 <i>d</i>	1	0.169(2)	0.164(2)	0.8210(15)	0.000(3)
Li2	24 <i>d</i>	1	0.133(3)	0.135(2)	0.365(2)	0.000(3)
Li3	8 <i>c</i>	1	0.365(3)	0.365(3)	0.365(3)	0.000(3)
Li4	4 <i>a</i>	0.5	0	0	0	0.000(3)
Li5	24 <i>d</i>	0.5833	0.280(4)	0.287(2)	0.970(4)	0.000(3)

Tabelle 9 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für HT-Li₉AlAs₄.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
As1	4 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0177(3)
Li1	8 <i>c</i>	0.875	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.034(2)
Al1	8 <i>c</i>	0.125	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.036(2)
Li2	4 <i>b</i>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.12(1)

Tabelle 10 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für LT-Li₉GaAs₄.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Ga1	8 <i>c</i>	1	0.8735(3)	0.3735(3)	0.1265(3)	0.0341(5)
As1	8 <i>c</i>	1	0.7452(2)	0.7452(2)	0.7452(2)	0.027(2)
As2	24 <i>d</i>	1	0.75481(6)	0.49204(6)	0.0035(2)	0.0230(6)
Li1	24 <i>d</i>	1	0.635(3)	0.132(2)	0.115(2)	0.024(2)
Li2	24 <i>d</i>	1	0.619(2)	0.379(2)	0.117(2)	0.024(2)
Li3	8 <i>c</i>	1	0.614(2)	0.1138(16)	0.3862(16)	0.024(2)
Li4	4 <i>b</i>	0.5	0	$\frac{1}{2}$	0	0.024(2)
Li5	24 <i>d</i>	0.5833	0.758(2)	0.2514(15)	0.964(1)	0.024(2)

Tabelle 11 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für HT-Li₉GaAs₄.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
As1	4 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0636(4)
Li1	8 <i>c</i>	0.875	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0767(1)
Ga1	8 <i>c</i>	0.125	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0767(1)

Tabelle 12 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li₉InAs₄.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
As1	4 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0392(4))
Li1	8 <i>c</i>	0.875	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0427(7)
In1	8 <i>c</i>	0.125	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0427(7)

Tabelle 13 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li₃AlAs₂.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
As1	8 <i>f</i>	1	0	0.3813(3)	0.2133(3)	0.0265(9)
As2	8 <i>e</i>	1	$\frac{1}{4}$	0.1169(3)	0.25	0.0253(9)
Li1	8 <i>d</i>	1	0.109(5)	0	0	0.06(1)
Al1	8 <i>d</i>	1	0.369(1)	0	0	0.025(2)
Li2	16 <i>g</i>	1	0.129(5)	0.242(2)	0.982(3)	0.049(7)

Tabelle 14 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_3GaAs_2 .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
As1	$8f$	1	0	0.3819(4)	0.2142(4)	0.026(2)
As2	$8e$	1	$\frac{1}{4}$	0.1198(4)	0.25	0.032(1)
Li1	$8d$	1	0.113(4)	0	0	0.02(1)
Ga1	$8d$	1	0.3667(3)	0	0	0.0312(9)
Li2	$16g$	1	0.371(5)	0.261(2)	0.011(6)	0.09(1)

Tabelle 15 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_3InAs_2 aus Rietveld-Verfeinerung.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
In1	$32g$	1	0.1173(2)	0.1251(2)	0.31313(9)	0.0232(4)
As1	$16d$	1	0	$\frac{1}{4}$	0.0008(1)	0.025(4)
As2	$16e$	1	0.2398(4)	0	$\frac{1}{4}$	0.022(3)
As3	$32g$	1	0.2499(2)	0.2561(2)	0.1255(3)	0.015(2)
Li1	$32g$	1	0.105(4)	0.117(4)	0.057(2)	0.03(1)
Li2	$32g$	1	0.353(3)	0.115(4)	0.200(1)	0.001(1)
Li3	$32g$	1	0.360(4)	0.898(4)	0.199(2)	0.04(2)

Tabelle 16 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_3InAs_2 aus SC-XRD-Messung bei 20°C.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
In1	$32g$	1	0.62458(1)	0.61682(2)	0.561220(7)	0.0203(1)
As1	$16d$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.62608(2)	0.0159(2)
As2	$16e$	1	$\frac{3}{4}$	0.73969(4)	0.625	0.0160(2)
As3	$32g$	1	0.75064(3)	0.49360(3)	0.499952(8)	0.0158(2)
Li1	$32g$	1	0.6325(6)	0.8535(9)	0.6814(5)	0.072(4)
Li2	$32g$	1	0.8849(7)	0.640(1)	0.5540(8)	0.088(5)
Li3	$32g$	1	0.6288(6)	0.3848(6)	0.6849(7)	0.091(7)

Tabelle 17 Anisotrope Auslenkungsparameter des Li_3InAs_2 aus Einkristalldaten bei 20 und -150°C .

		U11	U22	U33	U12	U13	U23
20 °C	In1	0.0187(2)	0.0192(2)	0.0230(2)	-0.00026(5)	-0.00057(6)	-0.00016(6)
	As1	0.0156(2)	0.0156(3)	0.0166(4)	-0.0020(1)	0	0
	As2	0.0155(2)	0.0151(2)	0.0174(4)	0	-0.0006(1)	0
	As3	0.0151(2)	0.0154(2)	0.0169(4)	0.00050(9)	0.00005(7)	-0.00083(9)
	Li1	0.060(5)	0.054(4)	0.101(8)	0.036(4)	0.030(5)	0.010(4)
	Li2	0.040(5)	0.050(5)	0.18(1)	-0.011(4)	-0.004(5)	0.007(6)
	Li3	0.037(5)	0.021(4)	0.22(2)	0.006(3)	-0.004(6)	-0.013(4)
-150°C	In1	0.0141(2)	0.0148(2)	0.0150(2)	-0.00015(5)	-0.00032(6)	0.00001(5)
	As1	0.0112(3)	0.0109(3)	0.0097(4)	-0.0010(1)	0	0
	As2	0.0109(3)	0.0105(2)	0.0095(4)	0 -0.0002(1)	0	
	As3	0.0107(2)	0.0109(2)	0.0099(4)	0.0006(1)	-0.00003(7)	-0.00024(9)
	Li1	0.052(6)	0.041(4)	0.096(8)	0.033(4)	0.019(4)	0.014(4)
	Li2	0.029(4)	0.035(5)	0.15(1)	-0.020(3)	0.004(5)	-0.014(4)
	Li3	0.015(4)	0.007(3)	0.22(2)	-0.003(2)	-0.012(5)	-0.002(4)

Tabelle 18 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_3InAs_2 aus SC-XRD-Messung bei -120°C .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
In1	$32g$	1	0.62455(1)	0.61708(2)	0.561254(6)	0.01464(9)
As1	$16d$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.62617(2)	0.0106(2)
As2	$16e$	1	$\frac{3}{4}$	0.74014(4)	0.625	0.0103(2)
As3	$32g$	1	0.75104(3)	0.49370(3)	0.499992(7)	0.0105(2)
Li1	$32g$	1	0.6325(6)	0.8566(8)	0.6823(5)	0.063(3)
Li2	$32g$	1	0.8588(9)	0.6198(6)	0.4445(7)	0.072(4)
Li3	$32g$	1	0.6286(5)	0.3854(6)	0.6853(6)	0.081(7)

Tabelle 19 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_8GeN_4 .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Li1	$6d$	1	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$	0.044(2)
Li2	$24i$	1	0.246(1)	0.245(1)	0.948(1)	0.044(2)
N1	$8e$	1	0.1094(5)	0.1094(5)	0.1094(5)	0.048(7)
N2	$24i$	1	0.3638(3)	0.3802(3)	0.1078(6)	0.031(3)
Ge1	$2a$	1	0	0	0	0.0273(5)
Ge2	$6c$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0331(3)
Li3	$6b$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.044(2)
Li4	$12f$	1	0.265(2)	0	0	0.044(2)
Li5	$8e$	1	0.369(1)	0.369(1)	0.369(1)	0.044(2)
Li6	$8e$	1	0.264(1)	0.264(1)	0.264(1)	0.044(2)

Tabelle 20 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_4NCl .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
Cl1	$3b$	1	0	0	$\frac{1}{2}$	0.0248(3)
N1	$3a$	1	0	0	0	0.0130(8)
Li1	$6c$	1	0	0	0.6557(2)	0.029(1)
Li2	$6c$	1	0	0	0.0941(2)	0.035(2)

Tabelle 21 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_5NBr_2 .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
N1	$2a$	1	0	0	0	0.0040(7)
Br1	$4g$	1	0	0.32750(2)	0	0.01585(7)
Li1	$2c$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.032(2)
Li2	$8n$	1	0.1964(2)	0.1157(1)	0	0.0288(7)

Tabelle 22 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_6NBr_3 .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
N1	$4a$	1	0	0	0	0.048(5)
Br1	$4b$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0351(7)
Br2	$8c$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0419(6)
Li1	$96j$	0.25	0.201(2)	0.074(2)	0	0.06(1)

Tabelle 23 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_6NI_3 .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
N1	$4a$	1	0	0	0	0.025(4)
I1	$4b$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0436(4)
I2	$8c$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0462(3)
Li1	$96j$	0.25	0.201(2)	0.074(2)	0	0.05(1)

Tabelle 24 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$.

Atom	Wyck.	SOF	x	y	z	U_{iso}
N1	$3j$	1	0.4926(6)	0.5074(6)	0	0.0282(8)
Br1	$1b$	1	0	0	$\frac{1}{2}$	0.0607(3)
Li1	$3k$	1	0.492(2)	0.508(2)	$\frac{1}{2}$	0.044(2)
Li2	$1c$	1	0.333333	0.666667	0	0.051(5)
Li3	$3j$	1	0.1775(7)	0.8225(7)	0	0.040(2)
Li4	$3j$	1	0.7744(6)	0.2256(6)	0	0.085(4)

Tabelle 25 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter für Li_9NS_3 .

Atom	Wyck.	SOF	x	y	u	U_{iso}
Li1	$8g$	1	0.2176(5)	0.2176(5)	0.2176(5)	0.034(1)
Li2	$1b$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.052(4)
S2	$1l$	0.117(8)	0	0	0	0.036(2)
N1'	$1l$	0.883(8)	0	0	0	0.036(2)
S1	$3c$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0191(3)

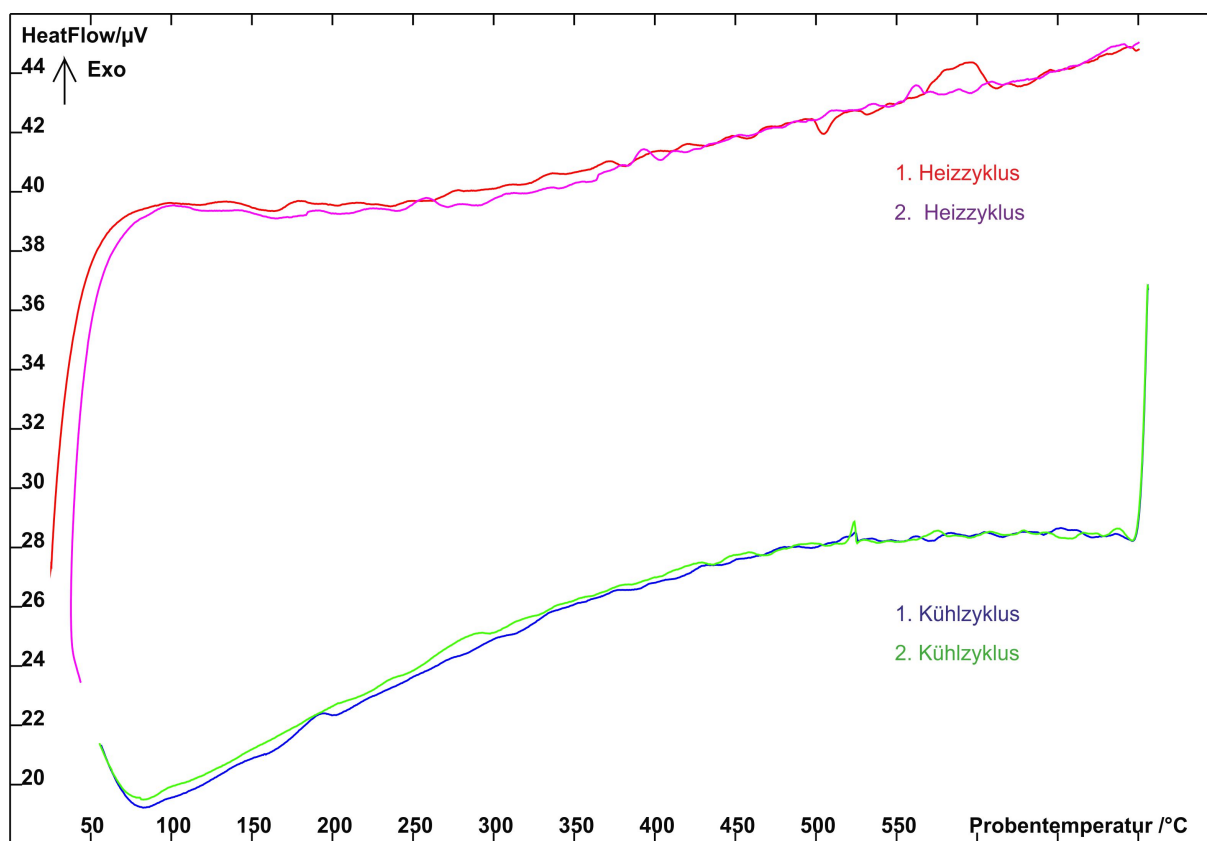


Abbildung 3 Differenzthermoanalyse einer Probe von Li_3P .

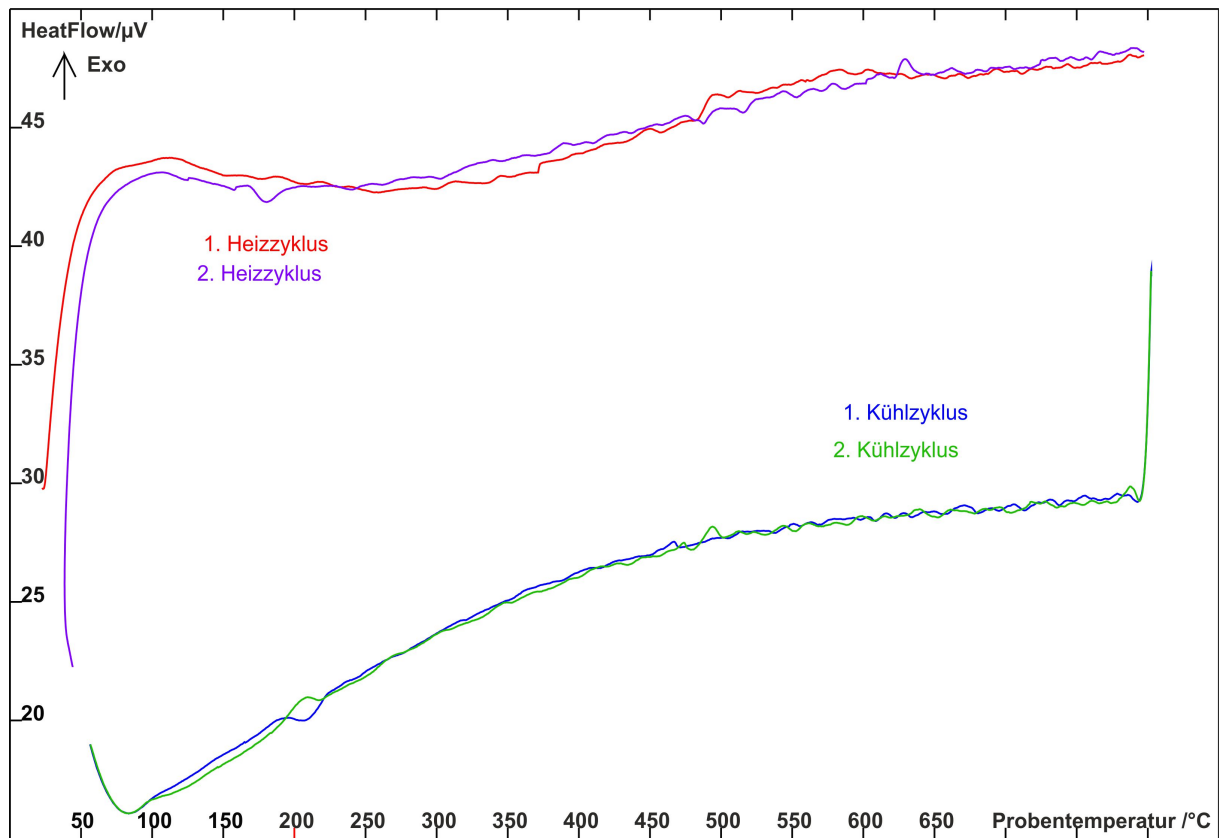


Abbildung 4 Differenzthermoanalyse einer Probe von Li_3As .

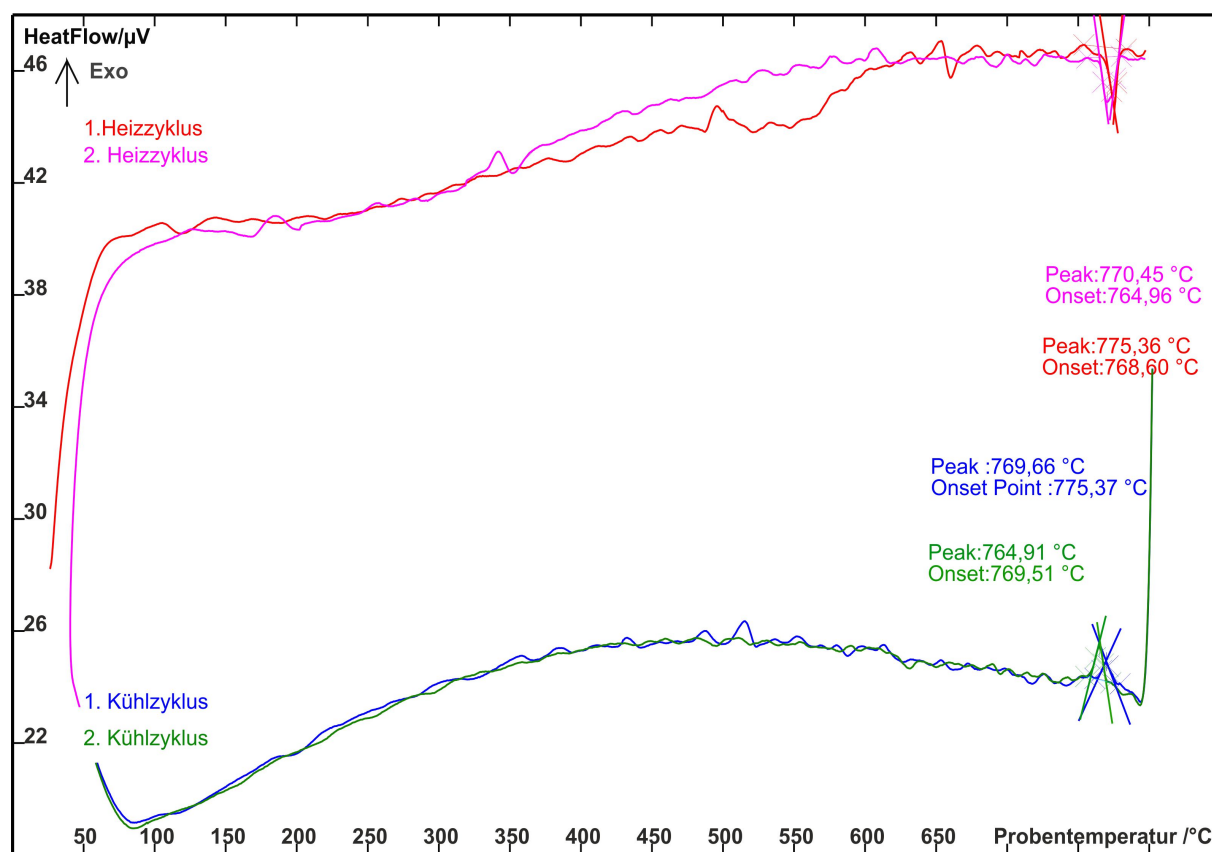


Abbildung 5 Differenzthermoanalyse einer Probe von Li_3AlAs_2 . Der Effekt bei ca. 770 °C kann als Schmelzpunkt/Phasenumwandlung betrachtet werden.

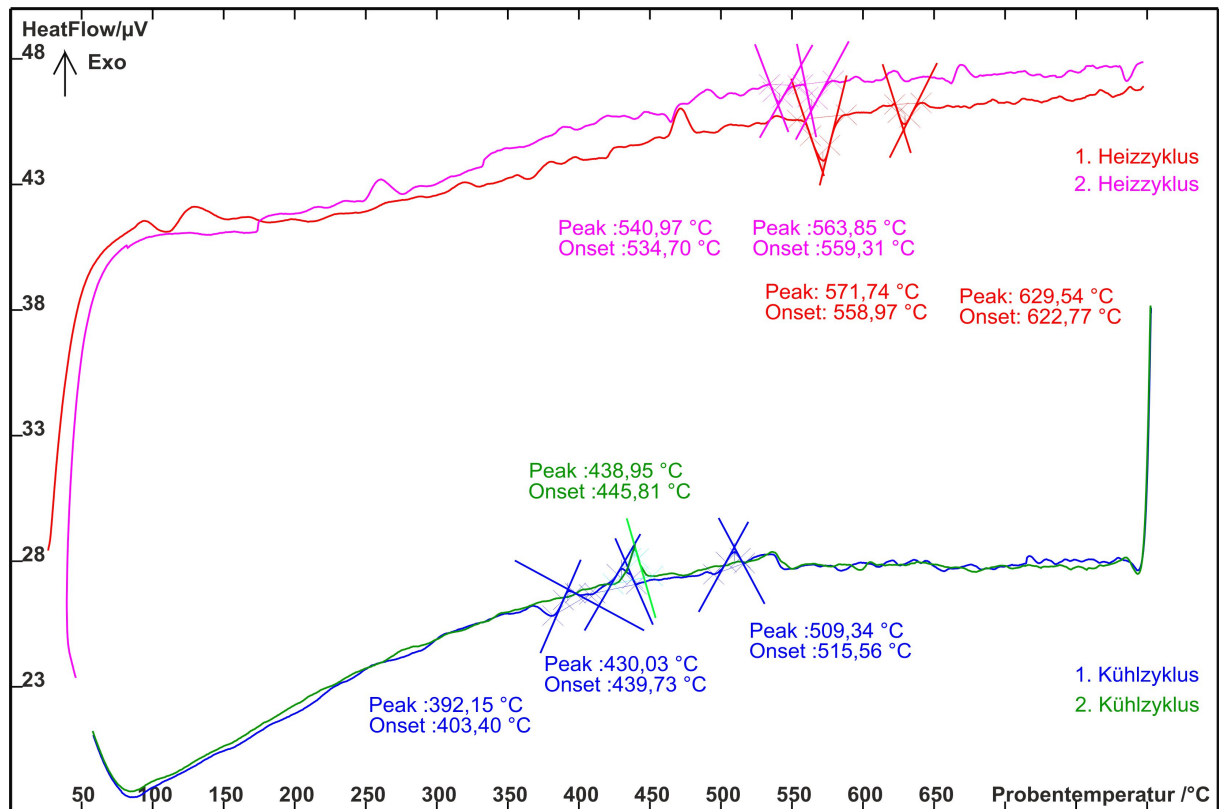


Abbildung 6 Differenzthermoanalyse einer Probe von Li_3GaAs_2 . Die Effekte können nicht eindeutig zu einer Phasenumwandlung oder einem Schmelzpunkt zugeordnet werden.

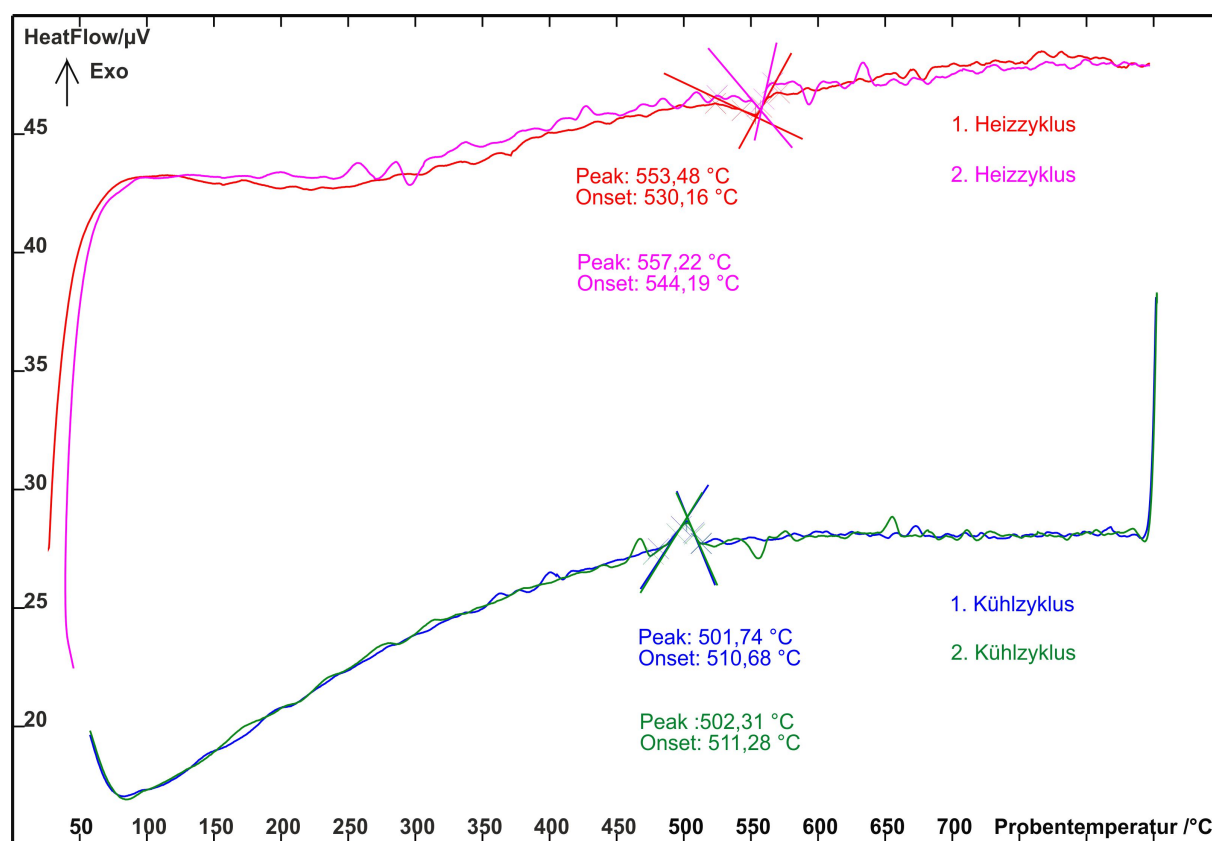


Abbildung 7 Differenzthermoanalyse einer Probe von Li_3InAs_2 . Der Effekt oberhalb von 500 $^{\circ}\text{C}$ markiert den Schmelzpunkt der Verbindung.

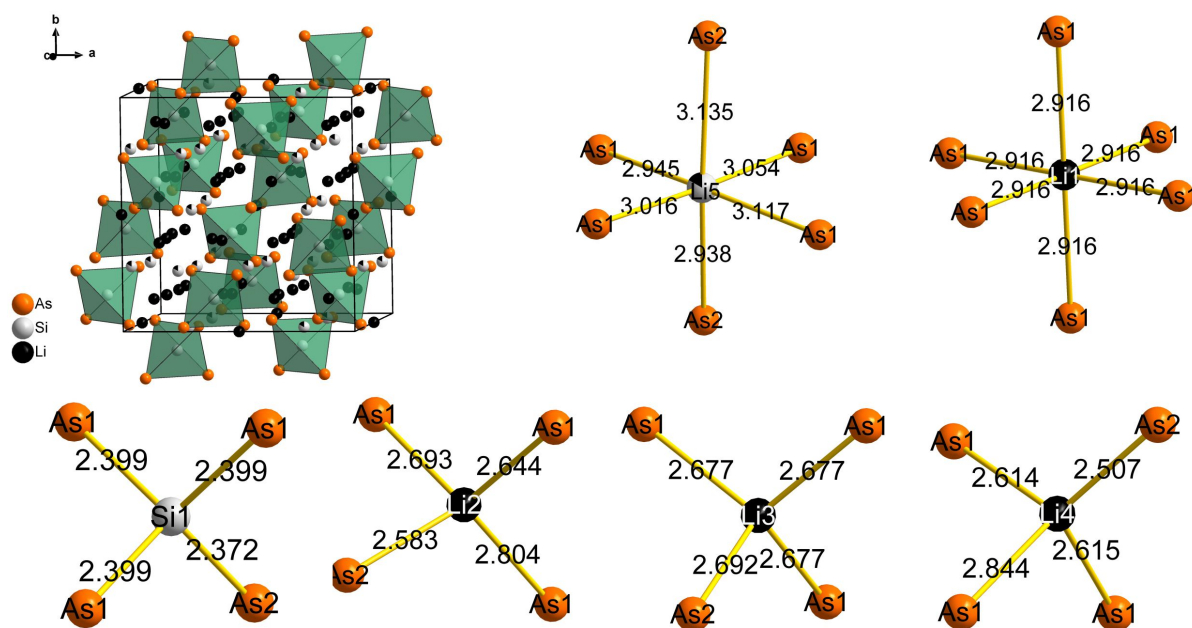


Abbildung 8 a): Elementarzelle des Li_8SiAs_4 mit eingezeichneten SiAs_4 -Tetraedern. b) Koordination von Silicium und Lithium durch Arsen. Bindungslängen in Å

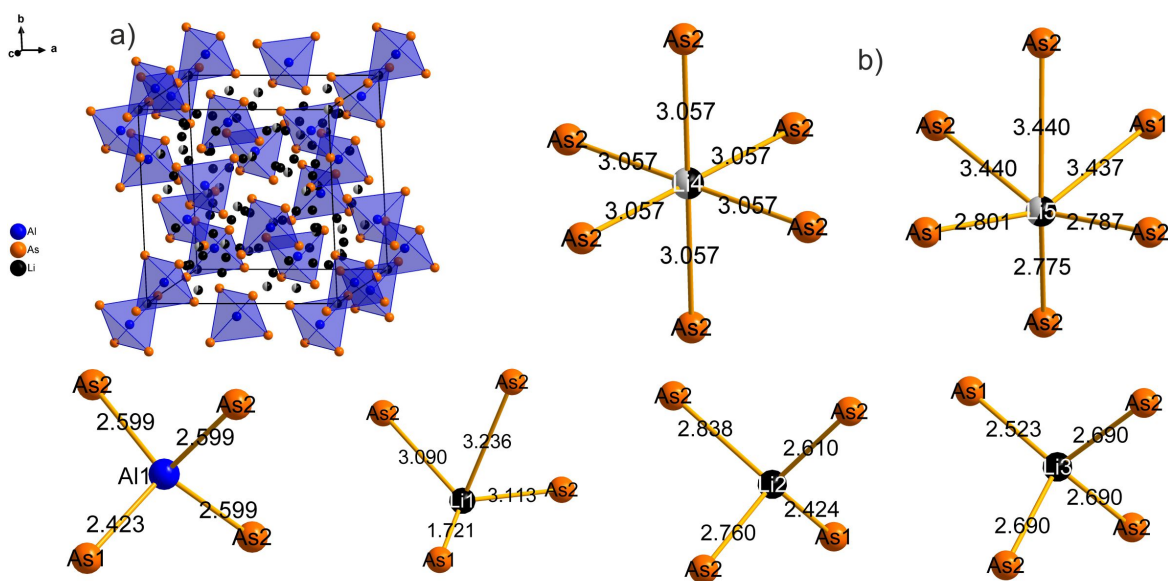


Abbildung 9 a): Elementarzelle des $\text{LT-Li}_9\text{AlAs}_4$ mit eingezeichneten AlAs_4 -Tetraedern. b) Koordination von Aluminium und Lithium durch Arsen. Bindungslängen in Å.

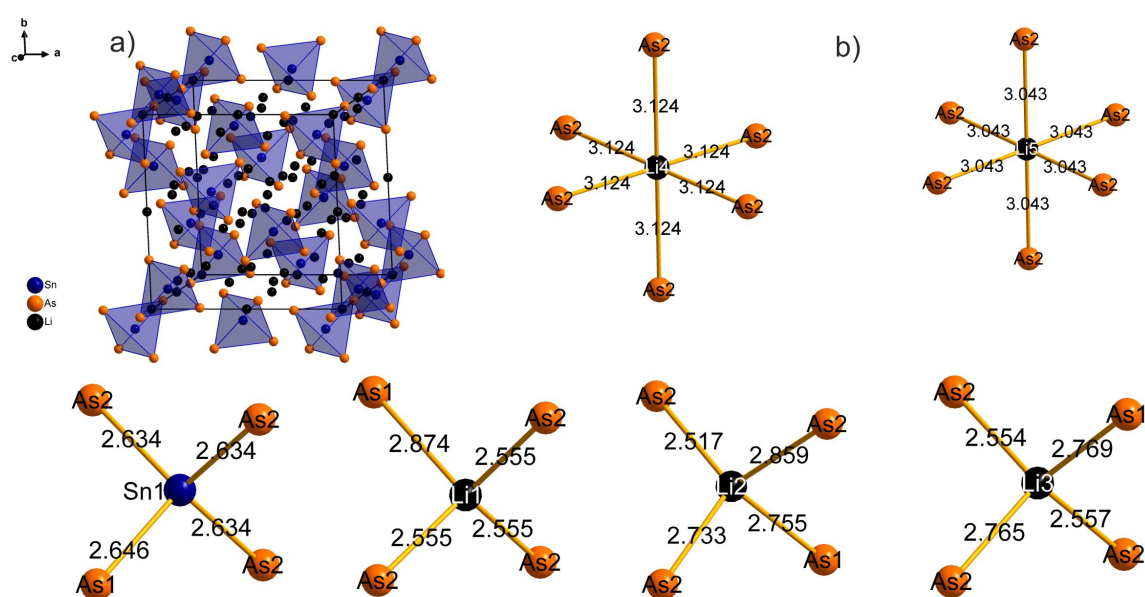


Abbildung 10 a): Elementarzelle des α - Li_8SnAs_4 mit eingezeichneten SnAs_4 -Tetraedern.
 b) Koordination von Zinn und Lithium durch Arsen. Bindungslängen in Å