



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie

Fachgebiet Synthese und Charakterisierung innovativer
Materialien

DISSERTATION

Über die Eigenschaften niedrigdimensionaler
Polyphosphide

Maximilian Baumgartner

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie

Fachgebiet Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

Über die Eigenschaften niedrigdimensionaler
Polyphosphide

Maximilian Peter Baumgartner, M.Sc.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Tom Nilges

2. Prof. Dr. Richard Wehrich

Die Dissertation wurde am 06.11.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 30.11.2017 angenommen.

Die Natur vollbringt Wunder, es liegt an mir, sie zu genießen.

Jean-Christophe Lafaille

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von Juni 2014 bis September 2017 an der Technischen Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Tom Nilges in der Fachgruppe Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Tom Nilges für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, sein Engagement, die wissenschaftliche Unterstützung, sowie die vielen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Während meiner Promotion haben mich viele unterstützt und standen mir mit Rat und Tat in fachlichen sowie nicht fachlichen Dingen zur Seite. Bei ihnen allen möchte ich mich bedanken. Im Besonderen bei:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Tom Nilges für die Themenstellung und die Möglichkeit, die Doktorarbeit in seiner Gruppe anzufertigen.

Prof. Dr. Richard Wehrich für die Einführung in DFT Methoden und seine Geduld, mir diese zu erklären und die Ergebnisse zu diskutieren.

Der Arbeitsgruppe Nilges für die Zeit während der Masterarbeit und der Promotion, inner- und außerhalb der Universität.

Der Arbeitsgruppe Fässler für Anregungen im gemeinsamen Mitarbeiterseminar, schnelle Hilfen bei jeglichen Problemen und das angenehme Klima am Lehrstuhl.

Lucia Weußenborn und Manuela Donaubauer für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung in organisatorischen und bürokratischen Angelegenheiten.

Anna Vogel und Franziska Baumer, Sebastian Geier und Takaaki Ikuno für EDX, Raman und UV-VIS Messungen.

Meinen beiden Masterstudenten Thomas Wylezich und Markus Pielmeier, sowie meinem Praktikanten João Guilherme Machado de Carvalho für ihr Engagement und die Beiträge zu dieser Arbeit.

Laura Jantke für ihre Geduld, mir Linux und Crystal zu erklären und über die Ergebnisse zu diskutieren.

Meinem Promotionspaten Dr. Heinz Geich für gemeinsame Läufe und Grillabende.

Meinen Eltern, meiner Schwester und der ganzen Familie für die Unterstützung über all die Jahre während des Studiums und der Promotion.

Besonders möchte ich mich bei meiner Frau Catherine bedanken, für die grenzenlose Geduld, die Unterstützung und den Rückhalt in den letzten Jahren. Und dafür, mir immer wieder zu zeigen auf was es wirklich ankommt.

Hiermit erkläre ich 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 Literaturzitates gekennzeichnet.

Garching, den

1. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der quantenchemischen Charakterisierung von niedrigdimensionalen Strukturen und Baueinheiten des Elements Phosphor. Dazu werden Polyphosphide mit unterschiedlichen Anionenteilstrukturen synthetisiert und deren chemische und physikalische Eigenschaften bestimmt. Von diesen Verbindungen werden mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die elektronischen Eigenschaften wie Bandlücke, Bandstrukturverlauf und Zustandsdichte berechnet. Dadurch können die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Polyphosphide erklärt und besser verstanden werden.

Die Verbindung SnIP stellt die erste anorganische doppelhelikale Struktur dar. Berechnung der elektronischen Eigenschaften und der Charakterisierung der Dispersions-Wechselwirkungen in der Struktur kann die Stabilität der Helices und deren Eigenschaften erklären. Auf der Suche nach neuen Vertretern dieser Struktur wird die Stabilität von einunddreißig Modellen neuer Strukturen mittels quantenchemischer Methoden untersucht. Diese Modelle werden durch Substitution der leichteren und schwereren Homologen von Zinn, Iod und Phosphor erhalten.

Die elektronischen Eigenschaften der Verbindung NaP_7 werden berechnet und mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen. Zusätzlich wird die Verbindung mit Arsen bis zu einem P:As Verhältnis von 1:1 substituiert und die erhaltene feste Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ charakterisiert. Die vollständige Substitution bis zu NaAs_7 wird durch quantenchemische Rechnungen modelliert und die elektronischen Eigenschaften berechnet. Die Rechnungen bestätigen die halbleitenden Eigenschaften von NaP_7 und der festen Lösung, $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$.

Die strukturellen Unterschiede in den Varianten der MP_{15} Verbindungen (mit $M = \text{Li, Na, K, Ag}$) werden mit quantenchemischen Methoden (DFT) untersucht und Energiebarrieren zwischen den unterschiedlichen Positionen der tubularen Baueinheiten festgestellt. Durch Substitution einwertiger Metall-Kationen wird versucht neue Vertreter des KP_{15} Strukturtyps vorherzusagen und im Anschluss zu synthetisieren. Die Verbindung AgP_{15} kann durch Berechnung der elektronischen Eigenschaften als Halbleiter, mit einer Bandlücke von 1,15 eV charakterisiert werden.

Die elektronischen Eigenschaften der Verbindung NaCd_4P_3 werden berechnet. Die berechnete Bandlücke von 1,17 eV stimmt mit der experimentell ermittelten (1,12 eV) überein. Durch die Projektion der Atome auf die Zustandsdichte können die höchsten besetzten Zustände den 3d-Orbitalen des Phosphors zugeordnet werden.

Die Phosphorstränge der Verbindungen $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$, $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ und $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$ werden in Modellen, von der CuI Matrix isoliert, als bulk-Material und als eindimensionales Polymer, mit quantenchemischen Methoden betrachtet und die elektronischen Eigenschaften bestimmt. Sollte es gelingen eine dieser drei Phosphorverbindungen, ohne die umgebende Matrix herzustellen, sind alle drei Varianten interessante Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,7 bis 2,0 eV.

2. Abstract

This work addresses the quantum chemical analysis of low-dimensional structures and building blocks of the element phosphorous. Polyphosphides with different anionic substructures are synthesized and their chemical and physical properties determined. These compounds are evaluated using density functional methods, in order to estimate electronic properties like bandgap, band structure and density of states. Thereby a better understanding of relations between structure and properties is generated.

SnIP is the first compound showing an inorganic double helical structure. Calculating the electronic properties and characterizing the weak, long range, dispersion interactions helped to understand the stability of the helical structure and its properties. Searching for new compounds of this structure type, the stability and electronic properties of thirty one models are examined using quantum chemical methods. These models are constructed by substitution of tin, iodine or phosphorous by lighter and heavier homologues.

The electronic properties of the polyphosphide NaP_7 are calculated and compared to the experimental values. After substitution of phosphorous by arsenic up to a maximum ratio of 1:1, the solid solution $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ is characterized. Using quantum chemical methods, the entire substitution up to NaAs_7 is modelled and the electronic properties are predicted. The obtained values are in good accordance with experimental ones and verify the solid solution $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ as a semiconductor.

The structural distinctions in the variants of MP_{15} compounds (with $M = \text{Li, Na, K, Ag}$) are studied using quantum chemical methods. Energy-barriers between the different positions of the tubular building blocks are detected. Via substitution by other metal cations, new compounds of the KP_{15} structure type are calculated and possible syntheses are verified. By calculation of the electronic properties of AgP_{15} , this new structure can be determined as a semiconductor with a bandgap of 1,15 eV.

Structure and electronic properties of NaCd_4P_3 are described by DFT methods. The calculated bandgap of 1,17 eV is in good accordance with the experimental data (1,12 eV). Via projected density of states calculations the highest occupied states can be allocated to the phosphorous 3d orbitals.

The pure phosphorous strands of the three compounds $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$, $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ and $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$ are modelled in DFT calculations neglecting the surrounding CuI matrices, as bulk material or one-dimensional polymers. In addition, the electronic properties can be estimated. For pure material, these three examples can be predicted as interesting semiconductors with bandgaps between 0.7 and 2.0 eV.

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzzusammenfassung	IX
2. Abstract	XI
3. Einleitung	3
3.1. Motivation und Zielsetzung dieser Doktorarbeit	3
3.2. Das Element Phosphor und niedrigdimensionale Polyphosphide	4
3.2.1. Die Modifikationen des Phosphors	4
3.2.2. Baueinheiten von Polyphosphiden	5
4. Experimentelle Methoden	9
4.1. Synthesen und Chemikalien	9
4.2. Charakterisierungsmethoden	9
4.2.1. Pulverdiffraktometrie	9
4.2.2. Einkristalldiffraktometrie	9
4.2.3. Diffuse Reflektions UV-VIS Spektroskopie	10
4.2.4. SEM und EDS Analyse	11
4.2.5. Ramanspektroskopie	11
4.2.6. Quantenchemische Rechnungen	11
5. Quantenchemische Rechnungen	13
5.1. Dichtefunktionaltheorie und ihre Anwendung in der Festkörperchemie	13
5.2. Crystal 14	16
5.3. Geometrieoptimierung	16
5.4. Korrektur von Dispersionswechselwirkungen	18
5.5. Basissätze	18
6. Betrachtungen im System SnIP	21
6.1. Struktur und Eigenschaften von SnIP	21
6.1.1. Struktur von SnIP	21
6.1.2. Quantenchemische Rechnungen	21
6.1.3. Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen	22
6.1.4. Berechnung der Ramanschwingungen von SnIP	25
6.2. Neue Verbindungen im MXP _n Typ	25
6.2.1. Strukturen	27
6.2.2. Elektronische Eigenschaften von MXP _n	32

6.2.3.	Analyse der Schwingungsmoden von MXPn	33
6.2.4.	Zusammenfassung	35
7.	Die feste Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	39
7.1.	NaP_7 ein Polyphosphid im LiP_7 Strukturtyp	39
7.1.1.	Die Struktur von NaP_7	39
7.1.2.	Quantenchemische Rechnungen	41
7.1.3.	Ramanspektroskopie von NaP_7	42
7.2.	Substitution von NaP_7 mit Arsen	42
7.2.1.	Motivation	42
7.2.2.	Synthese von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	43
7.2.3.	Strukturanalyse von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	43
7.2.4.	EDS und SEM von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	47
7.2.5.	Ramanspektroskopie von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	47
7.2.6.	Experimentelle Bestimmung der Bandlücken via Tauc-Plot	49
7.3.	Delaminierung der Verbindungen NaP_7 und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$	50
7.4.	Quantenchemische Rechnungen zu $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	50
7.4.1.	Substitution von Arsen auf die P-Lagen in NaP_7	50
7.4.2.	Ladungsanalyse von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	52
7.4.3.	Elektronische Eigenschaften von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	54
7.5.	Zusammenfassung	56
8.	Quantenchemische Betrachtung von MP_{15} Verbindungen	59
8.1.	Struktur der Polyphosphide mit P_{15}^- -Baueinheiten	59
8.2.	Quantenchemische Rechnungen zu den unterschiedlichen Strukturvarianten	60
8.2.1.	Modelle der Rechnungen der Varianten des MP_{15} Typs	60
8.2.2.	Ergebnisse der Strukturoptimierungen der Varianten des MP_{15} Typs	62
8.2.3.	Neue Kationen im MP_{15} Strukturtypen	62
8.3.	Quantenchemische Betrachtung von AgP_{15}	63
8.3.1.	Elektronische Eigenschaften von AgP_{15}	64
8.3.2.	Ramanspektrum der Verbindung AgP_{15}	64
8.4.	Zusammenfassung	66
9.	Quantenchemische Betrachtung von NaCd_4P_3 und NaCd_4As_3	67
9.1.	Die Struktur von NaCd_4P_3	67
9.2.	Quantenchemische Rechnungen	68
9.2.1.	Geometrieoptimierung von NaCd_4P_3 und NaCd_4As_3	69
9.2.2.	Elektronische Eigenschaften von $\beta\text{-NaCd}_4\text{P}_3$ und $\beta\text{-NaCd}_4\text{As}_3$	69
9.3.	Zusammenfassung	70

10. Niedrigdimensionale Phosphorallotrope	73
10.1. Aufbau der Phosphorstrukturen	73
10.1.1. Struktur von $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$ ($^1_\infty([\text{P8}]\text{P4}(4))$)	73
10.1.2. Struktur von $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ ($^1_\infty([\text{P10}]\text{P2}])$)	74
10.1.3. Struktur von $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$ ($^1_\infty([\text{P12}(4)]\text{P2}])$)	75
10.2. Quantenchemische Rechnungen	75
10.2.1. Strukturoptimierung der Allotrope	76
10.2.2. Elektronische Eigenschaften von $^1_\infty([\text{P8}]\text{P4}(4))$, $^1_\infty([\text{P10}]\text{P2}])$ und $^1_\infty([\text{P12}(4)]\text{P2}])$	77
10.3. Zusammenfassung	79
11. Zusammenfassung	81
A. Anhang	91
A.1. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 6	91
A.2. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 7	108
A.3. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 8.	114
A.4. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 9.	119
A.5. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 10.	122
B. Veröffentlichungen und Beiträge auf Konferenzen	127

3. Einleitung

Obwohl seit der Entdeckung des Elements Phosphor vor fast 400 Jahren viele neue Modifikationen und Verbindungen des Phosphors gefunden wurden, eröffnen sich auch in der heutigen Zeit, immer wieder unzählige Möglichkeiten die Chemie des Phosphors und seiner Verbindungen zu erweitern [1, 2]. Die stetige Erweiterung der Substanzklasse der Phosphide um neue Verbindungen, zeigt das enorme Potential der Verbindungsklasse auf, gezielt neue Materialien mit gewünschten Eigenschaften herzustellen [3]. Durch die große Bandbreite von chemischen und physikalischen Eigenschaften, werden Phosphide für magnetische und optische Anwendungen [4–6], oder als Katalysatoren zur Wasserspaltung eingesetzt [7]. Daneben spielen Metallphosphide, im besonderen die Vertreter der Alkalimetalle, eine Rolle in der Energiespeichertechnik bei Lithium- und Natriumionen-Batterien [3, 4, 8–10]. Um die unterschiedlichen Eigenschaften wie Kationenmobilität oder metallische und halbleitende Eigenschaften zu verstehen können quantenchemische Methoden genutzt werden. Dabei spielt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) eine große Rolle [11, 12]. In den letzten Jahrzehnten wurde erfolgreich Programme zur Beschreibung und Vorhersage der Eigenschaften von Festkörpern entwickelt [13–15]. Besonders die elektronischen Eigenschaften und davon abhängige Größen wie die Bandstruktur lassen sich mit diesen Methoden gut berechnen [16, 17].

3.1. Motivation und Zielsetzung dieser Doktorarbeit

Viele der bisher bekannten Modifikationen und Verbindungen des Elements Phosphor werden für unterschiedliche Anwendungen genutzt. Zum einen finden sich die chemischen Eigenschaften des Phosphors und seiner Verbindungen zahlreich in technischen Anwendungen, aber auch die physikalischen Eigenschaften, wie die Bandlücke, sind von großem Interesse für die Halbleitertechnik. Grund für diese Vielzahl an unterschiedlichen Eigenschaften ist die strukturelle Vielfalt der Modifikationen und Verbindungen des Phosphors. Speziell im Bereich der Polyphosphide existiert eine große Anzahl an Verbindungen, die durch unterschiedliche Arten chemischer Bindung verschiedene Strukturen und Charakteristika aufweisen. Durch die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen weisen diese Strukturen nicht nur dreidimensionale sondern auch zwei- bzw. eindimensionale Baueinheiten auf.

Um den technischen Fortschritt voranzutreiben, reicht es nicht aus, bestehende Materialien zu verbessern und durch kleine Veränderungen bekannter Sachverhalte neue Erkenntnisse zu gewinnen. Mit dem gewonnen Wissen muss im gleichen Umfang nach neuen, bisher unbekanntem Strukturen und Verbindungen gesucht und diese charakterisiert werden. Die Festkörperchemie kann dazu, in Kombination mit quantenchemischen Methoden, einen großen Beitrag leisten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mittels quantenchemischer Methoden zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften bereits bekannter Polyphosphide beizutragen, sowie mit diesen Methoden Wege zu neuen Verbindungen aufzuzeigen. Mithilfe der Ergebnisse sollen die Verbindungsklasse der Polyphosphide erweitert und die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen besser verstanden werden. Speziell niedrigdimensionale Strukturen stellen ein vielversprechendes Feld für neue Anwendungen im Bereich der Halbleitertechnik dar und liegen daher im Fokus dieser Arbeit.

3.2. Das Element Phosphor und niedrigdimensionale Polyphosphide

3.2.1. Die Modifikationen des Phosphors

Seit der Entdeckung des Elements Phosphor durch Brandt im Jahr 1669 wurden viele Modifikationen dargestellt und charakterisiert [1, 18]. Der von Brandt entdeckte weiße Phosphor, gilt allgemein als reaktivste Spezies, da er an Luft spontan mit Sauerstoff reagiert und verbrennt. Vom weißen Phosphor sind bisher drei Allotrope bekannt. Neben dem zuerst entdeckten amorphen weißen Phosphor werden zwei weitere kristalline Modifikationen (β und γ) beschrieben [19, 20]. Die Struktur besteht aus P_4 Tetraedern, die je nach Modifikation unterschiedlich angeordnet in der Elementarzelle liegen. Abb. 3.1 zeigt einen Überblick über die Baueinheiten der unterschiedlichen Modifikationen.

Die Struktur des roten Phosphors ist bis heute noch nicht endgültig geklärt. Sie wird als amorph beschrieben. Einige sehr wahrscheinlich darin enthaltene Baueinheiten, wie P_5^- , P_{16}^{2-} und P_{21}^{3-} , wurden in letzter Zeit von Shatrak et al. untersucht [21]. Zwei weitere Modifikationen, die ebenfalls einen roten Feststoff oder rote Kristalle bilden, sind der faserförmige [22] und der violette, auch als Hittorfscher Phosphor bekannte Phosphor [23]. Beide bestehen aus tubularen Baueinheiten, die im Falle des faserförmigen Phosphors parallel zueinander, im Falle des violetten Phosphors senkrecht zueinander angeordnet und miteinander verknüpft sind (vgl. Abb. 3.1). Von Roth werden weitere Allotrope des roten Phosphors beschrieben [24], deren Strukturen aber nicht genauer charakterisiert werden.

Unter der Bezeichnung schwarzer Phosphor sind ebenfalls mehrere Modifikationen bekannt. Die bekannteste ist die des orthorhombischen schwarzen Phosphors [19, 25]. Die Strukturelemente sind in *endo*-Konformation vorliegende P_6 -Sessel, die zu Schichten verknüpft sind. Des Weiteren wird in der Literatur über einige Hochdruckmodifikationen berichtet [26], von denen bisher, von zwei die Struktur vollständig aufgeklärt ist. Eine davon kristallisiert trigonal, die Strukturelemente sind ebenfalls P_6 -Sessel, die allerdings in *exo* Konformation zu Schichten verknüpft sind und so der Struktur des grauen Arsens entsprechen [27]. Die zweite bildet eine kubisch-primitive Einheitszelle [27]. Von weiteren Allotropen bei hohem Druck wird von Akahama berichtet [28, 29].

Zudem sind drei Allotrope bekannt, die keiner der drei Klassen zugeteilt werden können. Alle drei Modifikationen werden zuerst als ternäre Phosphide in einer CuI Matrix synthetisiert [30–

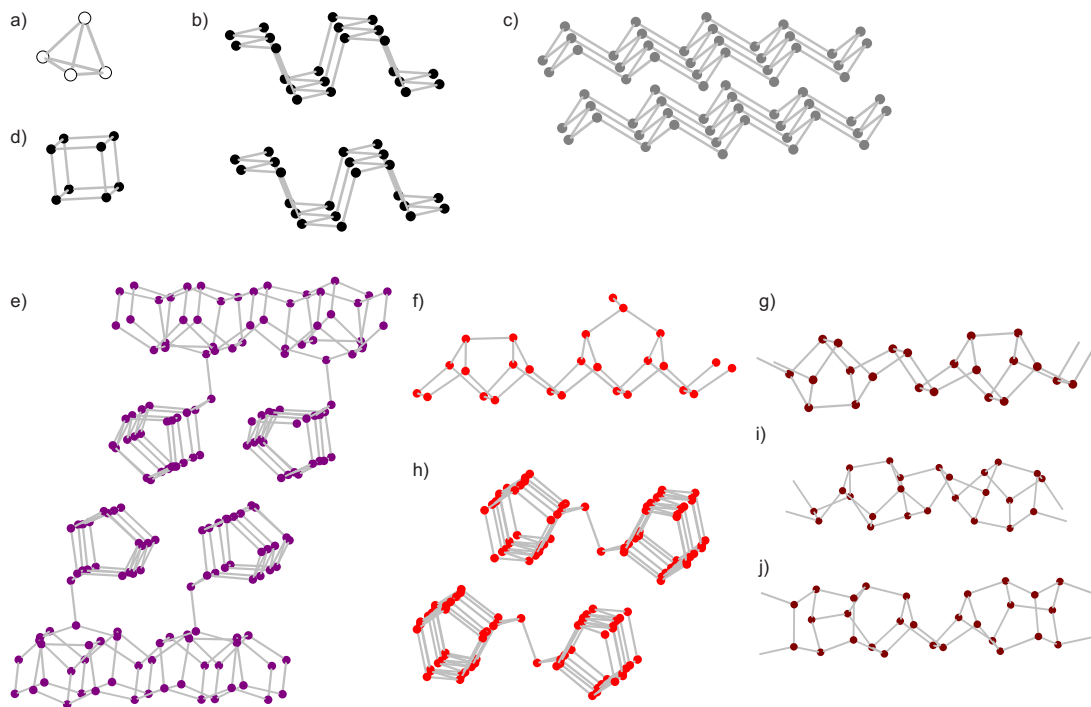


Abbildung 3.1.: Die Modifikationen des Phosphors. a) weißer P, b) schwarzer orthorhombisch, c) schwarzer trigonal, d) schwarzer kubisch, e) violetter, f) Baueinheit von e) und h), h) faserförmiger, g), i), j) drei tubuläre Allotrope.

32]. Erst im Anschluss gelang es Pfitzner et al. zwei der drei Allotrope aus der CuI Matrix zu isolieren [33, 34]. Die vollständige Strukturaufklärung mittels Einkristalldiffraktometrie kann aufgrund des amorphen Zustandes der beiden Allotrope bisher noch nicht erreicht werden.

Umfangreiche quantenchemische Studien zur Stabilität der bekannten Modifikationen werden von Bachhuber et al. durchgeführt und in den Jahren 2014 und 2015 publiziert [35–37]. Bereits zuvor werden Fragmente, Ringstrukturen und polyedrische Bauteile von Häser und Karttunen mit quantenchemischen Methoden vorhergesagt [38–41]. In diesen Arbeiten können erste Hinweise auf die Stabilität von noch nicht vollständig charakterisierten Allotropen aus der CuI-Matrix gefunden werden. Darüber hinaus werden über DFT-Methoden stabile Phosphorstränge in Kohlenstoff-Nanoröhren [42], sowie die Delaminierung von violetterm Phosphor in einzelne Schichten [43] vorhergesagt. Erste experimentelle Ergebnisse von tubularen Phosphorbaueinheiten an der Innenseite von Carbon-Nano-Tubes oder in Form von Nanofasern bestätigen die Qualität der modernen quantenchemischen Methoden [44, 45].

3.2.2. Baueinheiten von Polyphosphiden

Die Verbindungen des Phosphors zeigen eine große Anzahl an verschiedenen Strukturen und chemisch-physikalischen Eigenschaften. Diese Variabilität wird durch die vielfältigen chemischen Eigenschaften des Phosphors verursacht. Bis auf die Elemente Quecksilber, Bismut, Tellur, Polonium und die Gruppe der Edelgase gibt es für jedes andere Element des Periodensystems mindestens eine binäre Phosphorverbindung. In einer Reihe von Übersichtsartikeln beschreiben

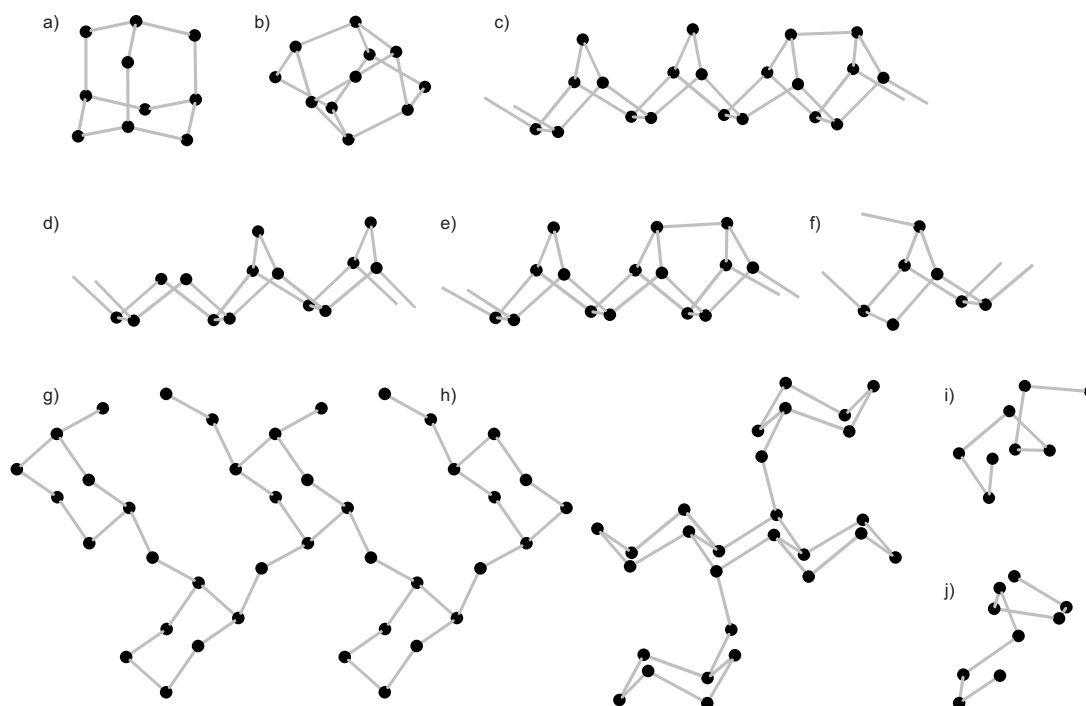


Abbildung 3.2.: Baueinheiten von (Poly-) Phosphiden. a) $[P_{10}]$ Käfig, b) $[P_{11}]$ Käfig, c) - f) tubuläre Baueinheiten von Cu_2P_{20} , $Pb_5I_2P_{28}$, MP_{15} , MP_7 , g) 2D-Netz aus $[P_6]$ Sesseln, h) 3D-Netz aus $[P_6]$ Sesseln, i) $\frac{1}{\infty}[P]$ Kette von SnIP, j) lineare $[P_9]$ Einheit von Ba_5P_9 .

die Autoren Pöttgen, Höhle und v. Schnering die Vielfalt der anorganischen Metallphosphide und Polyphosphide [1]. Die Klasse der Polyphosphide stellt einen Teil dieser Verbindungen dar und kann, anhand der Teilstrukturen des Phosphors, verschiedenen Gruppen zugeteilt werden. So treten isolierte Cluster, cyclische sowie polycyclische Baueinheiten ebenso auf wie ein, zwei oder dreidimensionale polymerartige Baueinheiten [2].

Die Liste der Verbindungen des Phosphors mit cyclischen, polycyclischen oder Cluster-Baueinheiten ist nahezu unüberschaubar lang [1]. Als Beispiel wird die Gruppe von Verbindungen der Zusammensetzung $[M_3M']M''P_{10}$ genannt, die $[P_{10}]$ Käfige analog dem Adamantan ausbildet [46–50]. Für die Verbindung $[Cd_3Cu]CuP_{10}$ wird 2013 zusätzlich ein Phasenübergang beobachtet, in welchem sich aus den $[P_{10}]$ Käfigen Polymere aus $[P_6]$ Ringen und $[P_7]$ Ketten bilden [51]. Neben den dem Adamantan analogen Käfigstrukturen kann von Oleneva 2007 die neue Verbindung $Hg_{12}Ag_{41}P_{88}I_{41}$ mit $[P_{11}]^{3-}$ Käfigen synthetisiert und charakterisiert werden [52].

Als erste binäre Verbindung des Phosphors mit dem Element Blei wurde im Jahr 2014 die Verbindung PbP_7 hergestellt und charakterisiert [53]. Über P-Atome verknüpfte Einheiten von $[P_6]$ Sesseln, ähnlich dem schwarzen Phosphor, bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus, in welchem die Pb Atome liegen (Abb. 3.2). Auf ähnliche Art und Weise sind die P_6 Ringe in Cu_5InP_{16} zu zweidimensionalen Schichten verknüpft, zwischen welchen die Metallatome liegen [54, 55].

Eindimensionale, tubuläre Baueinheiten sind bereits aus den Strukturen des faserförmigen und des violetten Phosphors bekannt. Werden diese Stränge formal nicht untereinander verknüpft, können negativ geladene P-Atome generiert werden, die Metallkationen koordinieren. Diese po-

lyanionischen Strukturen bestehen meist aus kondensierten P4 und P5 Ringen, die zum Teil über P2 Brücken verknüpft werden [1]. Neben den in dieser Arbeit behandelten Strukturen MP_7 [56, 57] und MP_{15} [58–60] existieren eine Vielzahl an weiteren tubularen Strängen. Als aktuelle Beispiele sollen Cu_2P_{20} [54, 55] als binäre, und die Verbindungen $Pb_5I_2P_{28}$ [61], $Cd_{15}Cu_{10}P_{46}$ [51] und $AgSbP_{14}$ [62] als ternäre Strukturen genannt werden. Abbildung 3.2 zeigt einige Baueinheiten der oben erwähnten Polyphosphide. Diese Aufzählung kann nur einen kleinen Ausschnitt der Vielzahl an Baueinheiten der Polyphosphide darstellen. Für eine detaillierte Übersicht wird auf den oben erwähnten Artikel *Phosphides: Solid-state Chemistry* verwiesen [1].

Eine weitere Gruppe in der Klasse der Polyphosphide stellen die linearen $[P_n]$ Ketten dar. Aktuelle Beispiele für diesen Typ sind die beiden binären Erdalkalimetallpolyphosphide Ba_5P_9 [63] mit einer linearen $[P_9]$ Baueinheit und eine Strukturvarianten von BaP_3 [64] mit einer $\frac{1}{\infty}[P_n]$ Kette. Unter den ternären Polyphosphiden sind die beiden Verbindungen $BaAuP_4$ [65] und $SnIP$ [66] Beispiele für unendlich lange P-Ketten.

4. Experimentelle Methoden

4.1. Synthesen und Chemikalien

Synthese

Die Synthesen der vorliegenden Arbeit werden in Kieselglasampullen mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 1 mm durchgeführt. Die Ampullen mit den vorgelegten Edukten werden, nach mehrmaligem Spülen mit Argon unter Vakuum (Restdruck $< 10^{-3}$ mbar), auf eine ungefähre Länge von 8 cm abgeschmolzen. Bei erwarteten Reaktionen eines der Edukte mit der Glaswand werden die Ampullen vorher mit Aceton graphitisiert. Die geschlossene Ampulle wird waagrecht im Muffelofen deponiert, um einen geringfügigen Temperaturgradienten von circa 10 °C zu erhalten. Die maximale Menge an Phosphor liegt bei circa 200 mg. Alle anderen Edukte werden dazu stöchiometrisch passend skaliert. Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Chemikalien werden in der Glovebox gelagert und abgewogen. Die exakten Parameter der Synthesen sind in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bis auf Arsen und CuI werden alle Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4.2. Charakterisierungsmethoden

4.2.1. Pulverdiffraktometrie

Die Proben zur Pulverdiffraktometrie werden im Allgemeinen in einem Achatmörser gemahlen und anschließend in einer möglichst dünnen Schicht zwischen zwei Streifen SCOTCH Magic Tape fixiert. Die Messungen erfolgen in Transmissionsgeometrie an einem STOE STADI P Diffraktometer (Cu-K $_{\alpha 1}$, Ge Monochromator, DECTRIS Mythen1K-Detektor). Zur ersten Phasenanalyse werden Messungen mit einer Dauer von 15 min durchgeführt. Für detaillierte Untersuchungen, wie die Indizierung der Zellparameter, wird 120 min gemessen. Zur Phasenanalyse wird das Programm WinX^{POW} der Firma STOE und die darin enthaltene ICSD Datenbank verwendet [67]. Zudem wird die Datenbank PEARSON'S CRYSTAL DATA verwendet [68].

4.2.2. Einkristalldiffraktometrie

Zur Auswahl der Einkristalle wird ein Stereomikroskop STEMI 508 der Firma ZEISS verwendet. Wenn nötig werden die Kristalle in Paraffinöl und Aceton gewaschen und anschließend mit trans-

Tabelle 4.1.: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Form, Größe	Hersteller	Reinheit / % *
Arsen	Stücke	CHEMPUR	99,9999
Phosphor,rot	Stücke	CHEMPUR	99,999+
Natrium	Stücke	SIGMA-ALDRICH	99,95
Kalium	Stücke	MERCK	98+
Silber	Stücke	CHEMPUR	99,9
Kupfer	Stücke	CHEMPUR	99,999
Indium	Stücke, -100 mesh	ALFA AESAR	
Thallium	Granulat	ALFA AESAR	99,99
Platin	Pulver, < 60 micron	CHEMPUR	99,9
Kupfer(I)iodid	Pulver	**	***
Platin(II)iodid	Pulver	**	***
Blei	Pulver, -100 mesh	ALFA AESAR	99,99
Iod	Stücke	CHEMPUR	99,8

* Herstellerangabe, ** Chemikalie aus Elementen dargestellt, *** röntgenographisch phasenrein

parentem Nagellack auf einen Glasfaden geklebt. Dieser Glasfaden ist mit Bienenwachs in einem Messingzylinder fixiert.

Die Messungen werden an einem IPDS 2T Einkristalldiffraktometer der Firma STOE durchgeführt (Mo-K α strahlung, Graphitmonochromator, Flächenzähler). Für die Bestimmung der Zelle und die Datenreduktion wird das Programm XArea von STOE verwendet [69]. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgt mit Jana 2006 [70]. Die graphische Darstellung der Daten wird mit Hilfes des Programms Diamond durchgeführt.

4.2.3. Diffuse Reflektions UV-VIS Spektroskopie

Die optische Bandlücke der erhaltenen Polyphosphide wird mit diffuser Reflektions UV-VIS Spektroskopie bestimmt. Die Proben werden dazu in eine Halterung aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einer Tiefe von 5 mm gegeben und flach gepresst. Der leere Probenhalter wird als Referenz für den Untergrund verwendet. Für die Messungen wird ein AVANTES Avaspec 2048 Spektrometer mit einer Deuterium-/Halogenlichtquelle (Avalight-DH-S-BAL) und einer Reflektionssonde (FCR-7UV200-2-ME) verwendet.

Die gemessenen Daten werden nach Tauc [71] aufgetragen und daraus die direkte und indirekte Bandlücke bestimmt. Für die Bestimmung der direkten Bandlücke wird $(\alpha h\nu)^2$ gegen $h\nu$ aufgetragen, während zur Bestimmung der indirekten Bandlücke $(\alpha h\nu)^{0,5}$ gegen $h\nu$ aufgetragen wird. α ist hier als $\alpha = (1 - R)^2$ definiert, wobei R die Reflexion mit $R = R_S/R_T$ (R_S als Reflexion der Probe und R_T als Reflexion des Probenhalters) definiert ist. Beide Auftragungen liefern eine steigende Kurve, die gegen Ende in ein Plateau abflacht. Der Schnittpunkt der jeweiligen Regressionsgeraden mit der horizontalen $h\nu$ -Achse liefert den Wert für die Bandlücke.

4.2.4. SEM und EDS Analyse

Es werden sowohl polykristalline Proben als auch röntgenographisch untersuchte Einkristalle mittels Rasterkraftelektronenmikroskopie auf Morphologie und Zusammensetzung untersucht. Die polykristallinen Proben werden mittels einer leitfähigen Polymerfolie auf einem Graphit- oder Aluminiumträger präpariert, während die Einkristalle direkt auf dem an einem Messingpin befestigten Kieselglasfaden vermessen werden können. Hierfür wird ein Rasterelektronenmikroskop von JEOL (JCM-6000 NEOSCOPE) verwendet. Mittels der eingebauten Einheit für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) kann die Zusammensetzung der Proben semiquantitativ untersucht werden. Das Gerät wird bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV betrieben. Die angegebene Standardabweichung wird aus mindestens drei unabhängigen Messwerten an verschiedenen Stellen der Probe errechnet.

4.2.5. Ramanspektroskopie

Messungen der Ramanspektren erfolgen an einem *inVia Raman Microscope RE04* der Firma RENISHAW (CCD-Detektor, 500 mw max. Power). Es stehen zwei Laser unterschiedlicher Wellenlänge zur Verfügung (532 nm und 785 nm). Die Daten werden mit dem Softwarepaket Wire 4.2 build 5037 von RENISHAW verarbeitet [72]. Eine Messung dauert ca. 1 bis 2 min, im Bereich 35 bis 1250 cm^{-1} .

4.2.6. Quantenchemische Rechnungen

Für die quantenchemischen Rechnungen dieser Arbeit wird das Programm CRYSTAL14 [16, 73] verwendet. Die Bandstrukturen und Zustandsdichten werden teilweise mit Hilfe des *Properties* Teiles von CRYSTAL14 und des Programms XCRYSDEN [74] berechnet und abgebildet. Eine detaillierte Beschreibung der quantenchemischen Methoden und der DFT Rechnungen findet sich in Kapitel 5.

5. Quantenchemische Rechnungen

5.1. Dichtefunktionaltheorie und ihre Anwendung in der Festkörperchemie

Eine der wichtigsten Kenngrößen bei quantenmechanischen Betrachtungen von Festkörpern ist die Energie des Systems. Dieses Mehrteilchenproblem, bestehend aus den Wechselwirkungen von Atomkernen und Elektronen untereinander, kann mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung [75] beschrieben werden.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.1)$$

Hier bezeichnet Ψ die Wellenfunktion und E den Energie-Eigenwert des Systems, der durch Anwendung des Hamilton-Operators (\hat{H}) auf die Wellenfunktion erhalten wird. Da die Schrödinger-Gleichung für ein Mehrteilchensystem nicht lösbar ist, werden verschiedene Näherungen getroffen, um die Energie und die Wellenfunktion möglichst exakt zu bestimmen. Durch die Born-Oppenheimer Näherung [76] wird die Bewegung der Atomkerne von der der Elektronen entkoppelt. Grund für diese Annahme ist der große Unterschied in der Masse und die damit einhergehende Trägheit der Kerne im Vergleich zu den schnelleren Elektronen. Die Atomkerne können folglich als statisch betrachtet werden, wodurch die kinetische Energie (\hat{T}_n) der Kerne Null und die Kern-Kern Wechselwirkung (\hat{V}_{nn}) konstant ist. Der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} \quad (5.2)$$

vereinfacht sich dadurch auf:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (5.3)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.4)$$

Die Anteile der kinetischen Energie der Atomkerne und die Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen (\hat{T}_n, \hat{V}_{nn}) fallen weg. Der Term \hat{T}_e beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, \hat{V}_{en} die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen und \hat{V}_{ee} die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Wegen der Abhängigkeit der Elektronen voneinander kann das Vielteilchenproblem auch nach der Born-Oppenheimer Näherung nicht analytisch gelöst werden. Eine Möglichkeit bieten allerdings iterative Lösungsansätze, wie die weit verbreitete Hartree-

Fock Näherung [77]. Diese findet in quantenmechanischen Rechnungen, die kleinere Systeme wie Moleküle betrachten, Anwendung, kann aber teilweise auch für größere Systeme angewendet werden [78]. Die zentrale Größe, die Wellenfunktion Ψ , wird hier als Slater-Determinante einzelner Eielektronen-Wellenfunktionen dargestellt.

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} \quad (5.5)$$

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N)\} \quad (5.6)$$

Diese Eielektronen-Wellenfunktionen $\chi_i(\vec{x}_i)$ werden auch als spin Orbitale bezeichnet, bestehend aus dem räumlichen Teil des Orbitals ($\phi_i(\vec{r})$) und dem Spin-Anteil ($\alpha(s), \beta(s)$).

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r}) \sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (5.7)$$

Durch Veränderungen in den Termen der Wellenfunktion wird nun nach dem Variationsprinzip die Wellenfunktion (Ψ_{trial}) gesucht, für die die Energie am kleinsten und somit der exakten Energie des Grundzustandes am nächsten ist [79].

$$\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (5.8)$$

Durch das Variationsprinzip kann so die Wellenfunktion des Grundzustandes gefunden werden, welche die Energie des Grundzustandes und alle anderen Eigenschaften des Systems beschreibt.

Für Systeme wie kristalline oder biochemische Materialien mit einer großen Anzahl an Atomen ist die Bestimmung der Wellenfunktion sehr schwierig, da sie nicht experimentell zugänglich ist und die Anzahl der Parameter sehr rasch ansteigt. Damit übersteigt der rechnerische Aufwand momentan oft die Möglichkeiten der vorhandenen Rechenkapazitäten, da die Datenmenge unvorstellbar groß wird. Zur Beschreibung kristalliner Materialien wird daher oft die Methode der Dichtefunktionaltheorie verwendet. Grundlage dieser Methode sind die beiden Theoreme von Hohenberg und Kohn [80]. Diese besagen, dass die Wellenfunktion des Grundzustandes $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ über die Grundzustandsdichte $\rho_0(r)$ und die Energie des Grundzustandes eindeutig definiert ist. Die Wellenfunktion kann dadurch als Funktional der Zustandsdichte formuliert werden.

$$\Psi = \Psi[\rho(r)] \quad (5.9)$$

Da die Wellenfunktion dadurch nur noch von der Zustandsdichte abhängig ist, wird das Problem der Lösung der Schrödinger-Gleichung vereinfacht. Die Anzahl der Parameter der Wellenfunktion wird von $3N$ Variablen auf die drei räumlichen Variablen der Elektronendichte reduziert. Die Energie kann als Funktional der Elektronendichte dargestellt werden.

$$E = E[\rho(r)] \quad (5.10)$$

Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, dass die exakte Energie des Grundzustandes eines Systems E_0 durch Variation der Energie der Elektronendichte $E[\rho(r)]$ erreicht werden kann.

$$E[\rho(r)] \geq E_0 \quad (5.11)$$

Durch den darauf folgend entwickelten Formalismus von Kohn und Sham [81] können alle Eigenschaften eines Systems aus der Elektronendichte berechnet werden. Hier wird ein Referenzsystem nicht miteinander wechselwirkender Teilchen erzeugt, indem die kinetische Energie in einen neuen kinetischen Anteil (\hat{T}_S) und ein externes Potential (\hat{V}_S) zerlegt wird.

$$\hat{H}_S = \hat{T}_S + \hat{V}_S \quad (5.12)$$

Für den Grundzustand lässt sich damit, analog zur Hartree Fock Näherung, eine Slater-Determinante (Θ_{SD}) mit Kohn-Sham Orbitalen (φ_i) erstellen. Das effektive Potential, V_S , muss so eingestellt werden, dass $\rho_S = \rho_0$ gilt.

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1(\vec{x}_1) \varphi_2(\vec{x}_2) \dots \varphi_N(\vec{x}_N)\} \quad (5.13)$$

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \text{ mit } \hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (5.14)$$

Das Funktional der Energie kann somit als

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (5.15)$$

dargestellt werden. $T_S[\rho]$ bezeichnet die kinetische Energie des nicht miteinander wechselwirkenden Systems, $J[\rho]$ die Abstoßung der Elektronen untereinander, $E_{ne}[\rho]$ die Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektron und $E_{XC}[\rho]$ das Austausch und Korrelationspotential. Im Funktional $E_{XC}[\rho]$ sind alle verbleibenden Anteile zusammengefasst, die nicht exakt bestimmt werden können [79]. $E_{XC}[\rho]$ beinhaltet neben dem verbleibenden Term der wahren kinetischen Energie, der nicht von T_S abgedeckt wird, die quantenmechanischen Beiträge zum Energiepotential (Selbstwechselwirkung, Austausch, Korrelation). Durch Anwendung des Variationsprinzips wird $E[\rho(r)]$ minimiert und so die exakte Energie des Systems angenähert bestimmt. Die große Herausforderung in der Dichtefunktionaltheorie ist die Bestimmung des Austausch-Korrelations-Potentials durch Näherungen. Die Qualität von Dichtefunktionalrechnungen hängt ausschlaggebend von der Genauigkeit und Qualität des Austausch-Korrelations-Potentials ab. Es existiert eine große Anzahl an verschiedenen Funktionalen, die teilweise auch sehr spezielle Eigenschaften aufweisen. Eines der weit verbreiteten Funktionale ist die Lokale-Dichte-Näherung (local density approximation, LDA). Hier wird E_{XC} als reines Funktional der Elektronendichte behandelt. Für die in Crystal14 durchgeführten Rechnungen wird in dieser Arbeit die Parametrisierung nach Vosko, Wilk und Nusair (VWN) verwendet [82].

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] dr \quad (5.16)$$

Eine weitere Gruppe von Funktionalen bildet die General Gradient Approximation (GGA), in welcher neben der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ auch noch deren Ableitung $\nabla\rho(\vec{r})$ berücksichtigt wird. In dieser Arbeit werden unter anderem die weit verbreiteten Funktionale von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) verwendet [83].

$$E_{XC}^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) F[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] dr \quad (5.17)$$

Zusätzlich dazu werden auch häufig sogenannte Hybrid Funktionale eingesetzt um das Austausch-Korrelations-Potential zu beschreiben. In dieser Klasse von Funktionalen werden die Terme E_X und E_C in verschiedene Anteile aufgeteilt. Diese werden je nach Funktional aus Hartree Fock Termen und DFT basierten Anteilen zusammengesetzt. Bekannte Funktionale dieser Klasse, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, sind B3LYP [84], PBE0 [85–87] und HSE06 [88].

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91} \quad (5.18)$$

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (5.19)$$

$$E_{XC}^{HSE} = a E_X^{HF,SR}(\omega) + (1-a) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (5.20)$$

5.2. Crystal 14

Crystal ist ein ab initio Programm für Festkörperchemie und -physik, welches in der Gruppe von Prof. Roberto Dovesi an der Universität Turin entwickelt wird [16, 73]. In dieser Arbeit wird die Version Crystal14 verwendet, die sechste Version seit 1988. Mit Crystal kann die elektronische Struktur von periodischen Systemen berechnet werden. Dabei werden die Hartree-Fock Näherung, die Dichtefunktionaltheorie oder Hybrid-Näherungen angewandt, um Eigenschaften der betrachteten Systeme zu berechnen. Crystal verwendet die LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals), um die Schrödinger Gleichung zu lösen und Energie und Wellenfunktion zu bestimmen. Das Programm eignet sich besonders für kristalline Materialien, da die Verwendung der Symmetrie aller 230 Raumgruppentypen implementiert ist.

5.3. Geometrieoptimierung

Die Zellparameter der experimentellen Strukturen liefern für quantenchemische Rechnungen nicht immer die besten Ergebnisse. Daher wird die betrachtete Struktur optimiert und somit sichergestellt, dass sie in einem Minimum der Energiefläche liegt und dadurch ein brauchbares Struktur-

modell der Verbindung vorliegt. Aus der optimierten Geometrie und der zugehörigen Wellenfunktion lassen sich daraufhin alle weiteren Größen (z.B. Bandlücke, Schwingungsbanden) berechnen. Startpunkt einer jeden Rechnung ist die Geometrie der Struktur oder die Wellenfunktion dieser. Davon ausgehend können die Kräfte (F) zwischen den Atomen über

$$F = -\frac{dE}{dR} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle \quad (5.21)$$

berechnet werden [89]. R steht dabei für die Abstand zweier Atomkerne. Diese Kraft kann mit der Coulombkraft gleichgesetzt werden. Sind alle interatomaren Kräfte in der Startstruktur berechnet, werden die Atome in Richtung dieser Kräfte sooft verschoben und die Energie des Systems berechnet bis ein Gleichgewicht erreicht ist und dadurch die Energie des Systems bis auf eingestellte Konvergenzkriterien minimiert wird. Für diesen Ablauf von Änderung der Zell- und Lageparameter und Bestimmung der Energie gibt es verschiedene Algorithmen. Einer davon, der Berny Algorithmus, ist in Crystal implementiert [90–92].

Wenn die optimierte Geometrie einer Struktur bekannt ist, können Energie vs. Volumen Kurven berechnet werden, um dadurch die Änderung der Energie mit ansteigendem oder abnehmendem Volumen zu ermitteln. In Crystal14 ist eine zugehörige Funktion, die *equation of states* (EOS), implementiert. Die Energie-Volumen Kurve wird hier nach den Methoden von Murnaghan und Birch angepasst, sowie der Bulkmodulus (B_0) und dessen Ableitung nach dem Druck (B'_0) berechnet [73]. Die Birch- bzw. Birch-Murnaghan Zustandsgleichung lautet

$$E(V) = \frac{9B_0V_0}{16} \left[(B'_0 - 4) \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 + (14 - 3B'_0) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{4}{3}} + (3B'_0 - 16) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] + \left(E(V_0) - \frac{9B_0V_0}{16}(B'_0 - 6) \right) \quad (5.22)$$

wobei B_0 für den Bulkmodul und B'_0 für dessen Ableitung nach dem Druck (p) steht.

$$B_0 = V \frac{\partial p}{\partial V} ; B'_0 = V \frac{\partial B_0}{\partial p} \quad (5.23)$$

Über die Wellenfunktion eines Systems ist dessen elektronische Struktur bekannt und es können elektronische Eigenschaften wie die Bandlücke, die Bandstruktur und die Zustandsdichte (*density of states*, DOS) berechnet werden. Für die Berechnung und Visualisierung der Bandstruktur und der DOS wird das Programm XCrysden [74] zusätzlich zu Crystal14 benutzt. Die Bandstruktur ist formal betrachtet die Dispersionsrelation der Elektronen in einem Gitterpotential. Die Energie wird in Abhängigkeit zum Wellenvektor (\vec{k}) im reziproken Raum innerhalb der Brillouinzone dargestellt. Eine Summe der Bandstruktur stellt die density of states (DOS) dar. Im Gegensatz zur Bandstruktur ist hier die Dichte bzw. Anzahl der Zustände pro Energieniveau dargestellt. Aus diesen beiden Darstellungen können Informationen über die elektronische Struktur des Systems, wie die Art der Bandlücke und die beteiligten Orbitale am Leitungs- und Valenzband, gewonnen werden [14, 79].

Neben den elektronischen Eigenschaften eines Systems können auch Informationen über Atom- und Gitterschwingungen berechnet werden und dadurch IR und Raman aktive Schwingungen untersucht werden.

5.4. Korrektur von Dispersionswechselwirkungen

Neben metallischen ionischen und kovalenten Bindungen spielen langreichweitige Wechselwirkungen wie London-, Dispersions- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen eine große Rolle um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anorganischer Festkörper zu verstehen. Diese Wechselwirkungen spielen eine große Rolle bei der Strukturbildung von DNA und Proteinen oder Wirt-Gast Systemen. Genauso entscheidend sind sie bei der Orientierung von Molekülen in einer chemischen Umgebung, wie Oberflächen oder der Packung in kristallinen Materialien. Gerade für geschichtete Strukturen oder niedrigdimensionale Strukturen wie helikale Stränge oder tubulare, schwach geladene, Baueinheiten sind diese langreichweitigen Wechselwirkungen von großer Bedeutung.

Diese, auch als „weiche“ Wechselwirkungen, bezeichneten Kräfte können bislang kaum durch die modernen GGA Funktionale beschrieben werden [93–95]. Die im Jahr 2006 von Grimme vorgestellte Korrektur stellt einen großen Schritt dar, dieses Problem zu beheben [96]. Durch diese Methode wird eine Korrektur berechnet, welche die Anteile der langreichweitigen Dispersionswechselwirkungen an der gesamten Energie berücksichtigt. Diese Korrektur ist empirisch entwickelt und wird vereinfacht durch

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (5.24)$$

beschrieben. E_{disp} steht hier für die empirische Korrektur der Gesamtenergie um die Beiträge der Dispersionswechselwirkungen. Diese Korrektur ist in Crystal seit Version 14 implementiert. Eine detaillierte Beschreibung der Korrektur und der zugehörigen Parameter findet sich im Crystal14 Benutzerhandbuch [73] und in der Publikation von S. Grimme [96]. Die notwendigen Parameter sind bislang für die Elemente Wasserstoff (^1H) bis (^{54}Xe) bestimmt. Für quantenchemische Rechnungen mit schwereren Elementen wie beispielsweise Cäsium (^{55}Cs), Platin (^{78}Pt) oder Blei (^{82}Pb) können die langreichweitigen Wechselwirkungen demnach nicht mit einbezogen werden.

5.5. Basissätze

Crystal benutzt die *Linear Combination of Atomic Orbitals* Methode (LCAO) für quantenchemische Rechnungen an periodischen Systemen [16, 73]. Die Kristall-Orbitale der Struktur (ψ_i) werden als Linearkombinationen von Bloch-Funktionen (BF, ϕ_μ) behandelt, welche wiederum aus Linearkombinationen lokaler Funktionen (φ_μ) entstehen. Diese lokalen Funktionen können als Atomorbitale (AO) verstanden werden.

$$\psi_i(r; k) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(k) \phi_{\mu}(r; k) \quad (5.25)$$

$$\phi_{\mu}(r; k) = \sum_{\mathbf{g}} \varphi_{\mu}(r - A_{\mu} - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} \quad (5.26)$$

Ein Atomorbital (AO) besteht wiederum aus einer Linearkombination von *Gaussian-Type-Functions* (GTF, G), welche im Input definiert werden.

$$\varphi_{\mu}(r - A_{\mu} - \mathbf{g}) = \sum_{j=1}^{n_G} d_j G(\alpha_j; r - A_{\mu} - \mathbf{g}) \quad (5.27)$$

Die Koeffizienten d_j und Exponenten α_j werden im Input für jede GTF definiert. r stellt die Koordinaten des Elektrons dar, \mathbf{g} den direkten Gittervektor. \mathbf{k} definiert die Gittervektoren im reziproken Raum, A_{μ} die Koordinaten eines Atoms in der Referenz-Zelle. $a_{\mu,i}$ sind Variationskoeffizienten, welche die Bloch-Funktion skalieren, d_j steht für Kontraktionskoeffizienten der primitiven GTFs für einen bestimmten Basissatz, während n_G die Anzahl der GTFs darstellt. Die in der Arbeit verwendeten Basissätze werden zu Beginn des jeweiligen Kapitels mit einer entsprechenden Literaturstelle genannt. Es gibt verschiedene Arten von Basissätzen, sogenannte *all-electron* Basissätze und ECP Basissätze (*effective-core-pseudopotential*), in welchen die Rumpfelektronen des Elementes mit Pseudopotentialen dargestellt werden. Diese ECPs werden in der Regel für schwere Elemente wie Rb, In oder Pb verwendet, da hier der Einfluss der Elektronen der inneren Schalen auf das Bindungsverhalten des Atoms gering ist.

6. Betrachtungen im System SnIP

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in zwei Beiträgen in den Zeitschriften *Advanced Materials* **2016**, *28*, 9783-9791 [66] und *Chemistry - a European Journal* **2017**, *23*, 6452-6457 [97] veröffentlicht. Die Genehmigungen zu Bearbeitung und Nachdruck von Abbildungen und Inhalten wurden beim Verlag eingeholt.

6.1. Struktur und Eigenschaften von SnIP

Die Verbindung SnIP weist eine völlig neue, in der anorganischen Chemie bis dato unbekannte Struktur auf. Die Stränge, bestehend aus einer Helix aus Phosphor und einer aus Zinn und Iod, wurden in dieser Form zum ersten Mal synthetisiert [66]. Die Synthese der phasenreinen Proben erfolgt über eine klassische Festkörperreaktion mit den Edukten Phosphor, Zinn und Iod, sowie Zinntetraiodid als Mineralisator. In einer verbesserten Synthese konnten mit Zinndiiodid (SnI_2) als Mineralisator bessere Ergebnisse erzielt werden [98]. Details zur Synthese sind in der angegebenen Literatur aufgeführt.

6.1.1. Struktur von SnIP

Die Verbindung SnIP kristallisiert in der Raumgruppe $P2/c$ (Nr. 13) mit den Zellparametern $a = 7,934(2) \text{ \AA}$, $b = 9,802(3) \text{ \AA}$, $c = 18,439(9) \text{ \AA}$ und einem monoklinen Winkel $\beta = 110,65^\circ$. Eine helikale $\frac{1}{\infty}[\text{P}^-]$ Kette und eine helikale $\frac{1}{\infty}[\text{SnI}^+]$ Kette bilden eine Doppelhelix. In der Einheitszelle sind zwei Doppelhelices unterschiedlicher Händigkeit in der b - c -Ebene stehend pseudohexagonal angeordnet. Entlang b sind Helices der gleichen Händigkeit gestapelt (Abb. 6.2). Die Atomabstände betragen innerhalb der SnI Helix $d(\text{Sn-I}) = 3,060(2)$ - $3,288(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{P-P}) = 2,170(5)$ - $2,211(5) \text{ \AA}$ innerhalb der Phosphor Helix und liegen somit im Bereich der in der Literatur bekannten Abstände für ternäre und binäre Verbindungen [99].

6.1.2. Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen helfen, die Bindungsverhältnisse und die physikalischen Eigenschaften der Struktur besser zu verstehen. Neben den elektronischen Eigenschaften werden die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Doppelhelices detailliert betrachtet.

Um die Struktur möglichst exakt zu beschreiben, werden unterschiedliche Funktionale verwendet und die Resultate mit der experimentellen Struktur verglichen (Tab. 6.1). Durch Anwendung der Grimme D2 Korrektur in den jeweiligen Rechnungen wird versucht, die interhelikalen Wechselwirkungen zu beschreiben. Für die Berechnung der elektronischen Struktur wird das HSE06

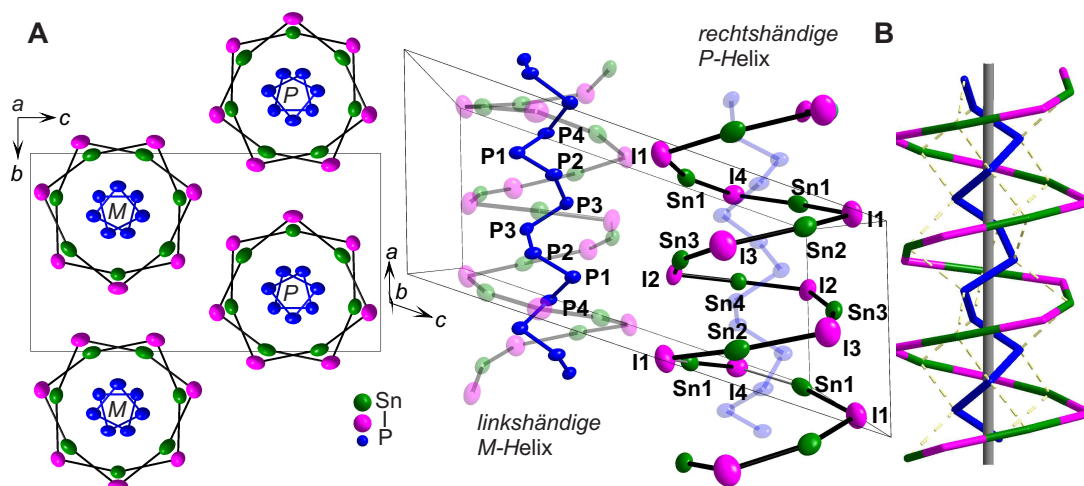


Abbildung 6.1.: Struktur von SnIP in Blickrichtung a und b (A). Schematische Zeichnung der Doppelhelix mit intrahelikalen Sn-P Wechselwirkungen (B). Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [66]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Funktional verwendet, da hier die Volumenänderungen der optimierten Struktur zur experimentell ermittelten am geringsten sind. Die Elemente P und Sn werden mit *all-electron* Basissätzen beschrieben [100, 101], während für Iod ein ECP Basissatz verwendet wird [102]. Durch einen shrinking Faktor von 8 entsteht ein Pack-Monkhorst-Netz von 170 k-Punkten in der reziproken Einheitszelle. Um die Eigenschaften eines einzelnen Stranges im Vergleich zum kristallinen Material zu verstehen, wird aus der Elementarzelle die Baueinheit einer Doppelhelix separiert und durch Translation der Baueinheit in Strangrichtung (a -Achse) ein eindimensionales Polymer konstruiert. Die durch die Raumgruppe vorgegebene Symmetrie fällt weg, wodurch sich aus den bisher vier Lagen für jedes Element sieben Positionen ergeben (21 Atome). Die Geometrie des Polymerstrangs wird mit den gleichen Parametern optimiert wie die kristalline Struktur. Daraus ergeben sich zwei Modelle, um die helikalen Strukturen zu betrachten und deren elektronische Eigenschaften zu berechnen. Die Modelle werden im folgenden Kapitel mit *bulk* für die kristalline Struktur und mit *1D* für das Polymer-Modell bezeichnet.

6.1.3. Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

Die Geometrie der Modelle wird optimiert, um anschließend die elektronischen Eigenschaften und, für das *bulk* Modell, die Raman aktiven Schwingungen bestimmen zu können. Die Ergebnisse für die kristalline Struktur (*bulk*) sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst und in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Achsen der Elementarzelle und das Zellvolumen der optimierten Struktur sind wie erwartet, für die Rechnungen mit LDA als Funktional sowie für die Rechnungen mit Grimme Korrektur im Allgemeinen, kleiner als die experimentell bestimmten Werte [35, 36]. Für die Optimierungen ohne Grimme Korrektur sind die Werte geringfügig größer als die experimentellen. Die optimierte Länge der Wiederholungseinheit des 1D Polymers liegt mit $7,85 \text{ \AA}$ genau in der Mitte der, für die kristalline Struktur berechneten Werte. Diese betragen $7,95$ und $7,74 \text{ \AA}$ für die Rechnungen mit HSE06. Die Struktur der beiden Helices bleibt in der Optimierung stabil.

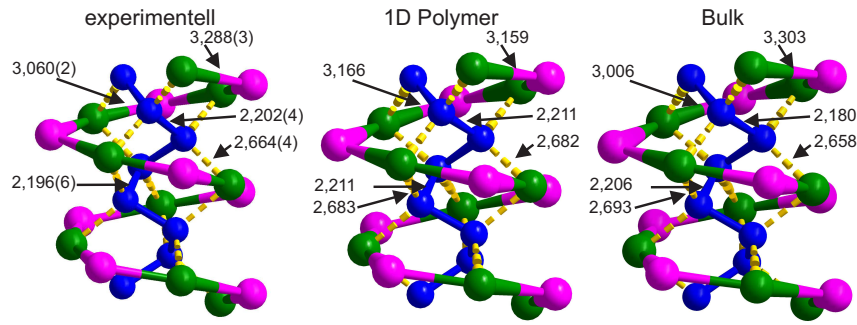


Abbildung 6.2.: Experimentelle und optimierte Baueinheiten der Helices mit Angaben ausgewählter Bindungslängen in Å. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [66]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Tabelle 6.1.: Zellparameter der optimierten Struktur von SnIP mit verschiedenen Funktionalen.

bulk	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	Volumen / Å^3	$\Delta \text{Vol.} / \%$
experimentell	7,93	9,80	18,44	110,06	1346,99	
LDA	7,58	9,40	17,90	111,18	1190,17	-11,64
PBE0	7,99	10,04	18,84	109,57	1422,96	5,64
HSE06	7,95	10,02	18,80	109,67	1410,87	4,74
HSE06 D2	7,74	9,66	18,26	110,33	1280,34	-4,95
PBE	8,11	10,05	18,75	109,51	1440,89	6,97
PBE D2	7,78	9,72	18,32	110,23	1300,29	-3,47
1D Polymer						
HSE 06	7,85					

Die Atomabstände ändern sich nur geringfügig im Bereich von maximal 0,14 Å. Die experimentelle und die optimierten Strukturen mit ausgewählten Atomabständen sind in Abbildung 6.2 abgebildet.

Mittels der mit HSE06 (+ D2) optimierten Strukturen werden die elektronischen Eigenschaften der Doppelhelix berechnet. Der Wert der berechneten indirekten Bandlücke beträgt 1,79 eV und stimmt sehr gut mit der experimentell, via UV-VIS Spektroskopie bestimmten, indirekten Bandlücke von 1,80 eV überein. Über eine zweite experimentelle Methode, die Photolumineszenz-Messung, wird die indirekte Bandlücke mit 1,86 eV bestätigt [66]. Die direkten Bandlücken sind mit berechneten 1,81 eV am D_1 -Punkt sowie experimentellen 1,86 eV für die UV-VIS Spektroskopie nur geringfügig größer. Die Werte für das 1D Polymer liegen mit 2,27 eV für die indirekte Bandlücke und mit 3,23 eV am Γ -Punkt um circa 0,5 eV über denen der kristallinen Struktur. Die Bandstrukturen und die Density of States der beiden Modelle sind in Abbildung 6.3 abgebildet. Der höchste besetzte Zustand des kristallinen Materials liegt zwischen den Punkten D_1 und Y_1 , während der niedrigste unbesetzte Zustand am D_1 Punkt liegt. Für das Modell des 1D Polymers liegt der höchste besetzte Zustand zwischen den Punkten A_1 und Γ . Der weitgehend flache Verlauf der Bänder erklärt den geringen Unterschied zwischen indirekter und direkter Bandlücke.

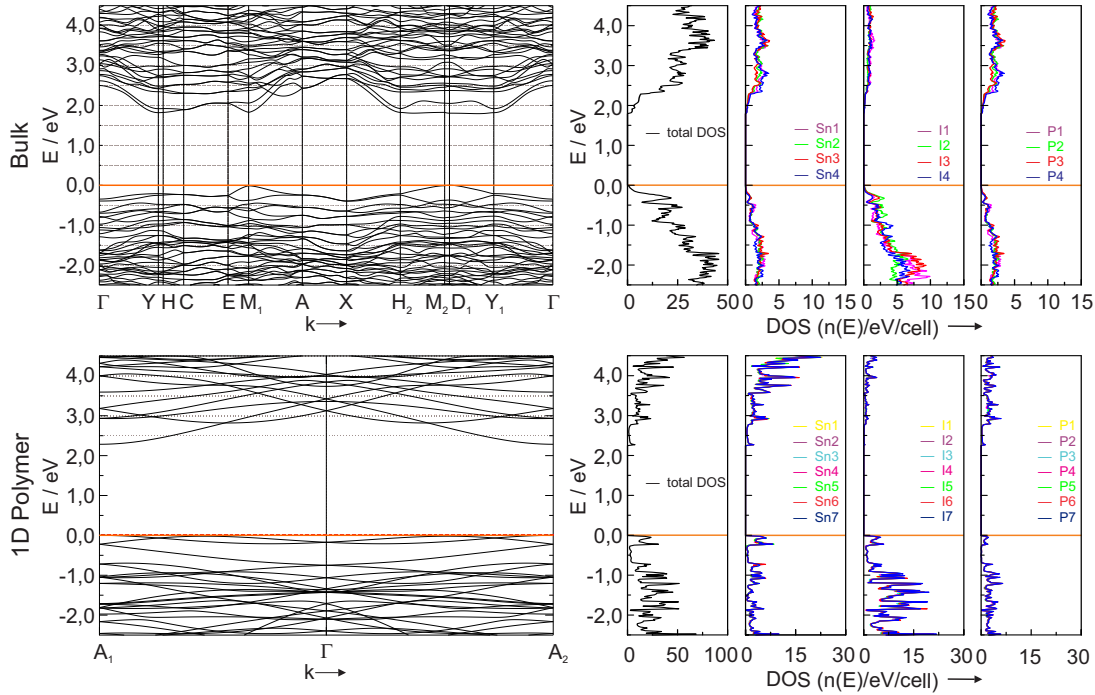


Abbildung 6.3.: Bandstruktur und Density of States von SnIP. Oben: kristalines Bulk Material, unten: eindimensionales Polymer. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [66]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Betrachtet man die Zustandsdichte sowie die Projektion der einzelnen Atomlagen, so fällt auf, dass der Anteil der Iodatome direkt unterhalb des Fermi-Niveaus größer ist als der Anteil der Zinn und Phosphoratom. Für das eindimensionale Modell gilt diese Feststellung nicht, hier tragen die Sn und I Lagen nur geringfügig mehr bei, als die P Lagen.

Die Form der Kristalle der Verbindung SnIP sind lange, dünne Nadeln, die eine erstaunliche Elastizität aufweisen. Diese Eigenschaft kann über die Struktur und die unterschiedlichen Bindungstypen innerhalb und außerhalb der Doppelhelix verstanden werden. Zwischen den Doppelhelices, bestehend aus Zinn, Iod und Phosphor, gibt es keine kovalenten Bindungen oder ionische Wechselwirkungen wie innerhalb der Helices. Die Wechselwirkungen zwischen den Doppelhelices bestehen hauptsächlich aus van-der-Waals Wechselwirkungen und anderen langreichweitigen Interaktionen. Durch Anwendung der Grimme D2 Korrektur in den Geometrieoptimierungen der experimentellen Struktur und dem Vergleich der resultierenden Energien kann die Größenordnung der van-der-Waals Wechselwirkungen abgeschätzt werden. Abbildung 6.4 zeigt *equation of states* (EOS) Rechnungen mit und ohne Grimme Korrektur (HSE06). Die Differenz der beiden Energieminima beträgt 42 kJ mol^{-1} . Da die D2 Korrektur eine empirisch ermittelte Korrektur von langreichweitigen Wechselwirkungen ist, kann über diese Differenz die Größenordnung der van-der-Waals Wechselwirkungen abgeschätzt werden. In [66] werden die EOS Rechnungen mit GGA (PBE) Methoden bestimmt, was eine kleinere Energiedifferenz von 25 kJ mol^{-1} ergibt. Wie in Abbildung 6.4 zu erkennen ist, hat die D2 Korrektur nicht nur Einfluss auf das Zellvolumen und somit auf den Abstand zwischen den Helices, sondern auch auf die Länge der helikalen Baueinheiten. Wird das Modell des eindimensionalen Polymers mit D2 Korrektur betrachtet, nimmt

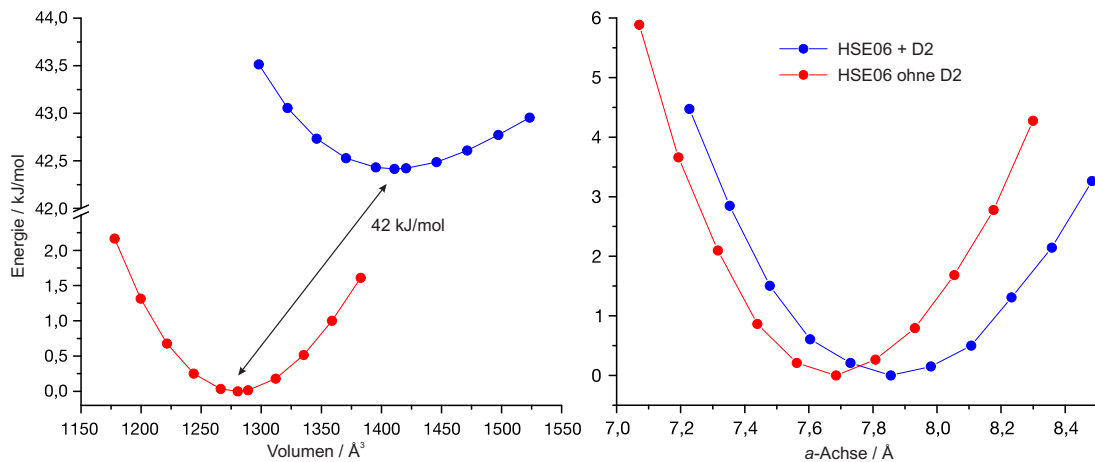


Abbildung 6.4.: Equation of state Rechnung für SnIP mit und ohne D2 Korrektur. Änderung der a -Achse durch Geometrieoptimierung im 1D Modell.

die Länge der Wiederholungseinheit von $7,86 \text{ \AA}$ auf $7,68 \text{ \AA}$ um $0,18 \text{ \AA}$ ab. Daraus ist zu schließen, dass innerhalb der Doppelhelix nicht nur kurzreichweitige Wechselwirkungen wie ionische und kovalente Bindungen zur Stabilität beitragen.

6.1.4. Berechnung der Ramanschwingungen von SnIP

Um die gemessenen Ramanspektren zu verstehen, werden die infrarot- und raman-aktiven Schwingungen berechnet. Abbildung 6.5 zeigt das gemessene Ramanspektrum von SnIP sowie darunter die berechneten Schwingungsbanden des bulk Materials und des 1D Polymers. Die Bereiche der berechneten Schwingungen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Für die kristalline Struktur ist eine geringe Verschiebung hin zu größeren Wellenzahlen gegeben, während für das Modell des 1D Polymers die Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen erkennbar ist. Die gemessenen Schwingungen können grob in drei Bereiche eingeteilt werden. Unterhalb von 250 cm^{-1} überwiegen Schwingungen, die die gesamte Helix betreffen, während zwischen 250 und 400 cm^{-1} Schwingungen der inneren Phosphorhelix angeregt werden. Oberhalb von 400 cm^{-1} werden mehr selektiv einzelne P-P Schwingungen angeregt. Innerhalb der ersten Gruppe ($\nu < 250 \text{ cm}^{-1}$) kann noch einmal unterschieden werden. Unterhalb von 150 cm^{-1} sind die Schwingungsvektoren der äußeren Sn-I Helix deutlich größer als die der P Helix. Die Zinn und Iod Atome strecken und stauchen durch ihre Auslenkung die äußere Helix, während die Phosphorhelix davon weitgehend unberührt bleibt. In Abbildung 6.6 sind exemplarisch einzelne Schwingungen der unterschiedlichen Bereiche mit den zugehörigen, berechneten Wellenzahlen angegeben. Die roten Pfeile symbolisieren die Bewegungen der jeweiligen Atome. Aufgrund der dreidimensionalen Struktur der helikalen Stränge können nicht alle Schwingungen gleich gut abgebildet werden.

6.2. Neue Verbindungen im MXPn Typ

Nachdem die erste anorganische Doppelhelix durch Pfister et al. [66] dargestellt und charakterisiert wurde, drängt sich die Suche nach weiteren doppelhelikalen Strukturen im System MXPn

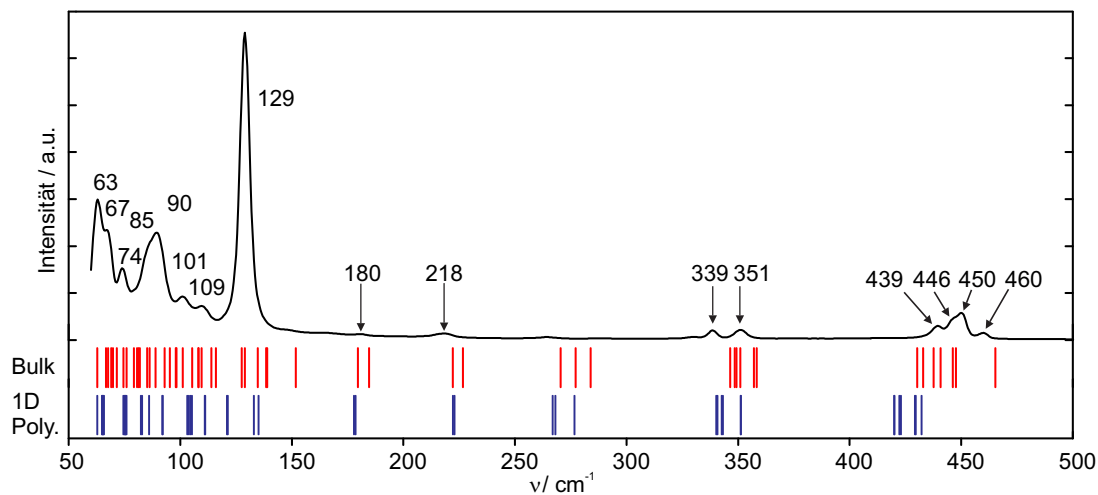


Abbildung 6.5.: Ramanspektrum und berechnete Schwingungsbanden von SnIP. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [66]. Der Abdruck wurde genehmigt.

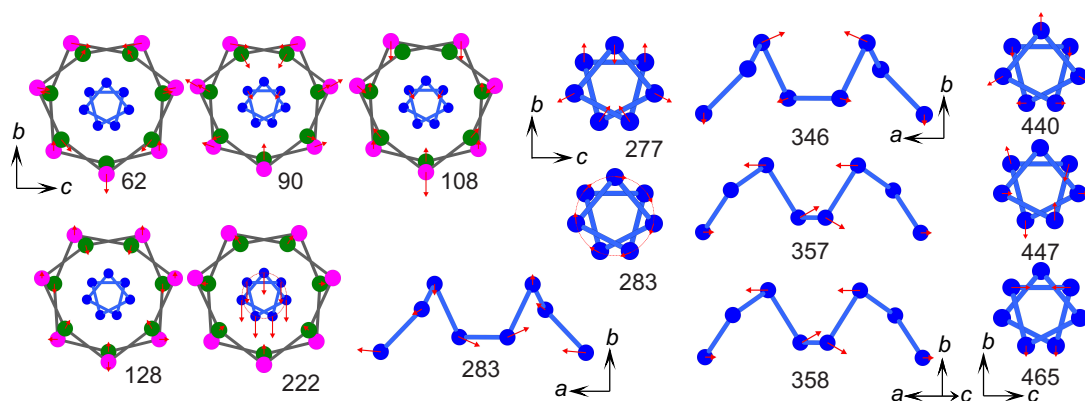


Abbildung 6.6.: Ausgewählte Schwingungsmoden von SnIP. Die roten Pfeile geben die Richtung der Auslenkung der einzelnen Atome wieder. Die Länge der Pfeile ist proportional zur Auslenkung. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [66]. Der Abdruck wurde genehmigt.

auf. Erfolgversprechend scheint hier die Substitution mit weiteren Homologen der Hauptgruppen IV, V und VII. In [66] werden bereits erste Strukturen mit $M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ $X = \text{F, Cl, Br, I}$ und $\text{Pn} = \text{P}$ vorhergesagt. In diesen Rechnungen werden jedoch keine Geometrien optimiert oder elektronische Eigenschaften untersucht. Es wird lediglich eine generelle Einschätzung der Stabilität mittels LDA basierten DFT Rechnungen abgegeben. Um präzisere Aussagen zur Stabilität und Struktur neuer MXPn Verbindungen treffen zu können, werden in dieser Arbeit detaillierte Studien zur Substitution im SnIP-Strukturtypen durchgeführt. Für eine Überprüfung der verwendeten Methoden werden zuerst die Rechnungen aus [66] wiederholt und zusätzlich verschiedene Funktionale und Basissätze verwendet. Aus den Erfahrungen mit SnIP wird dann das HSE06 Funktional für alle weiterführenden Rechnungen verwendet. Um die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Doppelhelices zu beschreiben, wird zusätzlich die Grimme D2 Korrektur verwendet. Lediglich bei den Blei enthaltenden Verbindungen kann aufgrund fehlender C_6 und $R0$ Werte keine Korrektur angewandt werden. Die für die Korrektur notwendigen Kenngrößen C_6 und $R0$ sind in [96] nur für die Elemente H bis Xe publiziert. Durch Substitution im System MXPn mit $M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$, $X = \text{F, Cl, Br, I}$ und $\text{Pn} = \text{P}$ oder As, werden 31 neue Verbindungen erhalten, die im Weiteren untersucht werden. Im Besonderen werden die Stabilität und die Änderungen in den Bindungsverhältnissen betrachtet, sowie die elektronischen Eigenschaften, wie Bandlücke, DOS und Bandstruktur, von einigen ausgewählten Phasen untersucht. Im Bereich der Bindungsverhältnisse werden im Speziellen die Änderungen in der Struktur der beiden Helices, sowie der Abstand der einzelnen Doppelhelices zueinander betrachtet.

6.2.1. Strukturen

In Abbildung 6.9 sind die geometrieoptimierten Strukturen der Modelle MXP dargestellt. Die zugehörigen Bindungslängen und die Abstände der helikalen Stränge zueinander sind in den Tabellen 6.2 und 6.3 aufgeführt. Bei genauerer Betrachtung der Bindungslängen der einzelnen optimierten MXP Strukturen zeigt sich, dass die limitierenden Faktoren zur Bildung und Stabilität die Bindungsverhältnisse der äußeren M-X Helix sind. Die innere Phosphorhelix bleibt weitgehend unverändert. Die P-P Abstände liegen in allen Modellen im Bereich von 2,16 bis 2,27 Å. Die Struktur der äußeren M-X Helix hängt stark von den substituierten Elementen ab. Bereits der einfache Austausch von M oder X genügt, um die Bindungsverhältnisse und damit die Struktur signifikant zu verändern. Da die Gruppe IV Elemente über dative Bindungen an die P-Helix koordinieren, zeigen die freien Elektronenpaare des Phosphors direkt auf die kationischen Sn Atome. Wird nun das Halogenatom ausgetauscht, ändert sich dadurch das Bindungsverhältnis zwischen M und X und somit in der Folge auch die Stärke der dativen Koordination des Metallatoms an die P-Helix. Abbildung 6.7 zeigt die vier Verbindungen der Zusammensetzung SnXP (für $X = \text{I, Br, Cl, F}$). Von SnIP bis SnClP bleibt die Doppelhelix stabil. Vom Iod zum Chlor steigt die Tendenz zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Helices an, was an kleiner werdenden Helix zu Helix Abständen zu erkennen ist (Tabelle 6.3). Für SnFP bricht die Doppelhelix auf und es entstehen neue Sn-F Bindungen, welche die einzelnen Helices unter-

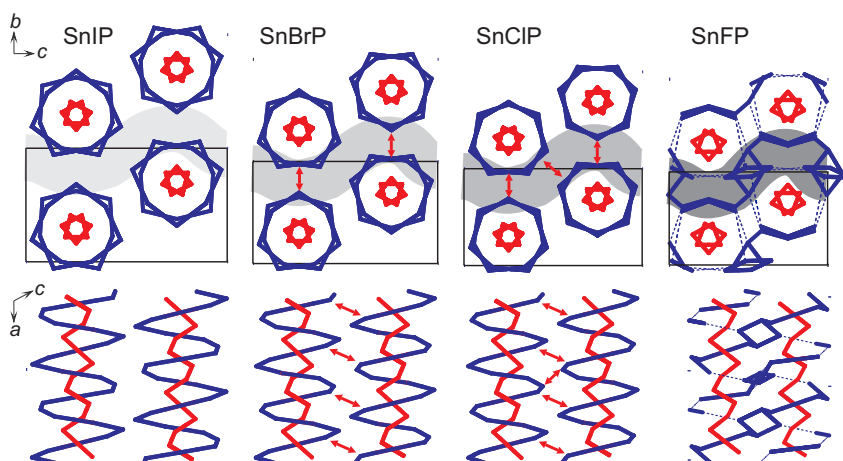


Abbildung 6.7.: Doppelhelix-Strukturen von SnXP. Die äußere Sn-X Helix in blau, die innere P Helix in rot. Die stärker werdenden interhelikalen v-d-W Kräfte sind mit roten Pfeilen dargestellt, die Bereiche dieser Wechselwirkungen sind grau hinterlegt. Für SnFP verschwindet die helikale Struktur und neue Sn-F Baueinheiten entstehen. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

einander verbinden. Die neuen, quadratisch planar koordinierten Sn-F Baueinheiten sind denen in $[P(C_6H_5)_4]_2[Cu_2I_4]$ oder $(CuX)_2P_8Se_3$ [103–106] ähnlich.

Für den Austausch des Gruppe IV Elements ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) sind die Änderungen in der helikalen Struktur nicht so stark wie für den Austausch des Halogens. In Abbildung 6.9 ist in den Spalten eins und zwei zu erkennen, dass die Wechselwirkungen unter den Doppelhelices von Blei zu Silizium konstant bleiben (grau hinterlegter Bereich) und sich dadurch die Abstände d_1 und d_2 kaum ändern. Für Iod und Brom enthaltende Modelle ändert sich die Struktur der Doppelhelix nicht signifikant. Bei den Chloriden werden die M-X Wechselwirkungen immer mehr zum strukturbestimmenden Parameter. Die helikalen Stränge rücken näher aufeinander zu um die van-der-Waals Wechselwirkungen zu maximieren, bis es zur Knüpfung neuer M-Cl Bindungen kommt (rote Pfeile in Abb. 6.7). Für SiClP sind die Si-Cl Bindungen innerhalb der Helix schwächer als die neuen zur benachbarten Helix.

Um die Änderungen im Bereich der langreichweitigen van-der-Waals Wechselwirkung zu untersuchen, liegt es nahe, die Abstände zwischen den einzelnen Helices genauer zu betrachten. Sollen niedrigdimensionale Verbindungen in dünne Schichten delaminiert werden, spielt der Anteil solcher schwacher Wechselwirkungen an der gesamten Bindungsenergie eine große Rolle. Um die Änderung dieser Dispersions-Wechselwirkungen zu bestimmen, werden die Abstände zwischen den Doppelhelices betrachtet. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus der Doppelhelix und der pseudo-hexagonalen Stapelung liegen sich keine zwei Atome derart gegenüber, dass der Abstand der Doppelhelix zueinander über einen Atomabstand bestimmt werden kann. Deshalb werden die beiden Abstände d_1 und d_2 eingeführt, welche folgendermaßen definiert sind. d_1 und d_2 sind der kürzeste Abstand eines Atoms einer Helix zu einer Ebene. Diese Ebenen werden durch die drei äußersten Halogenatome der jeweils benachbarten Helix aufgespannt (Abb. 6.8). Alle Abstände, d_1 , d_2 , sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Als am wahrscheinlich besten delaminierbar erweist sich SiIP. d_1 und d_2 sind hier mit 2,56 und 2,61 Å deutlich größer als bei SnIP mit 2,48

Tabelle 6.2.: Berechnete Bindungslängen für MXPn.

Atome	F	Cl	Br	I
M-X Abstände				
Si	1,70–2,57	2,50–3,11	2,59–3,26	2,84–3,16
Ge	1,89–2,66	2,49–3,27	2,68–3,29	2,86–3,29
Sn	2,19–2,37	2,72–3,15	2,88–3,23	3,13–3,31
Pb	2,33–2,77	2,94–3,13	3,10–3,24	3,21–3,36
P-P Abstände				
Si	2,26–2,27	2,20–2,22	2,21–2,22	2,21–2,22
Ge	2,19–2,24	2,18–2,20	2,20–2,21	2,19–2,21
Sn	2,16–2,21	2,18–2,20	2,17–2,21	2,18–2,21
Pb	2,19–2,21	2,19–2,21	2,19–2,22	2,18–2,23
As-As Abstände				
Si	2,40–2,43	2,41–2,44	2,40–2,45	2,40–2,42
Ge	2,40–2,45	2,39–2,43	2,39–2,42	2,39–2,41
Sn	2,37–2,42	2,39–2,41	2,38–2,42	2,37–2,42
Pb	2,41–2,42	2,41–2,42	2,41–2,42	2,39–2,44

und 2,51 Å. Die Modelle GeIP und PbIP reihen sich zwischen den beiden anderen ein (2,34 und 2,50 Å, bzw. 2,10 und 2,45 Å). Für die Verbindungen MBrP und MClP sind d1 und d2 allgemein etwas kürzer.

Um die Stabilität der berechneten Verbindungen zu bewerten, sind jedoch auch andere Faktoren in die Diskussion mit einzubeziehen. Betrachtet man die formellen Ladungen im Strukturtyp MXPn, so ergibt sich M^{2+} , X^- und P^- . Die äußere Metall-Halogenid Helix wird durch unterschiedliche Wechselwirkungen stabilisiert. Die positiv geladenen Metallatome favorisieren hier die helikale Struktur mit dem Halogenid und stabilisieren gleichzeitig durch freie Elektronenpaare die benachbarten Helices durch v-d-Waals Wechselwirkungen zwischen diesen. Die Stabilität von

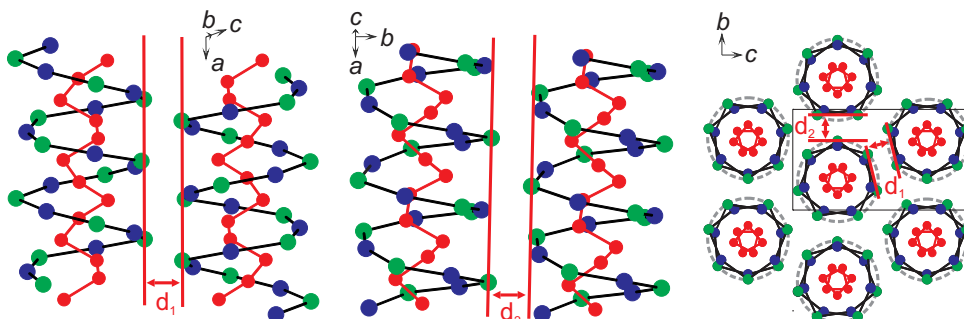


Abbildung 6.8.: Abstände d1 und d2 zwischen zwei benachbarten Helices. Die Abstände (d1, d2) sind als Abstand des äußersten Atoms der Helix zu der von drei oder mehr Atomen der benachbarten Helix aufgespannten Fläche definiert (M in blau, X in grün, P in rot). Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Tabelle 6.3.: Berechnete Abstände d1, d2 zwischen zwei benachbarten Helices.

MXP	d1	d2	MXAs	d1	d2
PbFP	–	–	PbFAs	–	–
PbClP	2,00	2,42	PbClAs	2,02	2,45
PbBrP	2,07	2,45	PbBrAs	2,07	2,46
PbIP	2,10	2,45	PbIAs	2,04	2,39
SnFP	–	–	SnFAs	–	–
SnClP	2,29	2,19	SnClAs	2,24	2,11
SnBrP	2,33	2,29	SnBrAs	2,30	2,19
SnIP	2,48	2,51	SnIAs	2,42	2,46
GeFP	–	–	GeFAs	–	–
GeClP	2,12	2,24	GeClAs	2,22	2,12
GeBrP	2,23	2,28	GeBrAs	2,14	2,24
GeIP	2,34	2,50	GeIAs	2,30	2,44
SiFP	–	–	SiFAs	–	–
SiClP	2,32	2,17	SiClAs	2,21	2,02
SiBrP	2,29	2,32	SiBrAs	2,22	2,14
SiIP	2,56	2,61	SiIAs	2,46	2,52

M^{+II} gegenüber M^{+IV} in Halogeniden nimmt innerhalb der IV. Hauptgruppe zu. SiF_2 beispielsweise ist bisher nicht in der Literatur bekannt. Werden rein die hier durchgeführten Rechnungen betrachtet, sind zwölf der sechzehn Strukturen als stabil zu werten. Für SiClP und die vier Fluoride wird keine helikale Struktur mehr erhalten. Bei Betrachtung weiterer Punkte, die zu einer Abschätzung der Stabilität beitragen, sind wohl die Strukturen der schweren Gruppe IV Elemente (Sn, Pb) am wahrscheinlich leichtesten im Experiment darzustellen. Da die Verbindungsklasse der anorganischen Doppelhelices noch kaum untersucht ist, können auch bisher unbekannte Effekte zu einer Stabilisierung von helikalen Strukturen beitragen.

Nach der Optimierung der Geometrie, unter Freigabe aller Lageparameter für die sechzehn Modelle, kann keine signifikante Änderung der inneren P-Helix festgestellt werden. Die P-P Abstände bleiben für jede der 31 Substitutionen nahezu unverändert. Die durch die Substitution stark zu verändernde äußere Helix hat also nur einen geringen Einfluss auf die Polyphosphidkette im Inneren.

Als weitere Möglichkeit der Substitution im System MXP_n bietet sich, neben dem Austausch von Tetrelen und Halogenen, die Substitution von Phosphor durch Arsen an. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen der sechzehn Modelle MXAs diskutiert. Ähnlich den Ergebnissen der MXP Strukturen zeigen auch hier die Strukturen mit Iod die geringsten Abweichungen von der doppelhelikalen Struktur. Die Bindungslängen und Abstände d1, d2 liegen in sinnvollen Bereichen. Wie in Abbildung 6.10 zu erkennen, zeigen sich, wie auch bei den Phosphiden, für die kleineren Halogenide Br, Cl und F starke Annäherungen der benachbarten Helices sowie erste kovalente Bindungen. Im Gegensatz zu den Phosphiden bilden sich neue

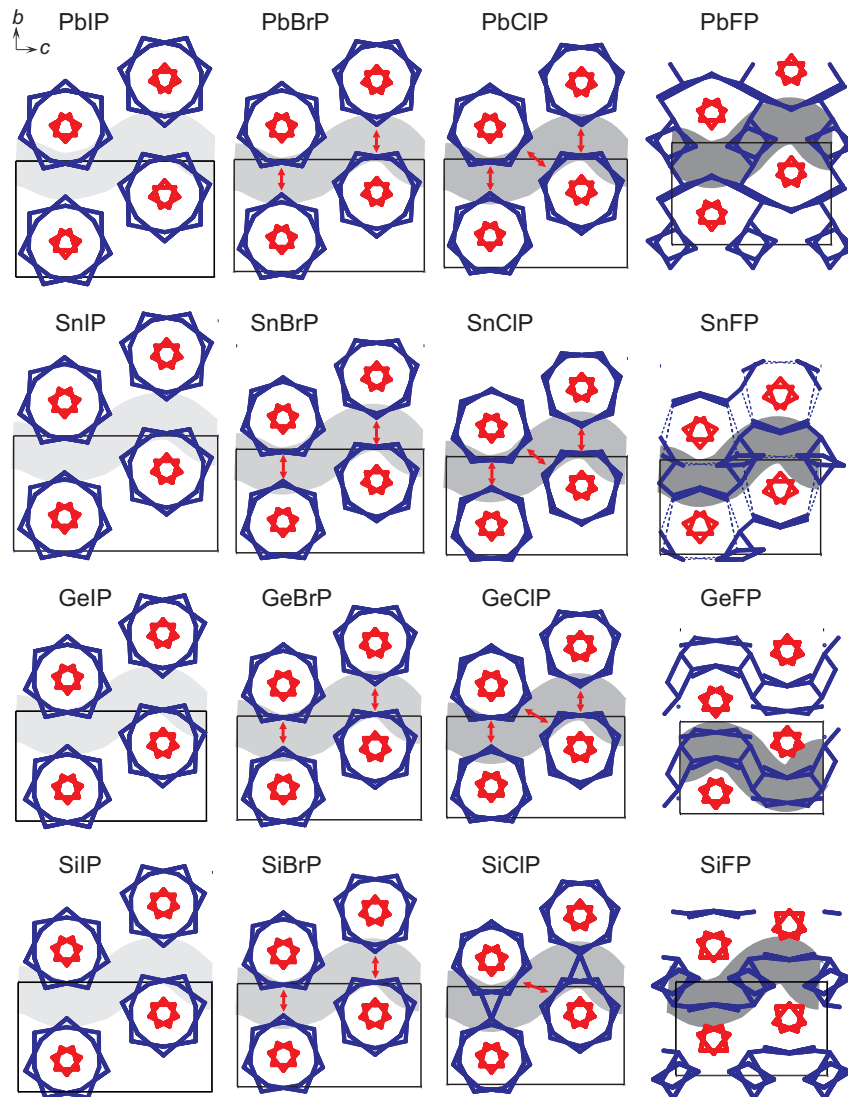


Abbildung 6.9.: Ergebnisse der Modelle MXP, äußere Helix in blau, innere P Helix in rot. Der Anstieg der interhelikalen Wechselwirkungen ist mit roten Pfeilen dargestellt, die Bereiche dieser Wechselwirkungen sind grau hinterlegt. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

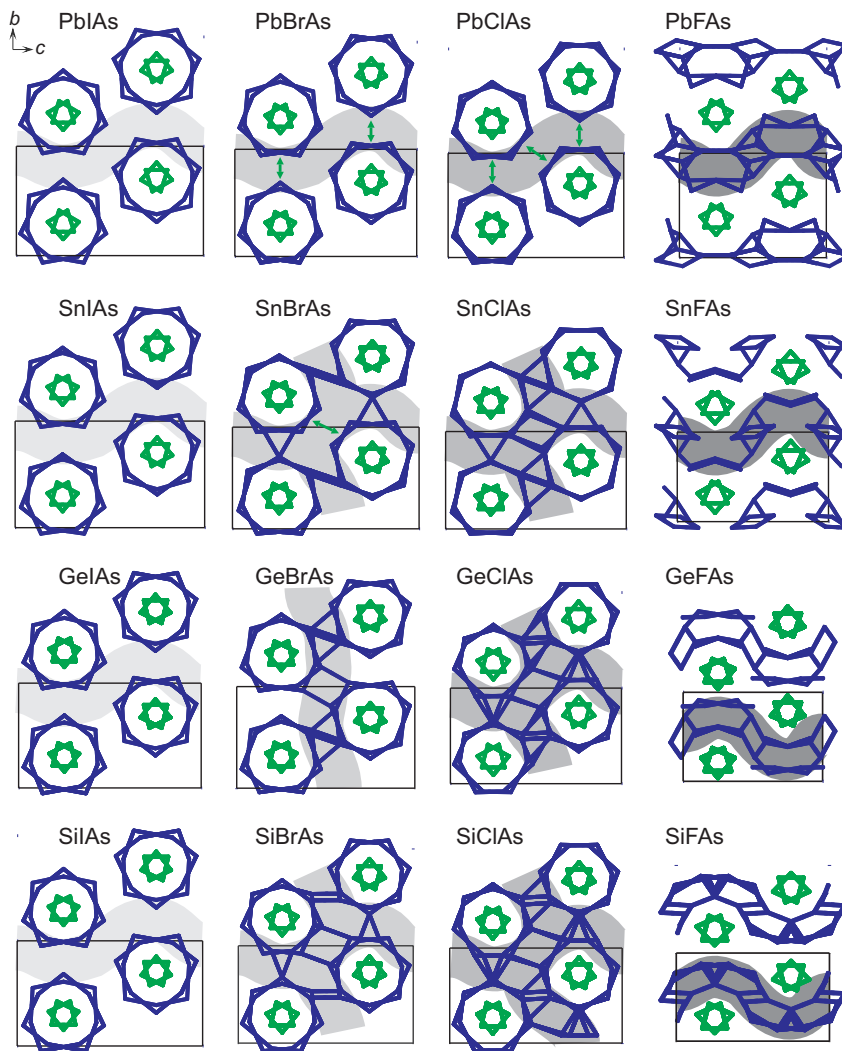


Abbildung 6.10.: Ergebnisse der Modelle MXAs, äußere Helix in blau, innere P Helix in grün. Der Anstieg der inter-helikalen Wechselwirkungen ist mit roten Pfeilen dargestellt, die Bereiche dieser Wechselwirkungen sind grau hinterlegt. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Metall-Halogen Bindungen hier bereits bei SnBrAs und SnClAs aus. Für PbXAs ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) und MIAs ($M = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$) bleibt die helikale Struktur des SnIP-Strukturtyps erhalten, für alle weiteren Modelle werden neue Bindungen mit dem Trend zu anderen Baueinheiten beobachtet.

6.2.2. Elektronische Eigenschaften von MXPn

Die Bandlücke von SnIP liegt mit 1,80 eV in einer Größenordnung, die für Anwendungen im Bereich Solarenergie und Wasserspaltung interessant ist [66]. Zusätzlich zu den Betrachtungen zur Geometrie werden die elektronischen Eigenschaften der 31 substituierten Modellen untersucht. Für alle Modelle wird die Bandlücke berechnet, sowie für ausgewählte Modelle die Bandstruktur bestimmt. Die erhaltenen Bandlücken liegen im Bereich von 1 bis 2,5 eV (Tabelle 6.4). Für die Substitutionen mit Arsen zeigt sich ein klarer Trend zu kleineren Bandlücken im Vergleich zu

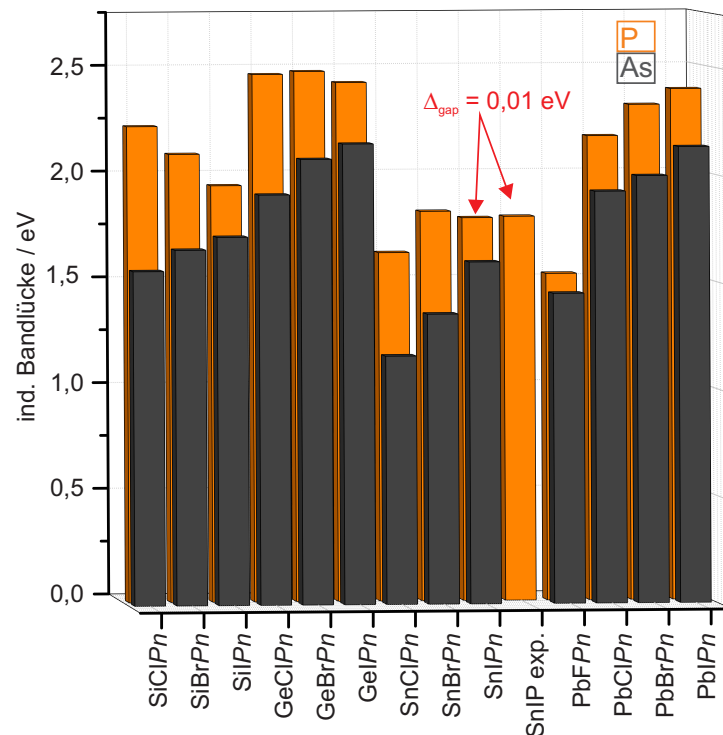


Abbildung 6.11.: Bandlücken der gerechneten Strukturen MXPn. M = Si, Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I; Pn = P, As. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

den Phosphiden, ähnlich zu den Verbindungen der Gruppen 13 und 14 [107–111]. Für die Substitutionsreihen der M-Elemente und der Halogene ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die Änderungen in der Struktur und die daraus folgende, komplexe Bindungssituation, in der die v-d-W Wechselwirkungen einen großen Einfluss haben, sind hier für die genaue Bestimmung der Bandlücke ausschlaggebend. In Abbildung 6.11 werden die Bandlücken der Modelle gezeigt. Als Vergleichswert wird die experimentell bestimmte Bandlücke von SnIP angegeben [66]. Bandstrukturen von zehn ausgewählten Verbindungen werden in Abbildung 6.12 dargestellt. Der Verlauf der Bänder in Valenz- und Leitungsband der 31 substituierten Modelle ist dem in SnIP sehr ähnlich (vgl. 6.3, [66]). Die Bänder verlaufen weitestgehend flach. Die Anzahl der Bänder im Valenzband hängt im dargestellten Bereich, wie erwartet, von den substituierten Elementen ab und ist beispielsweise für SnClP geringer als für SnBrP.

6.2.3. Analyse der Schwingungsmoden von MXPn

Die Strukturen SnXP (X = Cl, Br, I), MIP mit M = Si, Ge, Pb und MXAs (X = Cl, Br, I) werden ausgewählt um die IR- und Raman-Schwingungen zu berechnen (Abbildung 6.13 und 6.14). Bei allen Strukturen ist das für SnIP charakteristische Spektrum zu erkennen und je nach Elementkombination des Modells zu höheren oder tieferen Wellenzahlen verschoben. Für jede Struktur sind eindeutig verschiedene Gruppen von Schwingungen zu erkennen und zuzuordnen (* bis *****). Im Bereich oberhalb von 200 cm^{-1} liegen Streck-, Beuge-, und Torsionsschwingungen

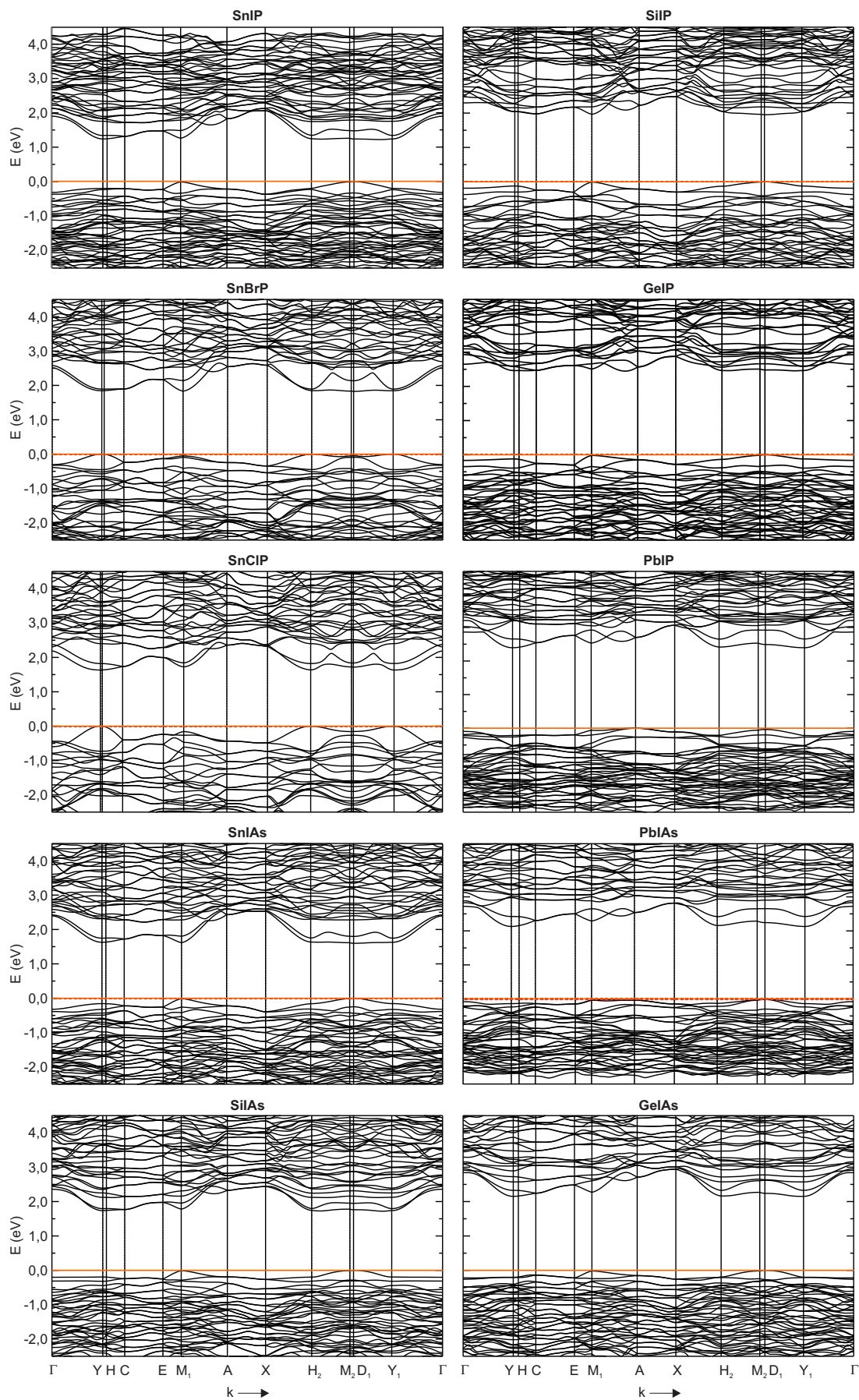


Abbildung 6.12.: Bandstrukturen von zehn ausgewählten Strukturen MXPn. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Tabelle 6.4.: Bandlücken der gerechneten Strukturen MXPn in eV. M = Si, Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I; Pn = P, As.

MXPn	P	As	MXPn	P	As
SiClPn	2,23	1,56	SnClPn	1,63	1,16
SiBrPn	2,09	1,66	SnBrPn	1,82	1,35
SiIPn	1,95	1,71	SnIPn	1,79	1,59
GeClPn	2,47	1,91	PbFPn	1,53	1,44
GeBrPn	2,48	2,08	PbClPn	2,17	1,92
GeIPn	2,43	2,15	PbBrPn	2,32	1,99
SnIP exp.	1,8	–	PbIPn	2,39	2,13

der helikalen Stränge. Im Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} sind charakteristische Deformations- und Gitterschwingungen zu beobachten. Für die Schwingungen oberhalb von ca. 200 cm^{-1} sind die Schwingungsvektoren der Phosphoratome weitaus größer als die Vektoren der äußeren M-X Helix. Schwingungen, die durch die äußere Helix dominiert werden sind vorwiegend im Bereich unter 150 cm^{-1} angesiedelt.

6.2.4. Zusammenfassung

Der Strukturtyp MXPn mit der Verbindung SnIP stellt die erste, rein anorganische Doppelhelix dar. Durch die pseudohexagonale Anordnung der doppelhelikalen Stränge und die unterschiedlichen Arten der chemischen Bindung innerhalb der Struktur weist die Verbindung interessante physikalische und mechanische Eigenschaften wie die Bandlücke oder die Elastizität auf. Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Rechnungen kann ein besseres Verständnis der komplexen Bindungssituation erreicht und die neuartige Struktur verstanden werden. Wie durch Experiment und DFT Rechnung ermittelt, beträgt die indirekte Bandlücke $1,80\text{ eV}$, was die Verbindung für Anwendungen in der Halbleitertechnik interessant macht. Des Weiteren können die Wechselwirkungen zwischen den Doppelhelices und damit die Stabilität der Struktur mit van-der-Waals Wechselwirkungen erklärt werden. Diese Art der Wechselwirkung trägt auch dazu bei, die Verbindung leicht zu suspendieren und zu delaminieren, wie von Pfister in [66] gezeigt. Zudem wird versucht, über DFT Methoden neue Verbindungen des Strukturtyps MXPn zu finden. Durch Substitution von M (Si, Ge, Sn, Pb), X (F, Cl, Br, I) und Pn (P, As) werden insgesamt 31 Modelle neuer Verbindungen konstruiert und mit quantenchemischen Methoden untersucht. Die Geometrieoptimierungen zeigen für die Phosphide, bis auf die Verbindungen der leichten Homologe Si und F, stabile Strukturen. Für die sechzehn arsenhaltigen Strukturen führt die Strukturoptimierung bei mehreren Modellen zu neuen Baueinheiten, wobei die doppelhelikale Struktur zerstört wird. Die Bandlücken der 31 Modelle liegen im Bereich von 1 und $2,5\text{ eV}$ und sind somit alle für potentielle Anwendungen interessant. Die schwereren Homologe wie etwa PbIP oder SnBrP zeigen die geringsten strukturellen Änderungen im Vergleich zu SnIP und werden somit als am wahrscheinlichsten synthetisierbar eingestuft. Die Modelle mit leichteren Homologen zeigen stärkere Veränderungen in der helikalen Struktur und können

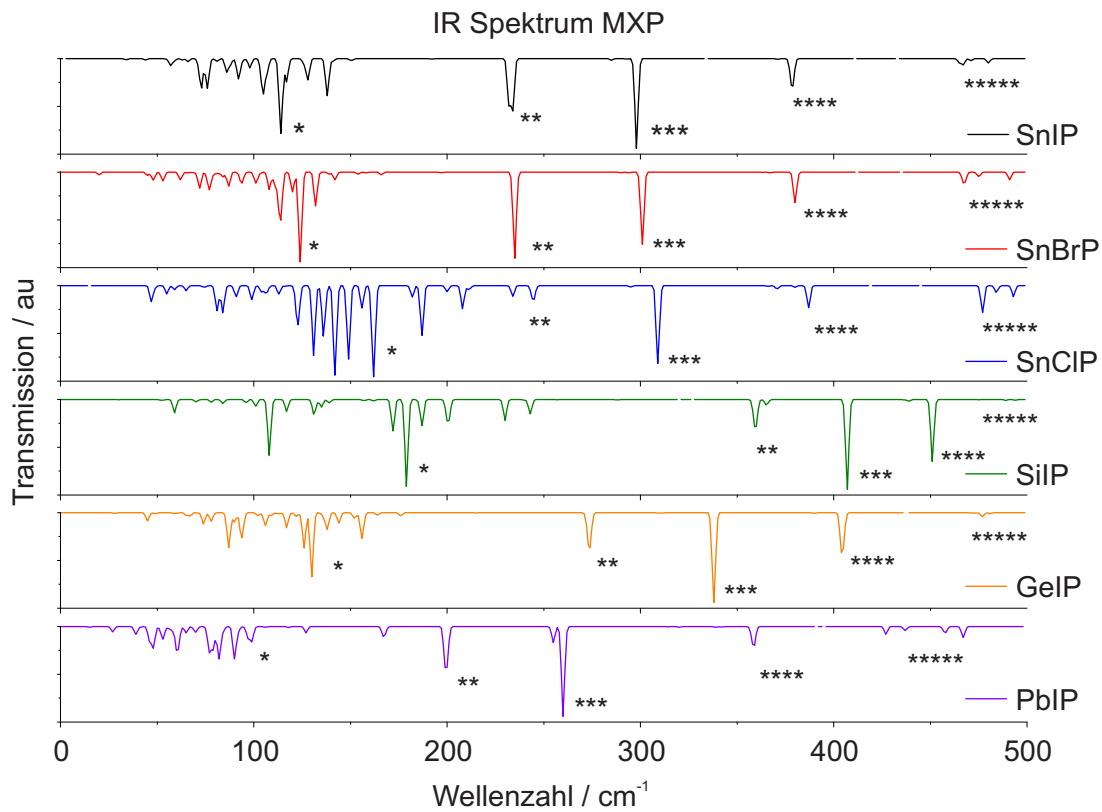


Abbildung 6.13.: Berechnete IR Spektren der MXP Phasen. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

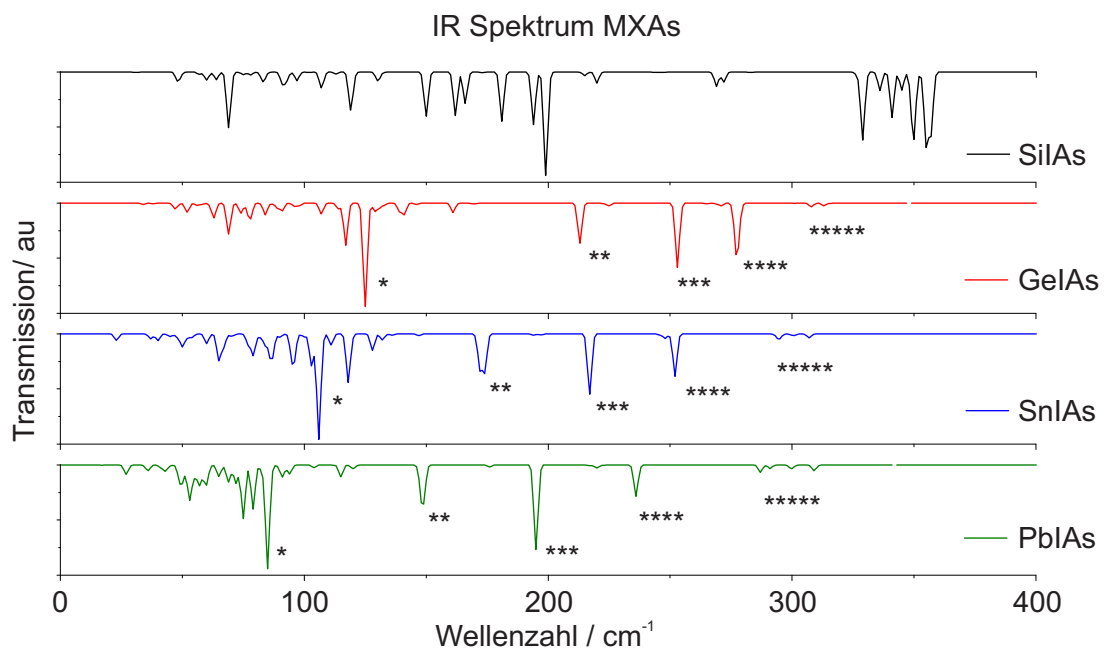


Abbildung 6.14.: Berechnete IR Spektren der MXAs Phasen. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

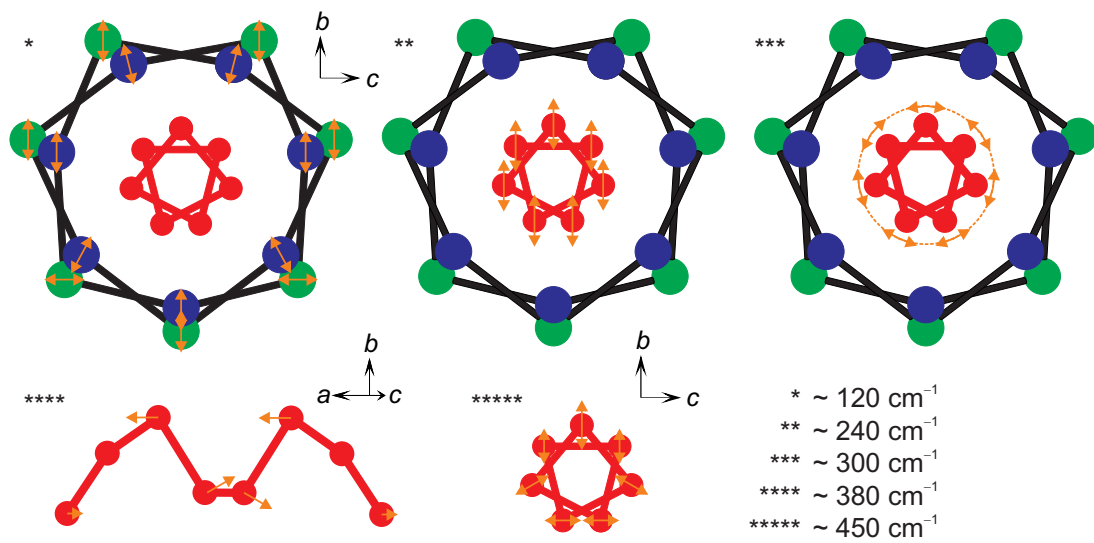


Abbildung 6.15.: Charakteristische Schwingungsmoden der einzelnen Gruppen in der MXPn Struktur. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [97]. Der Abdruck wurde genehmigt.

daher im Strukturtyp MXPn als weniger stabil angesehen werden. Die Arbeit zeigt, wie mit quantenchemischen Methoden die faszinierenden Eigenschaften neuer Verbindungen erklärt und Prognosen für weitere Vertreter dieses neuen Strukturtyps erstellt werden können.

7. Die feste Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

7.1. NaP_7 ein Polyphosphid im LiP_7 Strukturtyp

Große Teile der hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in zwei Beiträgen in den Jahren 2015 und 2017 in der *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, 641, 1395-1399 und *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, DOI 10.1002.zaac.201700212 veröffentlicht [57, 112]. Die Genehmigungen zu Bearbeitung und Nachdruck von Abbildungen und Inhalten wurden beim Verlag eingeholt.

Die Verbindung NaP_7 wurde erstmals im Jahr 1972 in einer Veröffentlichung in der Zeitschrift *Naturwissenschaften* erwähnt [56] und anschließend in der Doktorarbeit von W. Wichelhaus 1972 publiziert [113]. Im Zuge der Untersuchungen im System Alkalimetall-Phosphor wurde die Verbindung von Grotz et al. neu synthetisiert und bezüglich ihrer Struktur und Eigenschaften charakterisiert [57]. Die elektronischen Eigenschaften und die Berechnung der ramanaktiven Schwingungen werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt.

7.1.1. Die Struktur von NaP_7

Die Verbindung NaP_7 ist ein Vertreter des LiP_7 Strukturtyps [56]. Sie kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142), mit $a = 14,2265(8)$ Å, $c = 14,6784(9)$ Å. Die Phosphoratome liegen in $[\text{P}_7]^-$ Strängen vor, die in Richtung der c -Achse um eine 4_1 -Schraubenachse verlaufen. Der Nomenklatur nach Baudler [114, 115] zufolge können die Phosphorstränge als verdrehte ($P2[P3]P2$) Wiederholungseinheiten entlang der c -Achse beschrieben werden (Abb. 7.1). In der Einheitszelle liegen vier dieser Stränge in zwei Reihen nebeneinander vor. Um die $[\text{P}_7]^-$ Baueinheiten zu beschreiben, sind vier kristallographisch unterschiedliche Positionen notwendig (P1-P4). Eine dieser vier Lagen ist zweibindig zum Phosphor (2b), die restlichen drei weisen drei P-P Bindungen (3b) auf. Die Natriumatome, welche zwischen den P-Strängen angeordnet sind, werden mit einer Lage (Na1) beschrieben. Die Bindungslängen liegen im für Polyphosphide üblichen Bereich zwischen 2,15 und 2,30 Å [1]. Die (2b)-P1 Lage wird zusätzlich von zwei Na-Atomen koordiniert ($d(\text{Na-P1}) = 2,95(1)$ Å), während die (3b)-P3 und P4 Positionen von einem Na-Atom ($d = 3,04(1); 3,05(1)$ Å) benachbart sind. Die (3b)-P2 Position weist keine Nachbarschaft zu Na-Atomen auf. Detaillierte Informationen wie Bindungslängen und Lageparameter sind im Anhang A34 aufgelistet.

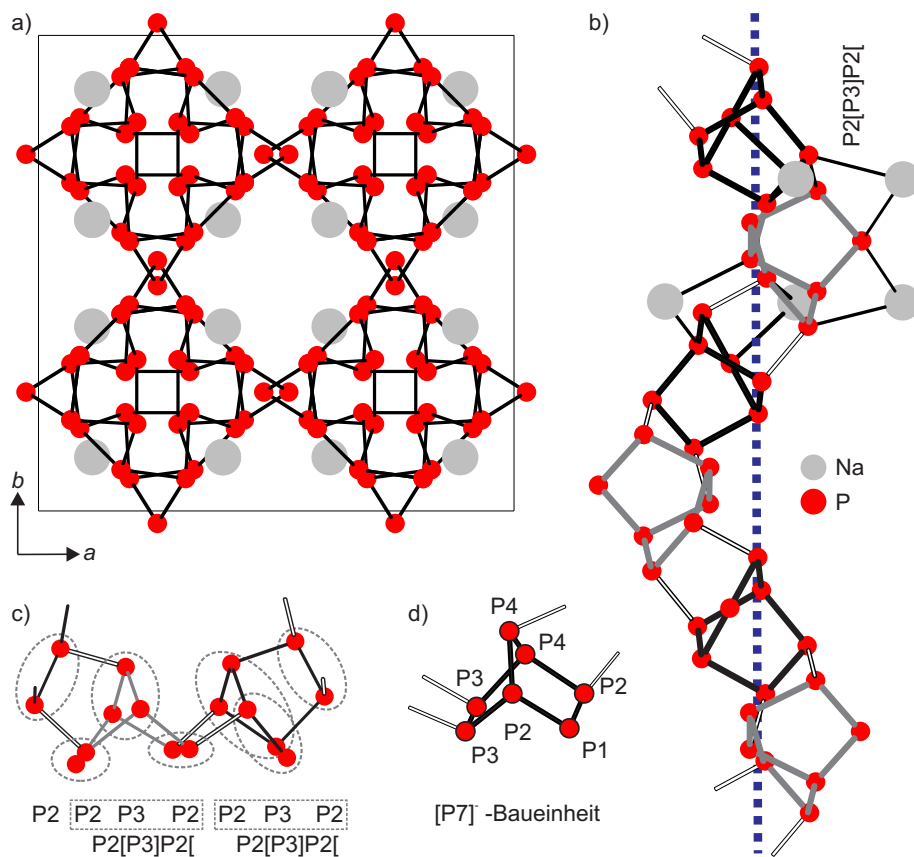


Abbildung 7.1.: a) Einheitszelle von NaP_7 , b) Koordination von Na an eine $[\text{P}_7]^-$ -Baueinheit, die lilafarbene, gestrichelte Linie stellt die 4_1 Schraubenachse dar. c) Teil eines P-Stranges mit Baudler Nomenklatur, d) $[\text{P}_7]^-$ -Baueinheit mit Bezeichnung der einzelnen Lagen (P1-P4). Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [57, 112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Tabelle 7.1.: Zellparameter der Geometrieoptimierungen von NaP_7 mit verschiedenen Funktionalen. Rechts: Bandlücken der optimierten Strukturen.

	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Vol. / Å^3	$\Delta\text{Vol.} / \%$	Bandlücke (dir./indir.) / eV
Lit. [116, 117]	14,2265(8)	14,6784(9)	2970,8(3)		2,02 / 1,74
LDA	13,7318	14,4557	2725,80	-8,23	1,57 / 1,53
PBE0	14,2262	14,7902	2993,30	0,76	3,18 / 3,17
PBE	14,3185	14,9190	3058,67	2,96	1,70 / 1,69
HSE	14,2296	14,7971	2996,13	0,85	2,52 / 2,51
PBE D2	13,9183	14,6417	2836,38	-4,53	1,66 / 1,64
HSE D2	13,8443	14,5709	2792,73	-5,99	2,48 / 2,47

7.1.2. Quantenchemische Rechnungen

Basissätze und Funktionale

Ziel quantenchemischer Rechnungen an bekannten Strukturen ist immer die möglichst exakte Beschreibung der chemischen Struktur sowie eine gute Übereinstimmung der Größen, die sowohl physikalisch messbar als auch berechenbar sind. Im Zuge dessen werden verschiedene Funktionale und andere Parameter sowie deren Kombination für NaP_7 getestet und die Ergebnisse untereinander und mit bekannten Größen verglichen. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen mit unterschiedlichen Funktionalen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die geringste Änderung der Zellgeometrie und somit die wohl beste Beschreibung der Struktur erfolgt mit PBE0 als Funktional. Die Vergrößerung des Zellvolumens beträgt hier nach der Geometrieoptimierung nur 0,76 %. Eine ebenso gute Beschreibung der Geometrie liefert da HSE06 Funktional (0,85 %), während die Volumenänderung für PBE und LDA (2,96 % und -8,25 %) deutlicher ausfällt. Zur besseren Beschreibung der Dispersions-Wechselwirkungen zwischen den helikalen Phosphorsträngen wird die Grimme D2 Korrektur eingeführt. Durch die, dadurch berücksichtigten, anziehenden Kräfte innerhalb der Struktur sinkt das Zellvolumen im direkten Vergleich zu den Optimierungen ohne D2 Korrektur. Für alle verwendeten Funktionale bleibt die charakteristische helikale Struktur erhalten. Die Änderungen der Bindungslängen und Lageparameter sind sehr gering. Für die später verwendete Optimierung mit PBE und D2 sind die Werte im Anhang (A34 und A35) aufgeführt. Die Unterschiede in den Abständen betragen maximal 0,1 Å.

Die Bandlücke von NaP_7 wurde von Carolin Grotz [116] und Thomas Wylezich [117] über diffuse UV-VIS Spektroskopie und Tauc-Plot experimentell bestimmt (dir. BL. = 2,02 eV, indir. BL. = 1,74 eV). Diese und die Zellparameter, werden am besten durch die Rechnungen mit PBE als Funktional mit Anwendung der Grimme D2 Korrektur wiedergegeben. Die Bandlücke ohne D2 Korrektur ist zwar wenig größer, für die bessere Beschreibung der Dispersions-Wechselwirkungen wird jedoch im Folgenden diese Kombination verwendet.

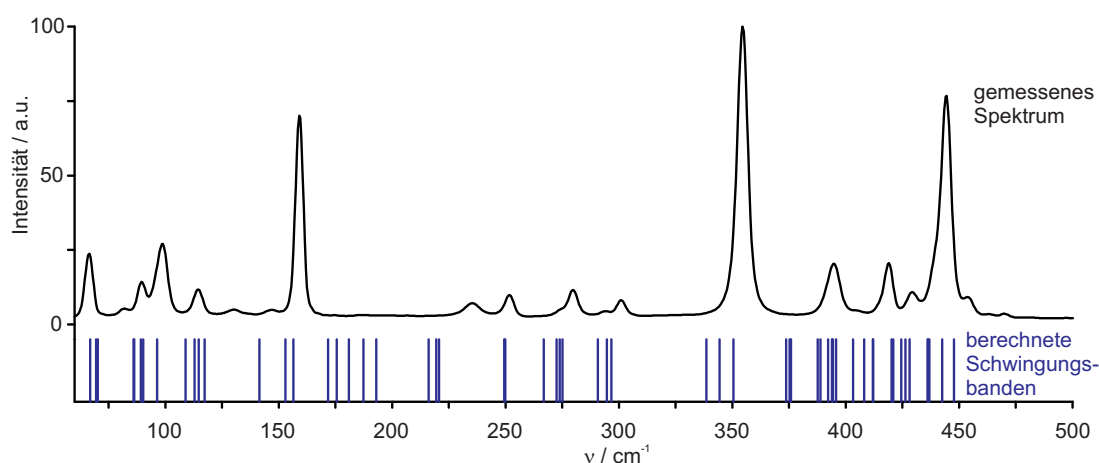


Abbildung 7.2.: Gemessenes Ramanspektrum von NaP_7 (schwarz) sowie die berechneten Schwingungsbanden (blau).

Elektronische Eigenschaften von NaP_7

Zusätzlich zur Bandlücke werden die Zustandsdichte (Density of States, DOS) sowie die Bandstruktur berechnet. Eine detaillierte Diskussion dazu erfolgt in Kapitel 7.4.3, auf Seite 54 im Zusammenhang mit der Substitution von Arsen auf die Phosphorpositionen.

7.1.3. Ramanspektroskopie von NaP_7

Zusätzlich zu den in [57] durchgeführten Methoden zur Charakterisierung werden die Raman-schwingungen von NaP_7 gemessen und die Schwingungsfrequenzen über DFT-Methoden berechnet. In Abbildung 7.2 sind das gemessene Spektrum und die berechneten Schwingungsbanden dargestellt. Diese stimmen gut mit den gemessenen Daten überein. Drei unterschiedliche Gruppen von Schwingungen sind zu erkennen und können bestimmten Arten von Schwingungen zugeordnet werden. Im Bereich unter 180 cm^{-1} sind hauptsächlich Gitterschwingungen und Deformationsschwingungen der gesamten Baueinheit zu beobachten. Im Bereich höherer Wellenzahlen handelt es sich mehr um Schwingungen einzelner Teile des Phosphorstranges. Da die Struktur des $[\text{P}_7]^-$ -Stranges durch die 4_1 Schraubenachse schwer abzubilden ist, wird auf eine detaillierte Beschreibung einzelner Schwingungsmoden verzichtet.

7.2. Substitution von NaP_7 mit Arsen

7.2.1. Motivation

Polyphosphide mit niedrig-dimensionalen Phosphorsträngen weisen oft interessante Bandlücken im Bereich zwischen 1 und 2 eV auf [1, 57, 60] und stellen somit Alternativen für Anwendungen in der Halbleitertechnik dar. Da das Element Arsen als höheres Homolog des Phosphors teils ähnliche chemische Eigenschaften aufweist, sind einige Phosphormodifikationen, Phosphide oder Polyphosphide mit Arsen substituierbar [1]. Durch die Substitution mit Arsen werden die Phosphorstrukturen reicher an Elektronen, was zu Änderungen in der elektronischen Struk-

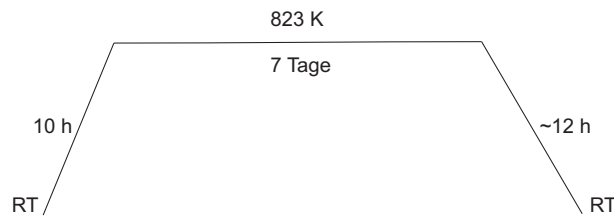


Abbildung 7.3.: Temperaturverlauf der Synthese der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$.

tur führt. Durch einen gezielten Einbau elektronenreicherer Homologe können die elektronischen Eigenschaften bewusst gesteuert werden. Durch die Substitution von As auf die Positionen des Phosphors wird die Elementarzelle nach Vegard [118] größer. Dies führt zu größeren Abständen zwischen den Polyphosphidsträngen, was wiederum eine bessere Delaminierung der Verbindung ermöglichen kann. Durch die genaue Analyse der Substitution von As in die P-Stränge werden auch zusätzliche Erkenntnisse über das Bindungsverhalten der $[\text{P}_7]^-$ -Baueinheiten und zur Packung von niedrigdimensionalen Phosphorsträngen erhalten.

7.2.2. Synthese von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

Die Edukte werden im stöchiometrischen Verhältnis $\text{Na} : (1 - x) \cdot \text{P} : (x) \cdot \text{As}$, in Schritten von 0,1 eingewogen. Die Reaktion wird nach dem in Abbildung 7.3 abgebildeten Temperaturprogramm durchgeführt. Die Edukte werden innerhalb von 10 h auf 823 K erhitzt, für sieben Tage belassen und durch Abschalten des Ofens in etwa 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Proben bilden nadelförmige Kristalle, sind an Luft stabil und können charakterisiert werden. Mit ansteigendem Gehalt an Arsen kann ein Farbverlauf von rot nach dunkelrot festgestellt werden.

7.2.3. Strukturanalyse von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

Pulverdiffraktometrie

Die erhaltenen Proben werden mittels Pulverdiffraktometrie auf ihre Phasenreinheit untersucht. Die feste Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ wird für $x = 0,1$ bis $0,8$ und $2,5$; $3,0$ und $3,5$ in der LiP_7 Struktur erhalten. Für die x -Werte von $0,9$ bis $2,4$ und oberhalb von $3,5$ entsteht die Verbindung NaP_{15} . Die Verbindungen im LiP_7 -Strukturtyp werden indiziert und damit die Zellparameter bestimmt. Diese zeigen ein Vegard'sches Verhalten [118] und steigen mit höherem Substitutionsgrad konstant an (Abb. 7.4, Tabelle 7.2). In Abbildung 7.5 sind Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ im LiP_7 Strukturtyp dargestellt. Eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ Werten mit einem ansteigendem Anteil an Arsen und die damit einhergehende Vergrößerung der Elementarzelle ist klar zu erkennen. Vollständige Pulverdiffraktogramme (10 - $80^\circ 2\theta$) werden im Anhang dieser Arbeit gezeigt (Abb. A1).

Röntgenbeugung am Einkristall

An Einkristallen der nominellen Zusammensetzung $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ wird Röntgenbeugung durchgeführt. Der niedrige und höchste Arsen-Gehalt wird bewusst ausgewählt, um so

Tabelle 7.2.: Indizierte Zellparameter von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ ($x=0,1-0,8; 2,5; 3,0; 3,5$) aus Pulverdiffraktogrammen.

x	a / Å	c / Å	Volumen / Å ³
0,0	14,204(4)	14,681(6)	2962(2)
0,1	14,23(5)	14,688(7)	2974(2)
0,2	14,235(4)	14,702(3)	2979(2)
0,3	14,241(3)	14,704(2)	2982(1)
0,4	14,270(6)	14,711(9)	2995(3)
0,5	14,272(4)	14,732(5)	3001(1)
0,6	14,291(5)	14,751(3)	3013(2)
0,7	14,315(3)	14,795(3)	3031(1)
0,8	14,33(1)	14,82(1)	3042(1)
2,5	14,472(2)	15,082(3)	3158(1)
3,0	14,497(7)	15,17(1)	3187(2)
3,5	14,528(3)	15,201(7)	3208(1)

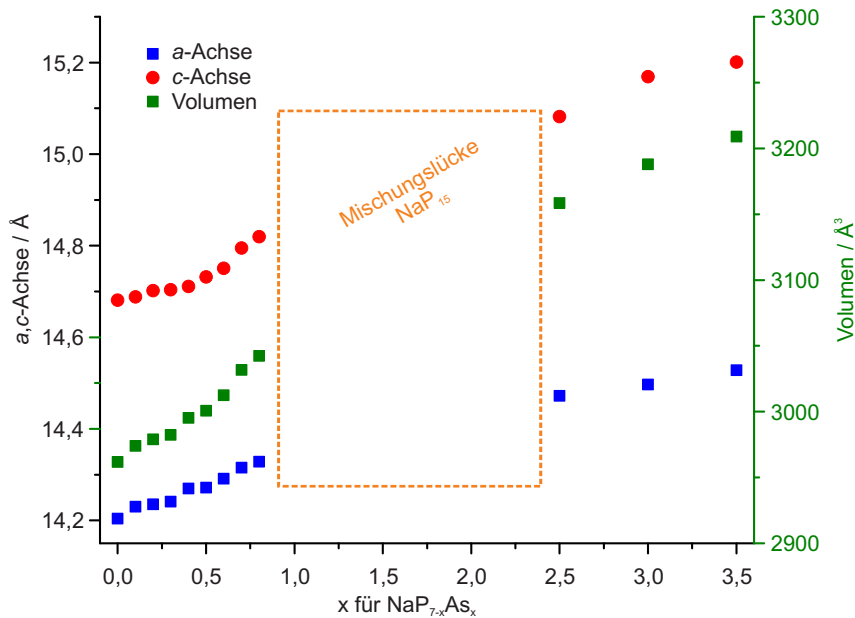


Abbildung 7.4.: Vegard-Plot der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ für $x = 0,1$ bis $0,8$ und $2,5; 3,0$ und $3,5$. Zwischen $x = 0,8$ und $2,4$ entsteht NaP_{15} . Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

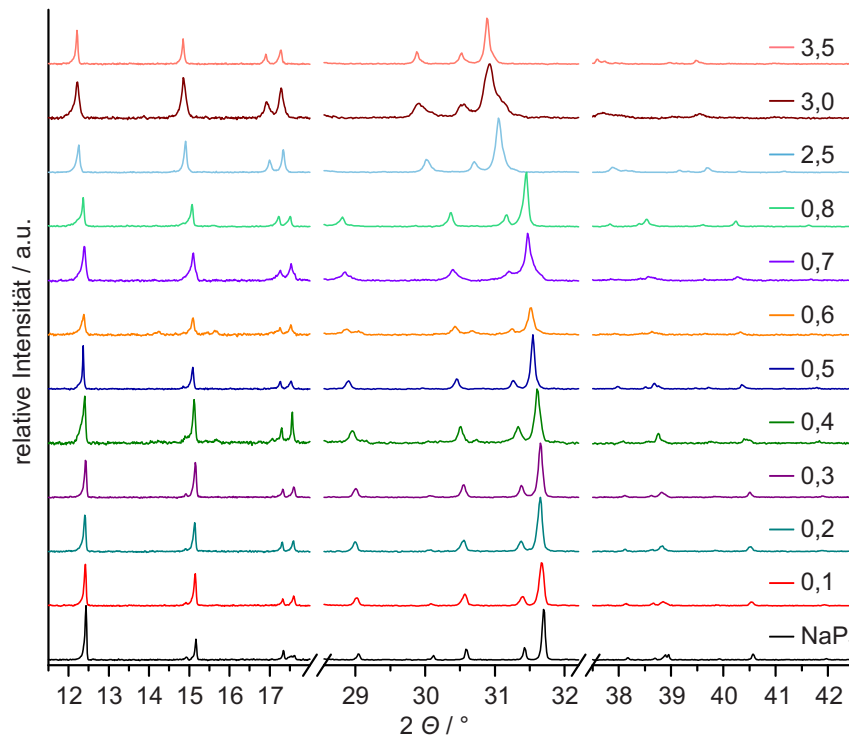


Abbildung 7.5.: Ausgewählte Bereiche der Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ für $x = 0,1$ bis $0,8$ und $2,5$; $3,0$ und $3,5$. Mit ansteigendem As-Gehalt ist eine klare Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln erkennbar. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

die Verteilung des Arsens in der Struktur des Polyphosphidstranges zu verstehen. Einen Überblick über die kristallographischen Daten liefert Tabelle 7.3. Die detaillierten Werte sind im Anhang aufgeführt (Tabelle A36). Die beiden Verbindungen kristallisieren im selben Raumgruppentypen $I4_1/acd$, des LiP_7 Strukturtyps. Die Zellparameter steigen für $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ auf $a = 14,2625(8) \text{ \AA}$ und $c = 14,7108(5) \text{ \AA}$ und für $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ auf $a = 14,5165(8) \text{ \AA}$ und $c = 15,1565(5) \text{ \AA}$ (Tabelle 7.4).

Wird ein einzelner Strang in Richtung der kristallographischen c -Achse betrachtet, so stellen sich die vier Wyckoff Positionen des Phosphors in drei Sphären dar. Sie werden von den Lagen P1, P2 und P3 sowie P4, je nach Abstand zur 4_1 -Schraubenachse, in der Mitte des Stranges, gebildet (Abb. 7.6). Mit einem ansteigenden Gehalt an As von $x = 0,5$ auf $3,5$ ist zu erkennen, wie die drei Sphären von außen nach innen besetzt werden. Für $x = 0,5$ wird die äußerste Position (P1) bevorzugt und zu 21 % mit As besetzt. Die weiteren Positionen (P2, 5 %; P3, 6 %, P4, 2 %) weisen nur einen sehr geringen Anteil an Arsen auf. Für den höchsten As-Gehalt mit $x = 3,5$ ist diese Tendenz ebenso klar zu erkennen. Die äußerste P4 Position wird zu 88 % mit As besetzt, während P2, P3 mit 54 und 53 %, sowie P4 mit 18 % besetzt sind (Tabelle 7.5). Abbildung 7.6 zeigt die verfeinerten Strukturen der beiden Einkristalle neben der Strukturlösung von NaP_7 (P in rot, As in schwarz). Die Besetzung der P-Stränge von außen nach innen ist gut zu erkennen. Für $x = 0,5$ ist nur eine geringe Besetzung der inneren Sphären zu sehen, während die P1 Position schon zu 21 % besetzt ist. Für $x = 3,5$ überwiegt außen bereits das Arsen (88 %), in der mittleren

Tabelle 7.3.: Kristallographische Daten für $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ für $x = 0,5$ und $3,5$, bei 293 K, (Raumgruppentyp $I4_1/acd$).

	$\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$	$\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$
verf. Zusammensetzung	$\text{NaP}_{6,51(3)}\text{As}_{0,49(3)}$	$\text{NaP}_{3,64(2)}\text{As}_{3,36(2)}$
$a / \text{Å}$	14,2625(5)	14,5165(5)
$c / \text{Å}$	14,7108(5)	15,1564(5)
Volumen / Å^3	2992,5(2)	3193,9(2)
Z	16	16
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,30	3,22
R_{int} (all)	9,5	6,98
$R[I > 3\sigma(I)]$	1,24	2,45
$wR[I > 3\sigma(I)]$	5,30	4,51
$R(\text{all})$	1,84	5,41
Goodness of fit	1,42	1,12
$\rho_{\text{max}} / \rho_{\text{min}} / e \text{Å}^{-3}$	-0,15 / +0,15	-0,73 / +0,0,37

Tabelle 7.4.: Vergleich der Zellparameter von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ ($x=0,5; 3,5$) mit Literaturwerten von LiP_7 und NaP_7 .

Verbindung	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Volumen / Å^3	Literatur
LiP_7	13,417	14,649	2637,1	[56]
NaP_7	14,2265(8)	14,6784(9)	2970,8(3)	[57]
$\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$	14,2625(5)	14,7108(5)	2992,5(2)	diese Arbeit
$\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$	14,5165(5)	15,1564(5)	3193,9(2)	diese Arbeit

Sphäre ist die Besetzung circa halb zu halb, während innen wenig As zu erkennen ist.

Tabelle 7.5.: Besetzung der Atomlagen in $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$.

Verbindung	Wyck. Position	Na	Pn1	Pn2	Pn3	Pn4
$\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$	Anteil an As in at-%	-	21	5	6	2
$\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$	an jeder Lage	-	88	54	53	18

7.2.4. EDS und SEM von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

Alle synthetisierten Proben der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ ($x = 0,1$ bis $0,8$ und $2,5$; $3,0$ und $3,5$) werden mittels EDS auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Die Ergebnisse werden in Tabelle 7.6 aufgeführt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den theoretischen Werten in guter Genauigkeit überein. Die sehr geringen Unterschiede in Schrittweiten von $x = 0,1$ sind jedoch nicht immer klar zu erkennen.

Tabelle 7.6.: Ergebnisse der EDX Messungen der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$. Der theoretische Na-Anteil liegt bei 12,5 %, die Summe aus P und As bei 87,5 %.

x in $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$	Na / at-%	P / at-%	As /at-%	As theo. / at-%
0.1	14(1)	85(1)	1(1)	1.3
0.2	14(1)	83(2)	3(1)	2.5
0.3	15(1)	81(1)	4(1)	3.8
0.4	14(1)	81(1)	5(1)	5.0
0.5	11(2)	83(2)	6(1)	6.3
0.6	14(1)	80(1)	6(1)	7.5
0.7	11(2)	81(2)	8(1)	8.8
0.8	15(1)	77(1)	8(1)	10.0
2.5	12(1)	57(1)	31(1)	31.3
3.0	11(1)	51(1)	37(1)	37.5
3.5	13(1)	46(1)	42(1)	43.8

7.2.5. Ramanspektroskopie von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

Von den erhaltenen Proben werden Ramanspektren aufgenommen, um die ansteigende Besetzung der P-Lagen durch Arsen zu charakterisieren. Alle Spektren sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Dort sind klar zwei Gruppen von Streckschwingungen von 200 bis 270 cm^{-1} und 330 bis 450 cm^{-1} zu erkennen. Im oberen Bereich nimmt die Intensität der Signale mit zunehmendem Substitutionsgrad ab, während im unteren Bereich um 250 cm^{-1} neue Signale auftreten und zu höherem As Anteil hin stärker werden. Die Schwingungen bei hohen Wellenzahlen zwischen 360 und 450 cm^{-1} können P-P Schwingungen zugeordnet werden [119–123], während den Signalen bei 200 bis 250 cm^{-1} P-As und As-As Schwingungen zu Grunde liegen. Wie von Köpf et al. im Jahr 2014

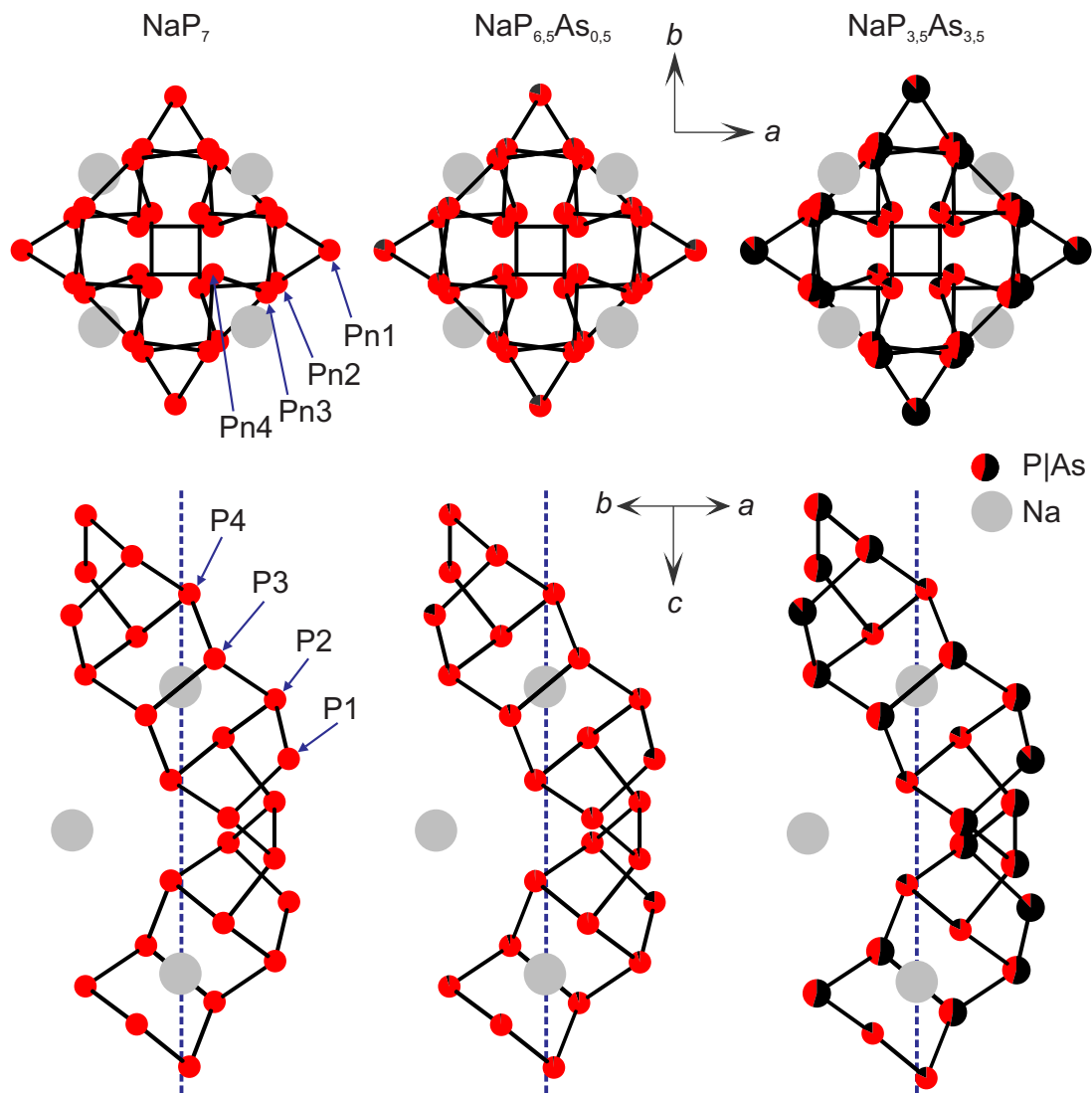


Abbildung 7.6.: Ausschnitt aus den Elementarzellen. Besetzung von $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ im Vergleich zu NaP_7 . P in rot, As in schwarz, 4_1 -Schraubenachse in lila. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

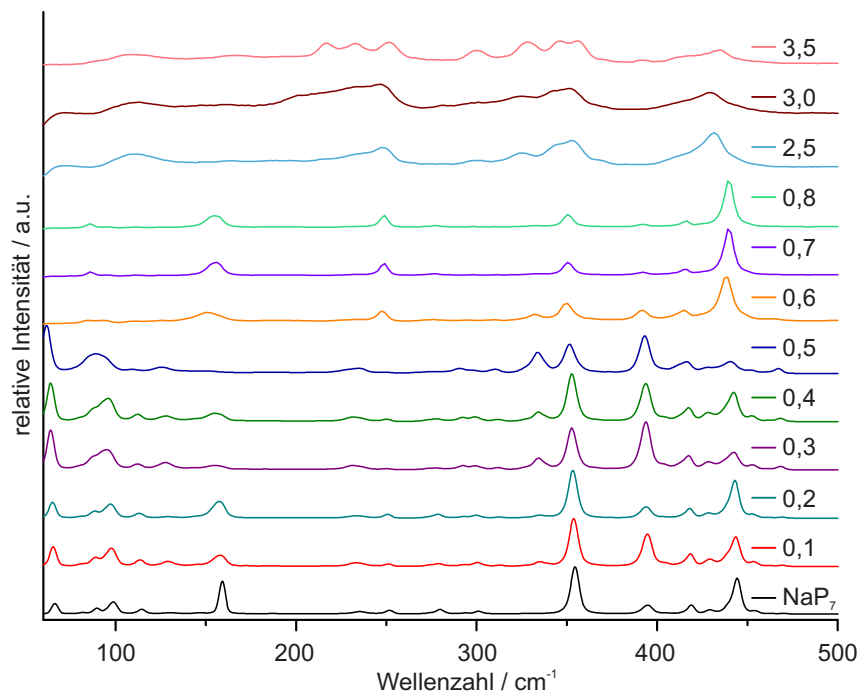


Abbildung 7.7.: Ramanspektren der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$. Der Substitutionsgrad x ist am rechten Rand angegeben. Eine klare Verschiebung einzelner Banden, sowie verschwindende und neu entstehende Banden sind zu beobachten. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

für das System $\text{P}_{1-x}\text{As}_x$ beschrieben [124], steigen mit zunehmendem Substitutionsgrad an As die Intensitäten der Schwingungen im Bereich von 200 bis 250 cm^{-1} an, während die Intensitäten der Schwingungen bei höheren Wellenzahlen um 400 cm^{-1} abnehmen. Die Schwingungen unterhalb von 200 cm^{-1} können Gitter-, Beuge- und Deformationsschwingungen des $[\text{P}_7]^-$ -Stranges zugeordnet werden. Aufgrund der durch die 4_1 -Schraubenachse komplexen Geometrie der Phosphidstränge im LiP_7 Strukturtyp ist es nahezu unmöglich, die einzelnen Schwingungen detailliert zu beschreiben oder grafisch abzubilden.

Das schlechte Verhältnis von Signal zu Untergrund für hohe Anteile an Arsen ist unter anderem mit der geringeren Kristallinität der Proben mit hohem Substitutionsgrad zu erklären. Für die Proben mit hohem Anteil an As (2,5; 3,0 und 3,5) ist ein deutlich leichteres Aufspalten der Nadeln während der Präparation zu erkennen als für die Proben mit geringem As-Gehalt. Unter dem Mikroskop sind die geringere Kristallinität und Größe der Nadeln bereits gut zu erkennen (Abb. 7.9).

7.2.6. Experimentelle Bestimmung der Bandlücken via Tauc-Plot

Die direkte und indirekte Bandlücke der erhaltenen Phasen werden mit diffuser UV-VIS Spektroskopie gemessen und via Tauc-Verfahren [71] berechnet. Die Werte der erhaltenen Bandlücken sind in Tabelle 7.9 im Folgenden in Kapitel 7.4.3 mit den über DFT-Methoden bestimmten Werten aufgelistet. Im Anhang ist exemplarisch der Tauc-Plot von NaP_7 gezeigt (Abb. A2), die Bandlücken aller anderen Phasen werden auf die gleiche Art und Weise bestimmt.

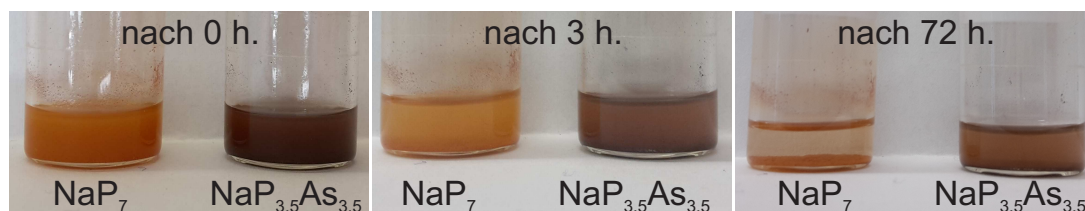


Abbildung 7.8.: Die Suspensionen von NaP_7 und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ in CHCl_3 nach null, drei und 72 Stunden. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

7.3. Delaminierung der Verbindungen NaP_7 und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$

Aufgrund der niedrigdimensionalen Struktur der Polyphosphidstränge im LiP_7 Strukturtyp bieten sich Versuche zur Delaminierung der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ an. Hierfür werden exemplarisch NaP_7 und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ im Ultraschallbad behandelt. Die erhaltenen Suspensionen sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Direkt nach Behandlung im Ultraschallbad liegen für NaP_7 eine orange und für $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ eine dunkelrote, trübe Suspension vor. Im Verlauf von drei Stunden setzen sich die Partikel am Boden ab und die Lösungen werden milchig durchscheinend. Nach 72 h hat sich der Großteil der Partikel am Boden der Gefäße abgesetzt. Über den Partikeln von NaP_7 steht klares Lösungsmittel, während die Probe von $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ nach wie vor von trübem Lösungsmittel bedeckt ist. Aus dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Suspensionen können Rückschlüsse auf die Größe der entstandenen Partikel gezogen werden. Da sich die Partikel von NaP_7 schneller am Boden absetzen, scheinen diese größer und somit schwerer zu sein als die Partikel von $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$. Durch die geringere Größe bleiben diese länger als Suspension im Lösungsmittel erhalten. Anhand von Aufnahmen unter dem Elektronenmikroskop der beiden Phasen jeweils vor und nach dem Suspendieren (Abb. 7.9) kann dieses Verhalten bestätigt werden. Die Partikel beider Phasen sind vor der Behandlung im Ultraschallbad im Allgemeinen größer als danach. Die Partikel von NaP_7 sind jedoch für beide Fälle größer als die der substituierten Phase NaP_7 und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$.

7.4. Quantenchemische Rechnungen zu $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

Um die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse, die Besetzung der Phosphorpositionen im NaP_7 und die elektronischen Eigenschaften der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ besser zu verstehen, werden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Verbindung NaP_7 wird detailliert untersucht. Zusätzlich werden fünfzehn Modelle konstruiert, welche die Substitution mit Arsen möglichst gut wiedergeben sollen.

7.4.1. Substitution von Arsen auf die P-Lagen in NaP_7

Im LiP_7 Strukturtyp liegen die Phosphoratome auf vier verschiedenen Atomlagen (Pn_1 , Pn_2 , Pn_3 , Pn_4 , Abb. 7.6). Durch statistisches Verteilen von As-Atomen auf die vier Lagen ergeben sich fünfzehn mögliche Verbindungen in der LiP_7 Struktur. Diese fünfzehn neuen Verbindungen

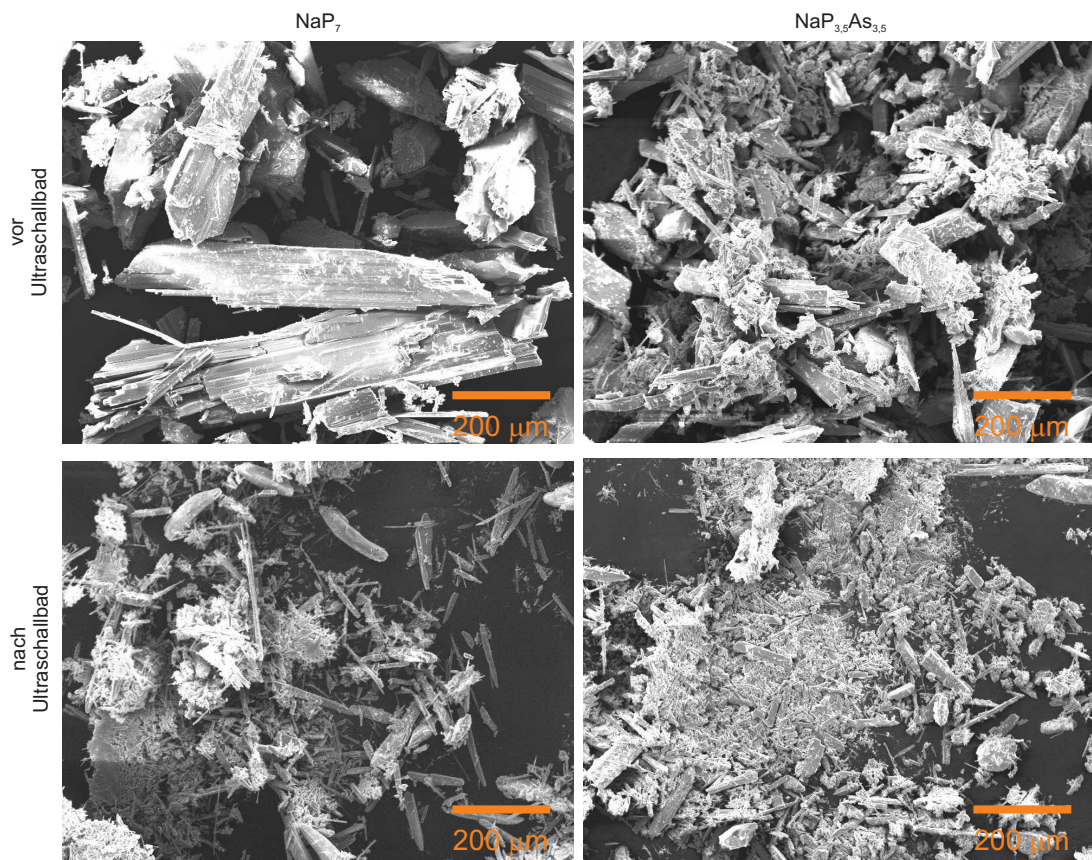


Abbildung 7.9.: SEM Aufnahmen von NaP_7 und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ vor und nach der Delamination im Ultraschallbad für 1 h und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Tabelle 7.7.: Die 15 Modelle von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ und ihr As-Gehalt. Die Modelle werden nach den von Arsen besetzten Atomlagen benannt.

Summenformel	Name / As auf Pn-Position
NaP_6As_1	P1
NaP_5As_2	P2; P3; P4
NaP_4As_3	P1,2; P1,3; P1,4
NaP_3As_4	P2,3; P2,4; P3,4
NaP_2As_5	P1,2,3; P1,2,4; P1,3,4
NaP_1As_6	P2,3,4
NaAs_7	P1,2,3,4

werden nach den mit Arsen besetzten Atom-Positionen benannt und dienen als Modelle, um die Substitution quantenchemisch zu beschreiben. In Modell P1 ist demnach die Pn1 Lage mit Arsen besetzt, während im Modell P2,3,4 die Lagen Pn2, Pn3 und Pn4 besetzt sind. Die Geometrie der fünfzehn Modelle wird mit den gleichen Parametern wie NaP_7 bis zur Konvergenz optimiert. Da in den Modellen die verschiedenen Lagen vollbesetzt sind und keine gemischten P-As Lagen betrachtet werden, sind die Substitutionsgrade lediglich ganzzahlig. In Tabelle 7.7 sind die fünfzehn Modelle nach ihrem As-Gehalt geordnet aufgelistet.

Energien der Modelle

Die Energien aller fünfzehn Modelle konvergieren in den festgelegten Grenzen und sind als stabil zu betrachten, da die optimierten Energien alle unter denen der Edukte liegen (Abb. 7.10). Dazu wird die Summe der Energien im Verhältnis der entsprechenden Edukte verwendet (z.B. $\text{Na} + 4\text{P} + 3\text{As}$). Liegt das Energieniveau der neuen Struktur tiefer als das der Edukte, kann die Struktur als stabil angesehen werden. Die Werte bewegen sich zwischen -42 und -46 kJ mol^{-1} , wobei der Absolutwert leicht abnimmt. Über signifikante Unterschiede in der Stabilität lässt sich allerdings bei einem Unterschied von nur 4 kJ mol^{-1} keine verlässliche Aussage treffen. Die Zellparameter der optimierten Strukturen steigen entsprechend dem As-Gehalt an (Tabelle 7.8). Aus der Differenz der optimierten Energie, mit oder ohne Verwendung der Grimme D2 Korrektur, kann die Energie der dispersiven Wechselwirkungen (v-d-W WW) abgeschätzt werden. In Abbildung 7.10 sind die v-d-W Energien und die Stabilitäten der gerechneten Strukturen abgebildet. Auf der x -Achse sind die Modelle nach ansteigendem As-Gehalt, mit NaP_7 links und NaAs_7 rechts, aufgetragen. Die Energien für die Dispersions-Wechselwirkungen liegen im Bereich von 26 bis 35 kJ mol^{-1} .

7.4.2. Ladungsanalyse von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

Um die unterschiedliche Besetzung der Phosphorlagen weiter zu untersuchen, werden die Ladungen der Lagen berechnet. In Crystal14 stehen dazu zwei Methoden zur Verfügung. Die erste und schnellste Methode ist die Mulliken Populations-Analyse, die zweite die Analyse nach Bader [73].

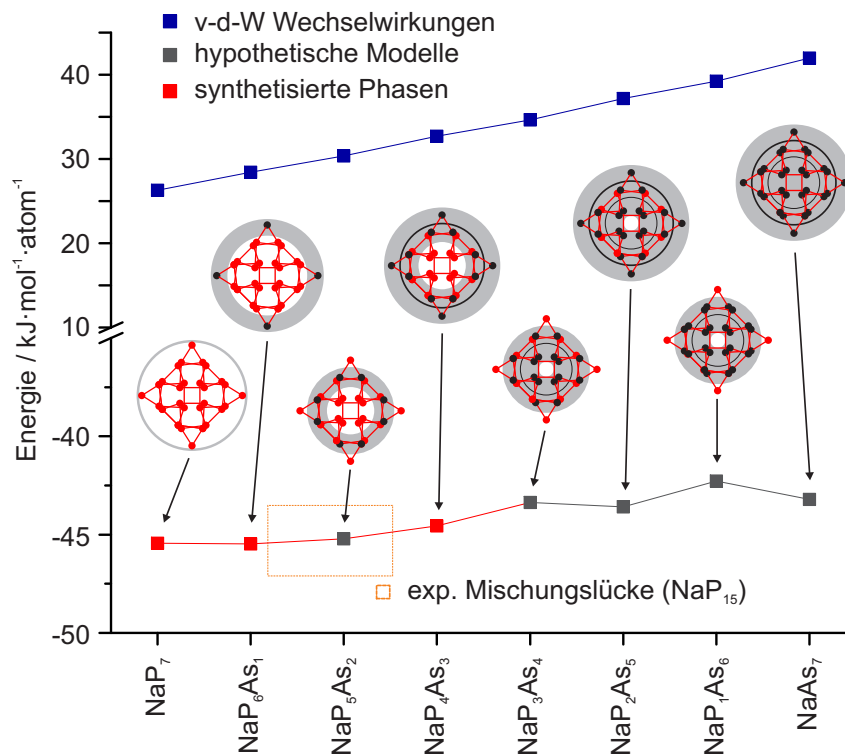


Abbildung 7.10.: Energieunterschiede der optimierten Modelle zu den Energien der entsprechenden Edukte Na, P und As. Die synthetisierten Verbindungen sind rot dargestellt, die noch nicht synthetisierten in grau. Die blaue Linie bezeichnet die Energieunterschiede der Optimierungen mit und ohne Grimme D2 Korrektur als Maß für die v-d-Waals Wechselwirkungen. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Tabelle 7.8.: Zellparameter und v-d-W Energie der 15 optimierten Modelle.

Modell	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Volumen / Å^3	v-d-W Energie / $\text{kJ mol}^{-1}\text{atom}^{-1}$
NaP_7	13,918	14,642	2836,4	26,29
P1	13,990	14,692	2875,4	28,43
P2	13,937	14,884	2890,9	30,77
P3	14,111	14,882	2963,5	29,57
P4	14,147	14,722	2946,7	30,71
P1,2	14,017	14,907	2928,7	33,02
P1,3	14,168	14,953	3001,6	31,87
P1,4	14,185	14,787	2975,5	33,17
P2,3	14,098	15,140	3008,9	34,31
P2,4	14,129	14,971	2988,6	35,49
P3,4	14,328	14,924	3063,7	34,13
P1,2,3	14,164	15,157	3040,6	36,77
P1,2,4	14,183	15,002	3017,8	38,00
P1,3,4	14,360	14,985	3090,0	36,75
P2,3,4	14,298	15,185	3104,1	39,22
P1,2,3,4	14,339	15,191	3123,4	41,97

Beide Methoden zeigen klar, dass speziell zwischen Natrium und Phosphor ionische Anteile in den Wechselwirkungen vorhanden sind. Von den vier Phosphorlagen ist nur die P1 Lage signifikant negativ geladen (-0,3 bis -0,6), was mit dem Konzept der zweibindigen (2b)P1 Position übereinstimmt. Die weiteren drei Phosphor Lagen tragen keine großen negativen oder positiven Ladungen. Die positive Ladung der Natriumatome liegt bei circa +0,65. Auch wenn für konkrete Aussagen zur Ladung und Bindungsart weitere Rechnungen erforderlich sind, kann festgestellt werden, dass lediglich die Bindung zwischen Na und P1 einen bedeutenden ionischen Anteil besitzt und alle anderen Bindungen größtenteils kovalent sind. Eine Auflistung der einzelnen Ladungen ist im Anhang in Tabelle A40 gegeben.

7.4.3. Elektronische Eigenschaften von $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$

Die Bandlücke von NaP_7 liegt mit 1,74 eV (Tauc-Plot) und 1,64 eV (DFT) in einem Bereich, der für Anwendungen in der Halbleitertechnik interessant ist. Zudem bietet die Gruppe der Polyphosphide mit vielen verschiedenen niedrigdimensionalen, linearen Phosphor- und Phosphidsträngen ein großes Potential für neue elektronische Eigenschaften. Durch die Substitution mit Arsen wird ein höheres Homolog der V. Hauptgruppe in die gewundene Struktur des LiP_7 Strukturtyps gebracht. Die sich damit ändernde Anzahl an Elektronen beeinflusst die elektronischen Eigenschaften hin zu kleineren Bandlücken. Durch die gezielte Substitution einer bestimmten Menge an Arsen kann so die Größe der Bandlücke kontrolliert eingestellt werden.

Die optimierten Modelle der Substitution werden alle hinsichtlich ihrer Bandlücke untersucht. Des Weiteren werden die Zustandsdichte und die Bandstruktur aller Strukturen berechnet und

Tabelle 7.9.: Direkte und indirekte Bandlücken (in eV) der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$.

Tauc-Plot		DFT		Tauc-Plot		DFT	
x	dir. / ind. BL	dir. / ind. BL	x	dir. / ind. BL	dir. / ind. BL	dir. / ind. BL	dir. / ind. BL
0,0	2,02 / 1,74	1,66 / 1,64	1,0			1,60 / 1,57	
0,1	2,01 / 1,75		2,0			1,44-1,53 / 1,40-1,47	
0,2	2,03 / 1,68		2,5	1,68 / 1,21			
0,3	1,96 / 1,68		3,0	1,67 / 1,20	1,39-1,48 / 1,35-1,42		
0,4	1,91 / 1,52		3,5	1,67 / 1,28			
0,5	1,92 / 1,43		4,0		1,24-1,38 / 1,17-1,26		
0,6	1,91 / 1,6		5,0		1,23-1,30 / 1,15-1,20		
0,7	1,89 / 1,53		6,0		1,14 / 1,07		
0,8	1,92 / 1,6		7,0		1,09 / 1,00		

analysiert. Die berechneten Werte der direkten und indirekten Bandlücke sowie die experimentell bestimmten Werte sind in Tabelle 7.9 zusammengefasst. Alle experimentell erhaltenen Phasen und optimierten Strukturen sind indirekte Halbleiter, auch wenn der Unterschied zwischen direkter und indirekter Bandlücke gering ist. Die via Tauc-Plot bestimmten Bandlücken liegen im Bereich von 1,74 eV für NaP_7 bis 1,28 eV für $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$, während die berechneten Bandlücken im Bereich von 1,64 eV für NaP_7 bis 1,00 eV für NaAs_7 liegen. Ein genereller Trend zu kleineren Bandlücken mit ansteigender Anzahl an Elektronen im System ist sowohl für Experimente wie für die DFT Rechnungen klar zu erkennen. Für die sehr geringen Mengen von Arsen ($x = 0,1$ bis $0,8$) nimmt die Bandlücke von 1,74 eV auf 1,60 eV ab. Die Werte sinken allerdings nicht konstant mit ansteigendem Arsengehalt, was von der Ungenauigkeit der Messung und der Extrapolation der Messpunkte verursacht werden kann. Allgemein lässt sich feststellen, dass bereits ein geringer Anteil von As ausreicht, um die Bandlücke um 0,15 eV zu senken. Für die hohen Anteile an As ($x = 2,5; 3,0; 3,5$) ist ein weiterer Rückgang der experimentell bestimmten Bandlücken auf 1,2 eV zu beobachten.

Die DFT Rechnungen bestätigen die experimentell erhaltenen Ergebnisse, wenn auch nicht immer in der exakt gleichen Größenordnung. Für NaP_6As_1 ist die indirekte Bandlücke mit 1,57 eV bereits um 0,07 eV kleiner als für NaP_7 mit 1,64 eV. Da ein As-Gehalt von $x = 1$ experimentell noch nicht zugänglich ist, kann der errechnete Werte lediglich mit $x = 0,8$ verglichen werden. Die Abweichung um 0,03 eV bestätigt, wie auch schon bei unsubstituiertem NaP_7 , die Genauigkeit der verwendeten DFT Methode. Für die höheren Arsengehalte ($x = 2,5; 3,0; 3,5$) liegen die Unterschiede der experimentellen und berechneten Werte im Bereich 0,2 eV. Hier werden die Bandlücken überschätzt, während bei reinem NaP_7 die indirekte Bandlücke um 0,1 eV unterschätzt wird. Abbildung 7.11 zeigt den Verlauf der berechneten indirekten Bandlücken von NaP_7 bis NaAs_7 , sowie den mit der Substitution einhergehenden Anstieg der Fermi-Niveaus.

Die in Abbildung 7.12 dargestellte Bandstruktur zeigt eine indirekte Bandlücke. Der tiefste Punkt des Leitungsbandes liegt zwischen X und Γ , während der höchste Punkt der besetzten Zustände (Valenzband) am Γ -Punkt liegt. Die geringen Steigungen der Bänder im gesamten Verlauf der

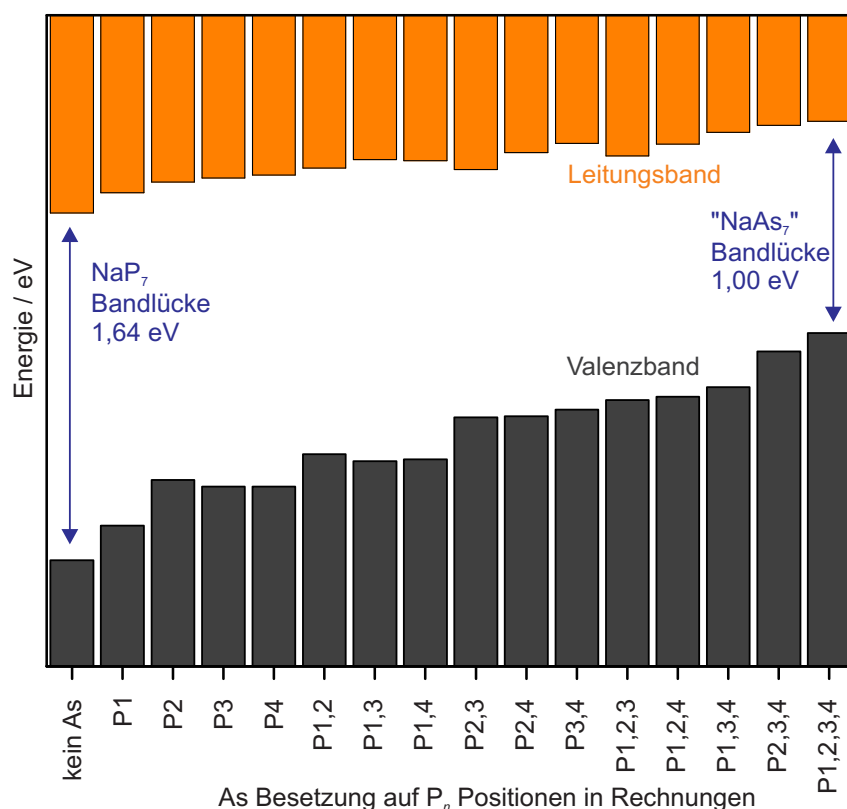


Abbildung 7.11.: Bandlücken der optimierten Strukturen, Valenzband in grau, Leitungsband in orange. Mit steigendem As-Gehalt verengt sich die Bandlücke während das Fermi-Niveau leicht ansteigt. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Bandstruktur können als Indiz für eine geringe Ladungsträgermobilität angesehen werden. Die Bandstrukturen der 15 weiteren Modelle zeigen keine signifikanten Unterschiede zu NaP_7 , weshalb auf eine detaillierte Darstellung verzichtet wird. Der Verlauf der Bandstruktur innerhalb der Brillouinzone ist in Abbildung 7.13 abgebildet. Die Zustandsdichte (density of states, DOS) zeigt eine klare Dominanz der P1 Zustände am Fermi-Niveau, die weiteren P_n-Lagen tragen in geringerem Anteil ($\frac{1}{3}$), allerdings zu gleichen Teilen bei, während der Beitrag der Na-Position um den Faktor 10 geringer ist. Die P_{n1}-Lage bildet die äußerste Sphäre im aus $[\text{P}_7]^-$ -Baueinheiten bestehenden Phosphorstrang (vgl. Abb. 7.6, 7.10). Diese Position stellt die negativ geladenen P-Atome, die an die positiv geladenen Na-Atome koordinieren. Das freie Elektronenpaar dieser Lage leistet also den größten Beitrag zu den halbleitenden Eigenschaften der Verbindung. Da sich die DOS der weiteren Modelle, wie bereits die Bandstruktur, kaum von der des NaP_7 unterscheidet, wird auch hier auf die Darstellung verzichtet.

7.5. Zusammenfassung

Die feste Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ kann für $x = 0,1$ bis $0,8$ sowie $x = 2,5$; $3,0$ und $3,5$ kristallographisch phasenrein synthetisiert werden. Im Bereich von $x = 0,9$ bis $2,4$ bilden sich anstatt des LiP_7 Strukturtyps Phasen im KP_{15} Strukturtyp. Für die beiden Verbindungen $\text{NaP}_{6,51(3)}\text{As}_{0,49(3)}$

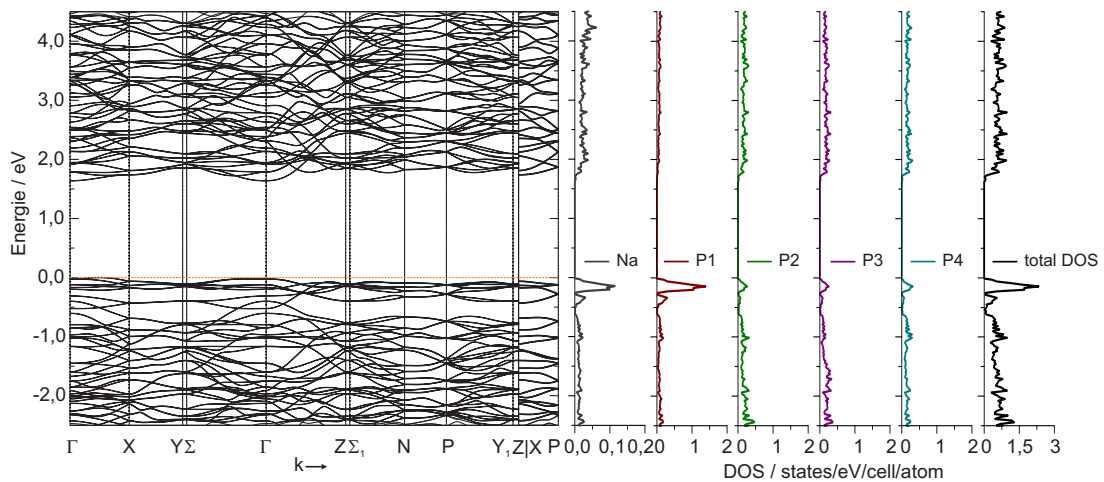


Abbildung 7.12.: Bandstruktur und DOS von NaP_7 , der flache Verlauf der Bänder weist auf eine niedrige Ladungsträgermobilität hin. Die indirekte Bandlücke ist nur $0,02 \text{ eV}$ kleiner als die direkte Lücke am Γ Punkt, wobei der höchste besetzte Zustand am Γ -Punkt liegt und der niedrigste unbesetzte Zustand zwischen Γ und X liegt. Die Zustände der Atome der P1 Lage liefern den größten Anteil der Zustände am Fermi-Niveau, die Lagen P2, P3 und P4 nur sehr wenig. Die Natriumatome tragen kaum zum Fermi-Niveau bei. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

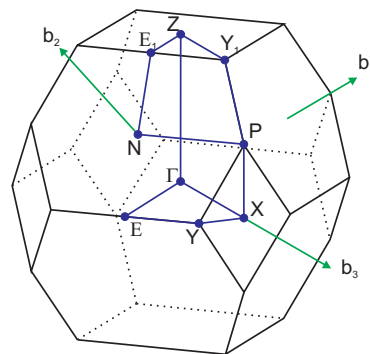


Abbildung 7.13.: Pfad entlang k durch die Brillouinzone von NaP_7 .

und $\text{NaP}_{3,64(2)}\text{As}_{3,36(2)}$ konnte die Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt und der LiP_7 Strukturtyp nachgewiesen werden. Die Ergebnisse lassen Schlüsse auf die Besetzung der Pn-Lagen mit ansteigendem As Gehalt im Polyphosphidstrang zu und zeigen eine favorisierte Besetzung der äußeren Sphären im gewundenen Phosphorstrang auf. Alle experimentell erhaltenen Strukturen werden mit Pulverdiffraktometrie, Ramanspektroskopie, EDS/SEM und UV-VIS Spektroskopie untersucht und vollständig charakterisiert. NaP_7 und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ werden zudem im Ultraschallbad erfolgreich delaminiert. Die Bindungsenergien und elektronischen Eigenschaften von NaP_7 und fünfzehn substituierten Strukturen bis zu NaAs_7 werden mit DFT Methoden modelliert und ausgewertet. Durch die quantenchemischen Rechnungen können die Bindungsverhältnisse und die elektronischen Eigenschaften als halbleitende Verbindung in der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ besser verstanden werden.

8. Quantenchemische Betrachtung von MP_{15} Verbindungen

Die im folgenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden bereits zum Teil in der Zeitschrift *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 10794-10800 veröffentlicht [60]. Die Genehmigung zur Bearbeitung und Nachdruck von Abbildungen und Inhalten wurde beim Verlag eingeholt, die Urheberrechte liegen bei der American Chemical Society.

Die Polyphosphide der Zusammensetzung MP_{15} stellen einen weiteren Baustein in der großen Menge an unterschiedlichen niedrigdimensionalen Polyphosphid-Baueinheiten dar. Die MP_{15} Verbindungen der Alkalimetalle (Na, K, Rb) wurden von Schnering und Mitarbeitern synthetisiert und in den Grundzügen charakterisiert [58, 113], die beiden Verbindungen LiP_{15} und AgP_{15} von der Arbeitsgruppe Nilges [59, 60].

8.1. Struktur der Polyphosphide mit P_{15}^- -Baueinheiten

In der Klasse der MP_{15} Verbindungen bilden die P-Atome tubulare ${}^1_{\infty}[\text{P}]$ Stränge, zwischen denen die Metallatome liegen. Diese Stränge bestehen aus den zwei kondensierten Baueinheiten ($[\text{P8}]\text{P2}$ und $[\text{P3}]\text{P2}$) sodass die ${}^1_{\infty}[\text{P}_{15}]$ Stränge als ${}^1_{\infty}([\text{P8}]\text{P2}[\text{P3}]\text{P2})$ beschrieben werden können. In Abbildung 8.1 wird ein Teil eines ${}^1_{\infty}[\text{P}_{15}^-]$ Stranges gezeigt, sowie die Verknüpfung der Stränge untereinander über M^+ Kationen. Die Verbindungen im LiP_{15} Strukturtypen kristallisieren alle triklin im Raumgruppentypen $P\bar{1}$. Alle Atome liegen auf einer $2i$ Lage, was zu 32 Atomen in der Elementarzelle führt. Eine Ausnahme bildet LiP_{15} selbst, hier liegen die beiden Li-Atome auf einer $1c$ bzw. $1b$ Lage.

Trotz der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung von $M:\text{P} = 1:15$ und der gleichen Art der Polyphosphidstränge lassen sich strukturelle Unterschiede in den verschiedenen MP_{15} Verbindungen feststellen. Am einfachsten sind diese an den Koordinationspolyedern der Metallatome zu erkennen (Abb. 8.1). Während im LiP_{15} Lithium annähernd oktaedrisch von Phosphor koordiniert wird, ist für die MP_{15} Verbindungen der anderen Alkalimetallphosphide eine klare Verzerrung der oktaedrischen Koordination zu erkennen. Für die AgP_{15} Struktur ändert sich die Koordination von sechs auf vier Phosphoratome. Diese unterschiedlichen Koordinationen lassen sich erklären, wenn die genaue Packung der ${}^1_{\infty}[\text{P}_{15}^-]$ Stränge in den unterschiedlichen MP_{15} Verbindungen betrachtet wird (Abb. 8.2). In KP_{15} und NaP_{15} liegen die ${}^1_{\infty}[\text{P}_{15}^-]$ Stränge exakt gegenüber, die Translationseinheiten sind nicht gegeneinander verschoben. Im LiP_{15} sind die beiden gegenüberliegenden Stränge um die Hälfte der Translationseinheit in Richtung der Stränge verschoben, während die Verschiebung im AgP_{15} deutlich geringer ist. Die Ag^+ Ionen liegen

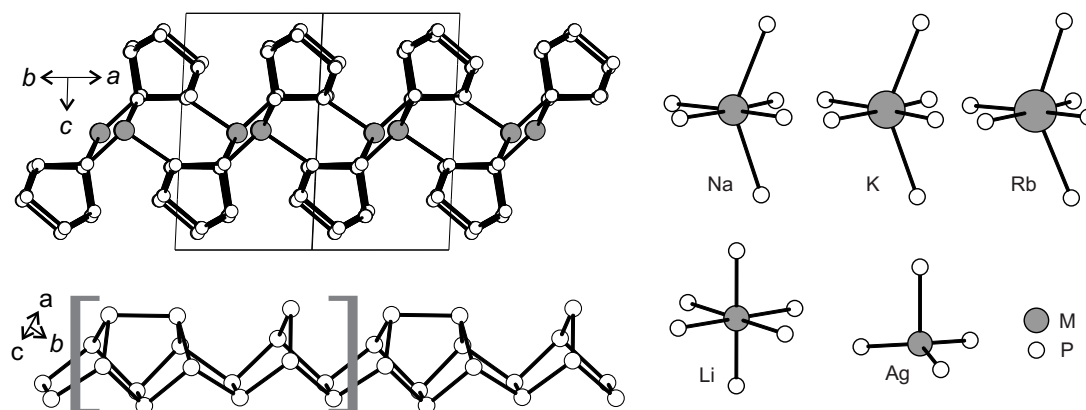


Abbildung 8.1.: Verknüpfung der MP_{15} Stränge untereinander, am Beispiel von AgP_{15} , Baueinheiten der ${}^1_{\infty}[P_{15}^-]$ Stränge und Koordinationspolyeder der Metallatome in den MP_{15} Verbindungen ($M = Li, Na, K, Rb, Ag$). Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [60]. Der Abdruck wurde genehmigt.

im Gegensatz zu den anderen Kationen nicht mehr direkt hintereinander auf einer Parallelen zur a - b Diagonalen, sondern sind leicht gegeneinander verschoben. Daraus resultiert die $[3+1]$ Koordination des Silbers im Gegensatz zur sechsfachen Koordination der Alkalimetalle.

8.2. Quantenchemische Rechnungen zu den unterschiedlichen Strukturvarianten

Die verschiedenen Strukturtypen der MP_{15} Verbindungen werden im Folgenden quantenchemisch betrachtet und im Besonderen untersucht ob sich einzelne Strukturen durch Geometrieoptimierung ineinander überführen lassen. Zudem wird versucht, neue Kationen zu finden, die in der MP_{15} Struktur stabile Phasen bilden. Für AgP_{15} werden die elektronischen Eigenschaften betrachtet, indem neben der Bandlücke auch die Bandstruktur und die Zustandsdichte berechnet werden. Für die Elemente Phosphor [100], Lithium [125], Natrium [126], Kalium [127], Platin [128] und Silber [129, 130] werden all-electron basis sets aus der Bibliothek von Crystal verwendet, während für die Elemente Rubidium und Cäsium [131] ECP (effective core pseudopotential) basis sets verwendet werden. Für alle Strukturen wird ein Shrinking-faktor von 8 benutzt, der im reziproken Raum ein Pack-Monkhorst-Typ Netz mit 260 k -Punkten in der reziproken Einheitszelle generiert. Für die Geometrieoptimierungen der Strukturvarianten wird das PBE-Funktional verwendet. Für AgP_{15} werden die Ergebnisse mit unterschiedlichen Funktionalen miteinander verglichen.

8.2.1. Modelle der Rechnungen der Varianten des MP_{15} Typs

Die Unterschiede in den drei Varianten der MP_{15} Struktur sind mit der unterschiedlichen Lage der P-Stränge zueinander zu erklären. Daraus resultiert die Koordination der Kationen zwischen den Strängen (vgl Abb. 8.2). Im Folgenden wird mit Crystal14 untersucht, ob die verschiedenen Varianten durch Geometrieoptimierungen ineinander überführt werden können. Dazu werden die

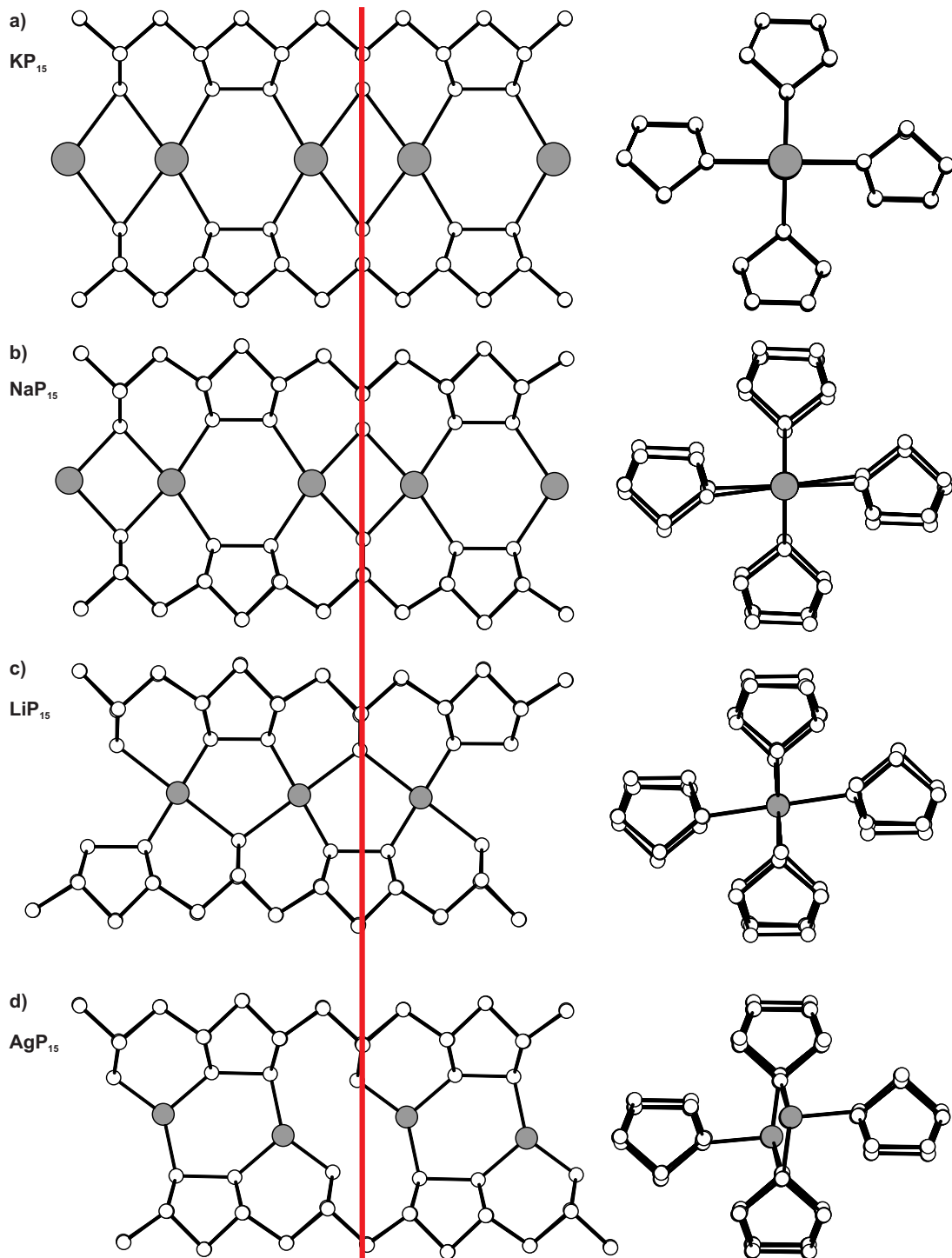


Abbildung 8.2.: Links: Vergleich der unterschiedlichen Strukturen der MP_{15} Verbindungen ($M = Li, Na, K, Ag$). Die rote Linie liegt auf der $[P3]$ Brücke des jeweilig oberen Stranges. So ist die Verschiebung der jeweiligen unteren Stränge zu erkennen. Rechts: Blickrichtung entlang der P-Stränge, die unterschiedliche Koordination des Silbers im Vergleich zu den Alkalimetallen ist zu erkennen. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [60]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Kationen Li, Na, K, und Ag jeweils in die drei Varianten eingesetzt und die Geometrie optimiert. Es ergeben sich so zwölf Modelle, von denen vier experimentell bekannt sind. Ziel ist es zu zeigen, dass die experimentell gefundene Struktur im Vergleich die stabilste Variante darstellt.

8.2.2. Ergebnisse der Strukturoptimierungen der Varianten des MP_{15} Typs

Betrachtet man die relative Lage zweier ${}^1_{\infty}[P_{15}^-]$ Stränge, so zeigt sich, wie oben beschrieben, die unterschiedliche Verschiebung der Wiederholungseinheiten zueinander. Es werden immer die beiden Stränge betrachtet, in denen die zweifach gebundenen Phosphoratome an das M^+ koordinieren, also die beiden Stränge, welche die viereckige Grundfläche des Koordinationspolyeders im LiP_{15} aufspannen. Im KP_{15} und NaP_{15} liegen sich diese beiden Stränge direkt gegenüber (wird im Folgenden als Na-Typ bezeichnet), während im Ag-Typen eine leichte Verschiebung zu erkennen ist. Den Extremfall mit einer Verschiebung um die halbe Wiederholungseinheit stellt der Li-Typ dar. Die Geometrieoptimierungen der acht konstruierten Strukturen zeigen, dass der Na-Typ und der Ag-Typ ineinander überführbar sind, während für den Li-Typ die Verschiebung zu groß zu sein scheint. Die Optimierung des Ag-Typen mit K^+ oder Na^+ als Kation liefert den Na-Typen, während bei der Optimierung von Silber im Na-Typen eine Verschiebung der Stränge zum Ag-Typen zu beobachten ist. Die Strukturänderung zum Li-Typen, ausgehend von einem der beiden anderen Typen, ist durch die Verschiebung um die halbe Wiederholungseinheit deutlich größer. Werden der Na- und der Ag-Typ mit Li^+ optimiert, ergibt sich für beide Typen nur eine geringe Verschiebung der Stränge wie sie im Ag-Typ vorliegt. Der Ag-Typ kann also als lokales Minimum auf dem Weg vom Na-Typen zum Li-Typen für Li als Kation interpretiert werden. Strukturdaten der optimierten Modelle sind detailliert im Anhang A42 - A53 aufgeführt.

8.2.3. Neue Kationen im MP_{15} Strukturtypen

Die tubularen Baueinheiten der Varianten des MP_{15} Strukturtyps bilden mit unterschiedlich großen, einfach geladenen Kationen stabile Verbindungen. Bisher sind Verbindungen der Alkalimetalle sowie des Übergangsmetalls Silber bekannt. Im folgenden Abschnitt wird die Suche nach neuen Kationen, die stabile MP_{15} Verbindungen ausbilden, beschrieben. Dazu werden Metalle ausgewählt, die vergleichbare Ionenradien für die einfach geladenen Kationen aufweisen. Für erste Versuche werden die Metalle Kupfer, Indium, Platin und Thallium ausgewählt. Eine Übersicht über die Ionenradien bietet Tabelle 8.1. Jedes der vier Elemente wird auf die Silberposition in der AgP_{15} Struktur substituiert und eine Geometrieoptimierung mit den oben genannten Parametern durchgeführt. Als Basissätze werden die bereits publizierten all-electron basis sets für Indium [132], Platin [128] und Phosphor [100], sowie ein ECP Basissatz für Thallium [133] verwendet. Alle Modelle bis auf „ CuP_{15} “ konvergieren in einer stabilen Struktur. Die Zellparameter sind im Anhang in Tabelle 8.2 aufgelistet. Aufgrund dieser Ergebnisse werden Versuche unternommen, die drei vermeintlich neuen Polyphosphide zu synthetisieren. Die Synthese wird entsprechend der bereits bekannten MP_{15} Verbindungen durchgeführt und die erhaltenen Proben mittels Pulverdiffraktometrie analysiert [58–60, 113]. Da keiner der durchgeführten Versuche zu unbekannt kristallinen Verbindungen geführt hat, werden die Ergebnisse nur kurz zusammen-

Tabelle 8.1.: Ionenradien ausgewählter Metall-Kationen [18, 138].

Element	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag	In	Pt	Tl
Ionenradius (M^+) / pm	90	116	152	166	181	114	140	94	160

Tabelle 8.2.: Zellparameter der Geometrieoptimierungen der MP_{15} Modelle mit In, Pt und Tl als Kationen.

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
InP_{15}	7,1852	9,2728	11,5591	89,882	102,306	107,874	714,47
PtP_{15}	6,8577	9,1115	10,8762	101,795	96,289	105,598	630,91
TlP_{15}	7,2504	9,2749	11,8722	89,494	101,920	108,173	740,86

gefasst. Neben den beiden Modifikationen faserförmiger und violetter Phosphor entstehen jeweils die bereits bekannten Phosphide InP , PtP_2 und TlP_5 [134–136]. Wird der Mineralisator CuI zugesetzt, entsteht im Falle von „ InP_{15} “ noch zusätzlich die Verbindung Cu_5InP_{16} [54]. Die Versuche, neue Verbindungen im MP_{15} Strukturtypen zu synthetisieren, sind somit bislang erfolglos. Besonders im Fall des als stabil berechneten „ PtP_{15} “ stellt sich die Frage nach der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der via DFT Methoden gemachten Aussagen. Platin, als Pt^+ , ist bislang nur in sehr wenigen Koordinationsverbindungen wie $[Pt_2Cl_2(dppm)_2]$ ($dppm = Ph_2PCH_2PPh_2$) in der Oxidationsstufe +I bekannt [136, 137]. Um die Entstehung der erhaltenen binären Phosphide zu verhindern, können alternative Synthesewege versucht werden, wie Festkörpersynthese in der Mikrowelle oder Kristallisation aus Lösungen.

8.3. Quantenchemische Betrachtung von AgP_{15}

Die Verbindung AgP_{15} [60] stellt, neben den bereits bekannten Alkalimetall- P_{15} Verbindungen [58–60, 113], die erste Übergangsmetall-Phosphor Verbindung in diesem Strukturtyp dar. Um die halbleitenden Eigenschaften besser verstehen zu können, wird die elektronische Struktur von AgP_{15} im folgenden Kapitel genauer betrachtet. Die Geometrie der experimentellen Struktur wird zuerst optimiert und anschließend die Eigenschaften näher betrachtet. Tabelle 8.3 zeigt die experimentelle und die optimierten Strukturen mit unterschiedlichen Funktionalen. Für das PBE und das HSE06 Funktional wird zusätzlich die Grimme Korrektur verwendet, um die Dispersionswechselwirkungen genauer abschätzen zu können.

Der Vergleich der mit unterschiedlichen Funktionalen optimierten Struktur zeigt, dass der Unterschied des Zellvolumens zur experimentellen Struktur für das HSE Funktional am geringsten ist. Durch die Grimme Korrektur werden die langreichweitigen Wechselwirkungen mit in die Optimierung einbezogen, weshalb das Zellvolumen kleiner wird. Dieses Modell wird nun für die weiteren Betrachtungen der elektronischen Eigenschaften verwendet. In [60] werden die elektronischen Eigenschaften mit PBE als Funktional berechnet, da zum Zeitpunkt der Publikation noch keine Daten mit HSE06, bzw. Daten mit D2 Korrektur, verfügbar waren.

Tabelle 8.3.: Optimierte Zellparameter von AgP_{15} mit unterschiedlichen Funktionalen, mit und ohne D2 Korrektur.

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3	$\Delta \text{Vol.} / \%$
experimentell	6,94	9,00	11,10	99,95	99,61	105,98	639,30	
LDA	6,63	8,77	10,57	101,29	100,40	102,43	572,39	-10,5
PBE0	6,94	9,03	11,08	100,03	99,60	105,72	641,00	0,3
HSE06	6,94	9,02	11,06	100,11	99,58	105,60	639,37	0,0
HSE06 D2	6,71	8,86	10,77	100,44	100,87	103,45	594,13	-7,1
PBE	6,98	9,05	11,11	100,79	98,70	105,30	649,51	1,6
PBE D2	6,71	8,89	10,77	100,98	100,52	102,87	598,12	-6,4

8.3.1. Elektronische Eigenschaften von AgP_{15}

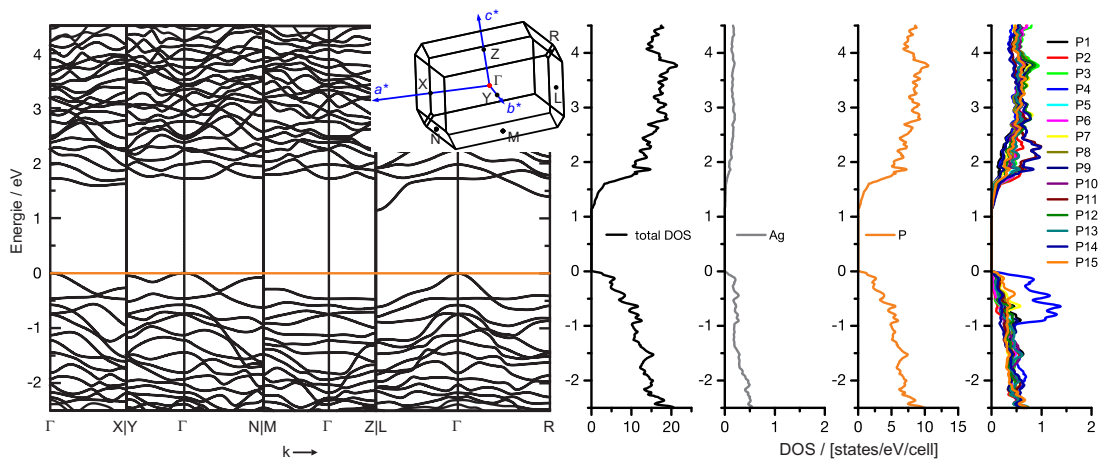
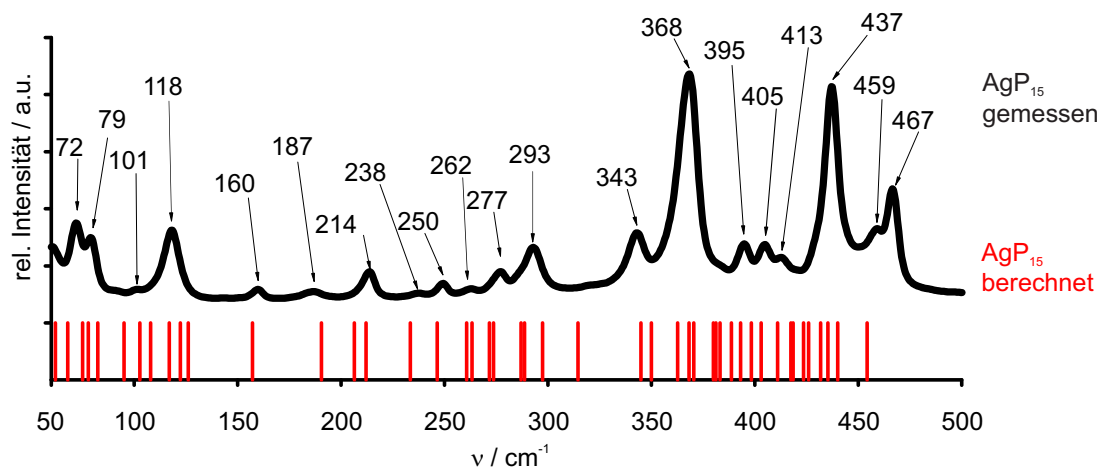
Die Verbindung zeigt eine experimentell, via UV-VIS und Tauc-Plot, bestimmte indirekte Bandlücke von 1,31 eV und eine direkte Bandlücke von 1,47 eV [57]. In Tabelle 8.4 sind die mit unterschiedlichen Funktionalen berechneten Bandlücken zusammengefasst. Erwartungsgemäß wird die Bandlücke mit LDA unter- mit PBE0 jedoch überschätzt [35, 36]. Die mit PBE bzw HSE ermittelten Werte stimmen gut mit den experimentellen Größen überein. Allgemein ist für die berechneten Werte der Unterschied zwischen direkter und indirekter Bandlücke größer als für die gemessenen Größen. Da die Geometrieoptimierung mit HSE und der D2 Korrektur die kleinsten Abweichungen von der experimentellen Struktur aufweist, wird die Bandstruktur und die Zustandsdichte unter Verwendung dieser Wellenfunktion berechnet (Abb. 8.3). Der höchste Punkt des Valenzbandes ist am k-Punkt Y , der tiefste Punkt des Leitungsbandes hingegen am k-Punkt L . Die Bänder verlaufen flach entlang der k-Punkte, woraus auf eine nur geringe Ladungsträgermobilität geschlossen werden kann. Die DOS und die auf die Atomlagen projizierten Anteile zeigen eine klare Dominanz der Zustände des P4 Atoms am Fermi Niveau. Auf der P4 Position befinden sich die formal negativ geladenen zweibindigen P Atome, deren freie Elektronenpaare in Richtung Silber gerichtet sind. Dadurch ist der Ag-P4 Abstand mit 2,5 Å der kürzeste Ag-P Abstand. Die übrigen P Lagen tragen zu gleichen Teilen zur Zustandsdichte am Fermi Niveau bei. Die Zustände des Silbers liegen tiefer bei circa $-3,5$ eV und haben dadurch kaum Anteile am Fermi Niveau.

8.3.2. Ramanspektrum der Verbindung AgP_{15}

Die Schwingungsbanden werden aus der mit PBE optimierten Struktur berechnet [60]. Abb. 8.4 zeigt das gemessene Ramanspektrum von AgP_{15} sowie die Position der berechneten Banden. Die Gruppen der berechneten Schwingungen passen gut zu den Bereichen in welchen die ramanaktiven Schwingungen liegen. Die Schwingungsbanden lassen sich verschiedenen Typen von Schwingungen zuordnen. Unterhalb von 150 cm^{-1} liegen hauptsächlich Gitterschwingungen. Im Bereich von 150 cm^{-1} bis 330 cm^{-1} liegen Biegeschwingungen des Phosphorstrangs, während oberhalb von 330 cm^{-1} vermehrt einzelne P-P Bindungen spezifisch angeregt werden.

Tabelle 8.4.: Berechnete Bandlücken von AgP_{15} .

Funktional	indirekte BL / eV	direkte BL / eV
experimentell	1,31	1,47
LDA	0,22	0,83
PBE0	2,15	2,91
HSE06	1,51	2,24
HSE06 D2	1,15	1,72
PBE	0,93	1,47
PBE D2	0,44	0,96

**Abbildung 8.3.:** Bandstruktur, Brillouinzone und density of states von AgP_{15} . Die P4 Position zeigt den größten Anteil am Fermi Niveau. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [60]. Der Abdruck wurde genehmigt.**Abbildung 8.4.:** Ramanspektrum und berechnete Schwinungen von AgP_{15} . Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [60]. Der Abdruck wurde genehmigt.

8.4. Zusammenfassung

Die verschiedenen Varianten des MP_{15} Strukturtyps werden mit Hilfe von quantenchemischen Methoden betrachtet und versucht diese über Freigabe der Zell- und Lageparameter ineinander zu überführen. Dadurch soll ein grundlegendes Verständnis der strukturellen Unterschiede geschaffen werden und die Verschiebung der Phosphorstränge zueinander mit mehr als nur sterischen Ansprüchen erklärt werden. Für NaP_{15} ist es gelungen, die experimentelle Struktur aus den anderen Varianten zu erhalten. Für die restlichen Varianten scheint die Energiebarriere für einen Übergang zu hoch zu sein. Im Zusammenhang mit der Synthese und Charakterisierung des neuen Münzmetallpolyphosphids AgP_{15} werden quantenchemische Rechnungen angestellt, um die Bindungssituation und die elektronischen Eigenschaften besser zu verstehen und Schwingungsspektren im Detail zu analysieren. Die Geometrie der Struktur wird mit unterschiedlichen Funktionalen optimiert, um das bestmögliche Modell zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften zu finden. Die experimentell ermittelte Bandlücke von 1,31 eV kann durch die Rechnungen bestätigt werden. Durch die Bandstruktur und Zustandsdichte können die Bindungsverhältnisse besser verstanden werden. Die berechneten Schwingungsfrequenzen erklären und veranschaulichen die gemessenen Ramanschwingungen.

9. Quantenchemische Betrachtung von NaCd_4P_3 und NaCd_4As_3

Teile der im folgenden Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden bereits in der Zeitschrift *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 7764-7776 veröffentlicht [139]. Die Genehmigung zur Bearbeitung und Nachdruck von Abbildungen und Inhalten wurde beim Verlag eingeholt, die Urheberrechte liegen bei der American Chemical Society.

Der RbCd_4As_3 Strukturtyp wird erstmals im Jahr 2011 von He et al. publiziert [140], indem einige neue Alkalimetall (A) - Übergangsmetall (T) - Pniktide (Pn) der Zusammensetzung AT_4Pn_3 vorgestellt werden. Zusätzlich dazu werden in dieser Publikation mehrere neue isoelektronische Verbindungen der gleichen drei Gruppen des Periodensystems wie CsCd_4As_3 in der gleichen Zusammensetzung vorgestellt, die allerdings im bekannten KCu_4S_3 Strukturtypen kristallisieren [140–143]. In einer Publikation von Kanatzidis vom Februar 2016 wird mit der Verbindung NaCu_4Se_3 ein weiterer Vertreter im RbCd_4As_3 Strukturtyp vorgestellt und nach Untersuchung der physikalischen und quantenchemischen Eigenschaften NaCu_4Se_3 als Material für eine potentielle Anwendung für Elektroden in Bereich Energieumwandlung und -speicherung vorgeschlagen [144].

Die von Grotz et al. im Mai 2016 vorgestellte Verbindung NaCd_4P_3 stellt einen weiteren Vertreter des RbCd_4As_3 Strukturtyps dar [139]. Für diese und die bereits bekannte Verbindung NaCd_4As_3 kann eine reversible Phasenumwandlung bei 260 K beobachtet werden. Die Tieftemperaturmodifikationen der beiden Verbindungen (α -Phase) zeigen eine inkommensurabel modulierte Struktur in einer monoklinen Einheitszelle. Die Struktur dieser α -Phase kann mit der Raumgruppe $Cm(\alpha 0\gamma)s$ mit den q -Vektoren $q=(-0,04;0;0,34)$ für NaCd_4P_3 und $q_1=(-0,02;0;0,34)$ für NaCd_4As_3 , beschrieben werden.

Im weiteren Verlauf wird kurz die Struktur der Verbindungen NaCd_4P_3 und NaCd_4As_3 beschrieben, sowie die elektronischen Eigenschaften von NaCd_4P_3 und des schwereren Homologen NaCd_4As_3 diskutiert. Aufgrund des immensen Aufwandes, modulierte Strukturen quantenchemisch exakt zu beschreiben, werden in dieser Arbeit lediglich die beiden bei Raumtemperatur stabilen β -Phasen der Verbindungen NaCd_4P_3 und NaCd_4As_3 betrachtet.

9.1. Die Struktur von NaCd_4P_3

Die Verbindung NaCd_4P_3 kristallisiert bei Raumtemperatur im RbCd_4As_3 Strukturtypen [140], in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Zellparametern $a = 4,3445(5) \text{ \AA}$, $c = 33,197(5) \text{ \AA}$ und $V = 542,6(1) \text{ \AA}^3$. Da eine Tieftemperatur-Modifikation unterhalb von -13°C existiert, wird diese

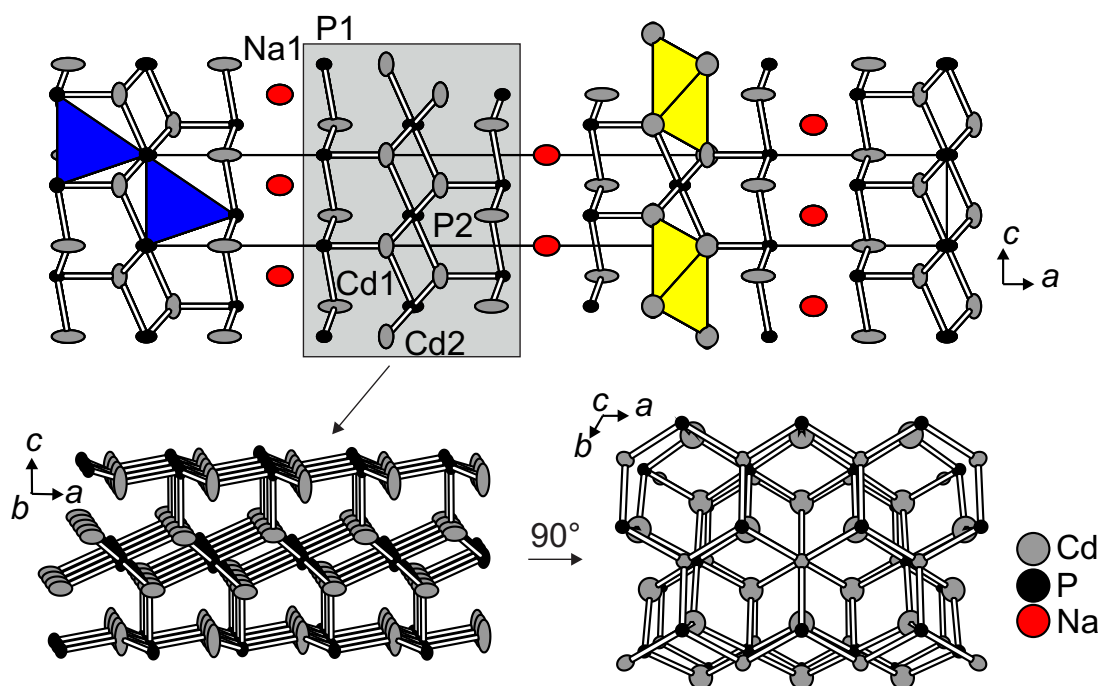


Abbildung 9.1.: Struktur von $\beta\text{-NaCd}_4\text{P}_3$ im RbCd_4As_3 Strukturtypen in Blickrichtung der b -Achse. Die Cd-P Schichten sind mit gelben Oktaedern bzw. blauen Tetraedern dargestellt. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [139]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Phase als $\beta\text{-NaCd}_4\text{P}_3$ bezeichnet. Ein auffälliges Strukturmerkmal sind die Cd-P Schichten, die durch Natrium untereinander verknüpft sind. Die polyanionische Schicht, ${}^2_{\infty}[\text{Cd}_4\text{P}_3]^-$, besteht aus kondensierten Cd_6P Oktaedern, die von zwei gewellten $[\text{Cd}_3\text{P}_3]$ Schichten umgeben wird. Alternativ kann die polyanionische Schicht auch als kondensierte ecken- und kantenverknüpfte CdP_4 -Tetraeder beschrieben werden. Abb. 9.1 zeigt Ausschnitte aus der Struktur. Cd_6P -Oktaeder sind gelb gefärbt, während die kondensierten CdP_4 -Tetraeder blau dargestellt sind. Die Struktur der Verbindung NaCd_4As_3 kann auf die gleiche Weise beschrieben werden. Die Positionen des Phosphors sind hier mit Arsen besetzt.

9.2. Quantenchemische Rechnungen

Um ein möglichst präzises Modell zu finden, welches die Geometrien der Strukturen beschreibt, werden Rechnungen mit der local density approximation (LDA) und der general gradient approximation (GGA) als Funktional durchgeführt. Für NaCd_4P_3 werden zudem zwei unterschiedliche Basissätze für Phosphor getestet. Da die Struktur der Verbindung geschichtet, ist wird zudem die D2 Korrektur angewandt um die Wechselwirkungen zwischen den Schichten gut zu beschreiben (Tab. 9.1). In allen Rechnungen wird ein Shrinking-Faktor von 8 verwendet, der ein Pack-Monkhorst Netz mit 65 k-Punkten in der reziproken Elementarzelle generiert. Für die Elemente Na, Cd und P werden all-electron basis sets verwendet, für As ein ECP Basissatz (Na [126], Cd [145], P BS1: [100], BS2: [146], As [147]).

Tabelle 9.1.: Zellparameter der optimierten Strukturen, alle Längen in Å, Bandlücken in eV.

NaCd₄P₃						
Funktional, Basissatz	D2-Korr.	<i>a</i> -Achse	<i>c</i> -Achse	Volumen	Diff. Vol. / %	Bandlücke
experimentell		4,3445	33,1970	542,6366		1,12
LDA, BS1		4,3133	31,7818	512,0791	-5,63	0,62
LDA, BS2		4,2811	31,5993	501,5597	-7,57	0,49
PBE, BS1		4,4215	33,0951	560,3123	3,26	0,80
PBE, BS1	ja	4,3608	31,6426	521,1147	-3,97	1,17
PBE, BS2		4,3821	32,7791	545,1245	0,46	0,66
PBE, BS2	ja	4,3345	31,4624	511,9073	-5,66	1,05
NaCd₄As₃						
experimentell		4,4616	33,7830	582,3849		
PBE	ja	4,4832	32,1319	559,2949	-3,96	0,43

9.2.1. Geometrieoptimierung von NaCd₄P₃ und NaCd₄As₃

In Tabelle 9.1 sind die Ergebnisse der Rechnungen zusammengefasst. Sowohl mit LDA als auch mit GGA Methoden kann die Struktur gut wiedergegeben werden. Werden LDA Funktionale benutzt, so wird das Zellvolumen und die Bandlücke im Allgemeinen unterschätzt [35, 36], weshalb hier die GGA Methoden zu Bestimmung der Bandstruktur und der DOS angewendet werden. Die Änderung des Zellvolumens ist für die Optimierung mit PBE, BS2 am geringsten. Da jedoch für die Beschreibung der Bandlücke die Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt werden müssen, wird die Optimierung mit D2 Korrektur verwendet. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der Publikation wurde die Struktur lediglich mit BS2 optimiert, die Rechnungen mit BS1 waren zu dem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Die Volumenänderung ist für PBE, BS1 + D2 mit -3,97 % wenig geringer als für PBE, BS2 + D2 (-5,66 %). Die sich daraus ergebende Bandlücke mit 1,17 eV ist um 0,12 eV größer als die für BS2 und passt besser in die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung via Tauc-Plot (1,12 eV). Da sich die Bandstruktur und die DOS für beide Modelle lediglich in der Größe der Bandlücke unterscheiden und der Verlauf der Bänder identisch ist, werden im Folgenden die Ergebnisse mit PBE, BS2 + D2 gezeigt. Die optimierten Strukturdaten der einzelnen Rechnungen sind im Anhang unter A.4 aufgelistet.

9.2.2. Elektronische Eigenschaften von β -NaCd₄P₃ und β -NaCd₄As₃

Die Bandlücke von NaCd₄P₃ wurde experimentell via Tauc-Plot auf 1,12 eV für die indirekte und 1,18 eV für die direkte Bandlücke bestimmt. Im Folgenden sollen mit Hilfe der Bandstruktur und der density of states die elektronischen Eigenschaften genauer betrachtet werden. Dazu werden die mit PBE und D2 Korrektur optimierten Strukturen verwendet. In Abb. 9.2 ist die Brillouin-Zone der Raumgruppe der Verbindung sowie die *k*-Punkte, entlang derer die Bänder verlaufen, dargestellt.

Die berechnete Bandlücke von NaCd₄P₃ beträgt 1,17 eV und stimmt so gut mit der experimen-

tell bestimmten überein. In der Bandstruktur von NaCd_4P_3 in Abb. 9.3 ist zu erkennen, dass es sich um eine direkte Bandlücke handelt, da sowohl das Maximum des Valenzbandes als auch das Minimum des Leitungsbandes am Γ Punkt sind. Betrachtet man die Zustandsdichte und projiziert die Anteile der einzelnen Atomlagen, so ist zu erkennen, dass die beiden P-Lagen den größten Anteil der Zustände am Fermi-Niveau liefern, gefolgt von Cd1 und Cd2. Den geringsten Anteil liefern die Na-Atome. Diese Verteilung der Zustände wird ebenso für RbCd_4As_3 berichtet [140] und bestätigt die Betrachtung der Strukturen als polyanionische Zintl-Verbindungen. Die Elektronenpaare der negativ geladenen Phosphoratome befinden sich in den Energiezuständen, welche durch die Linearkombination der 3p-Orbitale des Phosphors entstehen. Diese Energiezustände liegen direkt unterhalb des Fermi-Niveaus. Die unbesetzten Zustände im Leitungsband, bei einer Energie von 1 bis 2 eV hingegen, werden zu einem großen Teil von Cd2 gebildet, was darauf hindeutet, dass ein Ladungsträgertransport hauptsächlich in den polyanionischen Schichten stattfindet.

Die elektronischen Eigenschaften des schwereren Homologen NaCd_4As_3 werden ebenfalls mit PBE und D2-Korrektur berechnet. Wie für elektronenreichere Systeme zu erwarten, ist die berechnete Bandlücke mit 0,43 eV kleiner als die der Phosphorverbindung. Der Verlauf der Bänder entlang k und die Anteile der einzelnen Atomlagen an Valenz- und Leitungsband sind aber identisch. Wie NaCd_4P_3 ist auch NaCd_4As_3 ein direkter Halbleiter mit dem geringsten Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband am Γ -Punkt.

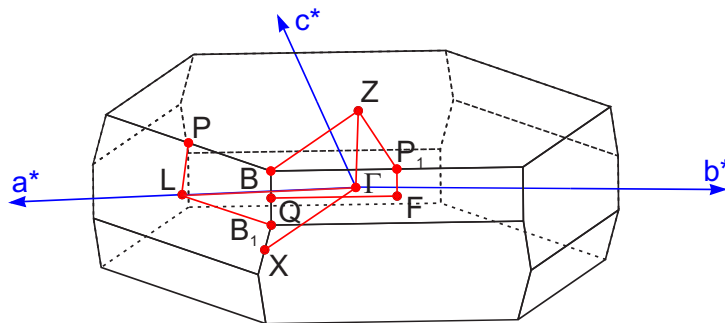


Abbildung 9.2.: Brillouin-Zone von $\beta\text{-NaCd}_4\text{Pn}_3$ mit entsprechenden k -Punkten. Die Abbildung wurde aus der zugehörigen Publikation übernommen [60]. Der Abdruck wurde genehmigt.

9.3. Zusammenfassung

Durch quantenchemische Rechnungen mit Crystal14 können Modelle gefunden werden, die die Struktur und die Eigenschaften der beiden Verbindungen NaCd_4P_3 und NaCd_4As_3 sehr gut beschreiben. Neben der Geometrie der Verbindungen werden vor allem die elektronischen Eigenschaften detailliert untersucht. Durch Berechnung der Bandlücke von 1,17 eV kann der experimentelle Wert von 1,12 eV bestätigt werden. Die Bestimmung der Bandstrukturen ergibt eine direkte Bandlücke am Γ Punkt. Durch eine Projektion der unterschiedlichen Atomlagen auf die Zustandsdichte kann festgestellt werden, dass die höchsten besetzten Energieniveaus zum größten Teil durch die 3d Zustände der beiden Phosphorlagen bestimmt werden. Die Betrachtung der

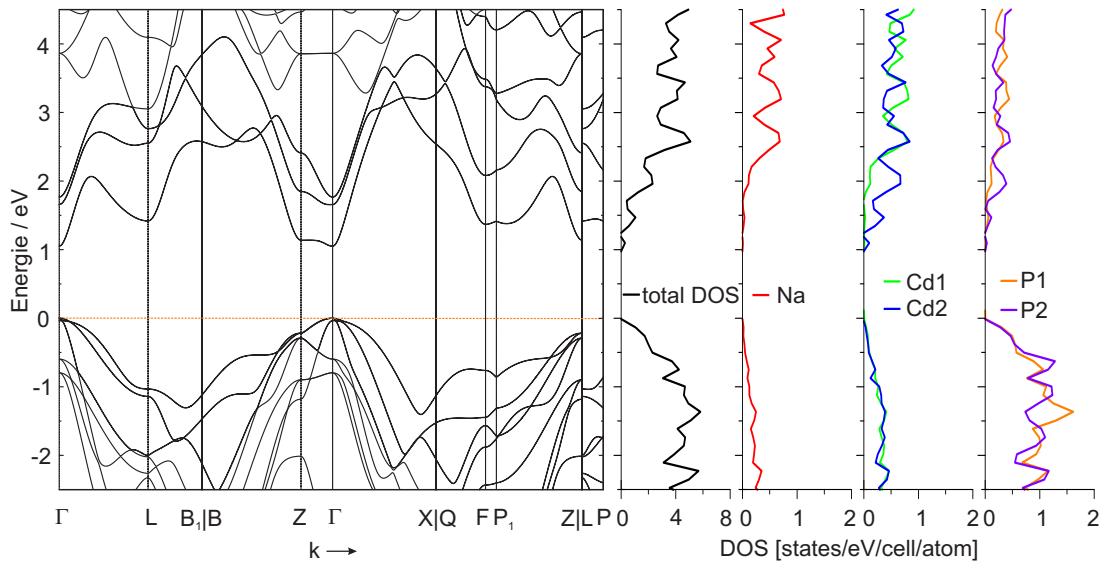


Abbildung 9.3.: Bandstruktur und DOS von β - NaCd_4P_3 . Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [60]. Der Abdruck wurde genehmigt.

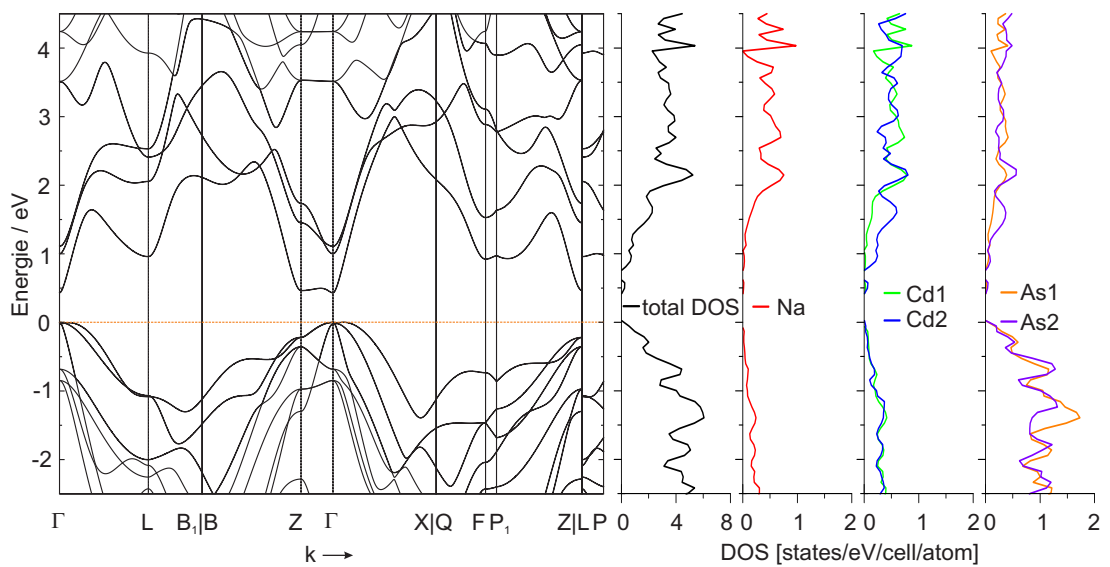


Abbildung 9.4.: Bandstruktur und DOS von β - NaCd_4As_3 . Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [60]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Strukturen als polyanionische Zintl-Verbindungen wird dadurch unterstützt. Im Gegensatz dazu steht die Verbindung NaCu_4Se_3 , welche ebenfalls im RbCd_4As_3 Strukturtyp kristallisiert [144]. Der neue Vertreter dieses Strukturtyps wird als metallischer Leiter charakterisiert. Die Zustände am Fermi-Niveau setzen sich hier im Gegensatz zu NaCd_4P_3 aus Orbitalen des Übergangsmetalls Kupfer und des Chalkogenids Selen zusammen.

10. Niedrigdimensionale Phosphorallotrope

Teile der in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse wurden bereits auf einem Posterbeitrag zur 18. Vortragstagung der FG Festkörperchemie und Materialforschung 2016 präsentiert [148].

Bachhuber et al. untersuchen die verschiedenen Allotrope des Phosphors im Jahr 2014 bezüglich ihrer Stabilität gegeneinander eingehend [35, 36]. Aufbauend darauf werden in einer weiteren Publikation die Dispersionswechselwirkungen der Modifikationen des Phosphors und die elektronischen Eigenschaften von schwarzem Phosphor diskutiert [37]. In diesen beiden Arbeiten werden erstmals neue Phosphorallotrope aus den Verbindungen $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$ [30], $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ [31] und $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$ [32] mit quantenchemischen Methoden beschrieben und charakterisiert. Diese drei ternären Verbindungen zeigen neue Varianten ungeladener, tubulärer Phosphorstränge zusätzlich zu den bisher bekannten des Hittorfschen und violetten Phosphors. Die Phosphorstränge liegen hier jeweils in einer CuI-Matrix vor. Für die quantenchemischen Studien in [35–37] werden Modelle der Phosphorstrukturen konstruiert, indem die umliegende CuI Matrix entfernt wird, ohne die Symmetrie der Phosphorbaueinheiten zu verändern. Die Baueinheiten des Phosphors können nach Baudler als ${}^1_{\infty}([\text{P8}]\text{P4}(4))$, ${}^1_{\infty}([\text{P10}]\text{P2})$ und ${}^1_{\infty}([\text{P12}(4)]\text{P2})$ beschrieben werden. Versuche, die neuen Varianten in kristalliner Form ohne die stabilisierende CuI-Matrix zu synthetisieren und die Struktur über Röntgenbeugung zu charakterisieren, sind bisher ohne Erfolg geblieben. ${}^1_{\infty}([\text{P8}]\text{P4}(4))$ und ${}^1_{\infty}([\text{P10}]\text{P2})$ können jedoch als amorphe Strukturen aus der Matrix erhalten, sowie die Struktur über HRTEM und Festkörper NMR Methoden charakterisiert werden [33]. Abbildung 10.1 zeigt die drei Strukturen in der CuI-Matrix, die Modelle ohne Matrix und die Baueinheiten der drei Verbindungen.

10.1. Aufbau der Phosphorstrukturen

10.1.1. Struktur von $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$ (${}^1_{\infty}([\text{P8}]\text{P4}(4))$)

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 15,343(2) \text{ \AA}$, $b = 12,925(2) \text{ \AA}$, $c = 15,260(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 116,38(1)^\circ$ [30]. Alle fünfzehn Cu-Lagen sind in einem Bereich von 20 bis 85 % unterbesetzt, was eine quantenchemische Betrachtung der Verbindung sehr erschwert. Die Phosphoratome bilden parallel nebeneinander angeordnete Stränge aus, die von Cu Atomen umgeben werden. Diese sind wiederum von Iodatomen umgeben. Jedes Cu Atom wird im Mittel tetraedrisch von einem P Atom und drei I Atomen koordiniert. Die Phosphorstränge bestehen aus kondensierten vier- und fünf-Ringen von Phosphoratomen. Die gesamten Baueinheiten des Phosphors lassen sich als über eine P_4 Einheit miteinander verbundene, P_8 Käfige beschreiben (${}^1_{\infty}([\text{P8}]\text{P4}(4))$). Durch die Symmetrie der Struktur liegen die Stränge gegeneinander leicht

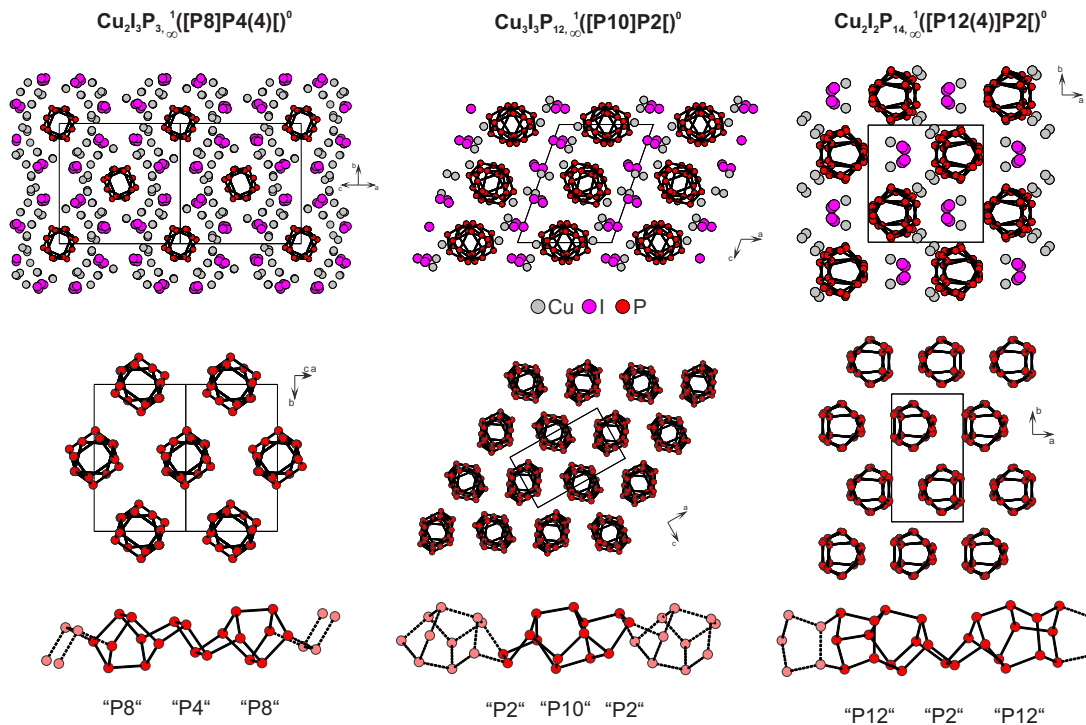


Abbildung 10.1.: Strukturen von $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$, $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ und $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$ sowie den Matrix freien Strukturen und den einzelnen Baueinheiten von $\frac{1}{\infty}([\text{P8}]\text{P4(4)})$, $\frac{1}{\infty}([\text{P10}]\text{P2})$ und $\frac{1}{\infty}([\text{P12(4)}]\text{P2})$.

verdreht vor. Die P-P Bindungen liegen im Durchschnitt bei $2,228 \text{ \AA}$ und sind damit geringfügig länger als vergleichbare Abstände in CuP_2 oder Cu_2P_7 ($2,20 \text{ \AA}$) [149]. Mit einem Mittelwert von $2,25 \text{ \AA}$ sind die Cu-P Abstände geringfügig kürzer als in Cu_2P_7 ($2,32 \text{ \AA}$). Die Cu-I Abstände liegen im Bereich von $2,17 \text{ \AA}$ bis $2,35 \text{ \AA}$ und sind daher mit denen in Cu_2P_7 vergleichbar. Die P-I und die I-I Abstände sind zu groß, um als eine chemische Bindung eingeordnet werden zu können. Da jedes Phosphoratom von drei kovalent gebundenen Phosphoratomen benachbart ist, kann von Phosphor im Oxidationszustand ± 0 ausgegangen werden. Für die gesamte Struktur ergibt sich somit $\text{Cu}_2^+ \text{I}_2^- \text{P}_3$. Die Bandlücke der ternären Verbindung wird mit $0,72 \text{ eV}$ angegeben [30].

10.1.2. Struktur von $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ ($\frac{1}{\infty}([\text{P10}]\text{P2})$)

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 12,846(4) \text{ \AA}$, $b = 13,857(3) \text{ \AA}$, $c = 9,651(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 109,43(2)^\circ$ [31]. Auch hier liegen die Phosphorstränge parallel nebeneinander in einer CuI Matrix vor. Die Cu Atome sind, wie in $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$, tetraedrisch umgeben, lassen sich aber anhand ihrer Koordination in zwei Gruppen unterscheiden. Die eine Gruppe wird von einem Phosphoratom und drei Iodatomen, die zweite Gruppe von zwei Phosphor- und zwei Iodatomen koordiniert. Im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen sind hier die Cu-Positionen voll besetzt. Die Phosphorstränge bestehen aus kondensierten fünf- und sechsgliedrigen Ringen von Phosphoratomen und lassen sich als, über P_2 Brücken verknüpfte P_{10} Käfige beschreiben ($\frac{1}{\infty}([\text{P10}]\text{P2})$). Jedes Phosphoratom ist kovalent an drei weitere P Atome gebunden ($d(\text{P-P})=2,18\text{-}2,28 \text{ \AA}$), unabhängig von einer zusätzlichen Koordination an Cu. Die

Abstände zwischen Kupfer und Iod liegen mit 2,27 bis 2,32 Å ebenfalls im Bereich von CuP_2 und Cu_2P_7 , wohingegen die Kupfer - Iod Abstände mit 2,53 bis 2,72 Å größer als die in $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$ sind. Auch hier kann von einem nicht geladenen Phosphorstrang ausgegangen und die Verbindung als $\text{Cu}_3^+\text{I}_3^-\text{P}_{12}$ verstanden werden.

10.1.3. Struktur von $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$ (${}^1_{\infty}([\text{P}12(4)]\text{P}2[])$)

Die dritte Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 9,919(2)$ Å, $b = 9,718(2)$ Å, $c = 16,478(3)$ Å und $\beta = 105,71(1)^\circ$. Zwei der drei Cu-Lagen sind zur Hälfte besetzt. Wie in den beiden vorhergehenden Strukturen liegen die Phosphorstränge parallel nebeneinander in einer CuI Matrix vor. Aufgrund des kleinen Verhältnisses ($\text{CuI} : \text{P} = 1 : 7$) ist nur mehr eines von zwei kristallografisch unterschiedlichen Kupferatomen tetraedrisch verzerrt von jeweils zwei P und I Atomen koordiniert, während das zweite Cu trigonal bipyramidal von drei Phosphor- und zwei Iodatomen umgeben ist. Diese fünffache Umgebung von zwei flächenverknüpften Tetraedern für Cu^+ wird bisher nur selten beobachtet [150]. Die Baueinheiten des Phosphors bestehen aus kondensierten Fünf- und Sechsringen und können als über P_2 Brücken verknüpfte P_{12} Käfige beschrieben werden (${}^1_{\infty}([\text{P}12(4)]\text{P}2[])$). Auch in dieser Verbindung sind alle P Atome kovalent an jeweils drei weitere P Atome gebunden. Die P-P Bindungslängen liegen mit 2,19 bis 2,26 Å im typischen Bereich für P-P Einfachbindungen [22, 149]. Durch die Verzerrung liegen die Cu - P Abstände in einem größeren Bereich von 2,24 bis 2,63 Å. Innerhalb der drei in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen sind die Kupfer Iod Abstände in $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$ mit 2,60 bis 2,96 Å am größten. Formal kann die Verbindung als $\text{Cu}_2^+\text{I}_2^-\text{P}_{14}$ verstanden werden.

10.2. Quantenchemische Rechnungen

Im nächsten Kapitel sollen die elektronischen Eigenschaften dieser drei niedrigdimensionalen Phosphorverbindungen bzw. die der Phosphorstränge betrachtet werden. Da in $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$ alle fünfzehn und in $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ zwei der drei Cu-Lagen unterbesetzt sind, wird darauf verzichtet, die Eigenschaften der Stränge in der CuI Matrix zu berechnen. Dazu müssen große Superzellen oder andere Modelle konstruiert werden, was speziell für $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$ einen sehr großen Aufwand darstellt. Wie schon bei Bachhuber et al. werden die Strukturen der Phosphorstränge ohne CuI Matrix betrachtet [35, 36]. Die Symmetrie der Strukturen bleibt dabei unverändert. Um Einblicke in die Eigenschaften der tubularen Baueinheiten im Detail zu erhalten, werden die drei unterschiedlichen Phosphormodifikationen als einzelne eindimensionale Polymerstränge betrachtet. Für die Strukturoptimierung werden drei verschiedene Basissätze ([126, 146, 151]) und vier unterschiedliche Funktionale verwendet (LDA, PBE, PBE0, HSE06). Die Basissätze werden im Folgenden mit A.K. für [126], R.W. für [146] und Z.-W. für [151] abgekürzt. Für die GGA-Type Varianten wird zusätzlich die Grimme Korrektur verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen den Phosphorsträngen möglichst exakt zu beschreiben. Die drei Basissätze wurden von A. Karttunen (A.K.) [100], Richard Wehrich (R.W.) [146] und C. M. Zicovich-Wilson (Z.-W.) [151] bereits verwendet. Für alle Rechnungen wird ein Shrinkingfaktor von 8 benutzt, der ein Netz von 170

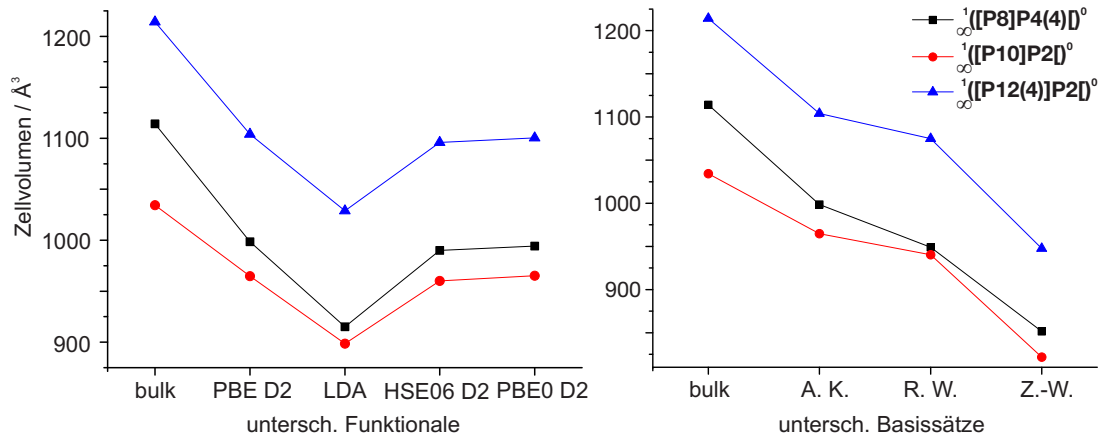


Abbildung 10.2.: Vergleich unterschiedlicher Funktionale und Basissätze für die drei P-Allotrope.

k -Punkten in der reziproken Einheitszelle generiert. Da bislang keine Strukturdaten aus Kristallstrukturanalysen publiziert wurden, werden die bereits von Bachhuber et al. [35, 36] verwendeten Daten benutzt.

10.2.1. Strukturoptimierung der Allotrope

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in den beiden Grafen in Abbildung 10.2 dargestellt. Die zugehörigen Daten sind detailliert in den Tabellen A61 und A62 im Anhang aufgeführt. Die Resultate und Trends sind für alle drei Strukturen sehr ähnlich. Wie erwartet wird das Zellvolumen mit LDA eher unterschätzt, wohingegen die drei anderen Funktionale ähnliche Ergebnisse liefern. Der Vergleich der drei Basissätze zeigt welchen Einfluss diese auf das Zellvolumen haben. Die Ergebnisse für die Basissätze A.K. und R.W. unterscheiden sich zum Volumen von Z.-W., welcher signifikant kleinere Zellvolumina liefert. Um die Qualität der Strukturoptimierungen zu überprüfen, werden *Equation of States* Rechnungen angestellt. Dafür wird das PBE Funktional mit D2 Korrektur sowie der A.K. Basissatz verwendet. Die erhaltenen Kurven zeigen, dass die optimierte Struktur in einem Minimum liegt (Abb. 10.3 links). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Modifikationen sind aber zu groß, um weitere Überlegungen bezüglich Umwandlungen untereinander anzustellen. Für die eindimensionalen Polymere (Abb. 10.3 rechts) ist klar zu erkennen, dass die Energie des jeweiligen Systems bei Stauchung oder Streckung zunimmt und die drei Modelle so in einem Energieminimum liegen. Für die 1D Polymere schneiden sich die EOS Kurven für $({}^1_{\infty}([\text{P8}]\text{P4}(4)))$ und $({}^1_{\infty}([\text{P12}(4)]\text{P2}))$, was Hinweise auf einen Strukturübergang geben kann. Bei genauerer Betrachtung der Baueinheiten der beiden Allotrope mit P8 und P12 Käfigen, die über P4 oder P2 Brücken verknüpft sind, sind die Unterschiede in der Struktur wohl zu groß, um einen Übergang zu ermöglichen. Die Daten der EOS Rechnungen sind im Anhang angegeben (A63, A64).

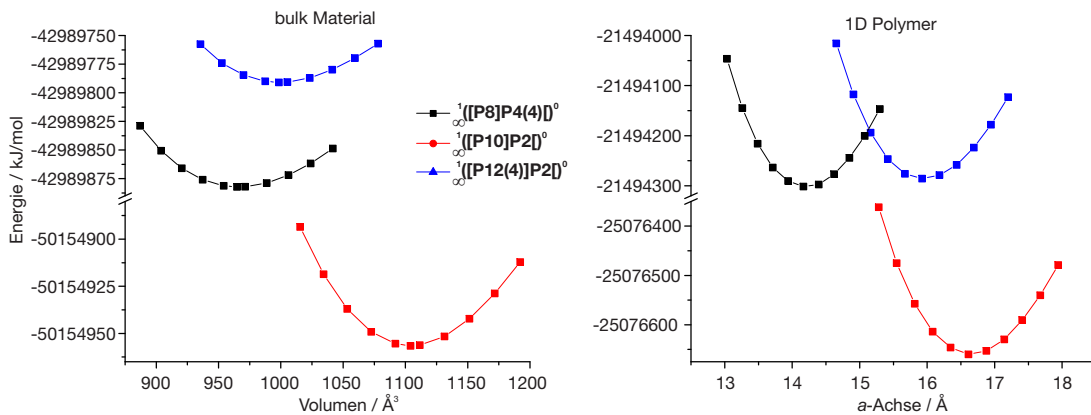


Abbildung 10.3.: Equation of States Rechnungen für die drei P-Modifikationen. Links als kristalline Struktur, rechts als 1D-Polymer.

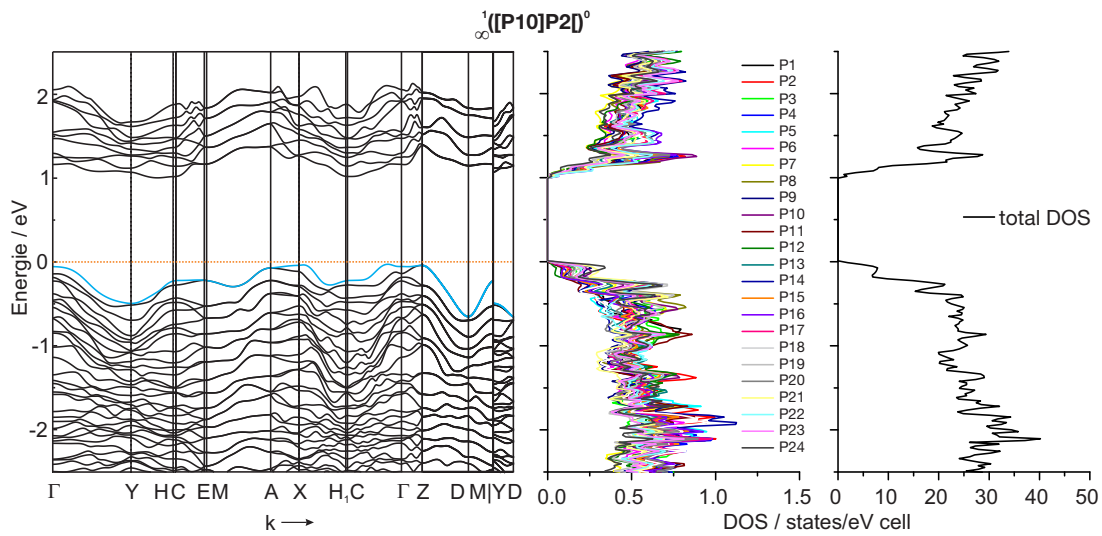
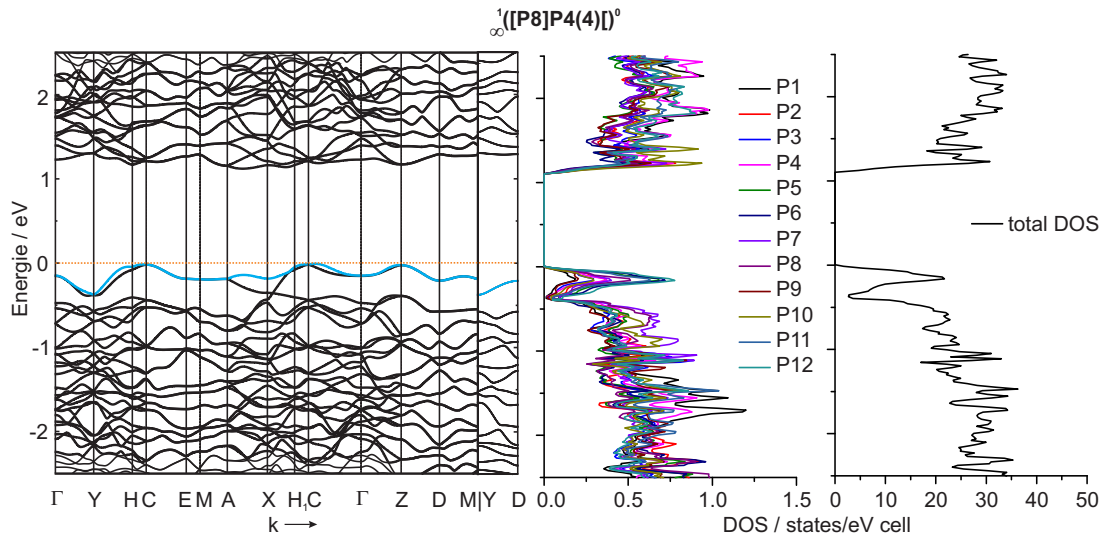
10.2.2. Elektronische Eigenschaften von $1_{\infty}([P8]P4(4))$, $1_{\infty}([P10]P2)$ und $1_{\infty}([P12(4)]P2)$

Die drei Allotrope zeigen eindimensionale Phosphorstrukturen. Aus diesem Grund werden die Bandlücken berechnet, um so eventuelle neue niedrigdimensionale Halbleiter zu identifizieren. Die berechneten Bandlücken sind in Tabelle 10.1 aufgelistet. Sie liegen im Bereich zwischen 0,5 und 3,8 eV und sind somit prinzipiell für Anwendungen in der Halbleitertechnik interessant. Möller gibt in [30] eine Bandlücke von 0,72 eV für $Cu_2I_2P_3$ an, während für die beiden anderen Strukturen keine Werte bekannt sind. Für die kristallinen CuI freien Modelle liegen die Bandlücken mit LDA mit 0,50 bis 0,74 eV deutlich unter den Werten der anderen Funktionale. Die Werte für PBE0 scheinen die Bandlücke zu überschätzen, da sie mit Werten um 2,45 eV deutlich höher liegen. Da in den gerechneten Modellen die im Vergleich zum Phosphor elektronenreicheren Elemente Cu und I fehlen, kann ein leichter Anstieg der Bandlücke für die Matrix freien Strukturen vermutet werden. Die Bandlücken für PBE liegen im Bereich von 1,0 eV, während die Werte für HSE06 mit 1,8 eV wenig größer sind. Werden die drei Strukturen als eindimensionale Polymerstränge betrachtet, so vergrößert sich die Bandlücke für alle drei Strukturen deutlich. Die leitenden Zustände und Energiebänder scheinen also nicht nur innerhalb bzw. entlang der einzelnen P-Stränge zu verlaufen, sondern auch senkrecht dazu über mehrere Stränge hinweg.

Betrachtet man die Bandstrukturen und die DOS (Abb. 10.4, 10.5, 10.6) der drei Strukturen, so ist zu erkennen, dass es sich für alle drei Modelle um indirekte Halbleiter handelt. Die höchsten besetzten Zustände liegen für alle drei Strukturen zwischen C und Γ . Die niedrigsten unbesetzten Zustände befinden sich an unterschiedlichen Stellen der Brillouinzone. Über die auf die einzelnen Atomlagen projizierte DOS ist für $1_{\infty}([P8]P4(4))$ zu erkennen, dass vor allem Atome auf den Lagen P12, P6, P5 und P11 an den Zuständen am Fermi-Niveau beteiligt sind, während zu den unbesetzten Zuständen hauptsächlich die Atomlagen P10, P2 und P7 beitragen. Für $1_{\infty}([P10]P2)$ sind solche Trends nicht klar zu erkennen. Die P24 Lage hat einen geringfügig höheren Anteil an den besetzten Zuständen am Fermi-Niveau als die restlichen Lagen. Für $1_{\infty}([P12(4)]P2)$ ist in der projizierten DOS zu sehen, dass generell weniger Zustände am Fermi-Niveau liegen und die zwölf Atomlagen gleichmäßig dazu beitragen.

Tabelle 10.1.: Bandlücken der drei Allotrope mit unterschiedlichen Funktionalen.

	$\frac{1}{\infty}([\text{P8}]\text{P4}(4))$	$\frac{1}{\infty}([\text{P10}]\text{P2})$	$\frac{1}{\infty}([\text{P12}(4)]\text{P2})$
bulk Material			
HSE06	1,82	1,79	1,81
LDA	0,54	0,50	0,74
PBE	1,11	1,00	1,02
PBE0	2,49	2,46	2,45
1D-Polymer			
HSE06	3,17	2,93	3,01
LDA	2,26	1,97	2,16
PBE	2,28	2,93	2,29
PBE0	3,84	3,59	3,82



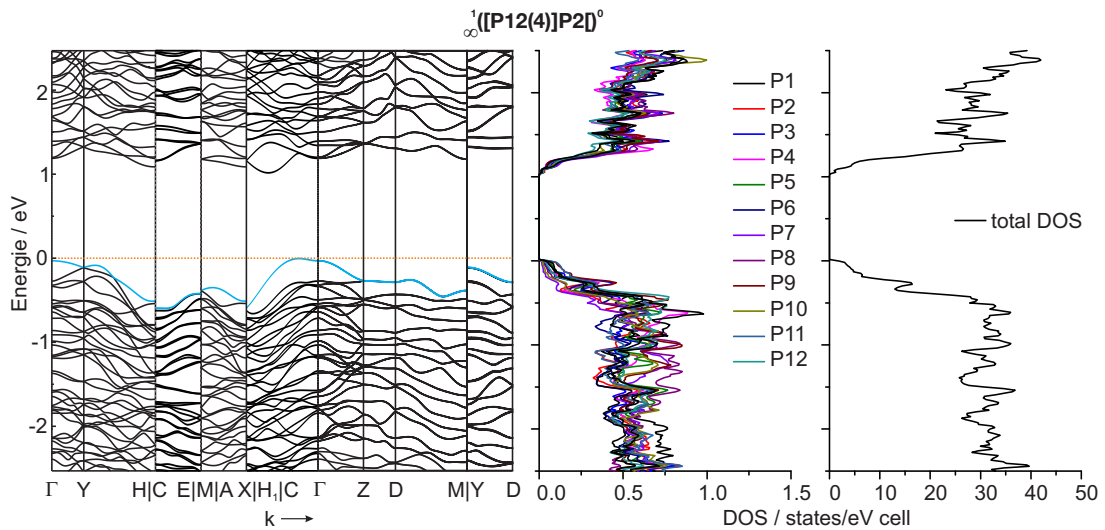


Abbildung 10.6.: Bandstruktur und DOS von ${}^1_{\infty}([P12(4)]P2)$.

10.3. Zusammenfassung

Aus den drei bisher nur in CuI Matrix kristallisierten Phosphorstrukturen sind zwei bereits ohne die Matrix synthetisiert worden. Da die Proben eine für Röntgenstrukturanalyse zu geringe Kristallinität aufweisen, wird die Struktur der beiden neuen Modifikationen über HRTEM charakterisiert. Daraus und aus den Arbeiten von F. Bachhuber et al. werden Modelle konstruiert, die die drei neuen Phosphormodifikationen darstellen. Diese Arbeit beschäftigt sich neben der Suche nach einer möglichst exakten Beschreibung mit DFT-Methoden durch Crystal14 auch mit den elektronischen Eigenschaften der drei Allotrope. Dazu werden Bandlücken in Abhängigkeit verschiedener Funktionale sowie die Bandstrukturen und projizierte Zustandsdichten berechnet. Es zeigt sich, dass die drei neuen Strukturen interessante Bandlücken zwischen 0,7 und 2,0 eV aufweisen. Berechnet man die tubularen Phosphorstränge in den Strukturen als isolierte, eindimensionale Polymere so vergrößern sich die Bandlücken auf 2,3 bis 2,9 eV. Wenn es gelingt eine oder mehrere der neuen Modifikationen in kristalliner Form darzustellen, sollten diese von Interesse in der Halbleitertechnik sein.

11. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden neue und bereits bekannte Phosphide, Polyphosphide und Allotrope des Phosphors mit quantenchemischen Methoden untersucht und die elektronische Struktur charakterisiert. Zusätzlich werden ein bekanntes Polyphosphid mit Arsen substituiert und Synthesewege zu noch unbekanntem Phosphiden gesucht. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen niedrigdimensionaler Baueinheiten des Phosphors in seinen Modifikationen und Verbindungen.

Die Verbindung SnIP zeigt eine bislang unbekannte Struktur in der anorganischen Chemie [66]. Die aneinandergereihten Stränge, die aus jeweils einer Phosphorhelix und einer umgebenden Zinn-Iod Helix bestehen, wurden in dieser Form kürzlich zum ersten Mal beschrieben. Durch quantenchemische Berechnung der Bandstruktur und Zustandsdichte wird SnIP als Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,8 eV bestätigt. Wird die neue Verbindung in einem quantenchemischen Modell als eindimensionales Polymer betrachtet zeigt sich, dass die halbleitenden Eigenschaften nicht nur von der helikalen Struktur abhängen, da die Bandlücke für einen einzelnen Strang auf 2,3 eV ansteigt. Durch Verwendung einer empirischen Korrektur kann zudem der Einfluss von langreichweitigen van-der-Waals Wechselwirkungen auf die inter-helikalen aber auch die intra-helikalen Kräfte gezeigt werden. Da SnIP die erste Verbindung dieses neuen Strukturtyps darstellt, drängt sich die Suche nach weiteren Vertretern auf. Mit DFT Methoden werden die Stabilitäten von 31 neuen Modellen im SnIP Strukturtyp untersucht und erste Hinweise auf neue Verbindungen erhalten. Durch diese Untersuchungen können zum einen die Bindungsverhältnisse in SnIP besser verstanden sowie das halbleitende Verhalten erklärt und zum anderen Erkenntnisse über die Stabilität der Phosphorhelix gewonnen werden. Von den 31 Modellen, welche neue Verbindungen im SnIP Strukturtypen darstellen, zeigen PbIP und SnBrP die geringsten Abweichungen von der helikalen Struktur und können so als am wahrscheinlichsten zu synthetisieren eingestuft werden.

Im Rahmen einer detaillierten Charakterisierung des bereits bekannten Polyphosphids NaP₇ [57] werden die Bandlücke, die Bandstruktur und die Zustandsdichte berechnet. In anschließenden Versuchen wird die Verbindung mit Arsen bis zu einer Zusammensetzung von NaP_{3,5}As_{3,5} erfolgreich substituiert. Für den Bereich von $x = 0,9$ bis 2,4 existiert eine Mischungslücke, es entsteht bevorzugt Verbindungen des NaP₁₅ Typs. Die Zellparameter der Substitutionsreihe zeigen einen linearen Anstieg nach Vegard. In den aufgenommenen Ramanspektren ist eine Verschiebung sowie ein Verschwinden und Entstehen von Schwingungsbanden mit ansteigendem Substitutionsgrad zu beobachten. Durch Berechnung der Schwingungsbanden können die Signale im Ramanspektrum drei Gruppen unterschiedlicher Schwingungstypen zugeordnet werden. Durch Strukturaufklärung der beiden Verbindungen NaP_{6,5}As_{0,5} und NaP_{3,5}As_{3,5} mittels Einkristalldiffraktometrie

kann die Verteilung von Arsen innerhalb der Phosphorteilstruktur aufgeklärt werden. Die vollständige Substitutionsreihe bis hin zu NaAs_7 wird mit quantenchemischen Methoden modelliert und die Bindungsenergien sowie die elektronischen Eigenschaften berechnet. Die Bandlücken stimmen mit den experimentell bestimmten Werten gut überein. Die unterschiedliche Besetzung der Phosphorpositionen in den tubularen Phosphorsträngen mit Arsen kann in den Rechnungen bestätigt werden.

Bei der Synthese und Strukturlösung der Alkalimetallpolyphosphide MP_{15} , für $M = \text{Li, Na, K, Ag}$ wurden leichte Unterschiede zu den bisher bekannten Strukturen festgestellt [60]. Die Unterschiede der Verschiebungen der ${}^1_{\infty}[\text{P}_{15}]$ Stränge und die Überführung der unterschiedlichen Varianten ineinander werden mit quantenchemischen Rechnungen untersucht und aus den Ergebnissen Vermutungen über die Stabilität der einzelnen Varianten des MP_{15} Typs angestellt. Zudem wird versucht, über DFT Methoden neue einwertige Metallkationen zu finden, die im MP_{15} Strukturtypen stabile Verbindungen bilden. Die Synthese der resultierenden Verbindungen ist bisher nicht erfolgreich. Es entstehen ausschließlich bereits bekannte Phasen. Die Verbindung AgP_{15} , die erste Metall d^{10} Verbindung mit ${}^1_{\infty}[\text{P}_{15}]$ Strängen, wird quantenchemisch untersucht und die elektronischen Eigenschaften berechnet. Die Verbindung kann als Halbleiter, mit einer indirekten Bandlücke von 1,15 eV charakterisiert werden.

Das neue Phosphid NaCd_4P_3 wurde von C. Grotz im Rahmen der Doktorarbeit hergestellt und charakterisiert. Die elektronischen Eigenschaften werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit quantenchemisch berechnet. Die berechnete direkte Bandlücke von 1,17 eV stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Wert von 1,12 eV überein. Durch eine Projektion der Anteile der einzelnen Atome auf die Zustandsdichte kann festgestellt werden, dass die höchsten besetzten Zustände knapp unterhalb des Fermi-Niveaus bevorzugt von 3d Orbitalen der Phosphoratome gebildet werden. Diese Aussage unterstützt die Betrachtung der Verbindung als polyanionische Zintl-Phase. Die Verbindung des schwereren Homologen Arsen, NaCd_4As_3 , zeigt identische elektronische Eigenschaften mit einer kleineren Bandlücke von 0,43 eV.

Die niedrigdimensionalen Baueinheiten der Polyphosphide sind in gewisser Weise den Baueinheiten des faserförmigen und des violetten Phosphors ähnlich. Durch die Arbeiten von Jeitschko und Pfitzner [30–32] sind drei weitere, bislang nur in einer CuI Matrix kristallisierte, neutrale Phosphorstränge, $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_3$, $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_{12}$ und $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_{14}$, bekannt. Wie in den Arbeiten von Bachhuber [35–37] werden diese drei Arten von tubularen Strängen als stabile Modifikationen betrachtet und Bandlücke, Bandstruktur und DOS berechnet. Die drei Allotrope (${}^1_{\infty}([\text{P8}]\text{P4}(4))$), ${}^1_{\infty}([\text{P10}]\text{P2})$ und ${}^1_{\infty}([\text{P12}(4)]\text{P2})$) weisen eine Bandlücke zwischen 0,7 und 2,0 eV auf und sind daher prinzipiell für Anwendungen in der Halbleitertechnik interessant.

Literatur

- [1] R. Pöttgen, W. Höhle, H. G. Schnering, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry second Edition* **2005**, *7*, 4255–4308.
- [2] M. Bawohl, T. Nilges, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641*, 304–310.
- [3] J.-A. Dolyniuk, H. He, A. S. Ivanov, A. I. Boldyrev, S. Bobev, K. Kovnir, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 8608–8616.
- [4] G.-A. Li, C.-Y. Wang, W.-C. Chang, H.-Y. Tuan, *ACS Nano* **2016**, *10*, 8632–8644.
- [5] K. Kovnir, C. M. Thompson, H. D. Zhou, C. R. Wiebe, M. Shatruk, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1704–1713.
- [6] K. Kovnir, W. M. Reiff, A. P. Menushenkov, A. A. Yaroslavtsev, R. V. Chernikov, M. Shatruk, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 3021–3024.
- [7] J. F. Callejas, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 6017–6044.
- [8] Y. Kim, Y. Kim, A. Choi, S. Woo, D. Mok, N. Choi, Y. S. Jung, J. H. Ryu, S. M. Oh, K. T. Lee, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 4139–4144.
- [9] M. C. Stan, R. Klöpsch, A. Bhaskar, J. Li, S. Passerini, M. Winter, *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 231–238.
- [10] J. W. Hall, N. Membreno, J. Wu, H. Celio, R. A. Jones, K. J. Stevenson, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5532–5535.
- [11] M. Korth, *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 5482–5484.
- [12] R. A. Mata, M. A. Suhm, *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 11155–11163.
- [13] J. v. Appen, M. Lumey, R. Dronskowski, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 4472–4476.
- [14] R. Dronskowski, R. Hoffmann, *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others*, Wiley, **2006**.
- [15] R. Stoffel, C. Wessel, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 5370–5395.
- [16] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D’Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, B. Kirtman, *International Journal of Quantum Chemistry* **2014**, *114*, 1287–1317.

-
- [17] C. Pompe, C. Preitschaft, R. Wehrich, A. Pfitzner, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 11457–11464.
- [18] N. Wiberg, H. A., N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2008**.
- [19] P. W. Bridgman, *Journal of the American Chemical Society* **1914**, *36*, 1344–1363.
- [20] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh, *Chemische Berichte* **1997**, *130*, 1235–1240.
- [21] A. Dragulescu-Andrasi, L. Z. Miller, B. Chen, D. T. McQuade, M. Shatruk, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 3904–3908.
- [22] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7616–7619.
- [23] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*, 125–135.
- [24] W. L. Roth, T. W. DeWitt, A. J. Smith, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2881–2885.
- [25] R. W. Keyes, *Physical Review* **1953**, *92*, 580–584.
- [26] P. W. Bridgman, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **1948**, *76*, 55–70.
- [27] J. C. Jamieson, *Science* **1963**, *139*, 1291–1292.
- [28] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura, *Physical Review B* **1999**, *59*, 8520–8525.
- [29] Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan, D. Häusermann, *Physical Review B* **2000**, *61*, 3139–3142.
- [30] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Journal of Solid State Chemistry* **1986**, *65*, 178–189.
- [31] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 1784–1786.
- [32] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1997**, *52*, 199.
- [33] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 4324–4327.
- [34] A. Pfitzner, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 714–715.
- [35] F. Bachhuber, J. von Appen, R. Dronskowski, P. Schmidt, T. Nilges, A. Pfitzner, R. Wehrich, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 11629–11633.
- [36] F. Bachhuber, J. von Appen, R. Dronskowski, P. Schmidt, T. Nilges, A. Pfitzner, R. Wehrich, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 11813–11817.
- [37] F. Bachhuber, J. von Appen, R. Dronskowski, P. Schmidt, T. Nilges, A. Pfitzner, R. Wehrich, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2015**, *230*, 107.
- [38] S. Böcker, M. Häser, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1995**, *621*, 258–286.
- [39] M. Häser, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6925–6926.
- [40] A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2550–2558.

-
- [41] A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 5232–5237.
- [42] D. Liu, J. Guan, J. Jiang, D. Tománek, *Nano Letters* **2016**, *16*, 7865–7869.
- [43] G. Schusteritsch, M. Uhrin, C. J. Pickard, *Nano Letters* **2016**, *16*, 2975–2980.
- [44] J. Zhang, D. Zhao, D. Xiao, C. Ma, H. Du, X. Li, L. Zhang, J. Huang, H. Huang, C.-L. Jia, D. Tománek, C. Niu, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 1850–1854.
- [45] J. B. Smith, D. Hagaman, D. DiGuseppi, R. Schweitzer-Stenner, H. Ji, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 11829–11833.
- [46] N. A. Goryunova, V. M. Orlov, V. I. Sokolova, G. P. Shpenkov, E. V. Tsvetkova, *physica status solidi (a)* **1970**, *3*, 75–87.
- [47] W. Hönle, H. G. Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1980**, *153*, 339.
- [48] S. Lange, T. Nilges, *Zeitschrift für Naturforschung* **2006**, *61b*, 871–881.
- [49] S. Lange, C. P. Sebastian, L. Zhang, H. Eckert, T. Nilges, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5878–5885.
- [50] M. Bawohl, T. Nilges, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 667–673.
- [51] M. Bawohl, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 11895–11901.
- [52] O. S. Oleneva, T. A. Shestimerova, A. V. Olenov, E. V. Dikarev, A. V. Shevelkov, *Russian Chemical Bulletin* **2007**, *56*, 1948–1952.
- [53] K. Schäfer, C. Benndorf, H. Eckert, R. Pottgen, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 12706–12710.
- [54] S. Lange, M. Bawohl, R. Weihrich, T. Nilges, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 5654–5657.
- [55] S. Lange, M. Bawohl, R. Weihrich, T. Nilges, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 5736–5739.
- [56] H. G. Schnering, W. Wichelhaus, *Naturwissenschaften* **1972**, *59*, 78–79.
- [57] C. Grotz, M. Köpf, M. Baumgartner, L.-A. Jantke, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, T. Nilges, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641*, 1395–1399.
- [58] H. G. V. Schnering, H. Schmidt, *Angewandte Chemie* **1967**, *79*, 323–323.
- [59] N. Eckstein, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, J. Mink, M. Drees, T. Nilges, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 5135–5144.
- [60] C. Grotz, K. Schäfer, M. Baumgartner, R. Weihrich, T. Nilges, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 10794–10800.
- [61] M. Bawohl, T. Nilges, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 307–311.

- [62] S. Lange, C. P. Sebastian, T. Nilges, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 195–203.
- [63] B. Eisenmann, U. Röckler, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 459–462.
- [64] J.-A. Dolyniuk, D. C. Kaseman, S. Sen, J. Zhao, F. E. Osterloh, K. Kovnir, *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 10829–10837.
- [65] J. Fulmer, D. C. Kaseman, J.-A. Dolyniuk, K. Lee, S. Sen, K. Kovnir, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 7061–7067.
- [66] D. Pfister, K. Schäfer, C. Ott, B. Gerke, R. Pöttgen, O. Janka, M. Baumgartner, A. Efimova, A. Hohmann, P. Schmidt, S. Venkatachalam, L. v. Wüllen, U. Schürmann, L. Kienle, V. Duppel, E. Parzinger, B. Miller, J. Becker, A. Holleitner, R. Wehrich, T. Nilges, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 9783–9791.
- [67] Stoe & Cie GmbH, WinXPOW, Version 3.0.2.1, **2011**.
- [68] P. Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, ASM International: Materials Park, Ohio, USA, **2013/14**.
- [69] Stoe & Cie GmbH, XArea, Version 1.65, Darmstadt, Deutschland, **2013**.
- [70] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2014**, *229*, 345.
- [71] J. Tauc, *Materials Research Bulletin* **1968**, *3*, 37–46.
- [72] Renishaw, WiRE, Version 4.2 build 5037, **2002**.
- [73] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, *CRYSTAL14 User's Manual (University of Torino, Torino, 2014)*, **2014**.
- [74] A. Kokalj, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **1999**, *17*, 176–179.
- [75] E. Schrödinger, *Annalen der Physik* **1926**, *384*, 361–376.
- [76] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- [77] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*, 126–148.
- [78] C. Pisani, M. Schutz, S. Casassa, D. Usvyat, L. Maschio, M. Lorenz, A. Erba, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 7615–7628.
- [79] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, **2008**.
- [80] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- [81] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [82] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [83] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [84] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.

-
- [85] J. P. Perdew, A. Zunger, *Physical Review B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- [86] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [87] C. Adamo, V. Barone, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [88] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 224106.
- [89] R. P. Feynman, *Physical Review* **1939**, *56*, 340–343.
- [90] H. B. Schlegel, *Journal of Computational Chemistry* **1982**, *3*, 214–218.
- [91] F. Pielhofer, Dissertation; Universität Regensburg; Regensburg, Deutschland, **2014**.
- [92] B. Civalleri, P. D’Arco, R. Orlando, V. R. Saunders, R. Dovesi, *Chemical Physics Letters* **2001**, *348*, 131–138.
- [93] M. J. Allen, D. J. Tozer, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 11113–11120.
- [94] P. Hobza, J. šponer, T. Reschel, *Journal of Computational Chemistry* **1995**, *16*, 1315–1325.
- [95] S. Kristyán, P. Pulay, *Chemical Physics Letters* **1994**, *229*, 175–180.
- [96] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [97] M. Baumgartner, R. Wehrich, T. Nilges, *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 6452–6457.
- [98] A. Utrap, N. Y. Xiang, T. Nilges, *Journal of Crystal Growth* **2017**, *475*, 341–345.
- [99] M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, I. A. Presniakov, B. A. Popovkin, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 3455–3457.
- [100] A. J. Karttunen, T. F. Fässler, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 1733–1742.
- [101] J. Rothballer, F. Bachhuber, F. Pielhofer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, R. Wehrich, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 248–255.
- [102] K. Doll, H. Stoll, *Physical Review B* **1998**, *57*, 4327–4331.
- [103] A. Pfitzner, D. Schmitz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 1555–1560.
- [104] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 1841–1842.
- [105] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angewandte Chemie* **1994**, *106*, 1929–1931.
- [106] S. Maderlehner, M. J. Leitl, H. Yersin, A. Pfitzner, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 19305–19313.
- [107] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 5815–5875.
- [108] M. P. Surh, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Physical Review B* **1991**, *43*, 9126–9132.

-
- [109] H. Schmidt, R. Pickenhain, G. Böhm, *Physical Review B* **2002**, *65*, 045323.
- [110] T. F. Kuech, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2016**, *62*, 352–370.
- [111] C.-Z. Zhao, T. Wei, X.-D. Sun, S.-S. Wang, K.-Q. Lu, *Physica B: Condensed Matter* **2016**, *494*, 71–74.
- [112] M. Baumgartner, T. Wylezich, F. Baumer, M. Pielmeier, A. Vogel, R. Wehrich, T. Nilges, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, DOI 10.1002/zaac.201700212.
- [113] W. Wichelhaus, Dissertation; Westfälische Wilhelms Universität Münster; Münster, Deutschland, **1973**.
- [114] M. Baudler, *Angewandte Chemie* **1982**, *94*, 520–539.
- [115] M. Baudler, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21*, 492–512.
- [116] C. Grotz, Dissertation; Technische Universität München; München, Deutschland, **2016**.
- [117] T. Wylezich, Masterarbeit; Technische Universität München; München, Deutschland, **2016**.
- [118] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- [119] D. J. Olego, J. A. Baumann, M. A. Kuck, R. Schachter, C. G. Michel, P. M. Racciah, *Solid State Communications* **1984**, *52*, 311–314.
- [120] M. Köpf, N. Eckstein, D. Pfister, C. Grotz, I. Krüger, M. Greiwe, T. Hansen, H. Kohlmann, T. Nilges, *Journal of Crystal Growth* **2014**, *405*, 6–10.
- [121] H. Wilhelm, W. Richter, U. Rossow, D. Zahn, D. A. Woolf, D. I. Westwood, R. H. Williams, *Surface Science* **1991**, *251*, 556–560.
- [122] J. S. Lannin, *Physical Review B* **1977**, *15*, 3863–3871.
- [123] H. J. Beister, K. Strössner, K. Syassen, *Physical Review B* **1990**, *41*, 5535–5543.
- [124] B. Liu, M. Köpf, A. N. Abbas, X. Wang, Q. Guo, Y. Jia, F. Xia, R. Wehrich, F. Bachhuber, F. Pielhofer, H. Wang, R. Dhall, S. B. Cronin, M. Ge, X. Fang, T. Nilges, C. Zhou, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 4423–4429.
- [125] M. Mérawa, P. Labeguerie, P. Ugliengo, K. Doll, R. Dovesi, *Chemical Physics Letters* **2004**, *387*, 453–459.
- [126] M. Zeilinger, L.-A. Jantke, L. M. Scherf, F. J. Kiefer, G. Neubüser, L. Kienle, A. J. Karttunen, S. Konar, U. Häussermann, T. F. Fässler, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 6603–6612.
- [127] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria-Fava, M. Prencipe, V. R. Saunders, *Chemical Physics* **1991**, *156*, 11–19.
- [128] K. Doll, *Surface Science* **2004**, *573*, 464–473.
- [129] K. Doll, P. Pyykkö, H. Stoll, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 2339–2345.

-
- [130] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoretica chimica acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [131] G. Do Amaral De Andrade Sophia, Thesis, **2014**.
- [132] F. Pielhofer, J. Rothballe, P. Peter, W. Yan, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, R. Wehrich, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2014**, *640*, 286–294.
- [133] F. Bachhuber, I. Anusca, J. Rothballe, F. Pielhofer, P. Peter, R. Wehrich, *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 337–343.
- [134] J. Gullman, O. Olofsson, *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 1327–1337.
- [135] S. S. Chandvankar, T. K. Sharma, A. P. Shah, K. S. Chandrasekaran, B. M. Arora, A. K. Kapoor, D. Verma, B. B. Sharma, *Journal of Crystal Growth* **2000**, *213*, 250–258.
- [136] K. Tanaka, S. Kumazawa, M. Tsubokawa, S. Maruno, I. Shirotani, *Acta Crystallographica Section A* **1994**, *50*, 246–252.
- [137] Y. Yamaguchi, K. Yamanishi, M. Kondo, N. Tsukada, *Organometallics* **2013**, *32*, 4837–4842.
- [138] H. J. Deiseroth, C. Reiner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 1839–1845.
- [139] C. Grotz, M. Baumgartner, K. M. Freitag, F. Baumer, T. Nilges, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 7764–7776.
- [140] H. He, C. Tyson, S. Bobev, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8375–8383.
- [141] K. Klepp, H. Boller, H. Völlenk, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1980**, *111*, 727–733.
- [142] W. Rüdorff, H. G. Schwarz, M. Walter, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1952**, *269*, 141–152.
- [143] P. Stoll, C. Nather, I. Jess, W. Bensch, *Acta Crystallographica Section C* **1999**, *55*, 286–288.
- [144] M. Sturza, D. E. Bugaris, C. D. Malliakas, F. Han, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 4884–4890.
- [145] Y. Dou, R. G. Egdell, D. S. L. Law, N. M. Harrison, B. G. Searle, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, *10*, 8447.
- [146] R. Wehrich, S. Lange, T. Nilges, *Solid State Sciences* **2009**, *11*, 519–527.
- [147] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 174101.
- [148] *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 989–996.
- [149] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1982**, *491*, 225–236.

- [150] S. Jagner, G. Helgesson in *Advances in Inorganic Chemistry*, Bd. 37, (Hrsg.: A. G. Sykes), Academic Press, **1991**, S. 1–45.
- [151] C. M. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V. R. Saunders, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 116, 1120–1127.

A. Anhang

A.1. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 6

Tabelle A1.: Zell- und Lageparameter von SnIP aus Einkristalldaten [66].

SnIP (exp.)	$P2/c$	EK Strukturlösung					
Gitter- param.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Vol. / Å^3
	7,934(2)	9,802(3)	18,439(9)	90	110,06(5)	90	1347,0(9)
Atome	x	y	z	U_{anis}			
Sn1	0,0369(2)	0,4836(2)	0,3906(1)	0,0259(6)			
Sn2	0,1597(2)	0,0068(2)	0,1746(1)	0,0253(6)			
Sn3	0,0199(2)	0,1954(2)	0,4672(1)	0,0329(6)			
Sn4	0,4145(2)	0,5458(2)	0,0787(1)	0,0276(6)			
I1	0,6134(2)	0,0576(2)	0,6428(1)	0,0335(6)			
I2	0	0,6815(2)	1/4	0,0299(8)			
I3	0,4933(2)	0,2249(2)	0,0740(1)	0,0223(6)			
I4	0,5000	0,6103(2)	0,2500	0,0218(8)			
P1	0,1982(8)	0,3180(7)	0,3194(3)	0,023(2)			
P2	0,2609(8)	0,4035(6)	0,2221(3)	0,0162(19)			
P3	0,3851(7)	0,2185(6)	0,1980(3)	0,0182(19)			
P4	0	0,1656(8)	1/4	0,017(3)			

Tabelle A2.: Berechnete Zell- und Lageparameter der geometrieoptimierten Struktur von SnIP.

SnIP (berechnet)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	7,741	9,660	18,261	90	110,3	90	1280,3
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0387	0,4876	0,3939				
Sn2	0,1608	0,0001	0,1742				
Sn3	0,4883	0,2246	0,0704				
Sn4	0,5000	0,6229	0,2500				
I1	0,0288	0,1923	0,4697				
I2	0,4276	0,5504	0,0819				
I3	0,6181	0,0589	0,6381				
I4	0,0000	0,6809	0,2500				
P1	0,1991	0,3179	0,3213				
P2	0,2611	0,4076	0,2221				
P3	0,3829	0,2178	0,1954				
P4	0,0000	0,1645	0,2500				

Tabelle A3.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SnBrP.

SnBrP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	7,808	8,984	17,712	90	113,4	90	1140,42
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0559	0,5143	0,3980				
Sn2	0,1512	0,9900	0,1688				
Sn3	0,4634	0,2288	0,0606				
Sn4	0,5000	0,6518	0,2500				
Br1	0,0473	0,1882	0,4664				
Br2	0,4251	0,5644	0,0818				
Br3	0,6165	0,0511	0,6359				
Br4	0,0000	0,6936	0,2500				
P1	0,2084	0,3277	0,3253				
P2	0,2577	0,4228	0,2210				
P3	0,3770	0,2214	0,1927				
P4	0,0000	0,1634	0,2500				

Tabelle A4.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SnClP.

SnClP (berechn.)	<i>P2/c</i>	HSE06	D2				
Gitterparam.	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	α / °	β / °	γ / °	Volumen / Å ³
	7,877	8,497	17,243	90	114,9	90	1047,10
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0631	0,5274	0,4013				
Sn2	0,1356	0,9761	0,1627				
Sn3	0,4611	0,2219	0,0559				
Sn4	0,5000	0,6628	0,2500				
Cl1	0,0579	0,1843	0,4634				
Cl2	0,4241	0,5625	0,0828				
Cl3	0,6247	0,0508	0,6389				
Cl4	0,0000	0,6921	0,2500				
P1	0,2119	0,3304	0,3271				
P2	0,2566	0,4252	0,2186				
P3	0,3743	0,2122	0,1903				
P4	0,0000	0,1572	0,2500				

Tabelle A5.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SnFP.

SnFP (berechn.)	<i>P2/c</i>	HSE06	D2				
Gitterparam.	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	α / °	β / °	γ / °	Volumen / Å ³
	8,040	7,437	14,281	90	117,6	90	756,81
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0483	0,5848	0,4170				
Sn2	0,1449	0,9465	0,1444				
Sn3	0,4482	0,2430	0,0037				
Sn4	0,5000	0,7105	0,2500				
F1	0,1316	0,0480	0,4821				
F2	0,3938	0,6292	0,0824				
F3	0,5511	0,0195	0,5961				
F4	0,0000	0,6904	0,2500				
P1	0,2093	0,3333	0,3517				
P2	0,2603	0,4475	0,2261				
P3	0,3670	0,2215	0,1752				
P4	0,0000	0,1339	0,2500				

Tabelle A6.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiIP.

SiIP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,298	9,440	17,806	90	110,6	90	1148,51
Atome	x	y	z				
Si1	0,0388	0,4707	0,3825				
Si2	0,1546	0,0166	0,1766				
Si3	0,4960	0,2225	0,0830				
Si4	0,5000	0,5888	0,2500				
I1	0,0337	0,1899	0,4629				
I2	0,4228	0,5385	0,0842				
I3	0,6140	0,0552	0,6412				
I4	0,0000	0,6685	0,2500				
P1	0,2057	0,3148	0,3240				
P2	0,2586	0,4061	0,2187				
P3	0,3786	0,2049	0,1916				
P4	0,0000	0,1530	0,2500				

Tabelle A7.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiBrP.

SiBrP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,300	8,760	16,865	90	112,5	90	996,47
Atome	x	y	z				
Si1	0,0511	0,5060	0,3876				
Si2	0,1375	0,0126	0,1649				
Si3	0,4837	0,2244	0,0706				
Si4	0,5000	0,6246	0,2500				
Br1	0,0470	0,1872	0,4652				
Br2	0,4262	0,5589	0,0832				
Br3	0,6105	0,0461	0,6311				
Br4	0,0000	0,6895	0,2500				
P1	0,2133	0,3299	0,3289				
P2	0,2578	0,4258	0,2161				
P3	0,3750	0,2095	0,1873				
P4	0,0000	0,1560	0,2500				

Tabelle A8.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiClP.

SiClP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,380	8,317	16,254	90	112,3	90	923,17
Atome	x	y	z				
Si1	0,0468	0,4713	0,4021				
Si2	0,1741	0,9564	0,1841				
Si3	0,4807	0,2155	0,0670				
Si4	0,5000	0,6091	0,2500				
Cl1	0,0325	0,2006	0,4665				
Cl2	0,4302	0,5266	0,0841				
Cl3	0,6261	0,0733	0,6516				
Cl4	1,0000	0,6662	0,2500				
P1	0,2065	0,3056	0,3324				
P2	0,2513	0,4098	0,2166				
P3	0,3728	0,1862	0,1870				
P4	1,0000	0,1208	0,2500				

Tabelle A9.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiFP.

SiFP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,877	7,154	13,769	90	122,5	90	654,37
Atome	x	y	z				
Si1	0,1137	0,6998	0,4106				
Si2	0,1066	0,0429	0,1485				
Si3	0,4906	0,2462	0,0170				
Si4	0,5000	0,7626	0,2500				
F1	0,0855	0,1281	0,4782				
F2	0,4316	0,7343	0,0792				
F3	0,6235	0,9418	0,5939				
F4	0,0000	0,7570	0,2500				
P1	0,2406	0,4403	0,3518				
P2	0,2475	0,5273	0,1980				
P3	0,3514	0,2645	0,1636				
P4	0,0000	0,2323	0,2500				

Tabelle A10.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeIP.

GeIP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,4500	9,455	17,447	90	109,8	90	1164,34
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0335	0,4836	0,3878				
Ge2	0,1557	0,0179	0,1719				
Ge3	0,5004	0,2257	0,0752				
Ge4	0,5000	0,6062	0,2500				
I1	0,0144	0,1974	0,4705				
I2	0,4191	0,5477	0,0804				
I3	0,6123	0,0533	0,6353				
I4	1,0000	0,6827	0,2500				
P1	0,2007	0,3207	0,3249				
P2	0,2611	0,4123	0,2199				
P3	0,3824	0,2143	0,1919				
P4	1,0000	0,1622	0,2500				

Tabelle A11.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeBrP.

GeBrP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,514	8,881	16,915	90	111,3	90	1051,94
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0438	0,5071	0,3901				
Ge2	0,1417	0,0098	0,1633				
Ge3	0,4924	0,2217	0,0679				
Ge4	0,5000	0,6294	0,2500				
Br1	0,0261	0,1955	0,4677				
Br2	0,4195	0,5577	0,0805				
Br3	0,6152	0,0510	0,6340				
Br4	0,0000	0,6920	0,2500				
P1	0,2063	0,3282	0,3274				
P2	0,2604	0,4234	0,2181				
P3	0,3797	0,2134	0,1893				
P4	0,0000	0,1602	0,2500				

Tabelle A12.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeClP.

GeClP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,520	8,506	16,369	90	113,7	90	958,41
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0617	0,5334	0,3937				
Ge2	0,1334	0,0089	0,1594				
Ge3	0,4767	0,2268	0,0593				
Ge4	0,5000	0,6521	0,2500				
Cl1	0,0401	0,1915	0,4670				
Cl2	0,4195	0,5658	0,0811				
Cl3	0,6119	0,0356	0,6318				
Cl4	0,0000	0,7012	0,2500				
P1	0,2143	0,3404	0,3307				
P2	0,2562	0,4386	0,2153				
P3	0,3740	0,2200	0,1862				
P4	0,0000	0,1651	0,2500				

Tabelle A13.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeFP.

GeFP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,778	7,504	13,410	90	119,1	90	683,64
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0701	0,4969	0,4117				
Ge2	0,1922	0,8653	0,1702				
Ge3	0,4111	0,2641	0,9924				
Ge4	0,5000	0,6123	0,2500				
F1	0,0794	0,1662	0,5089				
F2	0,4511	0,5700	0,0867				
F3	0,5859	0,0859	0,6059				
F4	1,0000	0,6093	0,2500				
P1	0,2270	0,2646	0,3567				
P2	0,2519	0,3699	0,2115				
P3	0,3645	0,1344	0,1661				
P4	1,0000	0,0622	0,2500				

Tabelle A14.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbIP.

PbIP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	8,336	9,969	18,062	90	108,9	90	1420,14
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0173	0,4855	0,3926				
Pb2	0,1788	0,0047	0,1748				
Pb3	0,4898	0,2314	0,0652				
Pb4	0,5000	0,6137	0,2500				
I1	0,9648	0,2012	0,4769				
I2	0,3808	0,5486	0,0693				
I3	0,5833	0,0623	0,6398				
I4	0,0000	0,6921	0,2500				
P1	0,1897	0,3111	0,3235				
P2	0,2639	0,4031	0,2282				
P3	0,3879	0,2263	0,1977				
P4	0,0000	0,1674	0,2500				

Tabelle A15.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbBrP.

PbBrP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	8,373	9,649	17,483	90	110,0	90	1326,95
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0274	0,4917	0,3967				
Pb2	0,1651	0,9969	0,1694				
Pb3	0,4970	0,2263	0,0597				
Pb4	0,5000	0,6198	0,2500				
Br1	0,9896	0,2016	0,4738				
Br2	0,3921	0,5423	0,0701				
Br3	0,6019	0,0584	0,6426				
Br4	0,0000	0,6874	0,2500				
P1	0,1928	0,3141	0,3238				
P2	0,2645	0,4036	0,2243				
P3	0,3873	0,2197	0,1946				
P4	0,0000	0,1648	0,2500				

Tabelle A16.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbClP.

PbClP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	8,422	9,263	16,837	90	111,5	90	1221,89
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0378	0,4985	0,4015				
Pb2	0,1627	0,9875	0,1667				
Pb3	0,4901	0,2273	0,0514				
Pb4	0,5000	0,6316	0,2500				
Cl1	0,9987	0,2000	0,4726				
Cl2	0,4006	0,5434	0,0708				
Cl3	0,6015	0,0531	0,6414				
Cl4	0,0000	0,6855	0,2500				
P1	0,1966	0,3152	0,3261				
P2	0,2629	0,4084	0,2222				
P3	0,3853	0,2181	0,1917				
P4	0,0000	0,1601	0,2500				

Tabelle A17.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbFP.

PbFP (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	8,685	8,320	14,945	90	119,4	90	940,76
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0859	0,5497	0,4143				
Pb2	0,1534	0,9638	0,1511				
Pb3	0,4593	0,2303	0,0092				
Pb4	0,5000	0,6572	0,2500				
F1	0,0256	0,1479	0,4761				
F2	0,3956	0,5800	0,0707				
F3	0,5280	0,0230	0,5996				
F4	0,0000	0,6761	0,2500				
P1	0,2100	0,3199	0,3359				
P2	0,2496	0,4198	0,2119				
P3	0,3745	0,2186	0,1769				
P4	0,0000	0,1444	0,2500				

Tabelle A18.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SnIAs.

SnIAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	8,057	9,624	18,379	90	111,4	90	1326,52
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0429	0,4968	0,4001				
Sn2	0,1639	0,9909	0,1732				
Sn3	0,4755	0,2259	0,0637				
Sn4	0,5000	0,6398	0,2500				
I1	0,0288	0,1921	0,4698				
I2	0,4237	0,5555	0,0807				
I3	0,6138	0,0559	0,6366				
I4	0,0000	0,6880	0,2500				
As1	0,2061	0,3228	0,3305				
As2	0,2565	0,4255	0,2207				
As3	0,3761	0,2154	0,1900				
As4	0,0000	0,1521	0,2500				

Tabelle A19.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SnBrAs.

SnBrAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	8,142	8,879	18,002	90	115,2	90	1177,94
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0675	0,5414	0,4004				
Sn2	0,1381	0,9826	0,1622				
Sn3	0,4547	0,2292	0,0538				
Sn4	0,5000	0,6730	0,2500				
Br1	0,0653	0,1787	0,4668				
Br2	0,4204	0,5722	0,0812				
Br3	0,6148	0,0478	0,6305				
Br4	0,0000	0,7053	0,2500				
As1	0,2182	0,3390	0,3331				
As2	0,2536	0,4419	0,2165				
As3	0,3701	0,2145	0,1856				
As4	0,0000	0,1530	0,2500				

Tabelle A20.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SnClAs.

SnClAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	8,287	8,406	17,424	90	116,5	90	1086,13
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0700	0,5512	0,4056				
Sn2	0,1242	0,9679	0,1571				
Sn3	0,4595	0,2200	0,0496				
Sn4	0,5000	0,6814	0,2500				
Cl1	0,0797	0,1686	0,4656				
Cl2	0,4176	0,5673	0,0816				
Cl3	0,6261	0,0494	0,6367				
Cl4	0,0000	0,6993	0,2500				
As1	0,2194	0,3420	0,3351				
As2	0,2533	0,4428	0,2138				
As3	0,3679	0,2026	0,1826				
As4	0,0000	0,1463	0,2500				

Tabelle A21.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SnFAs.

SnFAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	8,310	7,549	14,456	90	118,0	90	800,44
Atome	x	y	z				
Sn1	0,0457	0,5808	0,4181				
Sn2	0,1464	0,9301	0,1403				
Sn3	0,4365	0,2420	0,9927				
Sn4	0,5000	0,7053	0,2500				
F1	0,1188	0,0552	0,4779				
F2	0,3988	0,6200	0,0847				
F3	0,5303	0,0232	0,5928				
F4	1,0000	0,6741	0,2500				
As1	0,2132	0,3169	0,3657				
As2	0,2592	0,4479	0,2290				
As3	0,3626	0,2061	0,1666				
As4	1,0000	0,0984	0,2500				

Tabelle A22.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiIAs.

SiIAs(berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,616	9,461	17,882	90	111,0	90	1202,40
Atome	x	y	z				
Si1	0,0443	0,4951	0,3854				
Si2	0,1365	0,0175	0,1641				
Si3	0,4933	0,2230	0,0738				
Si4	0,5000	0,6114	0,2500				
I1	0,0349	0,1930	0,4667				
I2	0,4251	0,5516	0,0831				
I3	0,6118	0,0487	0,6293				
I4	0,0000	0,6849	0,2500				
As1	0,2134	0,3275	0,3305				
As2	0,2594	0,4238	0,2141				
As3	0,3766	0,2016	0,1853				
As4	0,0000	0,1499	0,2500				

Tabelle A23.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiBrAs.

SiBrAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,762	8,703	16,868	90	112,6	90	1051,94
Atome	x	y	z				
Si1	0,0480	0,4665	0,4086				
Si2	0,1889	0,9456	0,1914				
Si3	0,4720	0,2171	0,0646				
Si4	0,5000	0,6105	0,2500				
Br1	0,0305	0,2005	0,4777				
Br2	0,4223	0,5314	0,0802				
Br3	0,6114	0,0809	0,6421				
Br4	0,0000	0,6736	0,2500				
As1	0,2095	0,3031	0,3396				
As2	0,2455	0,4182	0,2165				
As3	0,3662	0,1825	0,1842				
As4	0,0000	0,1077	0,2500				

Tabelle A24.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiClAs.

SiClAs(berechn.)	<i>P2/c</i>	HSE06	D2				
Gitterparam.	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	α / °	β / °	γ / °	Volumen / Å ³
	7,812	8,269	16,356	90	113,5	90	968,82
Atome	x	y	z				
Si1	0,0535	0,4576	0,4203				
Si2	0,1940	0,9215	0,1950				
Si3	0,4648	0,2227	0,0587				
Si4	0,5000	0,6208	0,2500				
Cl1	0,0369	0,1963	0,4757				
Cl2	0,4286	0,5297	0,0824				
Cl3	0,6180	0,0832	0,6452				
Cl4	0,0000	0,6720	0,2500				
As1	0,2119	0,3028	0,3418				
As2	0,2415	0,4226	0,2135				
As3	0,3646	0,1746	0,1821				
As4	0,0000	0,0961	0,2500				

Tabelle A25.: Berechnete Zell- und Lageparameter von SiFAs.

SiFAs (berechn.)	<i>P2/c</i>	HSE06	D2				
Gitterparam.	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	α / °	β / °	γ / °	Volumen / Å ³
	8,169	7,267	14,775	90	121,2	90	750,56
Atome	x	y	z				
Si1	0,0689	0,4453	0,4440				
Si2	0,1652	0,8521	0,2072				
Si3	0,3602	0,3171	0,0240				
Si4	0,5000	0,6417	0,2500				
Br1	0,0951	0,2305	0,4917				
Br2	0,4285	0,5399	0,1003				
Br3	0,6703	0,1262	0,6615				
Br4	0,0000	0,7027	0,2500				
As1	0,2516	0,3017	0,3674				
As2	0,2391	0,4222	0,2127				
As3	0,3440	0,1425	0,1693				
As4	0,0000	0,0922	0,2500				

Tabelle A26.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeIAs.

GeIAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	7,784	9,472	17,611	90	110,3	90	1217,98
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0379	0,4980	0,3922				
Ge2	0,1455	0,0122	0,1640				
Ge3	0,4953	0,2234	0,0678				
Ge4	0,5000	0,6238	0,2500				
I1	0,0143	0,1990	0,4717				
I2	0,4160	0,5533	0,0795				
I3	0,6104	0,0512	0,6313				
I4	0,0000	0,6917	0,2500				
As1	0,2076	0,3275	0,3322				
As2	0,2600	0,4275	0,2166				
As3	0,3786	0,2084	0,1861				
As4	0,0000	0,1532	0,2500				

Tabelle A27.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeBrAs.

GeBrAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	7,800	8,936	17,176	90	114,2	90	1091,86
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0688	0,5421	0,3930				
Ge2	0,1262	0,0101	0,1569				
Ge3	0,4714	0,2251	0,0577				
Ge4	0,5000	0,6533	0,2500				
Br1	0,0533	0,1882	0,4715				
Br2	0,4216	0,5703	0,0797				
Br3	0,6051	0,0398	0,6277				
Br4	0,0000	0,7100	0,2500				
As1	0,2220	0,3447	0,3357				
As2	0,2529	0,4467	0,2118				
As3	0,3692	0,2145	0,1818				
As4	0,0000	0,1592	0,2500				

Tabelle A28.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeClAs.

GeClAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,939	8,492	16,500	90	112,9	90	1024,58
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0486	0,4643	0,4131				
Ge2	0,1936	0,9167	0,1908				
Ge3	0,4605	0,2234	0,0540				
Ge4	0,5000	0,6118	0,2500				
Cl1	0,0201	0,2028	0,4782				
Cl2	0,4233	0,5217	0,0808				
Cl3	0,6167	0,0890	0,6462				
Cl4	0,0000	0,6619	0,2500				
As1	0,2086	0,2899	0,3415				
As2	0,2466	0,4082	0,2175				
As3	0,3676	0,1709	0,1830				
As4	0,0000	0,0914	0,2500				

Tabelle A29.: Berechnete Zell- und Lageparameter von GeFAs.

GeFAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,993	7,548	13,516	90	118,9	90	714,15
Atome	x	y	z				
Ge1	0,0635	0,5186	0,4101				
Ge2	0,1797	0,8478	0,1577				
Ge3	0,4081	0,2686	0,9863				
Ge4	0,5000	0,6135	0,2500				
F1	0,0789	0,1593	0,4975				
F2	0,4551	0,5648	0,0885				
F3	0,5945	0,0908	0,6126				
F4	0,0000	0,6095	0,2500				
As1	0,2298	0,2645	0,3692				
As2	0,2515	0,3735	0,2087				
As3	0,3637	0,1146	0,1563				
As4	0,0000	0,0386	0,2500				

Tabelle A30.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbIAs.

PbIAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	8,744	9,947	18,037	90	109,5	90	1478,99
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0168	0,4886	0,3969				
Pb2	0,1802	0,9916	0,1728				
Pb3	0,4848	0,2302	0,0583				
Pb4	0,5000	0,6224	0,2500				
I1	0,9616	0,2006	0,4784				
I2	0,3770	0,5469	0,0678				
I3	0,5793	0,0654	0,6400				
I4	0,0000	0,6940	0,2500				
As1	0,1933	0,3085	0,3334				
As2	0,2616	0,4139	0,2277				
As3	0,3828	0,2177	0,1920				
As4	0,0000	0,1488	0,2500				

Tabelle A31.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbBrAs.

PbBrAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	8,825	9,634	17,540	90	111,3	90	1389,89
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0333	0,4976	0,4016				
Pb2	0,1618	0,9871	0,1670				
Pb3	0,4941	0,2259	0,0528				
Pb4	0,5000	0,6302	0,2500				
Br1	0,9990	0,2009	0,4735				
Br2	0,3963	0,5410	0,0700				
Br3	0,6063	0,0567	0,6430				
Br4	0,0000	0,6875	0,2500				
As1	0,1985	0,3169	0,3319				
As2	0,2620	0,4162	0,2207				
As3	0,3825	0,2109	0,1876				
As4	0,0000	0,1505	0,2500				

Tabelle A32.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbClAs.

PbClAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	8,911	9,242	16,941	90	113,3	90	1281,43
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0479	0,5048	0,4069				
Pb2	0,1594	0,9781	0,1649				
Pb3	0,4855	0,2283	0,0444				
Pb4	0,5000	0,6424	0,2500				
Cl1	0,0115	0,1998	0,4721				
Cl2	0,4087	0,5424	0,0718				
Cl3	0,6049	0,0497	0,6425				
Cl4	0,0000	0,6850	0,2500				
As1	0,2038	0,3189	0,3335				
As2	0,2591	0,4221	0,2171				
As3	0,3797	0,2097	0,1840				
As4	0,0000	0,1455	0,2500				

Tabelle A33.: Berechnete Zell- und Lageparameter von PbFAs.

PbFAs (berechn.)	$P2/c$	HSE06	D2				
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / \AA^3
	8,918	8,917	14,252	90	118,3	90	997,92
Atome	x	y	z				
Pb1	0,0660	0,6390	0,4195				
Pb2	0,1731	0,0248	0,1602				
Pb3	0,4878	0,2188	0,0037				
Pb4	0,5000	0,7440	0,2500				
F1	0,8922	0,0814	0,5217				
F2	0,3045	0,7395	0,0620				
F3	0,5887	0,9776	0,6215				
F4	0,0000	0,7390	0,2500				
As1	0,2198	0,3956	0,3581				
As2	0,2585	0,5063	0,2163				
As3	0,3687	0,2897	0,1671				
As4	0,0000	0,2173	0,2500				

A.2. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 7

Tabelle A34.: Atomlagen und ausgewählte Bindungslängen in NaP_7 (experimentelle Struktur­lösung [57]).

Atom	x	y	z
P1	$\frac{3}{4}$	-0,02668(4)	$\frac{1}{8}$
P2	0,80928(3)	0,06803(3)	0,02185(3)
P3	0,91398(3)	0,17346(3)	0,20090(3)
P4	0,81738(3)	0,20656(3)	0,08800(3)
Na1	0,61263(5)	-0,11263(5)	0
ausgewählte Abstände		in Å	
P1–P2	2,1953(6)	P3–P4	2,2038(6)
P1–Na1	2,9463(6)	P3–Na1	3,0422(9)
P2–P3	2,2099(6)	P4–P4	2,2036(6)
P2–P4	2,2000(6)	P4–Na1	3,0458(8)
P3–P3	2,2744(6)		

Tabelle A35.: Atomlagen und ausgewählte Bindungslängen in der geometrieoptimierten Struktur NaP_7 .

Atom	x	y	z
P1	0,7500	-0,0365	0,1250
P2	0,8122	0,0609	0,0195
P3	0,9200	0,1705	0,1992
P4	0,8194	0,2057	0,0856
Na1	0,6130	-0,1130	0,0000
ausgewählte Abstände		in Å	
P1–P2	2,2305	P3–P4	2,273
P1–Na1	2,8493	P3–Na1	2,9009
P2–P3	2,2400	P4–P4	2,2500
P2–P4	2,2381	P4–Na1	2,9705
P3–P3	2,3213		

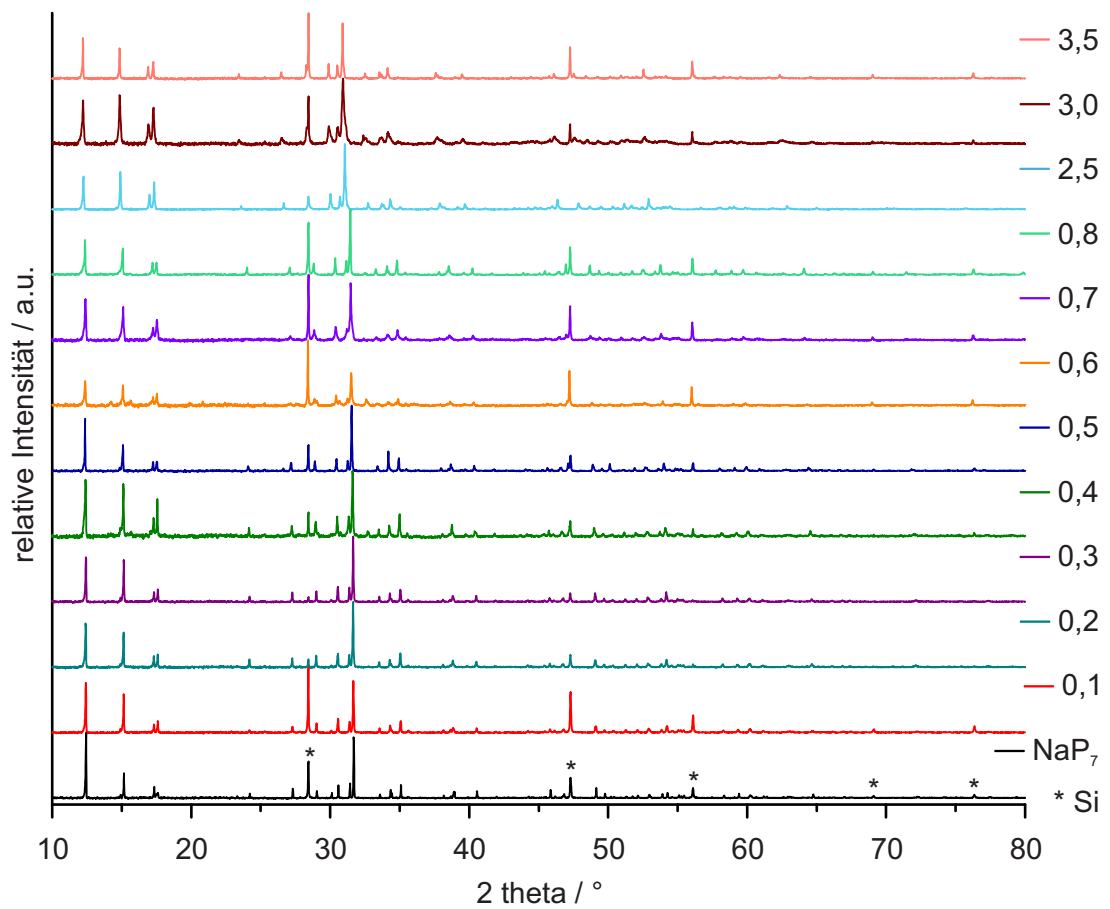


Abbildung A1.: Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $\text{NaP}_{7-x}\text{As}_x$ ($x=0,1-0,8; 2,5; 3,0; 3,5$). Die Reflexe des Si-Standards sind mit * gekennzeichnet. Die Abbildung wurde modifiziert aus der zugehörigen Publikation übernommen [112]. Der Abdruck wurde genehmigt.

Tabelle A36.: Kristallographische Daten aus Einkristallmessungen von $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$.

	$\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$	$\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$
verf. Zusammens.	$\text{NaP}_{6,51(3)}\text{As}_{0,49(3)}$	$\text{NaP}_{3,64(2)}\text{As}_{3,36(2)}$
Temperatur / K	293	293
molare Masse / g mol^{-1}	261,2	387,5
Krist. Größe / mm	$1,1 \times 0,05 \times 0,1$	$0,25 \times 0,06 \times 0,1$
Krist. Farbe	dunkelrot	dunkelrot
Krist. System	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$
Zellparameter	see Table xx	see Table xx
Z	16	16
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,32	3,22
Diffraktometer	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Strahlung	Mo- K_α (0,710 69Å), Graphit	Mo- K_α (0,710 69Å), Graphit
μ / mm^{-1}	3,63	14,65
θ range / °	2,85-29,61	2,81-27,93
Nr. Reflexe	1017	1094
Nr. Parameter	39	38
R_{int} (all)	4,36	6,98
$R[I > 3\sigma(I)]$	1,28	2,88
$wR[I > 3\sigma(I)]$	3,54	5,81
$R(\text{all})$	1,59	2,88
$wR(\text{all})$	3,64	5,81
Goodness of fit	1,33	1,53
Res. elec. dens. max. / min. / $e \text{Å}^{-3}$	-0,15 / +0,16	-0,60 / +0,41

Tabelle A37.: Wyckoff-Lagen von $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$.

Atom	Besetzung / % P/As	Wyck. Pos.	a / Å	b / Å	c / Å
$\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$					
PAs1	79(1) / 21	$16e$	0,75	0,02910(2)	0,125
PAs2	94(1) / 6	$32g$	0,81027(2)	-0,06827(2)	0,02106(2)
PAs3	94(1) / 6	$32g$	0,67344(2)	-0,08561(2)	-0,04957(2)
PAs4	98(1) / 2	$32g$	0,81714(2)	-0,20661(2)	0,08802(4)
Na1		$16e$	0,88734(9)	0,11266(9)	1/4
$\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$					
PAs1	88(2) / 12	$16e$	0,75	0,03469(5)	0,125
PAs2	54(2) / 46	$32g$	0,81555(5)	-0,06615(5)	0,01952(5)
PAs3	53(2) / 47	$32g$	0,67225(5)	-0,08184(5)	-0,05129(5)
PAs4	82(1) / 18	$32g$	0,81723(7)	-0,20721(7)	0,08727(6)
Na1		$16e$	0,8852(2)	0,1148 (2)	1/4

Tabelle A38.: Harmonische Auslenkungsparameter der Verfeinerung der Einkristalldaten von $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
$\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$						
PA _s 1	0,0388(2)	0,0175(1)	0,0170(1)	0	-0,0061(1)	0
PA _s 2	0,0255(1)	0,0210(1)	0,0158(1)	-0,00354(8)	-0,00140(8)	0,00233(8)
PA _s 3	0,0245(1)	0,0169(1)	0,0134(1)	0,00285(8)	-0,00248(8)	-0,00076(7)
PA _s 4	0,0190(1)	0,0178(1)	0,0131(1)	0,00206(7)	-0,00144(8)	-0,00116(8)
Na1	0,0271(2)	0,0271(2)	0,0527(4)	-0,0044(2)	-0,0050(2)	-0,0050(2)
$\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$						
PA _s 1	0,0531(5)	0,0287 (4)	0,0311(4)	0	-0,0072(4)	0
PA _s 2	0,0417(4)	0,0349 (4)	0,0299(4)	-0,0033(3)	0,0005(3)	0,0019(3)
PA _s 3	0,0401(4)	0,0306 (4)	0,0257(4)	0,0031(3)	-0,001 (3)	-0,0012(3)
PA _s 4	0,0325(5)	0,0314 (5)	0,0287(5)	0,0007(4)	-0,0028(4)	-0,0005(4)
Na1	0,044(1)	0,044(1)	0,075(2)	-0,006(1)	-0,011(1)	-0,0101(1)

Tabelle A39.: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) der Einkristallstrukturen von $\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$ und $\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$.

$\text{NaP}_{6,5}\text{As}_{0,5}$					
PA _s 1-PA _s 2	2,2374(3)	PA _s 2-PA _s 4	2,2075(3)	PA _s 3-Na1	3,046(3)
PA _s 1-Na1	2,9391(4)	PA _s 3-PA _s 3	2,2946(3)	PA _s 4-P4	2,2025(3)
PA _s 2-PA _s 3	2,2247(3)	PA _s 3-PA _s 4	2,2096(3)	PA _s 4-Na1	3,0536(5)
$\text{NaP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$					
PA _s 1-PA _s 2	2,3673(9)	PA _s 2-P4	2,291(1)	PA _s 3-Na1	3,074(2)
PA _s 1-Na1	2,966(2)	PA _s 3-PA _s 3	2,421(1)	PA _s 4-PA _s 4	2,262(1)
PA _s 2-PA _s 3	2,352(1)	PA _s 3-PA _s 4	2,293(2)	PA _s 4-Na1	3,066(2)

Tabelle A40.: Berechnete Ladungen der optimierten Modelle.

	Na	P1	P2	P3	P4	Summe
Mulliken						
Na	0,51	-0,3	0,02	-0,06	-0,07	0,1
P1	0,62	-0,43	0,01	-0,07	-0,04	0,09
P2	0,54	-0,33	0,01	-0,07	-0,05	0,11
P3	0,61	-0,29	0,04	-0,11	-0,09	0,16
P4	0,55	-0,27	0,03	-0,07	-0,1	0,14
P1,2	0,66	-0,45	0	-0,07	-0,03	0,1
P1,3	0,72	-0,41	0,02	-0,1	-0,07	0,16
P1,4	0,65	-0,37	0,01	-0,07	-0,08	0,14
P2,3	0,65	-0,31	0,04	-0,12	-0,08	0,17
P2,4	0,6	-0,29	0,02	-0,08	-0,1	0,16
P3,4	0,69	-0,25	0,03	-0,13	-0,13	0,22
P1,2,3	0,76	-0,44	0,02	-0,12	-0,07	0,16
P1,2,4	0,7	-0,4	0	-0,07	-0,07	0,15
P1,3,4	0,78	-0,36	0,01	-0,12	-0,11	0,21
P2,3,4	0,74	-0,27	0,03	-0,13	-0,14	0,24
P1,2,3,4	0,84	-0,39	0,02	-0,13	-0,11	0,23
Bader						
Na	0,66	-0,41	-0,01	-0,16	-0,19	-0,12
P1	0,65	-0,21	-0,12	-0,16	-0,18	-0,01
P2	0,66	-0,64	0,3	-0,27	-0,27	-0,22
P3	0,65	-0,42	-0,1	0,06	-0,31	-0,12
P4	0,66	-0,4	-0,12	-0,27	0,08	-0,05
P1,2	0,66	-0,44	0,19	-0,28	-0,26	-0,13
P1,3	0,65	-0,22	-0,21	0,07	-0,3	-0,02
P1,4	0,65	-0,18	-0,23	-0,27	0,08	0,05
P2,3	0,66	-0,64	0,21	-0,04	-0,41	-0,23
P2,4	0,66	-0,63	0,19	-0,38	-0,01	-0,16
P3,4	0,65	-0,4	-0,21	-0,06	-0,02	-0,05
P1,2,3	0,65	-0,44	0,11	-0,04	-0,4	-0,13
P1,2,4	0,65	-0,42	0,09	-0,38	0	-0,07
P1,3,4	0,64	-0,2	-0,33	-0,05	-0,02	0,05
P2,3,4	0,65	-0,63	0,1	-0,16	-0,12	-0,16
P1,2,3,4	0,65	-0,42	-0,01	-0,16	-0,11	-0,06

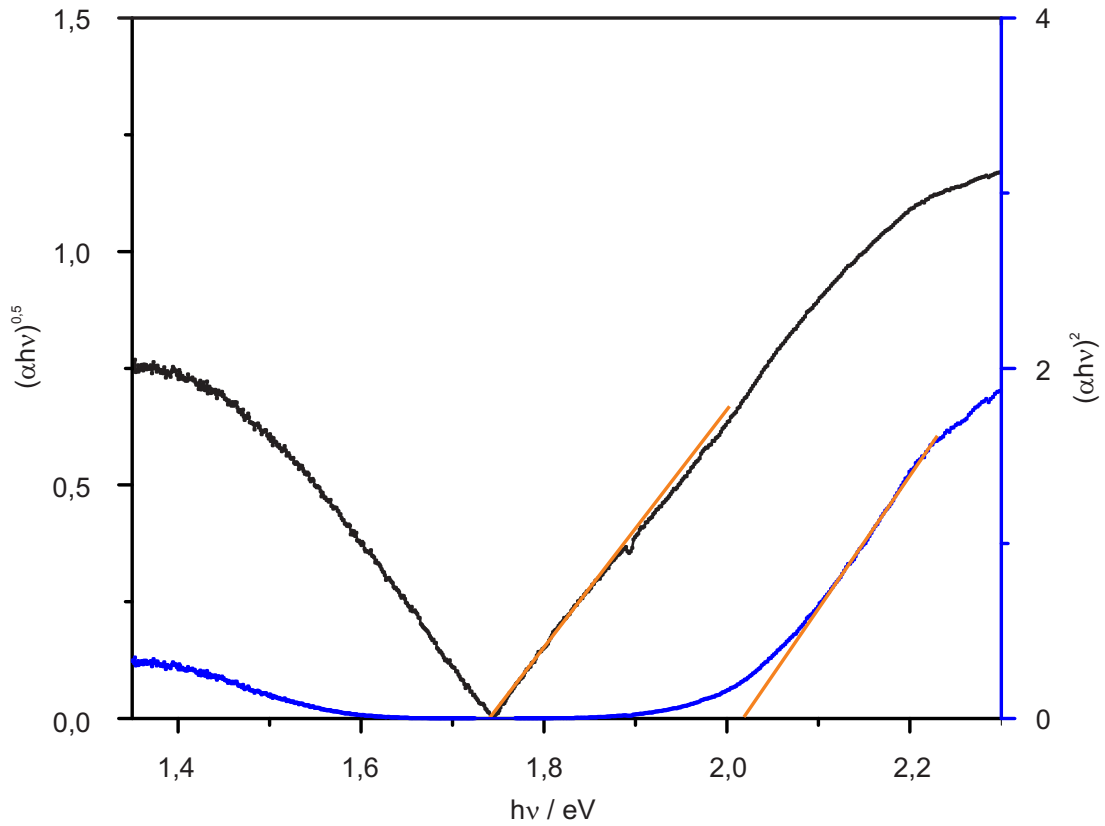


Abbildung A2.: Tauc-Plot von NaP₇.

Tabelle A41.: Ergebnisse der EDX Messungen der festen Lösung NaP_{7-x}As_x. Der theoretische Na-Anteil liegt bei 12,5 %, die Summe aus P und As bei 87,5 %.

x in NaP _{7-x} As _x	Na / at-%	P / at-%	As /at-%	As theo. / at-%
0,1	14(1)	85(1)	1(1)	1,3
0,2	14(1)	83(2)	3(1)	2,5
0,3	15(1)	81(1)	4(1)	3,8
0,4	14(1)	81(1)	5(1)	5,0
0,5	11(2)	83(2)	6(1)	6,3
0,6	14(1)	80(1)	6(1)	7,5
0,7	11(2)	81(2)	8(1)	8,8
0,8	15(1)	77(1)	8(1)	10,0
2,5	12(1)	57(1)	31(1)	31,3
3,0	11(1)	51(1)	37(1)	37,5
3,5	13(1)	46(1)	42(1)	43,8

A.3. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 8.

Tabelle A42.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

LiP ₁₅	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	6,9077	9,0108	11,1803	104,0285	95,1274	105,1472	642,9692
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Li1	0,0000	0,5000	0,0000	P8	0,3323	0,2644	0,1477
Li2	-0,5000	0,0000	0,0000	P9	0,1089	0,4824	0,3586
P1	0,3937	-0,2546	0,1301	P10	0,0522	0,3512	0,1536
P2	0,4238	-0,1755	0,3347	P11	0,2863	0,1341	0,2952
P3	-0,3629	-0,3714	0,1244	P12	0,1297	0,2787	0,4361
P4	-0,2409	-0,0581	0,4086	P13	-0,2042	0,1735	0,3621
P5	-0,0937	-0,2023	0,2667	P14	0,0261	-0,0400	0,1525
P6	-0,4121	0,4735	0,2574	P15	-0,1836	0,1165	0,1567
P7	0,4394	-0,3892	0,4028				

Tabelle A43.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

Li in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
AgP ₁₅	6,8849	9,0721	11,1707	99,1391	99,5299	105,4557	647,9209
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Li1	-0,2991	0,2850	-0,4968	P8	-0,3082	0,0676	0,1409
P1	0,2537	0,3255	-0,3461	P9	0,0332	0,4223	0,1664
P2	0,4725	0,1776	-0,3431	P10	0,2321	0,1103	0,2256
P3	0,0818	0,2351	-0,2071	P11	-0,4355	0,4415	0,2258
P4	0,3290	0,1819	-0,0657	P12	-0,2369	0,0672	0,3465
P5	0,3205	0,4951	0,0901	P13	0,0535	-0,0105	0,3490
P6	-0,0086	0,1678	0,0902	P14	0,3835	0,3414	0,3605
P7	0,3819	-0,2465	0,1381	P15	0,1308	0,4460	0,3674

Tabelle A44.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

Li in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
KP ₁₅	6,9183	9,2468	11,1502	99,3867	80,0868	73,4641	656,3776
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Li1	0,0974	-0,1857	-0,0002	P8	0,2474	0,1855	-0,1525
P1	0,0034	-0,3351	-0,4106	P9	0,3200	0,0008	0,4046
P2	0,0604	-0,4886	0,1541	P10	0,3357	0,3139	-0,4364
P3	0,0206	0,0848	0,3429	P11	0,3728	0,1404	0,1255
P4	0,0834	0,2653	-0,2984	P12	-0,4630	-0,3314	0,1477
P5	0,1151	0,0466	0,1398	P13	-0,4417	0,0502	0,2619
P6	0,2432	0,3723	0,2653	P14	-0,3846	0,2547	-0,3548
P7	0,3047	-0,4383	-0,3622	P15	-0,2242	0,4363	0,1564

Tabelle A45.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

Na in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
LiP ₁₅	7,0251	9,1781	11,7309	105,7427	91,0524	106,6148	693,8264
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Na1	0,0000	0,5000	0,0000	P8	0,3594	0,2679	0,1662
Na2	0,5000	0,0000	0,0000	P9	0,1230	0,4776	0,3686
P1	0,4301	-0,2642	0,1505	P10	0,0821	0,3483	0,1724
P2	0,4413	-0,1801	0,3445	P11	0,2990	0,1337	0,3017
P3	-0,3321	-0,3757	0,1443	P12	0,1349	0,2762	0,4394
P4	-0,2317	-0,0606	0,4134	P13	-0,1895	0,1680	0,3706
P5	-0,0746	-0,2013	0,2767	P14	0,0509	-0,0408	0,1666
P6	-0,3937	0,4748	0,2729	P15	-0,1545	0,1118	0,1742
P7	0,4467	-0,3891	0,4108				

Tabelle A46.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

Na in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
AgP ₁₅	7,0023	9,1292	11,4481	92,8041	99,0121	106,1444	690,9824
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Na1	-0,2090	0,2924	-0,4998	P8	0,3353	0,1919	-0,0608
P1	0,0181	0,3995	0,1544	P9	0,3455	0,3017	0,3530
P2	0,0187	-0,0619	0,3342	P10	0,3733	-0,2640	0,1299
P3	0,1051	0,2651	-0,1983	P11	-0,4994	0,2207	-0,3265
P4	0,1040	0,4109	0,3479	P12	-0,4639	0,4119	0,2205
P5	0,2158	0,0863	0,2255	P13	-0,3133	0,0468	0,1314
P6	0,2900	0,3713	-0,3317	P14	-0,2617	0,0188	0,3279
P7	0,3116	0,4847	0,0858	P15	-0,0091	0,1554	0,0887

Tabelle A47.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

Na in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
KP ₁₅	7,0021	9,1325	11,4515	92,9139	80,9197	73,8329	691,0257
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Na1	0,2110	-0,2100	0,0007	P8	0,2885	0,1298	-0,1683
P1	0,0088	-0,3442	-0,4114	P9	0,3118	0,0151	0,4139
P2	0,0202	-0,4390	0,1661	P10	0,3352	0,3082	-0,4393
P3	0,0185	0,1002	0,3452	P11	0,3465	0,1973	0,1469
P4	0,1044	0,2354	-0,3020	P12	-0,4990	-0,2803	0,1735
P5	0,1046	0,0886	0,1517	P13	-0,4631	0,0874	0,2793
P6	0,2168	0,4129	0,2748	P14	-0,3737	0,2363	-0,3700
P7	0,3128	-0,4530	-0,3687	P15	-0,2601	0,4804	0,1722

Tabelle A48.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

K in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
LiP ₁₅	7,1779	9,3916	12,1904	105,7258	88,5812	108,6601	747,7098
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
K1	0,0000	0,5000	0,0000	P8	0,3758	0,2800	0,1825
K2	-0,5000	0,0000	0,0000	P9	0,1313	0,4752	0,3761
P1	0,4484	-0,2628	0,1653	P10	0,1042	0,3527	0,1876
P2	0,4498	-0,1809	0,3511	P11	0,3067	0,1424	0,3111
P3	-0,3196	-0,3669	0,1592	P12	0,1365	0,2760	0,4428
P4	-0,2290	-0,0607	0,4161	P13	-0,1795	0,1651	0,3754
P5	-0,0675	-0,1935	0,2849	P14	0,0688	-0,0304	0,1806
P6	-0,3855	0,4862	0,2849	P15	-0,1327	0,1141	0,1871
P7	0,4488	-0,3857	0,4163				

Tabelle A49.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

K in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
AgP ₁₅	7,1791	9,2295	11,9156	90,2618	100,9868	107,5702	737,2665
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
K1	-0,2146	0,2911	0,4974	P8	0,3339	0,1940	-0,0585
P1	0,0271	0,3940	0,1459	P9	0,3481	0,2910	0,3389
P2	0,0250	-0,0709	0,3202	P10	0,3832	-0,2703	0,1256
P3	0,1037	0,2702	-0,1908	P11	0,4845	0,2337	-0,3152
P4	0,1173	0,3999	0,3318	P12	-0,4623	0,4054	0,2123
P5	0,2165	0,0814	0,2154	P13	-0,3055	0,0408	0,1250
P6	0,2820	0,3822	-0,3195	P14	-0,2467	0,0070	0,3148
P7	0,3159	0,4819	0,0816	P15	-0,0080	0,1533	0,0831

Tabelle A50.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

KP ₁₅	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	7,1724	9,2326	11,9045	90,3854	79,0216	72,4539	736,1492
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
K1	0,2148	-0,2098	-0,0018	P8	0,2811	0,1183	-0,1808
P1	0,0081	-0,3468	-0,4171	P9	0,3157	0,0181	0,4184
P2	0,0261	-0,4293	0,1800	P10	0,3340	0,3060	-0,4418
P3	0,0268	0,1062	0,3540	P11	0,3487	0,2087	0,1612
P4	0,1032	0,2300	-0,3097	P12	-0,4839	-0,2665	0,1849
P5	0,1172	0,1006	0,1680	P13	-0,4618	0,0942	0,2878
P6	0,2172	0,4184	0,2851	P14	-0,3830	0,2298	-0,3746
P7	0,3055	-0,4592	-0,3749	P15	-0,2459	0,4929	0,1850

Tabelle A51.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

Ag in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
LiP ₁₅	7,0030	9,0562	11,0974	103,7267	95,8279	105,6021	648,1404
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Ag1	0,0000	-0,5000	0,0000	P8	0,3252	0,2675	0,1457
Ag2	-0,5000	0,0000	0,0000	P9	0,1131	0,4864	0,3633
P1	0,3911	-0,2515	0,1342	P10	0,0515	0,3551	0,1568
P2	0,4290	-0,1731	0,3406	P11	0,2810	0,1359	0,2940
P3	-0,3707	-0,3690	0,1243	P12	0,1310	0,2791	0,4374
P4	-0,2358	-0,0571	0,4119	P13	-0,2026	0,1738	0,3650
P5	-0,0976	-0,2010	0,2673	P14	0,0194	-0,0397	0,1512
P6	-0,4172	0,4750	0,2581	P15	-0,1839	0,1178	0,1583
P7	0,4431	-0,3886	0,4068				

Tabelle A52.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

AgP ₁₅	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
	6,9765	9,0522	11,1082	100,7981	98,6904	105,3036	649,5956
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Ag1	-0,3216	0,2853	-0,4973	P8	0,3273	0,1785	-0,0661
P1	0,0382	0,4282	0,1658	P9	0,3824	0,3431	0,3543
P2	0,0541	0,0007	0,3493	P10	0,3857	-0,2400	0,1389
P3	0,0841	0,2296	-0,2074	P11	0,4681	0,1656	-0,3453
P4	0,1281	0,4444	0,3679	P12	-0,4364	0,4473	0,2227
P5	0,2263	0,1098	0,2183	P13	-0,3050	0,0753	0,1413
P6	0,2562	0,3166	-0,3472	P14	-0,2322	0,0807	0,3485
P7	0,3231	0,4989	0,0890	P15	-0,0103	0,1697	0,0862

Tabelle A53.: Geometrieoptimierung der Strukturvarianten.

Ag in	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Volumen / Å^3
KP ₁₅	6,9745	9,0547	11,1044	100,7913	81,2719	74,6988	649,2928
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Ag1	0,3210	-0,2150	0,0029	P8	0,2559	0,1836	-0,1527
P1	0,0104	-0,3303	-0,4138	P9	0,3231	0,0012	0,4111
P2	0,0542	0,4992	0,1505	P10	0,3273	0,3215	-0,4340
P3	0,0380	0,0718	0,3344	P11	0,3824	0,1566	0,1454
P4	0,0839	0,2705	-0,2925	P12	-0,4681	-0,3342	0,1548
P5	0,1280	0,0554	0,1322	P13	-0,4363	0,0526	0,2772
P6	0,2264	0,3900	0,2815	P14	-0,3856	0,2598	-0,3613
P7	0,3052	-0,4248	-0,3588	P15	-0,2324	0,4195	0,1515

A.4. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 9.

Tabelle A54.: Berechnete Zell- und Lageparameter von NaCd_4P_3 .

NaCd_4P_3 (LDA BS1) $R\bar{3}m$			
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Volumen / Å^3
	4,3133	31,7818	512,0791
Atoms	x	y	z
Cd1	0	0	0,0986
P1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,1141
Cd2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,0338
Na	0	0	$\frac{1}{2}$
P2	0	0	0

Tabelle A55.: Berechnete Zell- und Lageparameter von NaCd_4P_3 .

NaCd_4P_3 (LDA BS2) $R\bar{3}m$			
Gitterparam.	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Volumen / Å^3
	4,2811	31,5993	501,5597
Atoms	x	y	z
Cd1	0	0	0,0971
P1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,1140
Cd2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,0337
Na	0	0	$\frac{1}{2}$
P2	0	0	0

Tabelle A56.: Berechnete Zell- und Lageparameter von NaCd_4P_3 .

NaCd_4P_3 (PBE BS1)		$R\bar{3}m$		
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Volumen / \AA^3	
	4,4215	33,0951	560,3123	
Atoms	x	y	z	
Cd1	0	0	0,0988	
P1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,1120	
Cd2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,0334	
Na	0	0	$\frac{1}{2}$	
P2	0	0	0	

Tabelle A57.: Berechnete Zell- und Lageparameter von NaCd_4P_3 .

NaCd_4P_3 (PBE BS1 D2)		$R\bar{3}m$		
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Volumen / \AA^3	
	4,3608	31,6426	521,1147	
Atoms	x	y	z	
Cd1	0	0	0,1083	
P1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,1164	
Cd2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,0350	
Na	0	0	$-\frac{1}{2}$	
P2	0	0	0	

Tabelle A58.: Berechnete Zell- und Lageparameter von NaCd_4P_3 .

NaCd_4P_3 (PBE BS2)		$R\bar{3}m$		
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Volumen / \AA^3	
	4,3821	32,7791	545,1245	
Atoms	x	y	z	
Cd1	0	0	0,0973	
P1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,1123	
Cd2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,0334	
Na	0	0	$-\frac{1}{2}$	
P2	0	0	0	

Tabelle A59.: Berechnete Zell- und Lageparameter von NaCd_4P_3 .

NaCd_4P_3 (PBE BS2 D2)		$R\bar{3}m$	
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Volumen / \AA^3
	4,3345	31,4624	511,9073
Atoms	x	y	z
Cd1	0	0	0,1075
P1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,1160
Cd2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,0347
Na	0	0	$\frac{1}{2}$
P2	0	0	0

Tabelle A60.: Berechnete Zell- und Lageparameter von NaCd_4As_3 .

NaCd_4As_3 (PBE D2)		$R\bar{3}m$	
Gitterparam.	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	Volumen / \AA^3
	4,4832	32,1319	559,2949
Atoms	x	y	z
Cd1	0	0	0,1055
P1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,1180
Cd2	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	-0,0351
Na	0	0	$-\frac{1}{2}$
P2	0	0	0

A.5. Ergänzende Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 10.

Tabelle A61.: Zellparameter der Geometrieoptimierungen der drei Modifikationen mit unterschiedlichen Basissätzen (PBE Funktional).

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	Volumen / Å^3
$\frac{1}{\infty}([P8]P4(4))$					
Modell [35, 36]	9,47	10,61	11,25	99,65	1114,18
A.K. [126]	9,04	10,28	11,12	104,74	998,52
R.W. [146]	9,03	9,15	11,70	100,76	949,04
Z.-W. [151]	8,46	9,78	10,95	109,88	851,65
$\frac{1}{\infty}([P10]P2)$					
Modell [35, 36]	11,28	14,16	6,48	90,46	1034,36
A.K. [126]	10,91	14,25	6,21	91,81	964,79
R.W. [146]	10,82	14,18	6,14	92,45	940,35
Z.-W. [151]	10,26	14,13	5,68	92,86	821,76
$\frac{1}{\infty}([P12(4)]P2)$					
Modell [35, 36]	7,01	11,43	16,64	114,44	1214,15
A.K. [126]	6,79	10,70	16,80	115,10	1104,07
R.W. [146]	6,74	10,54	16,77	115,61	1074,84
Z.-W. [151]	6,42	9,79	16,95	117,23	947,61

Tabelle A62.: Zellparameter der Geometrieoptimierungen der drei Modifikationen mit unterschiedlichen Funktionalen (Basissatz R.W., [146]).

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	Volumen / \AA^3	1D Achse / \AA
$^1_\infty([P8]P4(4)[])$						
Modell	9,47	10,61	11,25	99,65	1114,18	15,87
HSE06 D2	8,99	10,27	11,08	104,67	990,12	15,86
LDA	8,92	8,90	11,71	100,47	915,09	15,55
PBE D2	9,04	10,28	11,12	104,74	998,52	15,93
PBE0 D2	8,99	10,30	11,08	104,57	994,19	15,86
$^1_\infty([P10]P2[])$						
Modell	11,28	14,16	6,48	90,46	1034,36	14,16
HSE06 D2	10,91	14,18	6,21	91,78	960,14	14,09
LDA	10,74	13,93	6,00	90,70	898,63	13,88
PBE D2	10,91	14,25	6,21	91,81	964,79	14,17
PBE0 D2	10,93	14,18	6,23	91,74	965,22	14,09
$^1_\infty([P12(4)]P2[])$						
Modell	7,01	11,43	16,64	114,44	1214,15	16,64
HSE06 D2	6,77	10,70	16,70	115,06	1095,98	16,53
LDA	6,61	10,37	16,62	115,47	1028,79	16,31
PBE D2	6,79	10,70	16,80	115,10	1104,07	16,61
PBE0 D2	6,78	10,73	16,69	114,95	1100,37	16,53

Tabelle A63.: Parameter der EOS Rechnungen.

Volumen / \AA^3	Energie / au	Energie / kJ mol^{-1}	Energie rel. Min. / $\text{kJ mol}^{-1}\text{atom}$
$^1_{\infty}([P8]P4(4)[\])$			
935,40	-16373,9316	-42981570,5393	0,6963
952,61	-16373,9379	-42981587,0665	0,3519
969,94	-16373,9419	-42981597,6150	0,1322
987,52	-16373,9440	-42981603,0259	0,0194
998,52	-16373,9444	-42981603,9594	0,0000
1005,28	-16373,9443	-42981603,6800	0,0058
1023,20	-16373,9429	-42981600,1178	0,0800
1041,32	-16373,9401	-42981592,8878	0,2307
1059,54	-16373,9363	-42981582,6771	0,4434
1078,09	-16373,9315	-42981570,1085	0,7052
$^1_{\infty}([P10]P2[\])$			
887,07	-16373,9588	-42981641,9476	1,1110
903,87	-16373,9671	-42981663,5732	0,6605
920,44	-16373,9729	-42981678,9147	0,3408
937,21	-16373,9768	-42981689,0229	0,1303
954,17	-16373,9788	-42981694,3029	0,0203
964,79	-16373,9792	-42981695,2751	0,0000
971,32	-16373,9791	-42981695,1133	0,0034
988,66	-16373,9778	-42981691,8436	0,0715
1006,18	-16373,9752	-42981684,8915	0,2163
1023,89	-16373,9713	-42981674,7013	0,4286
1041,74	-16373,9664	-42981661,7398	0,6987
$^1_{\infty}([P12(4)]P2[\])$			
1015,48	-19102,9874	-50145342,0026	1,1257
1034,29	-19102,9970	-50145367,0723	0,6780
1053,30	-19103,0040	-50145385,4731	0,3494
1072,50	-19103,0086	-50145397,6213	0,1325
1091,92	-19103,0110	-50145403,9456	0,0195
1104,07	-19103,0114	-50145405,0397	0,0000
1111,55	-19103,0113	-50145404,6739	0,0065
1131,39	-19103,0096	-50145400,1095	0,0880
1151,45	-19103,0060	-50145390,7267	0,2556
1171,71	-19103,0009	-50145377,2427	0,4964
1192,17	-19102,9945	-50145360,6582	0,7925

Tabelle A64.: Parameter der 1D EOS Rechnungen.

a -Achse / \AA^3	Energie / au	Energie / kJ mol^{-1}	Energie rel. Min. / $\text{kJ mol}^{-1}\text{atom}$
$1D_{\infty}^1([P8]P4(4))$			
14,65258	-8186,6372	-21489922,5722	11,2439
14,90741	-8186,6759	-21490024,1947	7,0096
15,16223	-8186,7050	-21490100,6520	3,8239
15,41706	-8186,7251	-21490153,3989	1,6261
15,67189	-8186,7363	-21490182,6789	0,4061
15,92672	-8186,7400	-21490192,4251	0,0000
16,18154	-8186,7373	-21490185,4182	0,2920
16,43637	-8186,7296	-21490165,1774	1,1353
16,6912	-8186,7163	-21490130,3292	2,5873
16,94602	-8186,6989	-21490084,6235	4,4917
17,20085	-8186,6780	-21490029,8115	6,7756
$1D_{\infty}^1([P10]P2)$			
13,03322	-8186,6488	-21489953,0156	10,6296
13,25988	-8186,6863	-21490051,5867	6,5224
13,48655	-8186,7134	-21490122,6598	3,5610
13,71321	-8186,7315	-21490170,0656	1,5858
13,93988	-8186,7418	-21490197,1343	0,4579
14,16654	-8186,7460	-21490208,1248	0,0000
14,3932	-8186,7444	-21490204,0058	0,1716
14,61987	-8186,7365	-21490183,3068	1,0341
14,84653	-8186,7242	-21490151,1187	2,3753
15,0732	-8186,7075	-21490107,1914	4,2056
15,29986	-8186,6870	-21490053,4893	6,4431
$1D_{\infty}^1([P12(4)]P2)$			
15,28308	-9551,0805	-25071586,2002	10,6557
15,54887	-9551,1237	-25071699,6863	6,6027
15,81466	-9551,1550	-25071781,8718	3,6675
16,08046	-9551,1765	-25071838,2172	1,6551
16,34625	-9551,1888	-25071870,5698	0,4997
16,61204	-9551,1941	-25071884,5608	0,0000
16,87783	-9551,1914	-25071877,4531	0,2538
17,14363	-9551,1825	-25071854,1724	1,0853
17,40942	-9551,1676	-25071814,8909	2,4882
17,67521	-9551,1484	-25071764,6303	4,2832
17,94101	-9551,1250	-25071703,2198	6,4765

B. Veröffentlichungen und Beiträge auf Konferenzen

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit:

Als Erstautor:

- „Inorganic SnIP-Type Double Helices in Main Group Chemistry“
Maximilian Baumgartner, Richard Wehrich, Tom Nilges
Chemistry - A European Journal **2017**, *23*, 6452-6457
- „NaP_{7-x}As_x, Tuning of Electronic Properties in a Polypnictide and Heading towards Helical One-dimensional Semiconductors“
Maximilian Baumgartner, Thomas Wylezich, Franziska Baumer, Markus Pielmeier, Anna Vogel, Richard Wehrich, Tom Nilges
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **2017**, DOI: 10.1002/zaac.201700212

Als Ko-Autor:

- „Synthesis, Structure, and Properties of NaP₇, a Phosphorus-rich Polyphosphide“
Carolin Grotz, Marianne Köpf, Maximilian Baumgartner, Laura-Alice Jantke, Gabriele Raudaschl-Sieber, Thomas F. Fässler, Tom Nilges
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **2015**, *614*, 1395-1399
- „One-Dimensional [P₁₅]⁻ Tubes in Layered Semiconducting AgP₁₅“
Carolin Grotz, Konrad Schäfer, Maximilian Baumgartner, Richard Wehrich, Tom Nilges
Inorganic Chemistry **2015**, *54*, 10794-10800
- „Polymorphism in Zintl Phases ACd₄Pn₃: Modulated Structures of NaCd₄Pn₃ with Pn = P, As“
Carolin Grotz, Maximilian Baumgartner, Katharina M. Freitag, Franziska Baumer, Tom Nilges
Inorganic Chemistry **2016**, *55*, 7764-7776
- „Inorganic Double Helices in Semiconducting SnIP“
Daniela Pfister, Konrad Schäfer, Claudia Ott, Birgit Gerke, Rainer Pöttgen, Oliver Janka, Maximilian Baumgartner, Anastasia Efimova, Andrea Hohmann, Peer Schmidt, Sabarintan Venkatachalam, Leo van Wüllen, Ulrich Schürmann, Lorenz Kienle, Viola Duppel,

Eric Parzinger, Bastian Miller, Jonathan Becker, Alexander Holleitner, Richard Wehrich,
Tom Nilges

Advanced Materials **2016**, *28*, 9783–9791

Konferenzbeiträge:

- „On the Electronic Properties of Low Dimensional Phosphorous Allotropes“
Maximilian Baumgartner, Richard Wehrich, Tom Nilges
- 18. Vortragstagung der FG Festkörperchemie und Materialforschung 2016, Dick und dünn:
facettenreiche Eigenschaften von Schichtmaterialien
- 19.-21. September 2016 an der Universität Innsbruck, Österreich