



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie

**Eindimensionale Halbleiter und Verbindungen mit kettenförmiger  
Polyphosphidteilstruktur im System der Tetrel-Phosphor-Halogenide APX mit  
A = Ge, Sn, Pb und X = Br, I**

Felix Georg Reiter

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. Thomas Fässler

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Tom Nilges  
2. Prof. Dr. Thomas Brück

Die Dissertation wurde am 24.11.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 10.03.2022 angenommen

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von April 2017 bis April 2021 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 freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung dieser Arbeit und seinem Interesse und Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.



## Danksagung

Ich möchte mich bei folgenden Personen für ihre Unterstützung während meiner Doktorarbeit bedanken:

- Prof. Dr. Tom Nilges für die interessante Aufgabenstellung, die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen, die stete Diskussionsbereitschaft sowie die hervorragende Betreuung.
- Prof. Dr. Alexander Holleitner und Katherina Nisi für die durchgeführten Photolumineszenzaufnahmen.
- Dr. Gregor Kieslich für die angenehme gemeinsame Zeit in England und die Unterstützung bei der Auswertung der Hochdruck-XRD-Messungen.
- Dr. Dominik Daisenberger für seine Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Hochdruck-XRD-Messungen am Synchrotron.
- Dr. Thomas Lunkenbein, Dr. Milivoj Plodinec und Dr. Christian Rohner für die Zusammenarbeit bei den HR-TEM Messungen.
- Dr. Christian Jandl für die durchgeführten XPS-Messungen.
- Patrick Walke für die DSC-Messungen, die vielen Diskussionen und gute gemeinsame Zusammenarbeit im Labor.
- Anna Vogel und Philipp Zimmermann für die Aufnahme der Ramanspektren.
- Markus Pielmeier für die vielen quantenchemischen Berechnungen.
- Lucia Weissenborn für ihre freundliche Unterstützung bei allen organisatorischen Angelegenheiten.
- Meinen Forschungspraktikantinnen Annabelle Degg, Yasmin Selic, Anna Köhlmeier, Greta Zábó, Christine Kriebich, Nicole Willet, Silva Kronawitter, Eva Krois und Jennifer Keller, sowie meinen Bacheloranten Nico Chrisam und Michael Geserer für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.
- Der gesamten Arbeitsgruppe für die vielen schönen Stunden bei gemeinsamen Aktivitäten und der angenehmen Arbeitsatmosphäre.
- Meinen Kommilitonen für die schöne Zeit und die vielen anregenden wissenschaftlichen Diskussionen.
- Meiner Frau Sinah, die immer für mich da war und mich bei allen Problemen unterstützt hat.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Existenz von Verbindungen mit Doppelhelixstruktur, die vom Prototyp SnIP abgeleitet wurde, angefertigt und mechanische Eigenschaften des eindimensionalen Halbleiters SnIP untersucht.

Um das Verhalten von SnIP unter Druck zu analysieren, wurden Hochdruck-Röntgendiffraktogramme von SnIP Pulver in einer Diamantstempelzelle mittels Synchrotronstrahlung aufgenommen. Durch Messungen bei bis zu 8 GPa mit anschließender Rietveld-Verfeinerung, konnte die Veränderung der SnIP Struktur bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die doppelhelikalen SnIP Stränge näher zusammengeschoben wurde, die eindimensionale Struktur jedoch bis über 8 GPa erhalten bleibt. Aus dem druckabhängigen Volumen der Einheitszelle konnte durch die Birch-Murnaghan Gleichung dritter Ordnung das Kompressionsmodul für SnIP bestimmt werden. Dieses beträgt 16 GPa und ist damit deutlich niedriger als das Kompressionsmodul anderer Hauptgruppenhalbleiter, wie zum Beispiel Si (98 GPa), GaAs (75 GPa) oder ZnS (77 GPa).

Darüber hinaus wurde die Flexibilität von SnIP Kristallen untersucht. Dazu wurde ein nadelförmiger SnIP Kristall um 90° gebogen und mittels Ramanspektroskopie vermessen. Es zeigte sich, dass die Ramanbanden vor, während und nach der mechanischen Belastung identisch waren und dieselben Struktureinheiten nachgewiesen werden konnten. Dies belegt, dass durch die mechanische Belastung die Bindungseinheiten der SnIP Struktur nicht zerstört werden. Aufgrund der geringen Härte, der hohen Flexibilität und der eindimensionalen Halbleitereigenschaft besitzt SnIP ein hohes Potential für die Anwendung in zukünftigen flexiblen elektrischen Geräten.

Im Sn-Br-P System ist bisher mit dem Clathrat  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  nur eine Verbindung bekannt und in der Literatur beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine weitere ternäre Verbindung hergestellt werden. SnBrP entsteht in einem Temperaturgefälle zwischen 300 und 250 °C durch chemischen Transport und bildet orangerote, nadelförmige Kristalle aus. SnBrP Kristalle besitzen eine Länge von bis zu 300 µm und sind äußerst flexibel. Röntgenographische Messungen zeigten, dass die Kristalle eine starke Stapelfehlordnung aufweisen. Außerdem delaminieren sie bei mechanischer Belastung leicht entlang ihrer Nadelachse. Dadurch konnte keine Strukturlösung für SnBrP mittels Röntgendiffraktometrie gefunden werden. Ramanspektren konnten aber zeigen, dass es dieselben Struktureinheiten wie SnIP besitzt. Folglich ist anzunehmen, dass SnBrP aus eindimensionalen, doppelhelikalen Strängen mit einer  $\frac{1}{\infty}[\text{P}^-]$  Helix und einer  $\frac{1}{\infty}[\text{SnBr}^+]$  Helix aufgebaut ist. Daneben zeigt SnBrP eine Bandlücke von 1,93 eV in Photolumineszenzmessungen. Somit handelt es sich bei SnBrP um einen Halbleiter mit eindimensionaler Struktur, wodurch es eine interessante Alternative zu SnIP für die Anwendung in elektrischen Geräten darstellt.

## Abstract

In this work, investigations regarding the existence of compounds with a double helical structure, deviated from the SnIP prototype, were conducted and the mechanical properties of the one-dimensional semiconductor SnIP were studied.

The behaviour of SnIP under mechanical stress was investigated. Therefore, high pressure X-ray diffraction measurements of SnIP powder within a diamond anvil cell were conducted. Each diffraction pattern was refined using the Rietveld method resulting in pressure dependant cell parameters of SnIP. The one-dimensional structure of SnIP was stable at pressures up to 8 GPa and the double helical rods were significantly pushed together during this experiment. Using the pressure dependant volume of the unit cell and the Birch-Murnaghan equation of third order, the bulk modulus of SnIP was calculated to be 16 GPa. This experiment shows that SnIP is a very soft semiconductor compared to other main group semiconductors, like Si (98 GPa), GaAs (75 GPa) and ZnS (77 GPa).

Furthermore, SnIP crystals displayed a high flexibility, as they could be reversibly bend without any visible damage. To analyze this effect a needle-shaped SnIP crystal was bent by 90° and measured with Raman spectroscopy. The measured modes were identical in all measurements before, while and after the bending. Hence the building units of SnIP were not affected by the mechanical stress. SnIP is consequently a very soft and also flexible semiconductor with a band gap of 1,86 eV and hence has a large potential for applications in future flexible electronic devices.

The clathrate  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.6}\text{Br}_8$  is the only ternary compound of the Sn-Br-P system known and described in literature so far. In this work a second ternary compound is introduced to this system. SnBrP could be synthesized within a temperature gradient from 300 to 250 °C by means of chemical transport. It forms orange-red, needle shaped crystals with a length of up to 300  $\mu\text{m}$ . X-ray diffraction showed a severe stacking disorder for SnBrP. Furthermore, they delaminate easily along the needle axis under mechanical stress, indicating weak bonds perpendicular to the needle axis. Thus, no crystal structure of SnBrP could be determined by refinement of X-ray diffraction data. Raman measurements showed however, that SnBrP does possess the same building units as SnIP and is composed of one-dimensional, doublehelical rods containing a  $\infty^1[\text{P}^-]$  helix and a  $\infty^1[\text{SnBr}^+]$  helix. Using photoluminescence spectroscopy, a band gap of 1,93 eV was determined for SnBrP. Hence SnBrP is a semiconductor with a one-dimensional structure and therefore an interesting alternative to SnIP for the application in electrical devices.



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Niederdimensionale Halbleiter.....	1
1.2	Eindimensionale Polyphosphide .....	4
1.3	Chemischer Transport.....	6
1.4	Motivation und Zielsetzung .....	8
2	Experimentelle Methoden.....	9
2.1	Darstellung der Verbindungen.....	9
2.1.1	Verwendete Chemikalien.....	9
2.1.2	Allgemeine Arbeitstechniken .....	9
2.1.3	Synthese der Edukte.....	10
2.2	Röntgenographische Methoden.....	11
2.2.1	Röntgenbeugung an Pulvern.....	11
2.2.2	Einkristalldiffraktometrie.....	11
2.3	Mikroskopie .....	12
2.3.1	Optische Mikroskopie .....	12
2.3.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	12
2.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie .....	12
2.4	Thermische Analyse .....	12
2.5	Spektroskopische Untersuchungen .....	12
2.5.1	Ramanspektroskopie .....	12
2.5.2	Photolumineszenzspektroskopie.....	13
2.5.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	13
2.6	Quantenchemische Berechnungen .....	13
3	Untersuchungen an SnIP .....	14
3.1	Hochdruckmessungen am Synchrotron.....	14
3.1.1	Versuchsaufbau .....	14
3.1.2	Rietveld-Verfeinerung.....	15
3.1.3	Ergebnisse .....	17
3.2	Ramanmessungen an gebogenen Kristallen .....	19
3.2.1	Versuchsaufbau .....	19
3.2.2	Ergebnisse .....	20
4	Untersuchungen im System Sn-Br-P .....	22
4.1	Einflüsse der Synthesebedingungen .....	22



4.1.1	Einfluss der Synthesetemperatur auf die Produktbildung.....	22
4.1.2	Unterschiede zwischen $\text{SnBr}_2$ , $\text{SnBr}_4$ und $\text{PBr}_3$ bei der Produktbildung.....	24
4.1.3	Unterschied zwischen rotem Phosphor und weißem Phosphor in der Synthese 27	
4.1.4	Einfluss der Eduktmorphologie auf die Produktbildung.....	28
4.1.5	Einfluss der Ampullenlänge auf die Produktbildung .....	30
4.1.6	Umsetzungen im 3-Zonen-Ofen.....	31
4.1.7	Einfluss der Vermischung der Edukte.....	32
4.1.8	Umsetzungen mit elementarem Brom.....	34
4.2	Die Verbindung $\text{SnBrP}$ .....	36
4.2.1	Synthese und Zusammensetzung .....	36
4.2.2	Struktur und quantenchemische Berechnungen .....	37
4.2.3	Ramanspektroskopie an $\text{SnBrP}$ .....	38
4.2.4	Photolumineszenzmessungen an $\text{SnBrP}$ .....	40
4.2.5	Thermoanalytische Charakterisierung von $\text{SnBrP}$ .....	41
4.2.6	Strukturbestimmung an $\text{SnBrP}$ Kristalliten .....	43
4.2.7	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie an $\text{SnBrP}$ .....	46
4.2.8	Röntgenphotoelektronenspektroskopie an $\text{SnBrP}$ .....	47
4.2.9	Zusammenfassung.....	48
5	Untersuchungen im System $\text{Pb-I-P}$ .....	49
5.1	Umsetzungen mit rotem Phosphor.....	49
5.1.1	Synthesen mit $\text{PbI}_2$ .....	49
5.1.2	Synthesen mit elementarem Iod.....	51
5.1.3	Neuer Syntheseweg von hittorfschem Phosphor .....	53
5.2	Umsetzungen mit weißem Phosphor.....	55
5.2.1	Synthesen mit $\text{PbI}_2$ .....	55
5.2.2	Synthesen mit elementarem Iod.....	56
5.3	Untersuchungen an „ $\text{PbIP}_2$ “ .....	57
5.4	Umsetzungen mit $\text{CaH}_2$ .....	60
6	Untersuchungen im System $\text{Ge-I-P}$ .....	62
6.1	Umsetzungen mit rotem Phosphor.....	62
6.2	Umsetzungen mit weißem Phosphor.....	63
6.2.1	Synthesen mit $\text{GeI}_4$ .....	63
6.2.2	Synthesen mit elementarem Iod.....	64
6.3	Substitutionsversuche von $\text{SnIP}$ mit $\text{Ge}$ .....	66

7	Zusammenfassung.....	68
8	Literatur.....	72
9	Anhang.....	79

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1-1: a-c) Struktur eines TMD mit trigonal prismatischen Koordinationspolyedern. d-f) Struktur eines TMD mit oktaedrischen Koordinationspolyedern. a) und d) zeigen die Flächenstruktur mit Blick auf die a-b-Ebene. b) und e) zeigen die Struktur einer Schicht von der Seite entlang der a-Achse. c) und f) zeigen den isolierten Koordinationspolyeder um das Metallatom..... 2
- Abbildung 1-2: Darstellung der Kristallstruktur von SnIP. a) Sicht entlang der a-Achse, senkrecht auf die Helixstränge, b) Sicht entlang der b-Achse, seitlich auf die Helixstränge. .... 5
- Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle. Die Probe (rot) ist in Silikonöl (gelb) suspendiert. Durch ein Ausdehnen der Metallmembran (hellgrau) werden die beiden Diamanten (hellblau) stärker aufeinandergedrückt und erhöhen dadurch den Druck auf die Probe. ....14
- Abbildung 3-2: Rietveldverfeinerung der Ausgangsmessung von SnIP bei Umgebungsdruck. Die schwarzen Kreise zeigen das gemessene Diffraktogramm, die rote Linie zeigt das berechnete Diffraktogramm, die blaue Linie zeigt die Differenz zwischen berechnetem und gemessenen Diffraktogramm und die grünen Linien zeigen die Positionen der berechneten Reflexe an. Die Gütefaktoren der Verfeinerung betragen  $\chi^2 = 1,22$  und  $R_{wp} = 5,66$ . ....15
- Abbildung 3-3: Relative Veränderung der Gitterkonstanten a, b und c, sowie dem Volumen der Einheitszelle von SnIP, in Prozent aufgetragen gegen den Umgebungsdruck in GPa. ....17
- Abbildung 3-4: Birch-Munharghan Anpassung 3ter Ordnung an die verfeinerten Volumenpunkte von SnIP im Bereich von Normaldruck bis 0,5 GPa. ....18
- Abbildung 3-5: Ramanspektrum einer SnIP Nadel. Die schwarze Kurve repräsentiert die Messung an der geraden Nadel. Die rote und die blaue Linie sind zwei verschiedene Messungen an der um 90° gebogenen Nadel. In Grün ist die Messung an der gerade Nadel nach dem Biegen dargestellt. Rechts kann die gerade sowie die gebogene Nadel gesehen werden. ....20
- Abbildung 4-1: Ternäres Phasendiagramm des Systems Sn-Br-P mit allen literaturbekannten binären und ternären Verbindungen. ....22
- Abbildung 4-2: Links dargestellt sind zwei beispielhafte Ampullen nach einer Synthese bei 400 °C. Rechts ist eine Nahaufnahme der  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  und  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  Kristalle auf der heißen Seite der Ampulle. ....23
- Abbildung 4-3: Zwei beispielhafte Ampullen nach einer Synthese bei 300 °C. Rechts ist eine Nahaufnahme der Produkte auf der heißen Seite der Ampulle. ....24
- Abbildung 4-4: a) Zwei Ampullen nach einer Synthese mit  $\text{SnBr}_2$ , rechts daneben eine Nahaufnahme der eingeschlossenen orangenen Nadeln. b) Zwei Ampullen nach einer Synthese mit  $\text{SnBr}_4$ , rechts daneben eine Nahaufnahme der  $\text{SnBr}_2$  Tropfen mit eingeschlossenen orangenen Nadeln. c) Zwei Ampullen nach einer Synthese mit  $\text{PBr}_3$ , rechts daneben eine Nahaufnahme der  $\text{SnBr}_2$  Tropfen mit eingeschlossenen orangenen Nadeln. ....25
- Abbildung 4-5: a) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, rechts daneben eine Nahaufnahme der zusammengewachsenen Kristalle, die sich auf der

- heißen Seite der Ampulle gebildet haben. b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit weißem Phosphor, rechts daneben eine Nahaufnahme der zusammengewachsenen Kristalle, die sich auf der heißen Seite der Ampulle gebildet haben. ....27
- Abbildung 4-6: a) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit roten Phosphorstücken. b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit gemörsertem rotem Phosphor. c) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, der zuvor in der Kugelmühle gemahlen wurde. ....29
- Abbildung 4-7: a) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit Zinnstücken von ungefähr 1 mm. b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit Zinnpulver. ....30
- Abbildung 4-8: Zwei Ampullen nach einer Synthese bei 300 °C mit unterschiedlicher Länge. a) zeigt eine Ampulle mit 8 cm Länge, b) zeigt eine Ampulle mit 15 cm Länge. Die Balken unter den jeweiligen Abbildungen zeigen die Bereiche, in welchen die verschiedenen Produkte entstanden. In den Bereichen bilden sich folgende Verbindungen: 1: zusammengewachsene Kristalle aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$ . 2: Orangerote Nadeln der Zusammensetzung  $\text{SnBrP}$ . 3:  $\text{SnBr}_2$  Tropfen 4: roter Phosphor. ....31
- Abbildung 4-9: Ampullen mit einer Länge von 45 cm nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  im 3-Zonen-Ofen mit einem Temperaturgradienten von 250 °C – 300 °C. ....32
- Abbildung 4-10: Aufnahme der Rückstände, die im heißen Teil der Ampulle nach einer Umsetzung von rotem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  bei 300 °C gebildet haben. Bei a) und b) wurden die Edukte nacheinander in die Ampulle gefüllt. Bei c) und d) wurden die Edukte vorher zu einer Tablette mit 6 mm Durchmesser gepresst. ....33
- Abbildung 4-11: Sternförmige Ampulle mit  $\text{Br}_2$  auf der linken Seite und SnP auf der rechten Seite zu verschiedenen Zeitpunkten. a) Direkt nach Entfernen des flüssigen Stickstoffs. b) 1 Minute nach Auftauen des Broms. c) 15 Minuten nach Auftauen des Broms. ....34
- Abbildung 4-12: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der orangenen  $\text{SnBrP}$  Nadeln an der Glaswand innerhalb der Ampulle. ....36
- Abbildung 4-13: a) Aufnahme eines Sterns aus verwachsenen orangenen Nadeln durch ein Rasterelektronenmikroskop. b) Nahaufnahme der orangenen Schicht, die sich in der heißen Seite der Ampulle gebildet hat. Der Einsatz zeigt die Ergebnisse der EDS Messung an drei verschiedenen zufälligen Punkten. Die Fehler sind dabei in Klammern hinter den Durchschnittswerten angegeben. ....37
- Abbildung 4-14: Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{SnBrP}$ . a) Sicht entlang der a-Achse, senkrecht auf die Helixstränge, b) Sicht entlang der b-Achse, seitlich auf die Helixstränge. Die  $[\text{SnBr}]$  und die  $[\text{P}]$  Helix bilden einen doppelhelikalen Strang. ....38
- Abbildung 4-16: Darstellung drei verschiedener Schwingungen innerhalb eines  $\text{SnBrP}$  Strangs und deren berechnete Wellenzahl der Bande. Die roten Pfeile zeigen die Bewegungen der Atome während der Schwingung. a) Atmungsschwingung der äußeren  $[\text{SnBr}]$  Helix. b) Atmungsschwingung der inneren  $[\text{P}]$  Helix. c) Streckerschwingung der inneren  $[\text{P}]$  Helix. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Zinn und Bromatome hier nicht gezeichnet. ....39

- Abbildung 4-15: a) Aufgenommene Ramanspektren von SnBrP mit 785 und 532 nm Laser. Dazu sind die berechneten Banden der SnBrP Struktur aufgetragen. b) Aufgenommene Ramanspektren von SnBrP und SnIP mit einem 785 nm Laser. ....39
- Abbildung 4-17: Photolumineszenzspektrum eines SnBrP Kristalls. Die experimentellen Daten (schwarze Linie) wurde mit zwei Gaußkurven (rote und blaue Linie) angepasst, was auf zwei Bandlücken hinweist. Das Bestimmtheitsmaß für die resultierende kumulative Profilanpassungskurve beträgt dabei 99,6%. Zum Vergleich ist eine Photolumineszenzmessung von SnIP in grün aufgetragen.....40
- Abbildung 4-18: Aufheiz- und Abkühlkurven einer dynamischen Differenzkalorimetrie von SnBrP. Es wurden zwei Zyklen von jeweils -150 °C bis 400 °C aufgenommen, da aber unter 0 °C keine Effekte zu erkennen waren, ist hier nur der Bereich über 0 °C aufgetragen. Die Pfeile markieren die Onset-Temperaturen, außer es wurde anders angegeben.....41
- Abbildung 4-19: Pulverdiffraktogramm des Rückstands nach der DSC-Messung von SnBrP bis 400 °C. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, SnP und Sn mit negativer Intensität aufgetragen.....42
- Abbildung 4-20: Aufnahme des Rückstandes nach der DSC-Messung von SnBrP bis 400 °C durch ein Rasterelektronenmikroskop. Der Einsatz zeigt die Ergebnisse der EDS Messung an drei verschiedenen zufälligen Punkten. Die Fehler sind dabei in Klammern hinter den Durchschnittswerten angegeben. ....43
- Abbildung 4-21: Pulverdiffraktogramm der nadelförmigen orangen SnBrP Kristalle. Es wurden zwei Diffraktogramme mit einer Belichtungszeit von jeweils 30 Stunden aufgenommen und addiert. Darunter ist zum Vergleich das Diffraktogramm der berechneten SnBrP Struktur mit negativen Intensitäten aufgetragen..44
- Abbildung 4-22: Einige Beispiele von möglichen SnBrP Strukturen, welche aus einer [P<sup>-</sup>] und [SnBr<sup>+</sup>] Doppelhelix bestehen. a-c) Blickwinkel entlang der a-Achse mit Veränderung der Chiralität einzelner Doppelhelices. Rot steht für eine linksdrehende [M] und grün für eine rechtsdrehende [P] Helix. d-f) Blickwinkel entlang der b-Achse mit Verschiebung einzelner Doppelhelixstränge entlang ihrer Achse. Zur einfacheren Betrachtung sind die Atome nicht dargestellt. Jeweils drei wiederholende Einheiten sind farblich markiert, wobei die blaue Farbe andeutet, dass sie sich in der Position befinden, die die quantenchemischen Rechnungen ergeben haben. Die violetten und grünen Markierungen zeigen verschiedene Verschiebungen entlang der a-Achse an.....45
- Abbildung 4-23: Aufnahmen eines SnBrP Kristalls mit unterschiedlichen Vergrößerungen durch ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop. ....46
- Abbildung 4-24: Röntgenphotoelektronenspektren von SnBrP. a) Gesamtspektrum b) Sn 3d Bereich c) P 2p Bereich d) Br 3p und P2s Bereich. ....47
- Abbildung 5-1: Ternäres Phasendiagramm des Systems Pb-I-P mit allen literaturbekannten binären und ternären Verbindungen.....49
- Abbildung 5-2: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und PbI<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen.....50

- Abbildung 5-3: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und Iod bei verschiedenen Temperaturen.....52
- Abbildung 5-4: a) Zwei Ampullen mit nomineller Einwaage  $PbIP_2$  nach einer Umsetzung bei 500 °C. b) Eine Nahaufnahme der Kristalle, die sich im kalten Teil der Ampulle gebildet haben. c) Eine SEM Aufnahme der Kristalle, die sich im kalten Teil der Ampulle gebildet haben. d) Nadelförmige metallische Kristalle im kalten Teil der Ampulle. ....53
- Abbildung 5-5: Pulverdiffraktogramm der Kristalle, die sich im kalten Teil der Ampulle bei einer Umsetzung von rotem Phosphor,  $PbI_2$  und Pb bei 500 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von hitorfschem Phosphor und  $PbI_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. .54
- Abbildung 5-6: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und  $PbI_2$  bei 400 °C und 500 °C. ....55
- Abbildung 5-7: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und  $I_2$  bei 400 °C und 500 °C. ....56
- Abbildung 5-8: a) und c): Aufnahmen der dünneren sehr langen nadelförmigen Kristalle. b) und d): Aufnahmen der kürzeren dickeren nadelförmigen Kristalle. Die oberen Bilder sind Aufnahmen eines optischen Mikroskops, die unteren Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops. Der Einsatz in den unteren Bildern zeigt die Ergebnisse der EDX Messung. Dabei wurden jeweils mehrere zufällig ausgewählte Punkte gemessen und der Mittelwert gebildet. Die Abweichungen sind in Klammern angegeben. ....57
- Abbildung 5-9: Aufgenommenes Ramanspektrum eines  $PbIP_2$  Kristalls. Zum Vergleich ist ebenfalls ein Ramanspektrum von  $SnIP$  aufgetragen. ....58
- Abbildung 5-10: Pulverdiffraktogramm von  $PbIP_2$  mit einer Belichtungszeit von 12 Stunden. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $Pb_5I_2Pb_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....59
- Abbildung 5-11: Aufnahmen von einem  $PbIP_2$  Kristall mit einem Rasterelektronenmikroskop. a) Aufnahme mit 27-facher Vergrößerung. b) Aufnahme mit 850-facher Vergrößerung. ....59
- Abbildung 5-12: a) Aufnahmen von zwei Ampullen nach einer Umsetzung bei 400 °C von Pb,  $PbI_2$  und rotem Phosphor mit Zugabe von  $CaH_2$  b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung bei 400 °C ohne  $CaH_2$ . ....60
- Abbildung 6-1: Ternäres Phasendiagramm des Systems Ge-I-P mit allen literaturbekannten binären und ternären Verbindungen. ....62
- Abbildung 6-2: Pulverdiffraktogramm der silbernen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Germanium und  $GeI_4$  bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $Ge_{38}P_8I_8$  und Ge mit negativen Intensitäten aufgetragen.....63
- Abbildung 6-3: a) Aufnahmen von zwei Ampullen nach einer Umsetzung von Ge,  $GeI_4$  und rotem Phosphor bei 400 °C b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung von Ge,  $GeI_4$  und weißem Phosphor bei 400 °C.....64

- Abbildung 6-4: Aufnahmen von zwei Ampullen nach einer Umsetzung von weißem Phosphor, Ge und  $I_2$  bei 400 °C. ....65
- Abbildung 6-5: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit weißem Phosphor, Germanium und  $I_2$  bei 500 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $Ge_{38}P_8I_8$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....65
- Abbildung 6-6: SEM Aufnahmen der entstandenen nadelförmigen Kristalle in der Substitutionsreihe von SnIP mit Germanium. Die nominelle Einwaage betrug dabei: a)  $Sn_{0,9}Ge_{0,1}IP$  b)  $Sn_{0,8}Ge_{0,2}IP$  c)  $Sn_{0,7}Ge_{0,3}IP$  d)  $Sn_{0,6}Ge_{0,4}IP$  e)  $Sn_{0,5}Ge_{0,5}IP$ .....66
- Abbildung 9-1: Pulverdiffraktogramm eines weißen Tropfens, der sich bei einer Synthese bei 400 °C im kälteren Teil der Ampulle gebildet hat. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Diffraktogramm von  $SnBr_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....79
- Abbildung 9-2: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $Sn_4P_3$ ,  $Sn_{24}P_{19,6}Br_8$  und  $SnP_3$  und  $Sn_3P_4$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....79
- Abbildung 9-3: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 500 °C gebildet haben. Der Stern markiert einen Reflex, der dem Hauptreflex von  $Sn_3P_4$  zugeordnet werden konnte. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $Sn_{24}P_{19,6}Br_8$  und  $Sn_4P_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-4: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 650 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $Sn_{24}P_{19,6}Br_8$  und  $Sn_4P_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-5: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 650 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $Sn_4P_3$  und  $SnP_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-6: Pulverdiffraktogramm der weißen Nadeln, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Diffraktogramm von  $SnBr_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-7: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und  $SnBr_2$  bei 300 °C gebildet haben. Der Stern markiert einen Reflex, der dem Hauptreflex von  $Sn_{24}P_{19,6}Br_8$  zugeordnet werden konnte. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $Sn_4P_3$  und  $SnP_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-8: Pulverdiffraktogramm der weißen Tropfen, die sich im kälteren Bereich der Ampulle während einer Synthese mit  $SnBr_2$  bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Diffraktogramm von  $SnBr_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-9: Pulverdiffraktogramm der weißen Tropfen, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und  $SnBr_4$  bei

- 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnBr}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-10: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_4$  bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-11: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{PBr}_3$  bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-12: Pulverdiffraktogramm der grauen Tropfen, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{PBr}_3$  bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnBr}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-13: Pulverdiffraktogramm der grauen Tropfen, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Synthese mit weißem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnBr}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-14: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit weißem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-15: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer im 3-Zonen-Ofen gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  und  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-16: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  bei 300 °C gebildet haben. Die Edukte wurden vorher zu einer Tablette gepresst. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-17: Pulverdiffraktogramm des schwarzen Pulvers auf der rechten Seite der sternförmigen Ampulle nach einer Synthese mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{SnP}$ . Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnP}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren zwei Reflexe, die der Verbindung  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  zugeordnet werden konnten.....80
- Abbildung 9-18: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit  $\text{SnP}$  und  $\text{Br}_2$  bei 300 °C. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnBr}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-19: Pulverdiffraktogramm des schwarzen Pulvers auf der rechten Seite der sternförmigen Ampulle nach einer Synthese mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{SnP}$  nach der Umsetzung bei 300 °C. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnBr}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80



- Abbildung 9-20: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-21: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich auf der Tablette im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechneten Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-22: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich auf der Tablette im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechneten Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-23: Pulverdiffraktogramm einiger Nadeln die sich im kalten Bereich der Ampulle nach einer Umsetzung bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden haben. Zum Vergleich sind darunter das berechneten Diffraktogramm von  $\text{Pb}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-24: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Pb}$  und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren Reflexe von  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , die vermutlich bei der Präparation der Diffraktogramme entstanden sind.80
- Abbildung 9-25: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich auf der Tablette im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechneten Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-26: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{Pb}$  und  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-27: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80
- Abbildung 9-28: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-29: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$  bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $\text{PbI}_2$  und  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.....80

- Abbildung 9-30: Ramanspektrum der dunklen Kristalle, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. ....80
- Abbildung 9-31: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-32: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-33: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-34: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-35: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren die stärksten Reflexe von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$ . ....80
- Abbildung 9-36: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$  bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren die stärksten Reflexe von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$ . ....80
- Abbildung 9-37: Pulverdiffraktogramm der dunklen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei,  $\text{PbI}_2$  und  $\text{CaH}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-38: Pulverdiffraktogramm der dunklen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei,  $\text{PbI}_2$  und  $\text{CaH}_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das gemessene Diffraktogramm von „ $\text{PbIP}_2$ “ mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-39: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit rotem Phosphor, Germanium und  $\text{GeI}_4$  bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Ge und  $\text{GeI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-40: Pulverdiffraktogramm der orangenen Kristalle, die sich im kalten Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Germanium und  $\text{GeI}_4$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{GeI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....80
- Abbildung 9-41: Pulverdiffraktogramm der nadelförmigen Kristalle, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Zinn,

Germanium und $\text{SnI}_4$ bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von $\text{SnIP}$ und $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_8$ mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....	80
Abbildung 9-42: Pulverdiffraktogramm des grauen Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Germanium und $\text{I}_2$ bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von Ge mit negativen Intensitäten aufgetragen. ....	80

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Reinheit, Hersteller und Form der verwendeten Chemikalien.....	9
Tabelle 3-1: Gitterparameter a, b und c, sowie das Volumen in Abhängigkeit des Drucks. Außerdem ist der $\chi^2$ Wert der Rietveld-Verfeinerung angegeben.....	16
Tabelle 3-2: Kompressionsmodule der Gruppe IV Elemente, der Gruppe III-V Halbleiter, der Gruppe II-VI Halbleiter sowie anderer ausgewählter Elemente. Alle Werte sind in GPa angegeben.....	19
Tabelle 4-1: Elementare Zusammensetzung der Oberfläche eines nadelförmigen SnBrP Kristalls gemäß der XPS Messung. ....	48
Tabelle 6-1: Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmte Zusammensetzung der nadelförmigen Kristalle. Es wurden jeweils drei verschiedene zufällige Punkte der Kristalloberfläche gemessen und der Mittelwert der Messwerte gebildet. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben. ....	67



# 1 Einleitung

## 1.1 Niederdimensionale Halbleiter

Elektronische Geräte bestehen heutzutage aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten. Mit die Wichtigsten davon sind die Halbleiter. Dabei handelt es sich um chemische Elemente oder Verbindungen, welche eine elektrische Leitfähigkeit von  $10^{-6}$  bis  $10^1$  S/cm aufweisen. Damit liegen sie zwischen den Leitern, die eine Leitfähigkeit von  $\sigma > 10^4$  S/cm haben, und den Isolatoren deren Leitfähigkeit  $\sigma < 10^{-10}$  S/cm beträgt. [1] Dieser Unterschied entsteht durch die Elektronenkonfiguration der Verbindungen und kann durch die Betrachtung des Bändermodells verständlich gemacht werden. Bei Isolatoren ist das höchste besetzte Band, das Valenzband, energetisch deutlich unterhalb des Leitungsbands. Dadurch ist die Bandlücke so groß, dass bei Raumtemperatur so gut wie keine Elektronen angeregt werden und die elektrische Leitung behindert wird. Bei Leitern hingegen überlappen Valenz- und Leitungsband, wodurch diese nicht mehr eindeutig voneinander unterschieden werden können. Dies ermöglicht eine einfache Anregung der Elektronen und damit eine gute elektrische Leitfähigkeit. Von Halbleitern spricht man bei Verbindungen, die zwischen Valenz- und Leitungsband eine Bandlücke von 0,1 - 4 eV besitzen. [1] Je nach Material können durch Licht- oder Wärmezufuhr Elektronen angeregt und damit eine elektrische Leitfähigkeit induziert werden. Dadurch resultieren einzigartige elektrische Eigenschaften, die Halbleiter zu unverzichtbaren Materialien in der Elektrotechnik gemacht haben. Zu ihren bekanntesten Verwendungszwecken zählt der Einsatz in Dioden, Transistoren und Gassensoren.

Geim und Novoselov konnten 2004 erstmals durch Delaminierung von Graphit das zweidimensionale, nur aus einer Atomlage bestehende, Graphen herstellen. [2] Aufgrund der besonderen Struktur von Graphen konnten hier neue quantenelektrodynamischen Effekte experimentell untersucht werden. [3-5] Dabei konnte zum Beispiel eine sehr hohe Elektronenmobilität bei Raumtemperatur beobachtet werden, welche einen ungewöhnlichen Quanten Hall Effekt verursacht. [6, 7] Allerdings stellte sich auch ein entscheidender Nachteil von Graphen heraus. Es hat keine Bandlücke, wodurch es für viele Anwendungen wie Hochleistungs-Elektronikschalter und andere optoelektronische Geräte nur eingeschränkt verwendet werden kann. Daraus entwickelte sich ein großes Interesse für andere zweidimensionale Materialien mit größeren Bandlücken. [8, 9] Diese vereinen die Vorteile der elektronischen Struktur eines zweidimensionalen Materials mit den Eigenschaften von Halbleitern.

Eine Verbindungsklasse, die in diesem Zusammenhang untersucht wurde, sind die Übergangsmetalldichalkogenide (engl. Transition Metal Dichalcogenides, TMD). Diese besteht aus einer Vielzahl verschiedener Verbindungen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften, welche sich mit der Formel  $\text{MX}_2$  beschreiben lassen, wobei M für ein Übergangsmetall (z.B. Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Tc, Hf, Ta, W oder Re) und X für ein Chalkogen (S, Se oder Te) steht. Das Metallatom wird dabei entweder trigonal prismatisch (H-Phasen) oder oktaedrisch (T-Phasen) von sechs Chalkogenatomen koordiniert. Die so gebildeten Koordinationspolyeder sind schichtartig miteinander verbunden, wodurch eine zweidimensionale Struktur entsteht. Die Dicke der Schichten resultiert aus der Art der Koordination der Polyeder. Bei einer Verknüpfung von 2 trigonal prismatischen Koordinationspolyedern handelt es sich beispielsweise um eine 2H-Phase. [10]

Die Gruppe der TMD Materialien umfasst viele Verbindungen, welche deutliche Unterschiede in ihrer elektronischen Struktur aufweisen können.  $\text{NbS}_2$  und  $\text{NbSe}_2$  haben zum Beispiel keine Bandlücke, verhalten sich metallisch und sind bis hin zur atomaren Monoschicht supraleitend. Dabei sinkt die Sprungtemperatur mit abnehmender Schichtdicke. [11-13]

Ein gänzlich anderes elektronisches Verhalten und andere Leitfähigkeit besitzen dagegen die Gruppe VI Übergangsmetaldichalkogenide. Die typischen Vertreter  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  weisen im Bulk eine Bandlücke von 1,2 und 1,3 eV auf. Durch Verringerung der Schichtdicke kann diese Bandlücke erhöht werden und erreicht bei den Monoschichten 1,9 eV für  $\text{MoS}_2$  und 2,1 eV für  $\text{WS}_2$ . [14, 15] Durch Substitution des Anions kann die Bandlücke ebenfalls verändert werden, wobei ein schwereres Chalkogen eine geringere Bandlücke bewirkt. Die Bandlücke von 2H- $\text{MoS}_2$ , 2H- $\text{MoSe}_2$  und 2H- $\text{MoTe}_2$  zum Beispiel nimmt von 1,3 auf 1,0 eV ab. [16] Aufgrund dieser modifizierbaren Bandlücke im Bereich des sichtbaren- und Infrarotlichts finden die Übergangsmetaldichalkogenide Anwendung in optoelektronischen Bauteilen wie Solarzellen und Lasern. [17-19] Es konnten außerdem bereits Feldeffekttransistoren (FET) mit  $\text{MoS}_2$  [20],  $\text{WSe}_2$  [21] und Gassensoren hergestellt werden. [22] Da die Schichtstruktur der TMDs einen schnellen Ionentransport ermöglicht und sie außerdem eine große spezifische Oberfläche besitzen, werden sie auch als neue potentielle elektrochemische Energiespeichermaterialien erforscht. [23, 24]

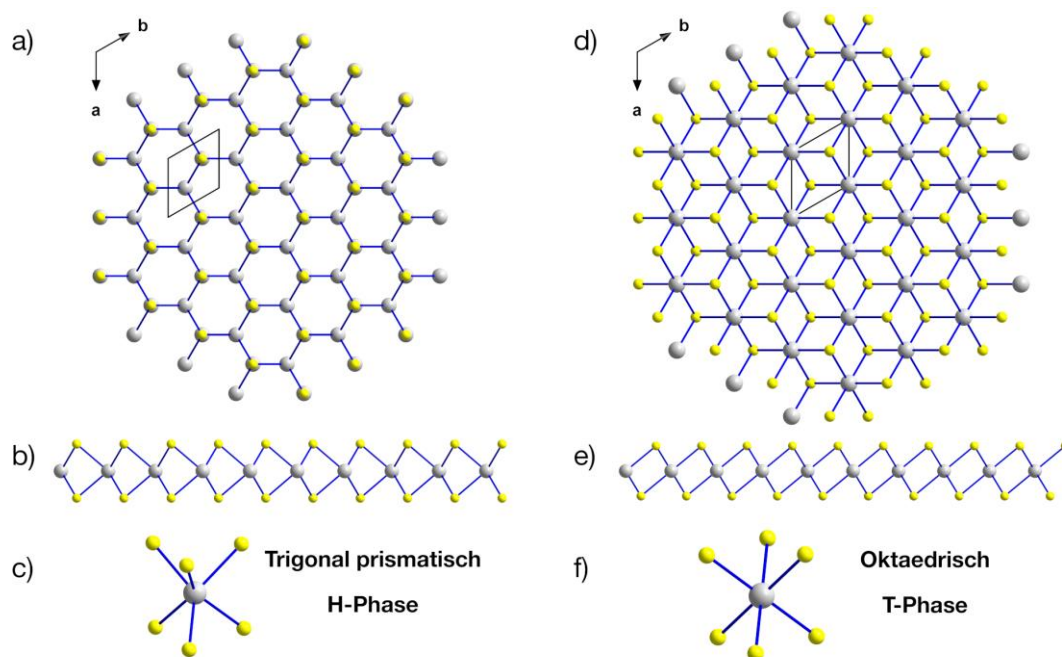


Abbildung 1-1: a-c) Struktur eines TMD mit trigonal prismatischen Koordinationspolyedern. d-f) Struktur eines TMD mit oktaedrischen Koordinationspolyedern. a) und d) zeigen die Flächenstruktur mit Blick auf die a-b-Ebene. b) und e) zeigen die Struktur einer Schicht von der Seite entlang der a-Achse. c) und f) zeigen den isolierten Koordinationspolyeder um das Metallatom.

Eine weitere Schichtverbindung, die in den letzten Jahren intensiv untersucht wurde ist hexagonales Bornitrid. Dieses Interesse begründet sich auf der Tatsache, dass eine BN-Monoschicht isoelektronisch zu Graphen ist und eine hohe chemische und mechanische Stabilität besitzt. Mit einer Bandlücke von 5-6 eV je nach Schichtdicke handelt es sich dabei jedoch um einen Isolator, der aber durch die Umsetzung zu Heterostrukturen trotzdem

Anwendung in elektrischen Bauteilen findet. [25, 26] So konnte beispielsweise ein BN/Graphen/BN Feldeffekttransistor für Radiofrequenzen entwickelt werden. [27, 28]

Daneben wurden auch Schichtverbindungen auf Grundlage der vieluntersuchten Perowskiten hergestellt. Aus Bleiodidperowskiten konnten ein, zwei und dreilagige Schichten hergestellt werden, die Bandlücken von 2,33, 2,11 und 2,00 eV besitzen. Diese eignen sich als effektive Photodetektoren mit Antwortzeiten im Millisekunden Bereich. [29] An Nanoplättchen aus  $\text{CsPbBr}_3$  konnte durch Photolumineszenzmessungen eine Bandlücke von 2,88 eV gemessen werden. Das macht sie zu interessanten Kandidaten für violette LEDs. [30]

In der Vergangenheit haben bereits Bulk-Halbleiter mit großem Bandabstand ( $> 3$  eV) herausragende Eigenschaften in Photodetektoren, Leistungshalbleitern und Licht-Emittierenden-Dioden (LEDs) gezeigt. Daher wurden auch zweidimensionale Systeme mit großen Bandlücken entwickelt. 2D-CuBr zeigte eine sehr hohe Fotoempfindlichkeit und eine kurze Anstiegszeit. Aufgrund seiner Bandlücke von 3,1 eV ist es daher ein vielversprechender Kandidat für LEDs im kurzwelligen Bereich oder als UV-Photodetektor. [31] Auch das von blauen LED bekannte GaN hat sich in einer 2D Schicht mit einer indirekten Bandlücke von 4,12 eV und einer direkten Bandlücke von 5,28 eV als interessanter Kandidat für Anwendungen in elektronischen und optoelektronischen Geräten herausgestellt. [32]

Da sich zweidimensionale Systeme aufgrund ihrer ungewöhnlichen elektronischen Struktur als hervorragende Halbleiter herausgestellt haben, wurde der Gedanke noch einen Schritt weitergeführt und eindimensionale Verbindungen untersucht. Eindimensionale Systeme besitzen einzigartige strukturelle Eigenschaften, da ihre Atome oder Moleküle in Ketten angeordnet sind. Innerhalb dieser linearen Anordnung sind die Atomabstände klein genug, dass sich delokalisierte Energieniveaus ausbilden können, auf welchen sich die Valenzelektronen verteilen können. Jegliche Elektronenbewegung in die anderen Richtungen ist jedoch durch die Struktur verhindert, wodurch die Verbindung sich senkrecht zur Kettenachse wie ein Isolator und entlang der Achse wie ein Leiter oder Halbleiter verhält. [33] Das bewirkt stark anisotrope optische, dielektrische, leitende und mechanische Eigenschaften was eindimensionale Halbleiter zu sehr interessanten Kandidaten in elektrochemischen Anwendungen macht. [34]

Ihre hohe spezifische Oberfläche verbessert die Absorption von Licht und die kettenförmige Struktur sorgt für eine schnelle Trennung der generierten Ladungsträger. Dieser Effekt wird zum Beispiel durch einen Array aus CdS/CdTe Nanosäulen genutzt, um effiziente und flexible Solarzellen herzustellen. [35] Aber auch andere, ähnlich aufgebaute Anordnungen von Nanostäben haben eine gute Energieumwandlungseffizienz in Solarzellen gezeigt. [36-38]

Eindimensionale Halbleiter haben eine sehr hohe Sensitivität für Oberflächenveränderungen. Dies ist für viele Anwendungen problematisch, da sie die elektrischen Eigenschaften verändern und damit Störungen hervorrufen können. Aber genau diese Sensitivität kann auch genutzt werden, um extrem empfindliche elektrische Sensoren zu entwickeln. Insbesondere Nanofasern aus Metalloxid eignen sich hierfür, da auf ihren Oberflächen spezifische Reaktionen stattfinden können. Mit Nanofasern aus  $\text{SnO}_2$  konnten so bereits hoch effektive Sensoren für Sauerstoff und Kohlenstoffmonooxid hergestellt werden. [39]  $\text{NO}_2$  konnte durch Sensoren mit  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder elektrogesponnenem  $\text{TiO}_2$  im einstelligen ppb Bereich detektiert werden. [40, 41] Aber auch andere Gase wie zum Beispiel  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  konnten durch eindimensionale Halbleitersysteme gemessen werden. [42, 43]



## 1.2 Eindimensionale Polyphosphide

Das Element Phosphor kann durch seine Position in der 5. Hauptgruppe bis zu drei homonukleare kovalente Bindungen eingehen. Dadurch entsteht eine Vielzahl an verschiedenen Bindungsmöglichkeiten für elementaren Phosphor, sowie für heteronukleare Verbindungen. Es existieren von elementarem Phosphor mehrere Allotrope, deren bekannteste Vertreter wohl der rote Phosphor, der aus isolierten  $P_4$ -Tetraedern bestehende weiße Phosphor und der schichtartig aufgebaute schwarze Phosphor sind. Während roter Phosphor bei Raumtemperatur amorph vorliegt und aus unregelmäßig verknüpften Phosphorketten besteht, konnte für weißen Phosphor die Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  bestimmt werden. [44] Schwarzer Phosphor kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmce$  und bildet dabei Schichten aus verknüpften  $P_6$ -Ringen in Sesselkonformation. Es gibt aber noch weitere Allotrope, wie zum Beispiel den *Hittorfschen* Phosphor, der in der Raumgruppe  $P2/c$  kristallisiert. [45, 46] Dabei werden aus  $P_8$ - und  $P_9$ -Käfigen, die jeweils über  $P_2$  Einheiten miteinander verbunden sind, tubuläre Stränge ausgebildet. Diese sind über die  $P_9$  Käfige mit senkrecht zu ihnen stehenden Strängen verbunden, wodurch eine Schichtstruktur entsteht.

Polyphosphide zeichnen sich durch kovalente P-P Bindungen aus. Diese Verbindungsklasse ist sehr vielfältig und enthält magnetische Verbindungen, Thermoelektrika und Supraleiter. [47, 48] Strukturell kann diese Klasse anhand des Aufbaus ihrer Polyphosphidteilstruktur in molekulare (0D), kettenförmige (1D), schichtartige (2D) und dreidimensional vernetzte (3D) Polyphosphide eingeteilt werden. Da sich diese Arbeit mit eindimensionalen Polyphosphiden befasst, werden im Folgenden einige bekannte 1D-Polyphosphidstrukturen vorgestellt. Gute Übersichten dazu wurden bereits von *von Schnering* und *Hönle* [49] sowie von *Bawohl* und *Nilges* [50] verfasst.

Ein binäres Polyphosphid mit eindimensionaler Teilstruktur ist die Verbindung  $Cu_2P_{20}$ . Es kann aus  $Cu_3P$  mit rotem Phosphor hergestellt werden und bildet rote Nadeln aus. In dieser Verbindung werden aus  $P_2$ -Hanteln und  $P_3$ - und  $P_8$ -Einheiten tubuläre  ${}_{\infty}^1[P_{20}]^{2-}$  Stränge ausgebildet, welche sehr ähnlich zu den Phosphoreinheiten im *Hittorfschen* Phosphor sind. [51] Diese sind parallel angeordnet und über tetraedrisch koordinierte  $Cu^I$ -Ionen miteinander verknüpft.

Andere binäre Phosphide bilden ebenfalls eindimensionale Phosphorstrukturen aus, wie zum Beispiel die Verbindungen  $BaP_2$ ,  $SrP_2$  [52],  $NaP$ ,  $KP$  [53] oder  $PdP_2$  [54]. Diese beinhalten  ${}_{\infty}^1[P^-]$  Ketten, die je nach Verbindung entweder zick-zack-artig oder helikal aufgebaut sind. Sehr ähnliche Phosphorketten finden sich auch in den Strukturen von  $BaAu_2P_4$  [55] und in den Gruppe XII Phosphorhalogeniden  $M_2P_3X$  ( $M = Cd, Hg, X = Cl, Br, I$ ) wieder. [56]

Die Verbindungen  $ZnPbP_{14}$ ,  $CdPbP_{14}$  und  $HgPbP_{14}$  wurden 1955 von *Krebs* et al. synthetisiert und waren damit die ersten ternären Polyphosphide mit eindimensionaler Phosphorteilstruktur, wobei die Strukturen erst 1958 aufgeklärt wurde. [57, 58] Diese Verbindungen wurden später um weitere Vertreter erweitert, sodass die Verbindungsklasse  $MM'Pb_{14}$  mit  $M = Cu, Ag, Au, Hg, Zn$  und  $M' = Sn, Pb, Sb$  entstand, welche in der Raumgruppe  $Pnma$  kristallisiert. [59-61] Hier bilden die Phosphoratome Stränge mit pentagonalem Querschnitt, welche den Baueinheiten des *Hittorfschem* Phosphors sehr ähnlich sind. Dabei

ist das  $M^I$  Metallatom in die Stränge integriert, wodurch eine  ${}^1_\infty[M^I P_{14}]^{2-}$  Einheit entsteht. Diese Stränge sind parallel angeordnet und über das tetragonal koordinierte Übergangsmetallatom  $M$  miteinander verbunden.

Eine ähnliche Struktur mit ebenfalls tubularen Phosphorsträngen wird von  $Pb_{512}P_{28}$  ausgebildet. Wie bei der Klasse der  $MM^I P_{14}$  Verbindungen bilden sich hier parallel angeordnete  ${}^1_\infty[PbP_{14}]^{2-}$  Einheiten aus. Allerdings enthält die Struktur die bis dahin unbekannte  $[Pb_3I_2]^{4+}$  Einheit, welche jeweils zwei Blei-Phosphorstränge miteinander verbrückt. [62]

Von einer bänderartigen Polyphosphidstruktur berichteten *Oleneva* et al. in der quaternären Verbindung  $HgAg_6P_{20}I_2$ . Die Anionenteilstruktur besteht aus  ${}^1_\infty[P_{10}]^{3-}$  Einheiten, die sich jeweils aus drei kondensierten 5er-Ringen zusammensetzen. Daraus resultieren zwei verschiedene Bindungszustände der Phosphoratome. Es existieren zum einen Phosphoratome die zwei homonuklearen Bindungen und damit eine formale Ladung von -1 besitzen und an zwei Metallatome koordinieren. Zum anderen gibt es Phosphoratome mit drei homonuklearen Bindungen, die formal ungeladen sind und nur an ein Metallatom koordinieren. Durch die Koordination der Metallatome werden die eindimensionalen Phosphorbänder miteinander verknüpft. [63]

Eine weitere interessante Verbindung der Zusammensetzung  $Ag_3SnP_7$  [64] konnte durch Zugabe von  $SnI_4$  als Mineralisator durch chemischen Transport synthetisiert werden. Diese konnte später durch die homologe Verbindung  $Au_3SnP_7$  erweitert werden. [65] Hier besteht die Phosphorteilstruktur aus  $P_6$  Ringen in Sesselkonformation, die über ein weiteres Phosphoratom in 1,4-Position miteinander verbunden sind. Die so entstehenden  ${}^1_\infty[P_7]^{5-}$  Stränge sind über  $[M_3Sn]$  Tetraeder koordiniert, wobei jedes Atom neben den drei Metallatomen noch drei Phosphoratome koordiniert.

2016 wurde von *Pfister* et al. ein weiteres ternäres Polyphosphid,  $SnIP$ , hergestellt. Es entsteht durch den chemischen Transport aus Zinn, Phosphor und Zinn(IV)iodid und scheidet sich als dunkelrote, nadelförmige Kristalle ab. [66] Wie in Abbildung 1-2 zu sehen ist, bilden bei dieser Verbindung die Phosphoratome  ${}^1_\infty[P^-]$  Stränge aus, die durch ihre kovalenten Bindungen helikale Ketten erzeugen. Dabei benötigt es 7 Phosphoratome für zwei volle Windungen, wodurch sich eine  $7/2$  Helix ergibt. [67] Diese ist von einer äußeren  ${}^1_\infty[SnI^+]$  Helix

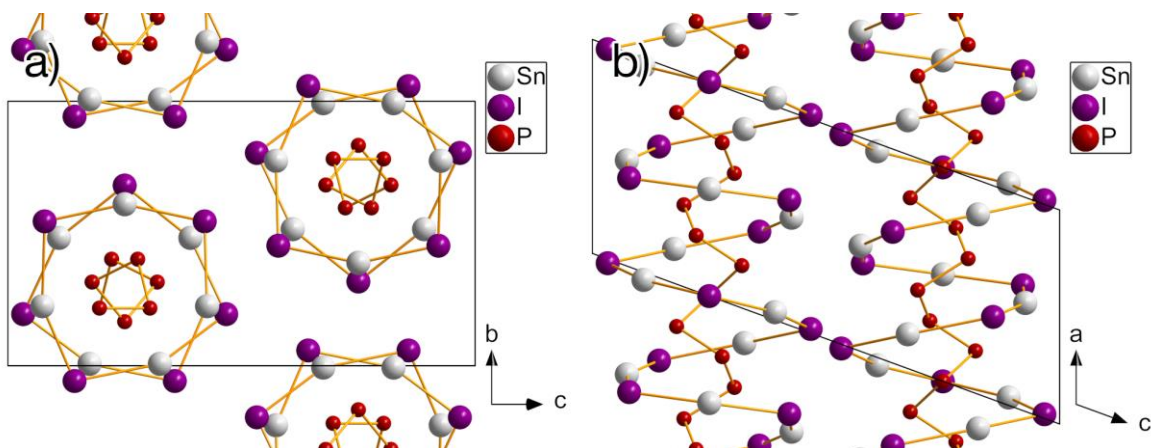
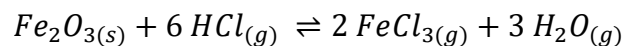


Abbildung 1-2: Darstellung der Kristallstruktur von  $SnIP$ . a) Sicht entlang der  $a$ -Achse, senkrecht auf die Helixstränge, b) Sicht entlang der  $b$ -Achse, seitlich auf die Helixstränge.

umgeben, wodurch sich eine Doppelhelix mit Durchmesser von 0,98 nm ergibt. Die Doppelhelices liegen innerhalb der Kristallstruktur racemisch vor, wobei die Phosphor- und Zinniodid-Helix innerhalb der Doppelhelix immer dieselbe Chiralität haben. Damit handelt es sich bei SnIP um die erste rein anorganische Verbindung mit einer Doppelhelixstruktur auf atomarer Ebene. SnIP besitzt eine direkte Bandlücke bei 1,8 eV und eine indirekte Bandlücke bei 1,86 eV und ist folglich ein eindimensionaler Halbleiter. Von *Baumgartner et al.* wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, die die Stabilität einiger SnIP homologer Verbindungen voraussagen. [68] Von den vorhergesagten Verbindungen konnte jedoch bisher noch keine experimentell nachgewiesen werden.

### 1.3 Chemischer Transport

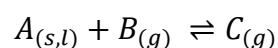
Der Großteil der Synthesen in dieser Arbeit beruht auf dem chemischen Transport und dem Mineralisatorkonzept. Das Prinzip des chemischen Transports wurde erstmals von *Robert Bunsen* im Jahr 1851 erwähnt. [69] Er beobachtete während einer Untersuchung des Hekla Vulkanes auf Island, dass sich in Anwesenheit von heißen chlorwasserstoffhaltigen Wasserdampfströmungen verschiedene Salze wie  $Fe_2O_3$  gebildet hatten, die aufgrund ihrer Beschaffenheit nur „Sublimationsproducte seyn“ können. Allerdings war ihm auch bewusst, dass diese Salze bei der vorherrschenden Temperatur den notwendigen Dampfdruck für eine Sublimation nicht aufweisen konnten. Daher musste es sich um einen der Sublimation ähnlichen Prozess handeln.



Später wurde von dem französischen Chemiker *Henri Sainte-Claire Deville* ähnliche Transportreaktionen für  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  und  $MgO$  beschrieben. [70]

*Anton Van Arkel* und *Jan de Boer* entwickelten mit diesem Prinzip eine Herstellungsmethode für hochreine Metalle, wie zu Beispiel Titan, Zirkonium oder Tantal. [71] Diese werden dafür als Tetrachloride oder -iodide in die Gasphase gebracht und anschließend an einem heißen Wolframdraht elementar abgeschieden. Gemeinsam mit dem von *Ludwig Mond* entwickelten Verfahren zur Aufreinigung von Nickel mit Kohlenstoffmonoxid ist dies wohl die bekannteste Anwendung des chemischen Transportes. [72] Beide finden auch heute noch industrielle Anwendung zur Metallaufreinigung. Systematische Untersuchungen zu den Funktionsweisen des chemischen Transports begannen in der Mitte des 20. Jahrhunderts mit den Arbeiten von *Harald Schäfer*. [73-76] Er hat den chemischen Transport anorganischer Materialien eingehend untersucht und auch als erster von einer „chemischen Transportreaktion“ gesprochen.

Beim chemischen Transport reagiert eine feste oder flüssige Substanz mit einem Transportgas zu ausschließlich gasförmigen Produkten. Die Reaktion muss dabei reversibel sein und kann durch folgende Gleichung dargestellt werden, bei der gemäß der Konvention die feste Verbindung auf der linken Seite steht.



So kann der sogenannte Bodenkörper A, welcher an einem bestimmten Ort vorgelegt wird, in die Gasphase gebracht werden. Hier kann er sich als Teil der Verbindung C mittels Strömung,

Konvektion oder Diffusion im Reaktionsraum bewegen. Durch einen Temperaturgradienten liegt an einer anderen Stelle das Gleichgewicht der Reaktion auf der linken Seite. Dadurch scheidet sich wieder die Ausgangsverbindung A ab. Das Transportgas B wird dabei wieder freigesetzt, wodurch in geschlossenen Systemen auch sehr geringe Mengen an Transportgas größere Mengen einer Verbindung transportieren können. [77]

Ist die Bildung des Gases C exotherm, so reagiert auf der kälteren Seite der Quellbodenkörper A mit dem Transportgas und auf der heißeren Seite zersetzt sich die Verbindung C, wobei der Senkbodenkörper entsteht. Die Ausgangsverbindung wird also von der kalten zur warmen Seite hin transportiert. Ist die Bildung des Gases C dagegen endotherm, so liegt das Reaktionsgleichgewicht jeweils auf der anderen Seite, wodurch die Ausgangsverbindung A von der warmen zur kalten Seite transportiert wird. Die aus der Gasphase abgeschiedenen Verbindungen haben oftmals eine deutlich höhere Reinheit als das Edukt, daher wird der chemische Transport oft zur Aufreinigung von Metallen verwendet. Eine andere Anwendung ist die Herstellung von Einkristallen. Zusätzlich zu der hohen Reinheit weisen die abgeschiedenen Festkörper eine sehr hohe Kristallinität auf und eignen sich daher gut zur Strukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie. [78]

Neben dem chemischen Transport im Temperaturgefälle gibt es auch den isothermen chemischen Transport. Bei diesem wird das notwendige Druckgefälle nicht durch einen Temperaturgradienten erzeugt, sondern durch den Unterschied in den freien Enthalpien der festen Reaktionsteilnehmer. Oftmals findet hier zwischen den Körnern einer pulverförmig vorgegebenen Substanz ein „Kurzwegtransport“ statt, der mit einer Teilchenvergrößerung oder einem Kristallwachstum verbunden ist. Dies wird als Mineralisatorwirkung eines in geringer Menge zugesetzten gasförmigen Transportmittels bezeichnet. [77, 79]

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Polyphosphide in einem Temperaturgradienten transportiert. Als geeignetes Transportgas für Phosphide und Übergangsmetalle haben sich die Halogenide hervorgetan. Insbesondere mit Iod konnten bereits viele Transportreaktionen erfolgreich durchgeführt werden. So konnten zum Beispiel VP, VP<sub>2</sub> [80], CrP, MnP [81] und sogar Actinoidphosphide wie Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> und U<sub>3</sub>P<sub>4</sub> [82] hergestellt werden. Dabei bilden sich die Phosphoriodide PI<sub>3</sub> und P<sub>2</sub>I<sub>4</sub> die zusammen mit elementarem Iod als Transportgase wirken. [83] Aber auch Brom konnte bereits erfolgreich als Transportgas eingesetzt werden. So konnten zum Beispiel Mo<sub>3</sub>P, Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>P mit HgBr<sub>2</sub> als Mineralisator hergestellt werden. [83]

Neben den Monophosphiden wurde auch bereits die Synthese von Polyphosphiden mit unterschiedlichen Phosphorstrukturen durch den chemischen Transport berichtet. Die Verbindung Ag<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub> [64] konnte durch Zugabe von SnI<sub>4</sub> als Mineralisator synthetisiert werden. Diese konnte später durch die homologe Verbindung Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub> erweitert werden. Beide Verbindungen enthalten einen 1-dimensionalen  $\infty_1[P_7]^{5-}$  Polyphosphid-Strang und einen M<sub>3</sub>Sn Heterocluster. Ebenfalls durch SnI<sub>4</sub> Zugabe konnte das Polyphosphid Au<sub>3</sub>SnCuP<sub>10</sub> hergestellt werden, welches adamantartige [P<sub>10</sub>]<sup>6-</sup>-Käfige beinhaltet. [65] Durch Zugabe von SbI<sub>3</sub> konnte AgSbP<sub>14</sub>, die erste rein anorganische Verbindung mit einer kovalenten Sb-P Bindung, hergestellt werden. [84] Auch die Polyphosphide mit  $\infty_2[P_{16}]^{8-}$ -Einheiten (Cu<sub>5</sub>InP<sub>16</sub>, Cu<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>P<sub>16</sub>, Cu<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>P<sub>16</sub>, Ag<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>P<sub>16</sub> und Ag<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>P<sub>16</sub>) konnten mithilfe des chemischen Transports durch Zugabe von CuI oder AgI hergestellt werden. [50, 51, 85]

Ein weiteres sehr bekanntes Beispiel für die Transportfähigkeit von Iodiden ist die Herstellung von schwarzem Phosphor. Neben den früher bekannten Synthesen mittels Hochdruck [86], Bismut- [87] oder Quecksilberschmelze [88], konnte eine neue effizientere und skalierbare Synthese durch chemischen Transport entwickelt werden. [89, 90] Dadurch kann deutlich leichter, umweltfreundlicher und energieeffizienter schwarzer Phosphor hergestellt werden. Die Halogenide haben sich daher als besonders aussichtsreiches Transportmittel für phosphorhaltige Verbindungen erwiesen.

## 1.4 Motivation und Zielsetzung

Für neuartige elektrische Geräte wie beispielsweise flexible Displays oder Solarzellen mit besserer Effektivität werden innovative Bauteile und insbesondere Halbleiter mit speziellen Eigenschaften benötigt. Dabei geht der Trend zur Nanoskalierung und zunehmender Flexibilität der Komponenten. Die Gruppe der niederdimensionalen Halbleiter hat sich dafür in den letzten Jahren als sehr vielversprechend herausgestellt. Durch die besondere Struktur weisen sie einzigartige elektronische Begebenheiten sowie eine hohe mechanische Stabilität und Flexibilität auf. Daraus resultierte ein zunehmendes wissenschaftliches Interesse an diesen Verbindungen.

Eine Materialklasse, die bereits viele niederdimensionale Teilstrukturen hervorgebracht hat, sind die Polyphosphide. Es konnte eine Vielzahl verschiedener Polyphosphide synthetisiert und charakterisiert werden und dabei verschiedenste ein- oder zweidimensionale Strukturen mit interessanten physikalischen Eigenschaften entdeckt werden. Dazu gehören Magnetismus [91], Supraleitfähigkeit [48] sowie low-gap-Halbleiter, die zum Beispiel eine Verwendung als Dioden [92] und optische Detektoren [93] ermöglichen. Daher ist die Untersuchung dieser Gruppe sehr interessant und könnte weitere mögliche Kandidaten für die Anwendung als niederdimensionale Halbleiter hervorbringen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die ternären Systeme Ge-I-P, Sn-Br-P und Pb-I-P auf neue Polyphosphidverbindungen untersucht. In allen drei Systemen ist bisher nur jeweils eine ternäre Verbindung bekannt. Im Germanium- und Zinn-System sind es jeweils die Clathratverbindungen  $\text{Ge}_{19}\text{I}_4\text{P}_4$  [94] und  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  [95], in dem Blei-System das bereits erwähnte Polyphosphid  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$ . Aufgrund der enormen Vielseitigkeit der bekannten Phosphorverbindungen ist daher anzunehmen, dass in diesen Systemen noch weitere Verbindungen realisierbar sind.

Außerdem wird in dieser Arbeit die bereits bekannte Verbindung SnIP genauer untersucht. Da sie interessante eindimensionale Halbleitereigenschaften aufgewiesen hat, ungiftig und einfach zu synthetisieren ist, stellt sie einen vielversprechenden Kandidaten für elektrochemische Anwendungen dar. Durch Hochdruckmessungen und Untersuchungen an gebogenen SnIP Kristallen soll daher die mechanische Belastbarkeit und Flexibilität genauer untersucht werden.

## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1 Darstellung der Verbindungen

#### 2.1.1 Verwendete Chemikalien

Die für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 2-1 aufgelistet. Sie wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 2-1: Reinheit, Hersteller und Form der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Form	Reinheit [%]	Hersteller
Blei	Granulat 1-5 mm	99,999	chemPUR
Blei(II)iodid	Pulver	98,5	Alfa Aesar
Brom	Flüssig	99,9	Aldrich-Chemie
Essigsäure	Flüssig	99+	Merck
Essigsäureanhydrid	Flüssig	Zur Analyse	Materialverwaltung
Germanium	Stücke <2 cm	99,999	chemPUR
Germanium(IV)iodid	-	-	Eigene Herstellung
Iod	Kugeln 0,1-1,5 mm	99,999	chemPUR
Phosphor, rot	Granulat	99,999+	chemPUR
Phosphor, weiß	-	-	Eigene Herstellung
Phosphor(III)bromid	Flüssig	99	Alfa Aesar
Toluol	Flüssig	99,9+	Merck Millipore
Zinn	Granulat 2-4 mm	99,999	chemPUR
Zinn(II)bromid	Pulver	99,2	Alfa Aesar
Zinn(IV)bromid	Stücke	99	Alfa Aesar
Zinn(IV)iodid	-	-	Eigene Herstellung
Zinn(II)phosphid	-	-	Eigene Herstellung

#### 2.1.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Edukte wurden in stöchiometrischen Mischungen aus den Elementen und Metallhalogeniden auf einer Analysenwaage (KERN, Modell 770, Messgenauigkeit: 0,1 mg) eingewogen und in einseitig abgeschmolzene Quarzglasrohre (Qsil,  $d_{\text{Wand}} = 1 \text{ mm}$ ,  $d_{\text{innen}} = 0,8 \text{ mm}$ ) überführt. Die Rohre wurden evakuiert (Restdruck  $< 10^{-2} \text{ bar}$ ), mehrfach mit Argon gespült und anschließend mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Falls elementares Iod oder Brom verwendet wurde, wurde die Ampulle vorher in einer Aceton<sub>fest</sub>/Aceton<sub>flüssig</sub> Kältemischung gekühlt, um ein Verdampfen der Halogene zu vermeiden.

Luftempfindliche Substanzen wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox (MBRAUN UNILab,  $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$ ) zugegeben. Bei einigen Versuchen wurden die Edukte vor dem Umfüllen in ein Quarzglasrohr mechanisch verdichtet, um mehr Kontaktflächen der festen Substanzen zu erzeugen. Dafür wurden die Edukte in ein Presswerkzeug mit 6 mm

Durchmesser gegeben und mit einer hydraulischen Presse (Maassen GmbH, 54MP150) bei einem Druck von 700 MPa zu einer Tablette gepresst. Für Versuche mit luftempfindlichen Substanzen wurde stattdessen die Probe in der Glovebox in das Presswerkzeug überführt und durch einige Schläge auf den Stempel mit einem Hammer verdichtet.

Die Wärmebehandlung der abgeschmolzenen Ampullen erfolgte in Muffelöfen der Firma NABERTHERM mit eingebauten P320 Reglern. Diese wurden durch zwei beheizte Keramikplatten an den beiden Seitenwänden erwärmt, wodurch zur Mitte der Öfen hin ein Temperaturabfall von ungefähr 50 K entstand. Dieser wurde ausgenutzt, um innerhalb der Quarzglasampullen einen Temperaturgradienten zu erzeugen. Dafür wurden die Ampullen senkrecht zu den beheizten Flächen in den Ofen gelegt, sodass das Ende, in welchem die Edukte waren, an der wärmsten Stelle des Ofens lag und die leere Ampullenseite in die Ofenmitte zeigte.

Die Durchführung mancher Synthesen erfolgte in einer Kugelmühle. Dazu wurden die Edukte in einem 45 mL Mahlbecher aus Wolframcarbid luftdicht verschlossen. Dort wurden sie in einer Planetenmühle (FRITSCH, Pulverisette 6) gemahlen, wobei die Drehrichtung nach jeweils 5 Minuten wechselte und eine 5-minütige Pause nach 10 Minuten Mahlzeit sicherstellte, dass sich das Mahlgut abkühlen konnte.

### 2.1.3 Synthese der Edukte

Um weißen Phosphor zu synthetisieren wurden 100 mg roter Phosphor in eine ausgeheizte Quarzglasampulle eingewogen, dreimal mit Argon gespült, evakuiert und anschließend abgeschmolzen. Die Ampulle wurde innerhalb von 3 Stunden auf 700 °C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Durch Abschrecken in einem Eiswasserbad schied sich weißer Phosphor an der Ampullenwand ab. Dieser wurde am Boden der Ampulle gesammelt, indem diese senkrecht in einen 100 °C warmen Trockenschrank gestellt wurde. Der so hergestellte weiße Phosphor wurde unter Licht und Sauerstoffausschluss in der Glovebox gelagert. Achtung, weißer Phosphor ist toxisch und höchst reaktiv in der dargestellten Form! Er sollte nur unter Anwendung von geeigneten Schutzmaßnahmen (siehe Sicherheitsdatenblatt) gehandhabt werden und nicht durch fachfremde Personen verwendet werden. Es existiert Explosionsgefahr beim Öffnen der Ampullen und der Handhabung des weißen Phosphors an Luft.

Einige Synthesen verwendeten  $\text{SnI}_4$  als Edukt. Dieses wurde hergestellt, indem 25 mL Essigsäure und 25 mL Essigsäureanhydrid in einem ausgeheizten Rundkolben vorgelegt wurden. Dazu wurden 0,5 g Sn und 2 g  $\text{I}_2$  zugegeben und solange bis zum Rückfluss erhitzt, bis eine orange Färbung der Lösung das Ende der Reaktion angezeigt hatte. Dann wurde nicht umgesetztes Zinn abdekantiert und die Lösung in einem Eisbad abgekühlt. Das Rohprodukt wurde abgefiltert und aus heißem Toluol umkristallisiert. Es bildeten sich hellorangene  $\text{SnI}_4$  Kristalle.

Die Synthese von  $\text{GeI}_4$  erfolgte in einer evakuierten Quarzglasampulle aus 55 mg Ge und 350 mg  $\text{I}_2$ . Die Ampulle wurde in einem Muffelofen in 2 Stunden auf 400 °C erhitzt und nach einer Haltezeit von 4 Stunden innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das orangerote Produkt schied sich am kalten Teil der Ampullenwand ab.

Für die Herstellung von SnP wurden 2,38 g Sn und 0,62 g roter Phosphor unter Argonatmosphäre in der Kugelmühle bei 350 rpm für 2 h gemahlen. Das Zwischenprodukt wurde unter Luftausschluss in ein Quarzglasrohr überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle bei 400 °C für 168 h getempert. Die Reinheit des erhaltenen SnP wurde mittels Pulverdiffraktometrie überprüft.

## 2.2 Röntgenographische Methoden

### 2.2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Alle hergestellten Verbindungen wurden standardmäßig mittels Röntgenbeugung durch Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Dazu wurde die Probe in einem Achatmörser fein verrieben und zwischen zwei Klebestreifen (SCOTCH *Magic Tape TM 810*, 3M) fixiert. Anschließend wurde die Probe in einem Flachbettträger eingespannt und mit einem STOE *Stadi P* Diffraktometer, welches mit einem *Mythen 1K* Detektor (Firma DECTRIS) ausgestattet war, mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54057 \text{ \AA}$ , Ge(111)-Monochromator) in Transmissionsgeometrie gemessen. Typische Messbedingungen betragen 15-60 Minuten für Kurzmessungen und 24-60 Stunden für Langzeitmessungen mit einem  $2\theta$ -Bereich von 2° - 90°. Für die Langzeitmessungen wurde die Probe für ein besseres Signal-Rausch Verhältnis zwischen zwei Polyacetatfolien (STOE) mit einem Polymerkleber auf Wasserbasis fixiert.

Die Datensammlung und Auswertung erfolgte mit dem Programmpaket *WinXPOW*. [96] Mit den in *WinXPOW* implementierten PDS (*Powder Data Files*) Daten und der *Pearson Crystal Data* Datenbank [97] wurde die Phasenanalyse durchgeführt.

### 2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Um Rückschlüsse über die Struktur der Verbindungen zu gewinnen, wurden Einkristalldiffraktogramme aufgenommen. Hierfür wurden unter einem Stereomikroskop (NIKON, *SMZ645*) Einkristalle isoliert, mit Aceton und Paraffin gewaschen und mit Bienenwachs an einem Kieselglasfaden in einem Messingzylinder fixiert. Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Einkristalldiffraktometer (*IPDS II*) der Firma STOE aufgenommen. Dieses ist mit einem Flächenzähler ( $d = 340 \text{ mm}$ ) sowie Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator) ausgestattet.

Außerdem wurde das Vierkresidiffraktometer *Stadivari* (STOE) verwendet. Dieses besitzt eine Microfocusröntgenquelle *Genix 3D<sup>x</sup>* mit Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) der Firma XENOCOS und einen sensitiven Pixeldetektor *Pilatus3R 110K* der Firma DECTRIS.

Die Datenverarbeitung erfolgte mit dem Programmpaket *X-Area*. [98] Basierend auf symmetrieäquivalenten Reflexen wurde durch numerische Optimierung der Kristallflächen mit *XRed* [99] und *XShape* [100] eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket *Jana2006*. [101]



## 2.3 Mikroskopie

### 2.3.1 Optische Mikroskopie

Für die optische Untersuchung der Proben und die Aufnahme der Bilder wurde ein Stereomikroskop (Firma ZEISS, *Typ Stemi508*) verwendet. In diesem ist ein Segment-LED-Ringlicht und eine ZEISS *Axiocam 105color* Kamera integriert.

### 2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung auf ihre morphologische Beschaffenheit und ihrer Zusammensetzung wurden die Proben mit einem leitfähigen Polymerklebefilm (PLANO GMBH, *G3348*) auf einem Graphitträger fixiert und in eine Messkammer überführt, die evakuiert wurde. Die Rasterelektronenbilder wurden von einem Elektronenmikroskop der Firma JOEL (*JCM-6000, NeoScop™*) aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 15 keV. Mithilfe der integrierten EDS-Einheit (JOEL, *JED-2200*) konnten energiedispersive Röntgenspektrope aufgenommen werden und damit Elemente mit einer Ordnungszahl größer als 4 nebeneinander aufgelöst und semiquantitativ bestimmt werden. Dabei wurden immer mindestens drei unabhängige Messwerte an verschiedenen Stellen der Probe bestimmt und deren Mittelwert und Abweichung angegeben.

### 2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen wurden mit einem doppelt Cs-korrigierten JEOL *ARM 200F* und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Für die HR-TEM Aufnahmen wurde eine *Gatan OneView 4k* Kamera verwendet. Die Elektronenbeugungsbilder wurden mit einer *Gatan Orius SC200D* Kamera aufgenommen. Die Bilder wurden mit *Gatan Digital Micrograph* und *ImageJ* verarbeitet.

## 2.4 Thermische Analyse

Bei einigen Proben wurde eine thermische Analyse durchgeführt, um mögliche Phasenumwandlung oder Zersetzungspunkte zu bestimmen. Dafür wurden ungefähr 2 mg einer Probe unter Argonatmosphäre in einem Aluminiumtiegel luftdicht verschlossen. Ein zweiter, leerer Aluminiumtiegel diente als Referenz. Die DSC-Messung (englisch: Differential Scanning Calorimetry) erfolgte mit einer Heizrate von 10 K/min unter einem Stickstoffstrom von 100 mL/min mit einem *DSC 200 F3 Maja* Kalorimeter (NETZSCH). Die aufgenommenen Daten wurden mit der *Proteus Thermal Analysis* Software von NETZSCH verarbeitet.

## 2.5 Spektroskopische Untersuchungen

### 2.5.1 Ramanspektroskopie

Die Raman Spektren wurden mit einem *inVia RE04* Ramanmikroskop der Firma RENISHAW bei 300 K aufgenommen. Dieses ist mit einem Nd:YAG Laser ( $\lambda = 785 \text{ nm}$ ) und einem CCD

Detektor ausgestattet. Zur Messung wurde eine geringe Laserstärke von 0,1 mW eingestellt um eine Zersetzung der Probe zu vermeiden. Die Daten wurden mit dem Programm *WiRE* (RENISHAW) verarbeitet.

### 2.5.2 Photolumineszenzspektroskopie

Um die Bandlücke zu bestimmen, wurde die Probe unter Argonatmosphäre in einer Quarzkapillare versiegelt. Die Photolumineszenzspektren wurden mit einem *alpha300R* Ramanmikroskop (WITEC GMBH), welches mit einem OLYMPUS *LMPlanFL N 50x/0.5* Objektiv ausgestattet war, aufgenommen. Die Probe wurde dabei mit einem 532 nm Laser mit 0,15 mW und einem 300 g/mm Gitter beleuchtet. Für jede Messung wurden drei Aufnahmen mit jeweils 30 Sekunden Integrationszeit gemacht.

### 2.5.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektren (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wurden mit einem KRATOS *Axis Supra* Spektrometer aufgenommen, welches monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $h\nu = 1486.6$  eV) mit einer Gesamtleistung von 225 W und ein Ultra-Hoch-Vakuum ( $< 10^{-3}$  Torr) verwendet. Der Emissionsstrom betrug 15 mA und die Durchgangsenergie war 180 eV für einen Gesamtscan und 80 eV für einen Teilscan. Ein Gesamtscan hatte eine Schrittweite von 1 eV und ein Teilscan von 0,1 eV. Alle Beträge der Bindungsenergien wurden auf das 1s Photoemissionssignal des ubiquitären Kohlenwasserstoffs bei 285 eV kalibriert.

## 2.6 Quantenchemische Berechnungen

Für die ab initio Berechnungen wurden der Crystal17 Code [102] mit Standardeinstellungen verwendet. Alle Optimierungen und Frequenzberechnungen wurden auf dem DFT-GGA-Level (englisch: density-functional theory generalized gradient approximation) mit dem Funktional von Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) durchgeführt. All-electron LCAO Basissätze wurden für Phosphor verwendet, für Zinn und Brom wurden effective core potential (ECP) und LCAO Basissätze verwendet. 6 Monkhorst-Packungstyp k-Punkte wurden für die Rasterung im reziproken Raum verwendet. Ein Gilat Netz mit 12 Punkten wurde für die Berechnung der Fermi Energie angewendet. Zusätzlich wurde mit der in Crystal17 implementierten Dispersionskorrektur von Grimme (D3) mit Standardeinstellungen gearbeitet. Als Konvergenzkriterien wurden unter anderem der maximale Gradient (0.00045) und die maximale Verschiebung (0.0018) herangezogen.

## 3 Untersuchungen an SnIP

### 3.1 Hochdruckmessungen am Synchrotron

#### 3.1.1 Versuchsaufbau

Die Kristallstruktur von SnIP besteht aus helikalen Phosphor- und Zinniodidsträngen (siehe Abbildung 1-2). Bei einer Erhöhung des Drucks könnten diese sich ähnlich wie eine Schraubenfeder entlang ihrer Helixachse komprimieren oder sich die Doppelhelixstränge in der Stapel Ebene annähern. Um die Effekte der mechanischen Belastung genauer zu untersuchen, wurden Hochdruck-Röntgendiffraktionsmessungen an dem *Diamond Light Source* Synchrotron in Didcot, England durchgeführt.

Dazu wurde kristallographisch phasenreines SnIP in Silikonöl suspendiert und in eine Diamantstempelzelle überführt. Der Aufbau der Diamantstempelzelle ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt. In dieser Zelle wurde mit Hilfe von zwei Diamanten Druck auf die Probe ausgeübt. Dazu wurde der Stickstoffdruck in einer Metallmembran erhöht, wodurch die beiden Hälften der Diamantstempelzelle zusammengepresst wurden. Um den Druck in der Zelle zu bestimmen, wurden zusätzlich zur Probe einige Rubine in die Zelle eingebracht. Vor und nach jeder Messung wurde ein Lumineszenzspektrum eines Rubins aufgenommen. Mit Hilfe der druckabhängigen Verschiebung der R-Linie konnte der Druck berechnet werden. [103] Das Silikonöl diente dabei als Druckübertragungsmittel und sorgte für isotrope

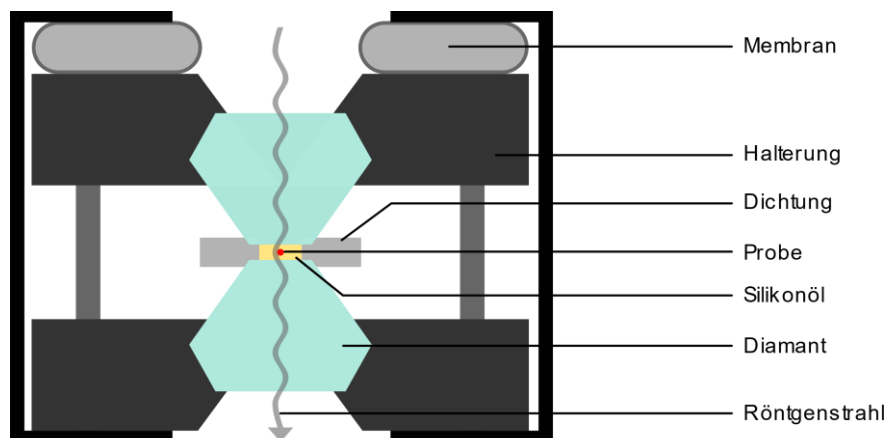


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer Diamantstempelzelle. Die Probe (rot) ist in Silikonöl (gelb) suspendiert. Durch ein Ausdehnen der Metallmembran (hellgrau) werden die beiden Diamanten (hellblau) stärker aufeinandergedrückt und erhöhen dadurch den Druck auf die Probe.

Bedingungen.

Durch die beiden Diamanten wurde die Probe von einem Röntgenstrahl mit einer Wellenlänge von 25,5 keV bestrahlt. Der Druck wurde während der Messung in Schritten von ungefähr 1,4 GPa auf bis zu 8 GPa erhöht.

### 3.1.2 Rietveld-Verfeinerung

Die Kristallstruktur einer Verbindung ist abhängig von dem Umgebungsdruck. Bei zunehmendem Druck werden die Atomeabstände oder Baueinheiten komprimiert, wodurch die Gitterparameter kleiner werden. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden mit den aufgenommenen druckabhängigen Röntgendiffraktogrammen eine Rietveld Verfeinerung [104] durchgeführt. Dabei wird von einer gegebenen Kristallstruktur ein Diffraktogramm berechnet und mit dem gemessenen Diffraktogramm verglichen. Durch die Veränderung

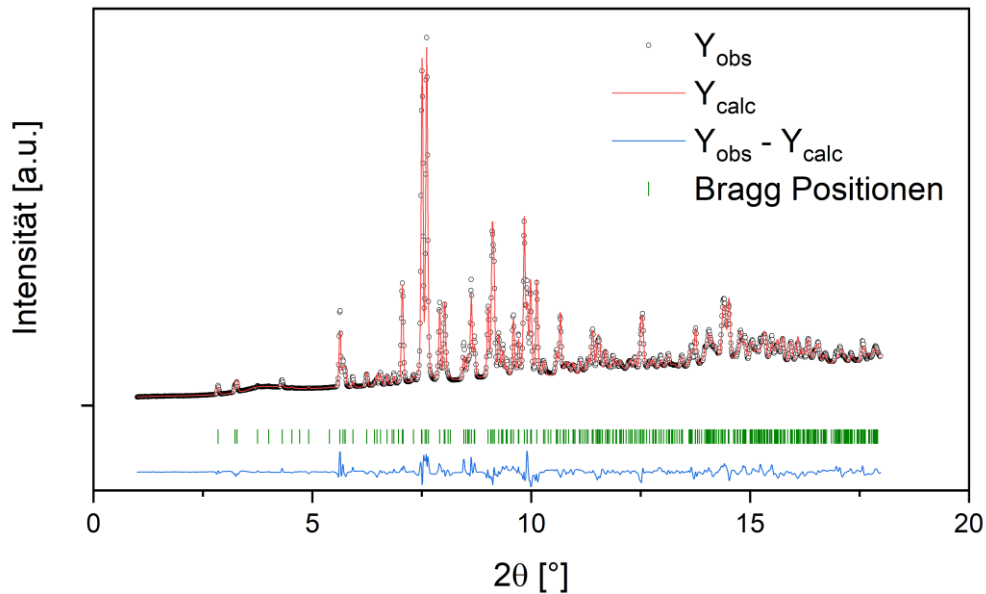


Abbildung 3-2: Rietveldverfeinerung der Ausgangsmessung von SnIP bei Umgebungsdruck. Die schwarzen Kreise zeigen das gemessene Diffraktogramm, die rote Linie zeigt das berechnete Diffraktogramm, die blaue Linie zeigt die Differenz zwischen berechnetem und gemessenen Diffraktogramm und die grünen Linien zeigen die Positionen der berechneten Reflexe an. Die Gütefaktoren der Verfeinerung betragen  $\chi^2 = 1,22$  und  $R_{wp} = 5,66$ .

einiger Parameter in der Kristallstruktur wird dann versucht, den Unterschied zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm zu minimieren. Für die Hochdruckmessungen an SnIP wurde dabei zunächst die Gitterkonstanten verfeinert. Die Reflexe wurden mit einer Pseudo-Voigt Kurve angepasst, welche ebenfalls verfeinert wurde. Außerdem wurden die Reflexe asymmetrisch verfeinert und eine Vorzugsorientierung miteinbezogen, da SnIP eine eindimensionale Kristallstruktur besitzt. Das Ergebnis einer beispielhaften Verfeinerung, in dem die berechneten Intensitäten ( $Y_{calc}$ ) mit dem gemessenen Diffraktogramm ( $Y_{obs}$ ) verglichen werden, ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Daraus konnten die Gitterparameter und das Volumen der Einheitszelle in Abhängigkeit des vorhandenen Druckes bei diesem Messpunkt bestimmt werden. Für jeden einzelnen Messpunkt wurde eine Verfeinerung durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 3-1 aufgetragen.

Tabelle 3-1: Gitterparameter a, b und c, sowie das Volumen von SnIP in Abhängigkeit des Drucks. Außerdem ist der  $\chi^2$  Wert der Rietveld-Verfeinerung angegeben.

Druck [GPa]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]	Volumen [Å <sup>3</sup> ]	$\chi^2$
0,10959	7,9297	9,7751	18,383	110,50	1334,7	1,34
0,22030	7,9193	9,7481	18,338	110,53	1325,7	1,23
0,28051	7,9143	9,7357	18,317	110,54	1321,6	1,22
0,36054	7,9067	9,7173	18,286	110,56	1315,4	1,17
0,45558	7,8981	9,6972	18,254	110,59	1308,7	1,08
0,56160	7,8925	9,6845	18,233	110,61	1304,5	1,14
0,68001	7,8846	9,6669	18,205	110,63	1298,6	1,17
0,75513	7,8794	9,6557	18,188	110,65	1294,9	1,17
0,84067	7,8746	9,6457	18,172	110,66	1291,5	1,14
1,02528	7,8643	9,6247	18,140	110,70	1284,4	1,15
1,12712	7,8595	9,6153	18,125	110,71	1281,2	1,23
1,20377	7,8555	9,6079	18,114	110,72	1278,7	1,28
1,28086	7,8517	9,6012	18,103	110,73	1276,4	1,33
1,44393	7,8438	9,5878	18,084	110,75	1271,7	1,19
1,58116	7,8402	9,5806	18,073	110,76	1269,3	1,20
1,74746	7,8339	9,5695	18,056	110,78	1265,5	1,20
1,84122	7,8306	9,5627	18,047	110,80	1263,3	1,20
1,96036	7,8257	9,5548	18,035	110,81	1260,6	1,23
2,04609	7,8218	9,5485	18,025	110,82	1258,3	1,21
2,13968	7,8170	9,5413	18,014	110,83	1255,8	1,21
2,25138	7,8070	9,5269	17,993	110,95	1249,8	1,27
2,35286	7,8073	9,5273	17,993	110,85	1250,7	1,30
2,47002	7,8017	9,5193	17,981	110,86	1247,9	1,26
2,59598	7,7955	9,5103	17,968	110,88	1244,7	1,30
2,72940	7,7888	9,5011	17,954	110,89	1241,3	1,34
2,84694	7,7822	9,4920	17,941	110,91	1238,0	1,45
2,93737	7,7774	9,4848	17,930	110,92	1235,5	1,55
3,04168	7,7721	9,4775	17,919	110,93	1232,8	1,38
3,18993	7,7650	9,4680	17,906	110,65	1231,8	1,47
3,30977	7,7593	9,4602	17,894	110,96	1226,6	1,48
3,49584	7,7476	9,4444	17,870	110,99	1220,8	1,58
3,61223	7,7429	9,4379	17,860	111,00	1218,4	1,59
3,71577	7,7388	9,4301	17,849	111,02	1215,9	1,57
3,84243	7,7333	9,4220	17,838	111,03	1213,2	1,78
3,98689	7,7250	9,4121	17,826	111,05	1209,6	1,63
4,10747	7,7186	9,4042	17,814	111,07	1206,6	1,73
4,26050	7,7106	9,3946	17,800	111,09	1203,0	1,79
4,37768	7,7058	9,3873	17,789	111,11	1200,4	1,79
4,55531	7,6985	9,3750	17,771	111,13	1196,3	1,75
4,70579	7,6924	9,3647	17,757	111,16	1192,9	1,78
4,91072	7,6834	9,3507	17,738	111,19	1188,2	1,77
5,07992	7,6778	9,3402	17,724	111,22	1184,9	1,84
5,29074	7,6673	9,3215	17,697	111,27	1178,6	1,84

5,47985	7,6615	9,3101	17,682	111,30	1175,1	1,85
5,66784	7,6541	9,2965	17,663	111,33	1170,7	1,78
5,89602	7,6485	9,2827	17,648	111,37	1166,8	1,66
6,20356	7,6396	9,2652	17,626	111,42	1161,4	1,44
6,35538	7,6305	9,2449	17,600	111,48	1155,3	1,12
6,52815	7,6281	9,2346	17,587	111,52	1152,5	1,03
6,67066	7,6238	9,2245	17,574	111,55	1149,5	1,08
6,87574	7,6175	9,2106	17,556	111,60	1145,3	1,11
7,09441	7,6135	9,2007	17,548	111,64	1142,6	1,34
7,35124	7,6057	9,1829	17,532	111,70	1137,7	1,36
7,62205	7,5997	9,1690	17,514	111,75	1133,5	1,46
7,92926	7,5933	9,1453	17,498	111,84	1128,0	1,67
8,16961	7,5879	9,1278	17,484	111,91	1123,5	1,84

### 3.1.3 Ergebnisse

Die druckabhängigen Gitterparameter von SnIP sind in Abbildung 3-3 aufgetragen. Aus den gemessenen Daten wurden Gitterparametern und das Volumen berechnet. Hier zeigt sich, dass das Volumen mit steigendem Druck erwartungsgemäß abnimmt. Dabei ist die Abnahme bis zu 1 GPa deutlich stärker und zwischen 1 und 8 GPa annähernd konstant. Am Anfang kann die Struktur noch leichter komprimiert werden, da zwischen den Atomen der Abstand groß ist und die abstoßenden Kräfte relativ gering sind. Je näher die Atome zueinander sind, desto mehr Kraft muss aufgebracht werden, um diese noch weiter zu verdichten. Daher ist anzunehmen, dass ab einem bestimmten Punkt die Struktur trotz Druckerhöhung nicht weiter komprimiert werden kann. Stattdessen wird sie instabil und die Verbindung zersetzt sich oder einen geht durch einen Phasenübergang in eine Hochdruckmodifikation über.

Bei Betrachtung der verschiedenen Gitterparameter fällt auf, dass sich diese im gemessenen Druckbereich ebenfalls entkoppelt voneinander ändern. Zwischen Umgebungsdruck und

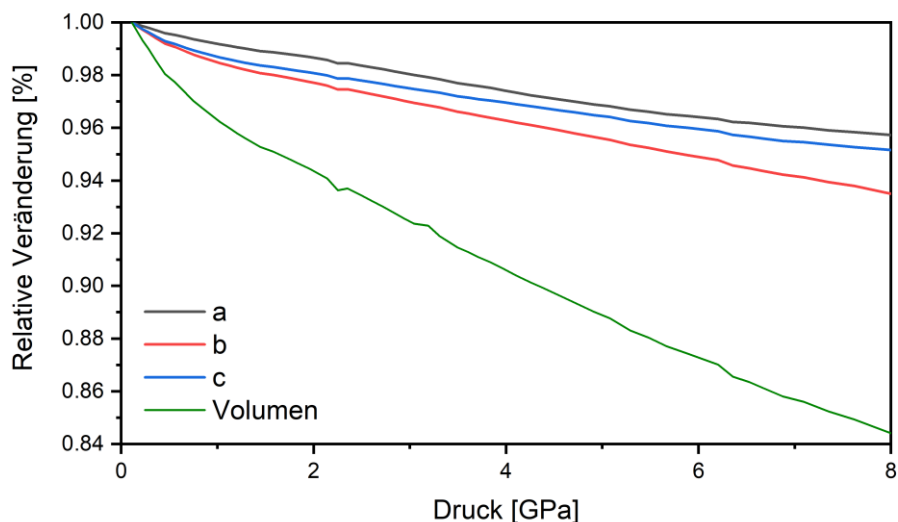


Abbildung 3-3: Relative Veränderung der Gitterkonstanten a, b und c, sowie dem Volumen der Einheitszelle von SnIP, in Prozent aufgetragen gegen den Umgebungsdruck in GPa.

1 GPa ist vor allem eine Verringerung der Gitterkonstanten  $b$  und  $c$  zu beobachten. Die  $a$ -Achse wird in diesem Bereich deutlich weniger komprimiert. Die doppelhelikalen Stränge der SnIP Kristallstruktur sind entlang der  $a$ -Achse ausgerichtet, das bedeutet, dass entlang dieser Achse ausschließlich kovalenten Bindungen zu finden sind. Innerhalb eines Helixstranges sind zwar auch Bindungen in die  $b$  und  $c$  Richtung ausgebildet, jedoch werden die einzelnen Doppelhelixstränge untereinander nur durch schwächere Van-der-Waals Bindungen verbunden. Hieraus resultiert eine erhöhte Kompressibilität, weswegen die Gitterkonstanten der  $b$  und  $c$  Achse zunächst stärker abnehmen.

Steigt der Druck auf über 1 GPa ist die Abnahme der Gitterkonstanten  $b$  deutlich stärker als  $c$ . Dieser Effekt erklärt sich wieder durch Betrachtung der Kristallstruktur (Abbildung 1-2). Zwar werden in  $b$  Richtung zwei Stränge direkt aufeinandergedrückt, wohingegen sie in  $c$  Richtung auf Lücke stehen und daher einfacher ineinander gleiten können. Allerdings werden in  $c$  Richtung die außen sitzenden Iodatome eines Stranges direkt auf die Iodatome der zwei benachbarten Stränge gedrückt, was energetisch sehr ungünstig ist. In der  $b$  Richtung ist die Ausrichtung der Atome dagegen günstiger. Werden hier zwei Stränge direkt zueinandergeschoben so bewegen sich die äußeren Zinn- und Iodatome genau in die Lücken des anderen Stranges. Die Ergebnisse der Hochdruckmessung lassen sich daher gut durch die Kristallstruktur von SnIP erklären.

Mit Hilfe der Birch-Munharghan Gleichung dritter Ordnung konnte aus der druckabhängigen Volumenkurve das Kompressionsmodul berechnet werden. Dazu wurde die Zustandsgleichung an die Volumeneunkte zwischen 0 und 0,5 GPa mit der Software EosFIT7-GUI angepasst. [105] Daraus ergab sich ein Kompressionsmodul von  $K = 16 \text{ GPa} \pm 1,06 \text{ GPa}$ . In Tabelle 3-2 sind die Kompressionsmodule einiger Halbleiter und anderer ausgewählten Verbindungen gegeben. Verglichen mit diesen Werten zeigt sich, dass SnIP ein enorm weicher Halbleiter ist. Die klassischen Gruppe IV Halbleiter mit Silizium und Germanium haben

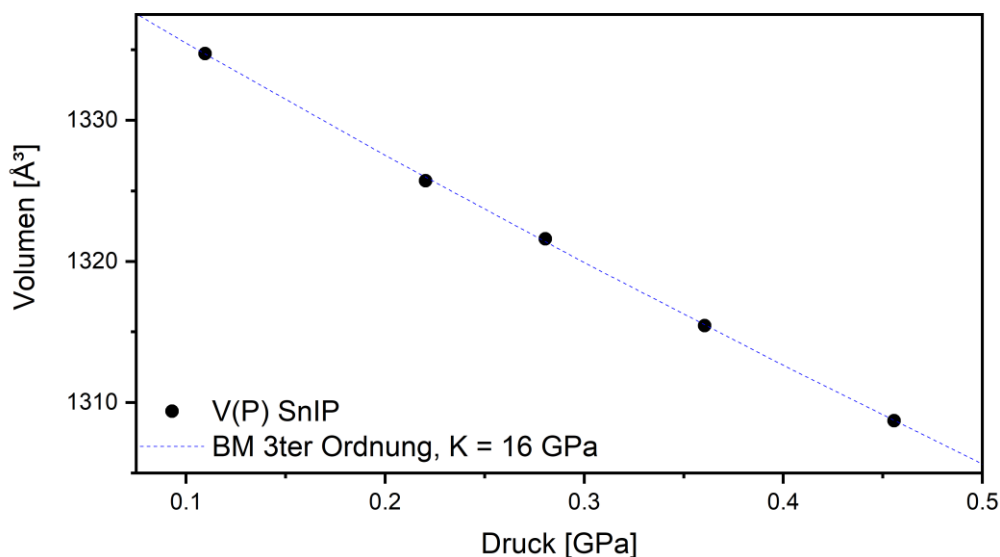


Abbildung 3-4: Birch-Munharghan Anpassung 3<sup>ter</sup> Ordnung an die verfeinerten Volumenpunkte von SnIP. Die Gruppe III-V Halbleiter, sowie die Gruppe II-VI Halbleiter liegen mit Werten zwischen 42 und 89 GPa deutlich über dem Wert von SnIP. Aufgrund seiner einzigartigen Struktur und Bindungsverteilung liegt SnIP daher eher im

Bereich der Phosphorallotrope und weicher Metalle wie Lithium, Barium oder Natrium ( $K = 7,7$  GPa). [106]

Tabelle 3-2: Kompressionsmodule der Gruppe IV Elemente, der Gruppe III-V Halbleiter, der Gruppe II-VI Halbleiter sowie anderer ausgewählter Elemente. Alle Werte sind in GPa angegeben.

Gruppe IV		Gruppe III-V		Gruppe II-VI		Andere	
Si	97,8 [107]	GaP	89 [108]	ZnS	77 [108]	P <sub>schwarz</sub>	34,7 [109]
Ge	74,9 [110]	GaAs	74,7 [111]	CdS	62 [108]	Ba	14 [112]
Sn	53 [113]	InAs	60 [108]	ZnTe	51 [108]	Li	11,2 [114]
Pb	34,9 [115]	InSb	47 [108]	CdTe	42 [108]	P <sub>weiß</sub>	9,1 [109]

## 3.2 Ramanmessungen an gebogenen Kristallen

### 3.2.1 Versuchsaufbau

Um die Eigenschaften von SnIP unter mechanischer Belastung genauer zu untersuchen, wurde ein Experiment an einer gebogenen Nadel durchgeführt. SnIP Kristalle haben bereits eine hohe Flexibilität gezeigt, da sie bis zu  $180^\circ$  gebogen werden konnten und anschließend wieder ihre ursprüngliche Form annahmen. Das ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten für kristalline Halbleiter, da diese normalerweise sehr spröde sind. Um genauer zu untersuchen, ob die sich Kristallstruktur während diesem Prozess reversibel oder irreversibel verändert, wurde eine etwa 1,5 cm lange SnIP Nadel mit Bienenwachs an einer Glaskapillare befestigt und mit auf einem Objektträger befestigt. Dann wurde zuerst ein Ramanspektrum an der geraden Nadel gemessen. Anschließend wurde die Nadel mit einem ebenfalls auf dem Objektträger fixierten Draht um  $90^\circ$  gebogen (siehe Abbildung 3-5). So konnte die gebogene Nadel in die Messapparatur überführt werden und eine Ramanmessung an der gebogenen Stelle durchgeführt werden. Um eventuell auftretende irreversible Prozesse auszuschließen, wurde danach der Draht entfernt und erneut eine Messung an der geraden Nadel durchgeführt.



### 3.2.2 Ergebnisse

Die Ramanspektren der Messungen an einer SnIP Nadeln sind in Abbildung 3-5 dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die Ausgangsmessung ohne mechanische Belastung. Hier können zwei starke Banden erkannt werden. Die stärkste Bande ist die Atmungsschwingung der äußeren Sn-I Helix bei  $129\text{ cm}^{-1}$ . Daneben ist auch die Deformationsbande der Schwingungen

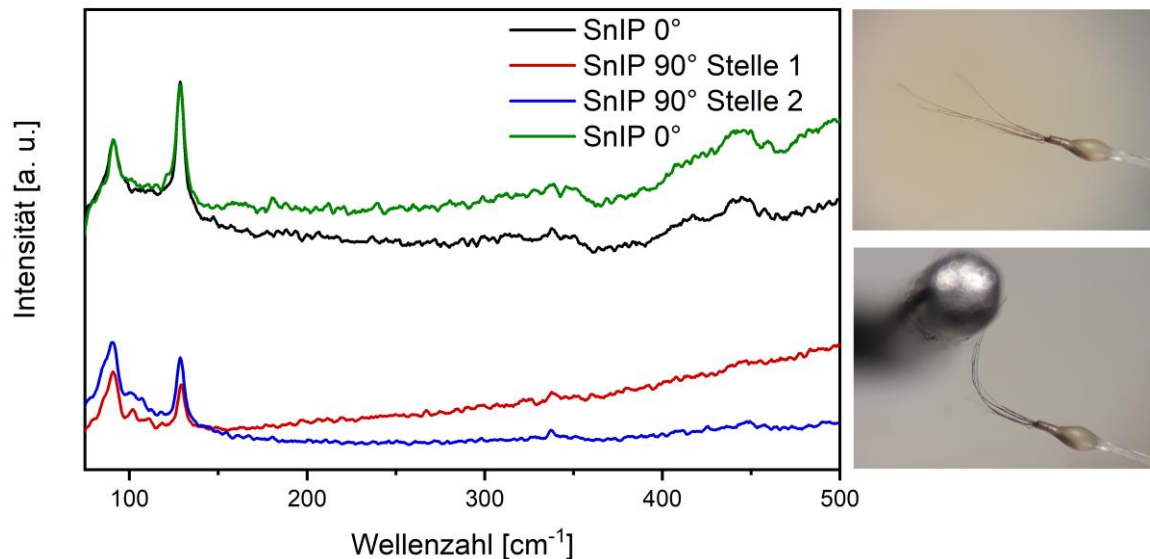


Abbildung 3-5: Ramanspektrum einer SnIP Nadel. Die schwarze Kurve repräsentiert die Messung an der geraden Nadel. Die rote und die blaue Linie sind zwei verschiedene Messungen an der um  $90^\circ$  gebogenen Nadel. In Grün ist die Messung an der gerade Nadel nach dem Biegen dargestellt. Rechts kann die gerade sowie die gebogene Nadel gesehen werden.

innerhalb der Phosphorhelix bei  $90\text{ cm}^{-1}$  sind sichtbar. Außerdem können schwache Banden der Streckschwingung bei  $339\text{ cm}^{-1}$  und der Atmungsschwingung bei  $450\text{ cm}^{-1}$  der Phosphorhelix erkannt werden. Danach wurde der nadelförmige Kristall um  $90^\circ$  gebogen und zwei Ramanmessungen an verschiedenen Stellen im gebogenen Teil des Kristalls durchgeführt. Diese Spektren sind durch die rote und die blaue Linie dargestellt. Hier können dieselben Banden wie im Ausgangsspektrum erkannt werden. Dies zeigt, dass auch trotz dieser starken mechanischen Belastung vergleichbare Bindungsverhältnisse vorherrschen und die Struktur weiterhin weitestgehend intakt bleibt. Nach Entfernen des Drahts kehrt die SnIP Nadel von alleine wieder in ihre ursprüngliche Position zurück. Eine anschließend angefertigte Ramanmessung (grüne Linie) zeigt dieselben Banden und bestätigt damit die Reversibilität dieses Prozesses.

Dieser hohe Flexibilität von SnIP kann durch seine eindimensionale Struktur erklärt werden. Die einzelnen SnIP Stränge sind untereinander nur durch verhältnismäßig schwache Van-der-Waals Bindungen verbunden. Wird der Kristall nun mechanisch belastet, wie zum Beispiel durch ein Verbiegen, so können die einzelnen Stränge aneinander vorbeigleiten, ohne die Struktur der einzelnen Stränge zu verändern. Dies geschieht entlang der  $[100]$ -Richtung, die parallel zu den Strängen verläuft.

Einen ähnlichen Effekt zeigt der anorganische Halbleiter  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . Dieses Material weist eine metall-ähnliche Duktilität auf und konnte eine technische Biegung von über  $20\%$  aushalten, ohne dass die Struktur zerstört wurde. Es besitzt eine Schichtstruktur, wobei sich unter

mechanischer Belastung die einzelnen Schichten in [001] Richtung gegeneinander verschieben lassen. [116]

Durch diese besondere Flexibilität und seine Weichheit besitzt SnIP ungewöhnliche mechanische Eigenschaften. Außerdem konnte für SnIP auch ein Youngs-Modulus von 190 GPa bestimmt werden, wodurch es ähnlich schwer zu verbiegen ist wie Stahl. [117] Zusammen mit seiner eindimensionalen Struktur und der Bandlücke von 1,8 eV stellt SnIP einen interessanten Kandidaten für Anwendungen als Halbleiter dar. Zum Beispiel ist eine Anwendung in elektronischen Geräten wie flexiblen Videomonitoren und Solarzellen denkbar. Weiche Halbleiter lassen sich leichter bei niedrigen Temperaturen bearbeiten und ihre optischen Eigenschaften sind, im Gegensatz zu den härteren und spröderen Halbleitern, weniger anfällig für strukturelle Defekte, die bei großflächigen elektronischen Bauteilen häufig auftreten. [118] Außerdem werden für tragbare elektronische Geräte und Gesundheitsüberwachungssysteme flexible Halbleiterschichten benötigt, die aufgrund deren Sprödigkeit nicht aus den traditionellen Wafer-basierten Halbleitern hergestellt werden können. [119] Neben SnIP stellen organische Halbleiter eine interessante alternative Möglichkeit dar, da diese oft eine hohe Flexibilität aufweisen und einen breiten Bereich an Bandlücken abdecken. [120, 121] Allerdings weisen viele dieser organischen Halbleiter keine ausreichend hohe Langzeitstabilität auf. [122-124]

## 4 Untersuchungen im System Sn-Br-P

### 4.1 Einflüsse der Synthesebedingungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das ternäre System Sn-Br-P untersucht. Ein Phasendiagramm mit den literaturbekannten binären und ternären Verbindungen in diesem System ist in Abbildung 4-1 dargestellt. [125] Die einzige bisher bekannte ternäre Verbindung ist das 2004 von Kovnir et al. veröffentlichte Clathrat  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$ . [95] Als binäre Verbindungen existieren nur zwei Zinnbromide [1], einige Phosphorbromide mit hohem Bromanteil [125] und vier Zinnphosphide [126, 127].

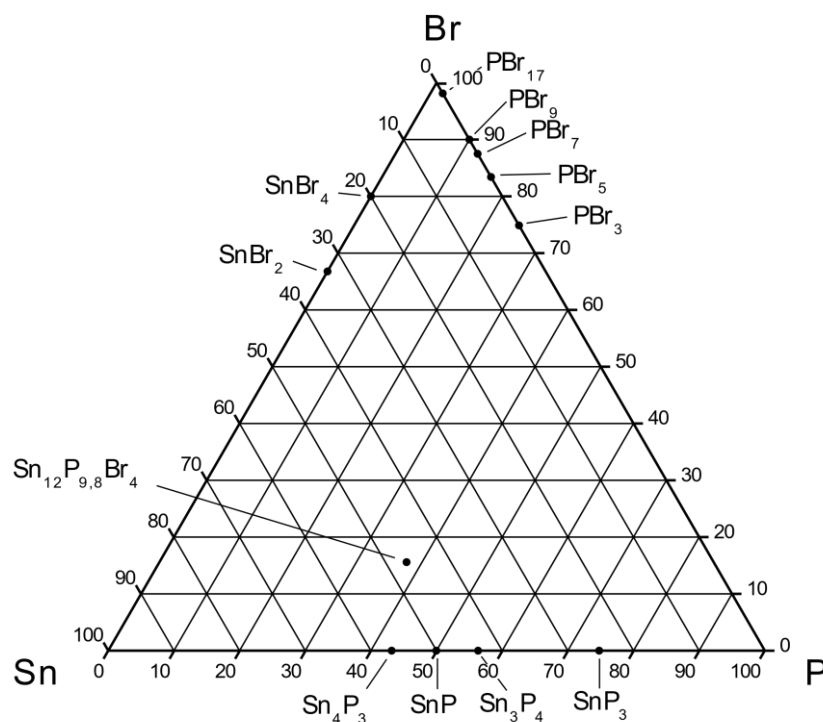


Abbildung 4-1: Ternäres Phasendiagramm des Systems Sn-Br-P mit allen literaturbekannten binären und ternären Verbindungen.

#### 4.1.1 Einfluss der Synthesetemperatur auf die Produktbildung

Als Edukte für die Synthesen im Zinn-Brom-Phosphor System wurde zunächst roter Phosphor, elementares Zinn und Zinn(II)bromid gewählt, da diese Kombination am einfachsten zu handhaben ist. Es wurden dieselben Bedingungen wie in der von Pfister et al. publizierten Synthese für SnIP gewählt. [66] Im Sn-I-P System war bis dahin auch nur eine ternäre Verbindung bekannt,  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_8$ , die ebenfalls ein Clathrat ist. [128] Daher wurden die Edukte in einem stöchiometrischen Verhältnis von Sn:Br:P = 1:1:1 in einem 200 mg Ansatz eingewogen und in einer evakuierten Ampulle versiegelt. Diese wurde auf 400 °C erhitzt, dort für 2 Tage gehalten und anschließend innerhalb von 5 Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach der Reaktion waren auf der Eduktseite, welche während der Umsetzung die heißere Ampullenseite war, Agglomerationen von grau-silberene Kristallen zu erkennen (Abbildung 4-2). Da sie genau dort befanden, wo zuvor die Edukte waren, ist anzunehmen, dass sie sich durch eine Festkörperreaktion gebildet haben. Im kälteren Teil der Ampulle dagegen bildeten sich ein feiner roter Niederschlag und weiß-gelbliche Tropfen. Bei dem Niederschlag handelte es sich um amorphen Phosphor, die Tropfen stellten sich durch Pulverdiffraktometrie als



Abbildung 4-2: Links dargestellt sind zwei beispielhafte Ampullen nach einer Synthese bei 400 °C. Rechts ist eine Nahaufnahme der Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> und Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> Kristalle auf der heißen Seite der Ampulle.

SnBr<sub>2</sub> heraus (siehe Abbildung 9-1). Roter Phosphor sublimiert zwischen 500 und 550 °C, der Siedepunkt von SnBr<sub>2</sub> liegt bei 623 °C. [129] Da die Ampulle bei der Reaktion nur auf 400 °C erhitzt wurde, müssen beide Verbindungen durch ein Transportmittel in die Gasphase gebracht worden sein und sich anschließend im kälteren Ampullenteil wieder in Reinform abgeschieden haben. Mögliche Transportmittel sind dabei für Phosphor die Verbindungen PBr<sub>3</sub> (Sdp.: 175 °C) [130] und PBr<sub>5</sub> und für Zinn das Zinn(IV)bromid mit einem Siedepunkt von 202 °C. [131] In den Kristallen am Boden der Ampulle konnten Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> und SnP<sub>3</sub> nachgewiesen werden (Abbildung 9-2). Da sonst keine weiteren Phasen erkannt werden konnten, wurde die Temperatur erhöht, um mögliche thermodynamisch gehinderte Reaktionen zu befördern.

Nach der Reaktion bei 500 °C zeigte sich rein optisch ein ähnliches Bild. In der heißen Zone der Ampulle entstanden verwachsene graue Kristalle und in dem kalten Bereich der Ampulle hat sich roter Phosphor und SnBr<sub>2</sub> abgeschieden. Allerdings zeigte Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung 9-3), dass die Kristalle hier wieder aus dem Clathrat Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> und Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> bestanden. Die beiden Verbindungen scheinen unter diesen Bedingungen thermodynamisch am stabilsten zu sein. Bei weiteren Synthesen bei 550 °C, 650 °C und 750 °C wurden ebenfalls Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> und Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> als Hauptprodukte gebildet (Abbildung 9-4). Dabei nahm allerdings der Anteil der Clathratverbindung mit steigender Temperatur ab und es entstand überwiegend Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>.

Die Synthesen bei 300 °C zeigten dagegen eine andere Produktverteilung. Zwar bildeten sich auch hier im kalten Bereich der Ampulle weiße SnBr<sub>2</sub> Tropfen, aber es waren deutlich weniger Phosphorabscheidungen zu erkennen (siehe Abbildung 4-3). Am Boden der Ampulle ist neben silbrigen Kristallen, die auch hier aus Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und SnP<sub>3</sub> bestanden (siehe Abbildung 9-5), eine sehr dünne orange Schicht zu beobachten, an deren Rand sich weiße Nadeln befanden. Durch Röntgenpulverdiffraktionsmessungen zeigte sich, dass die weißen nadelförmigen Kristalle aus SnBr<sub>2</sub> bestanden (siehe Abbildung 9-6). Interessanterweise hat sich daher in derselben Ampulle an zwei verschiedenen Orten SnBr<sub>2</sub> mit unterschiedlicher Morphologie gebildet. Im kälteren Teil der Ampulle schied es sich als Tropfen ab, wohingegen am Boden

der Ampulle, wo während der Reaktion die heißesten Temperaturen vorherrschten, nadelförmige Kristalle entstanden sind. Die orange Schicht zeigte in einem Röntgendiffraktogramm keine Reflexe, was auf eine geringe Kristallinität schließen lässt.

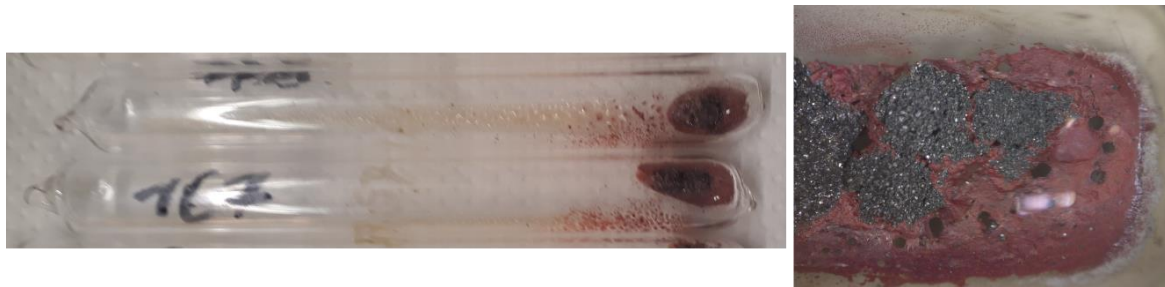


Abbildung 4-3: Zwei beispielhafte Ampullen nach einer Synthese bei 300 °C. Rechts ist eine Nahaufnahme der Produkte auf der heißen Seite der Ampulle.

Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) konnte ihre Zusammensetzung auf Sn:Br:P gleich 1:1:1 bestimmt werden. Diese Verbindung wird im Absatz 4.2 genauer beschrieben. Die Versuche zeigen, dass sich niedrigere Temperaturen von ungefähr 300 °C am besten eignen, um neue Verbindungen in diesem System zu entdecken. Bei höheren Temperaturen bilden sich nur die thermodynamisch stabilsten Verbindungen, die in diesem Fall  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  und  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  sind. Daher wird im Folgenden nur über Untersuchungen und Ergebnisse dieses Temperaturbereichs berichtet.

#### 4.1.2 Unterschiede zwischen $\text{SnBr}_2$ , $\text{SnBr}_4$ und $\text{PBr}_3$ bei der Produktbildung

Die naheliegendste Kombination der Edukte für Umsetzungen in dem System Sn-Br-P sind die Elemente Zinn, Phosphor und Brom. Allerdings wurde das Arbeiten mit elementarem Brom aufgrund der nötigen Sicherheitsvorkehrungen zunächst vermieden. Um trotzdem Brom ohne Verunreinigung durch andere Elemente in die Reaktion einzubringen, stehen daher die beiden Zinnbromide  $\text{SnBr}_2$  und  $\text{SnBr}_4$  zur Verfügung. Daneben gibt es noch eine Reihe von Phosphorbromiden, von welchen in dieser Arbeit ebenfalls das Tribromid als Bromquelle untersucht wurde.

Roter Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  sind im Verhältnis Sn:Br:P = 1:1:1, bei einer Ansatzgröße von 200 mg, in eine Ampulle eingewogen und unter Vakuum versiegelt worden. Diese wurde auf 300 °C erhitzt, dort für 48 Stunden gehalten und in 120 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ansammlung grau-silberner Kristalle nach der Umsetzung besteht aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  (Abbildung 9-7). Hier bildeten sich im heißen Teil der Ampulle keine orangefarbenen nadelförmigen Kristalle. Wie in Abbildung 4-4 zu erkennen ist, konnten diese aber im kälteren Teil der Ampulle entdeckt werden. Allerdings waren sie hier von weißen Tropfen umschlossen. Ein Pulverdiffraktogramm dieser Mischung konnte jedoch nur kristallines  $\text{SnBr}_2$  nachweisen (siehe Abbildung 9-8). Entweder war die Konzentration der orangefarbenen Kristalle in den Tropfen zu gering, um detektiert zu werden, oder sie waren amorph und haben daher keine scharfen Reflexe hervorgerufen. Alle Versuche die orangefarbenen nadelförmigen Kristalle aus der  $\text{SnBr}_2$  Schicht herauszulösen oder die beiden Substanzen anderweitig voneinander abzutrennen,

schlagen fehl. Nachdem das  $\text{SnBr}_2$  zum Beispiel in Wasser oder Ethanol gelöst wurde, konnten ebenfalls keine orangenen Nadeln mehr erkannt werden. Daher ist anzunehmen, dass diese Verbindung eine ähnliche Löslichkeit wie  $\text{SnBr}_2$  hat. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass die Nadeln nur aufgrund ihrer geringen Menge nach dem Auflösen von  $\text{SnBr}_2$  nichtmehr entdeckt werden konnten.

In Abbildung 4-4 b) ist eine Ampulle nach einer Synthese mit  $\text{SnBr}_4$  dargestellt. Wie hier zu erkennen ist, zeigt sich rein optisch kein Unterschied der beiden Versuche. Auch hier scheiden sich wenige orange nadelförmige Kristalle und weißes  $\text{SnBr}_2$  an der Wand im kälteren Teil der Ampulle ab. In der heißeren Zone bildet sich ebenfalls eine Ansammlung von grauen Kristallen, welche aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  bestehen (siehe Abbildung 9-9). Es scheint daher, als würde es keinen Unterschied ergeben, ob Brom durch  $\text{SnBr}_2$  oder  $\text{SnBr}_4$  in das System eingebracht wird. Vor allem die weißen  $\text{SnBr}_2$  Tropfen im kälteren Ampullenbereich belegen, dass während den Umsetzungen eine sehr ähnliche Zusammensetzung der Gasphasen in

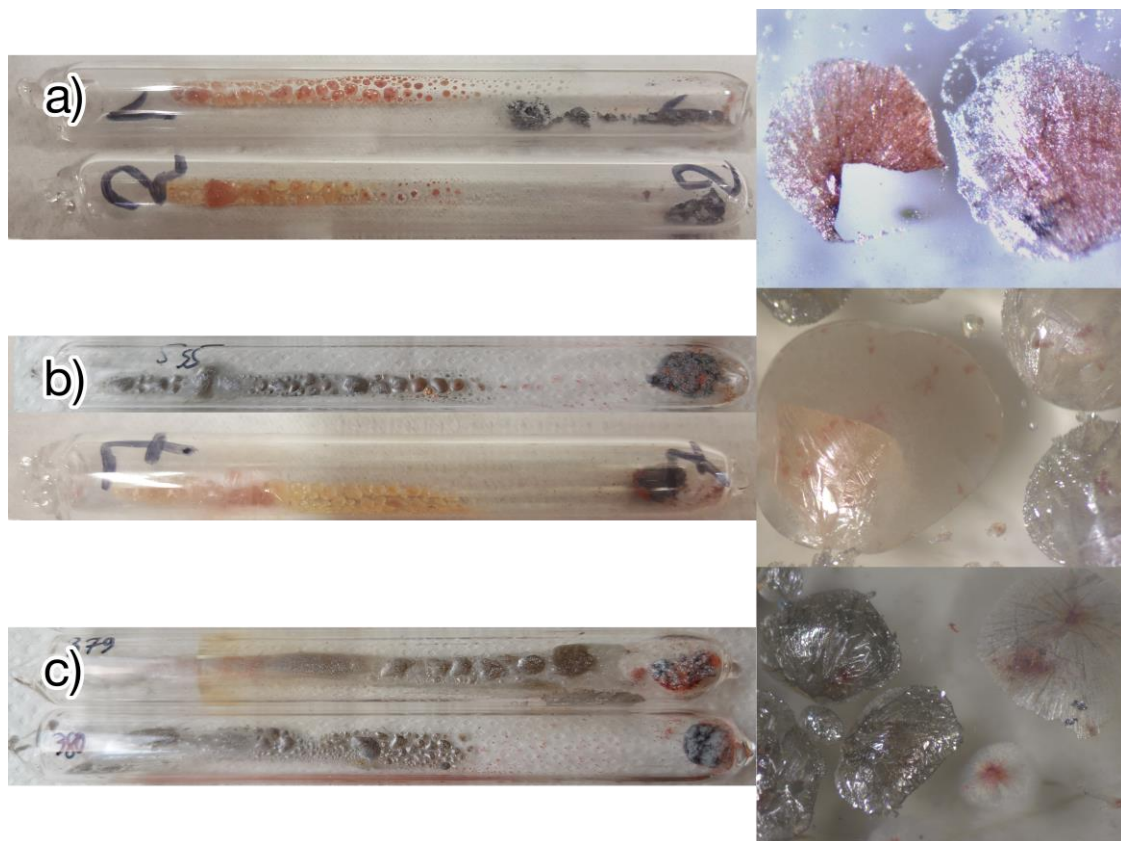


Abbildung 4-4: a) Zwei Ampullen nach einer Synthese mit  $\text{SnBr}_2$ , rechts daneben eine Nahaufnahme der eingeschlossenen orangenen Nadeln. b) Zwei Ampullen nach einer Synthese mit  $\text{SnBr}_4$ , rechts daneben eine Nahaufnahme der  $\text{SnBr}_2$  Tropfen mit eingeschlossenen orangenen Nadeln. c) Zwei Ampullen nach einer Synthese mit  $\text{PBr}_3$ , rechts daneben eine Nahaufnahme der  $\text{SnBr}_2$  Tropfen mit eingeschlossenen orangenen Nadeln.

den Ampullen vorliegen muss.  $\text{SnBr}_2$  kann aufgrund seines hohen Siedepunktes von  $623\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  höchsten einen sehr geringen Partialdruck ausbilden. Es muss daher zuerst zu dem tiefer siedenden  $\text{SnBr}_4$  (Siedepunkt:  $202\text{ }^\circ\text{C}$ ) oder einem anderen instabilen Zwischenprodukt reagiert haben. Anschließend hat sich dann in beiden Fällen  $\text{SnBr}_2$  an der kalten Ampullenseite gebildet, welches zu klaren Tropfen erstarrte. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu einer Entdeckung im homologen Sn-I-P System, die einen bedeutenden



Unterschied zwischen Synthesen mit  $\text{SnI}_2$  und  $\text{SnI}_4$  feststellte. Hier wurde die SnIP Ausbeute durch Veränderung der Edukte untersucht. Durch die Verwendung von  $\text{SnI}_2$  anstatt  $\text{SnI}_4$  konnte die Ausbeute deutlich erhöht und die Bildung der Nebenphasen verringert werden. [132]

Auch mit  $\text{PBr}_3$  als Bromquelle zeigten sich praktisch keine Unterschiede. Im heißen Teil der Ampulle entstanden auch hier viele zusammengewachsene silbrige Kristalle, die, wie in dem Pulverdiffraktogramm in Abbildung 9-11 zu sehen ist, aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  bestanden. Im kälteren Teil bildeten sich wieder weiße Tropfen, die teilweise von einer silbrigen Schicht überzogen waren. Durch eine Röntgendiffraktionsmessung zeigte sich, dass die Tropfen auch hier aus  $\text{SnBr}_2$  bestanden (Abbildung 9-12). Woraus die Schicht auf den Tropfen bestand, konnte nicht geklärt werden, weil diese zu dünn war und nur  $\text{SnBr}_2$  nachgewiesen werden konnte. Da darunter allerdings kristallographisch reines  $\text{SnBr}_2$  war, hat sich die metallische Schicht vermutlich am Ende der Reaktion abgeschieden. So könnten sich zunächst reine  $\text{SnBr}_2$  Tropfen bilden, die während des Abkühlvorgangs anschließend mit einer sehr dünnen metallischen Schicht überzogen worden sind.

Diese Versuche zeigten, dass es unter den vorherrschenden Bedingungen keinen Einfluss auf die Reaktion hat in welcher Form Brom zugegeben wird. In allen drei Fällen bildeten sich dieselben Produkte und außerdem  $\text{SnBr}_2$  Tropfen, die aufgrund ihrer Position in der Ampulle über die Gasphase transportiert worden sein müssen. Folglich muss in allen Fällen während der Reaktion die Gasphasen in der Ampulle eine sehr ähnliche Zusammensetzung gehabt haben. Die Edukte zersetzen sich scheinbar zu Beginn der Reaktion und haben keinen weiteren Einfluss darauf. Daher wird in den folgenden Experimenten aufgrund seiner einfachen Handhabung das Zinn(II)bromid verwendet.

### 4.1.3 Unterschied zwischen rotem Phosphor und weißem Phosphor in der Synthese

In den bisherigen Versuchen konnte auf der kälteren Ampullenseite fast ausschließlich  $\text{SnBr}_2$  aufgefunden werden. In manchen Fällen waren geringe rote Niederschläge vorhanden, die auf roten Phosphor hinwiesen, jedoch wurden praktisch nur die Elemente Zinn und Brom durch den chemischen Transport im kälteren Ampullenteil abgeschieden. Daher stellt sich die Frage, ob überhaupt Phosphor in der Gasphase vorhanden ist, oder ob dieser lediglich durch Festkörperreaktionen im Rückstand mit Zinn zu den verschiedenen Zinnphosphiden reagiert. Amorpher roter Phosphor sublimiert zwischen 550 und 600 °C, die Synthesetemperatur in den Versuchen betrug jedoch meistens nur 300 °C. *Lange et al.* berechneten die Dampfdrücke bei der Synthese von schwarzen Phosphor aus rotem Phosphor, Gold, Zinn und Zinn(IV)iodid. Bei 300 °C erreichte  $\text{P}_4$  hier einen Dampfdruck von 10 mbar. [89] Derselbe Wert wurde später für die Synthese von  $\text{SnIP}$  berechnet, bei der ähnliche Edukte, verglichen mit den hier durchgeführten Versuchen, vorliegen. Die Berechnungen ergaben auch hier für  $\text{P}_4$  einen Dampfdruck von ungefähr 10 mbar bei 300 °C. [133] Daher ist anzunehmen, dass sich auch bei der Umsetzung von rotem Phosphor, Zinn und Zinn(II)bromid ein ähnlich geringer Phosphordampfdruck in der Ampullenatmosphäre befindet. Um die Phosphorkonzentration in der Atmosphäre zu erhöhen, wurden daher weißer Phosphor als Edukt verwendet. Weißer Phosphor schmilzt bei 44 °C und siedet bereits bei 280 °C [134], somit sollte bei diesen Experimenten ein deutlich höherer Phosphorpartialdruck vorherrschen und damit die Reaktionsgleichgewichte verschieben.

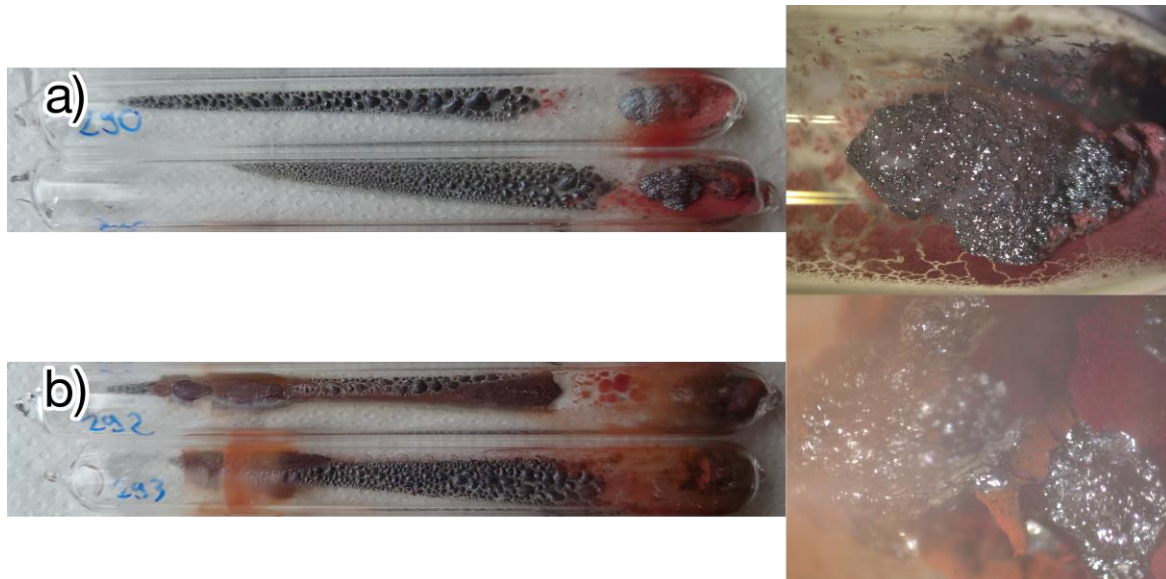


Abbildung 4-5: a) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, rechts daneben eine Nahaufnahme der zusammengewachsenen Kristalle, die sich auf der heißen Seite der Ampulle gebildet haben. b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit weißem Phosphor, rechts daneben eine Nahaufnahme der zusammengewachsenen Kristalle, die sich auf der heißen Seite der Ampulle gebildet haben.

Abbildung 4-5 zeigt jeweils zwei beispielhafte Ampullen nach den Synthesen mit rotem und weißem Phosphor. Die Ansätze mit rotem Phosphor zeigen das typische Bild der vielen zusammengewachsenen Kristalle auf der heißen Seite, die aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  bestehen. In Richtung der kälteren Ampullenseite haben sich auch hier zuerst orange nadelförmige



Kristalle gebildet und anschließend  $\text{SnBr}_2$  Tropfen. Diese waren aber ähnlich wie bei der Synthese mit  $\text{PBr}_3$  mit einer silbrigen Schicht überzogen. Darunter waren sie komplett farblos und zeigten in einem Pulverdiffraktogramm auch nur die Reflexe von  $\text{SnBr}_2$ . Die Ampullen nach der Synthese mit weißem Phosphor zeigten leichte Unterschiede. Auf der kalten Seite bilden sich zwar auch hier weiße  $\text{SnBr}_2$  Tropfen (siehe Abbildung 9-13), die von einer silbrigen Schicht überzogen sind, daneben zeigten sich aber auch deutlich mehr rote Phosphorabscheidungen. Dies zeigt, dass während der Reaktion mehr Phosphor durch die Gasphase transportiert wurde. Allerdings in einem geringeren Ausmaß als erwartet. Die Phosphorabscheidungen sind auch in den Ampullen, in welchen weißer Phosphor umgesetzt wurde, wesentlich geringer also durch die eingesetzte Phosphormenge zu erwarten gewesen wäre. Der Großteil des Phosphors ist als  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  in den zusammengewachsenen Kristallen am heißeren Teil der Ampulle (siehe Abbildung 9-14) lokalisiert. Zwischen den Kristallen und den  $\text{SnBr}_2$  Tropfen haben sich in diesen Ansätzen orangene nadelförmige Kristalle an der Ampullenwand gebildet.

Die Versuche mit rotem und mit weißem Phosphor lieferten sehr ähnliche Ergebnisse. In der Gasphase liegt sowohl roter, als auch weißer Phosphor als  $\text{P}_4$  vor. Daher sind dieselben Reaktionen zu erwarten, egal in welcher Form Phosphor eingesetzt wird. Allerdings erzeugt weißer Phosphor bei 300 °C einen wesentlich höheren  $\text{P}_4$ -Partialdruck als roter Phosphor. [135] In beiden Fällen sind aber dieselben Produkte entstanden, welche darüber hinaus auch in vergleichbaren Quantitäten vorlagen. Der einzig erkennbare Unterschied sind geringfügig höhere Phosphorabscheidungen im kalten Bereich der Ampulle, wodurch ein erhöhter Phosphorpartialdruck in der Reaktionsatmosphäre angenommen werden kann. Allerdings hat die veränderte Atmosphäre sonst offenbar keinen Einfluss auf die Reaktionsprodukte. Daher wird in den folgenden Versuchen im Sn-Br-P System auf die Verwendung von weißem Phosphor verzichtet, da er nicht kommerziell erhältlich ist.

#### 4.1.4 Einfluss der Eduktmorphologie auf die Produktbildung

Roter Phosphor ist bei einer Synthesetemperatur von 300 °C nicht in signifikanten Mengen sublimiert und liegt immer noch fest vor, folglich kann er bei diesen Bedingungen nur durch Reaktion mit bromhaltigen Verbindungen in die Gasphase überführt werden. Diese Reaktionen können nur an der Oberfläche der Phosphorstücke ablaufen, weshalb eine andere Morphologie der Phosphorstücke einen Einfluss auf die Reaktionsprodukte hat. Daher wurde roter Phosphor in verschiedenen Formen als Edukt für eine Umsetzung im Sn-Br-P System verwendet. Es wurden zunächst direkt die vorliegenden Phosphorstücke mit einer Größe von bis zu 2 mm ohne weitere Bearbeitung verwendet. Um eine größere Oberfläche zu erhalten, wurde dieser für die nächste Versuchsreihe in einem Mörser zerkleinert, bis ein grobes Pulver erhalten wurde. Ein sehr feines Phosphorpulver und damit eine noch größere, aktive Oberfläche wurde durch Mahlen des Phosphors unter Argonatmosphäre in einer Kugelmühle erhalten.

In Abbildung 4-6 sind die Ampullen nach der Umsetzung bei 300 °C dargestellt. Hier kann der Einfluss der Oberfläche des Edukts deutlich erkannt werden. In allen Fällen sind auch hier wieder zusammengewachsene kleine Kristalle auf der heißen Seite der Ampulle zu erkennen, die aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  bestehen. Die  $\text{SnBr}_2$  Tropfen und leichte Phosphorabscheidungen

sind, wie zuvor auch, im kalten Bereich der Ampulle zu erkennen. Allerdings fällt hier bereits auf, dass in den Ansätzen mit Phosphorstücken weniger  $\text{SnBr}_2$  entstanden ist. Die Synthesen mit gemörserterem und gemahlenem Phosphor ergaben ungefähr gleich viel Zinn(II)bromid. Am deutlichsten wird der Unterschied jedoch bei Betrachtung der orangen nadelförmigen Kristalle. Wohingegen bei den Versuchen mit Phosphorstücken so gut wie keine orangenen nadelförmigen Kristalle zu sehen sind, haben sich bei Zugabe von gemörserterem Phosphor deutlich mehr gebildet. Noch größer war die Ausbeute aber in den Ampullen mit gemahlenem rotem Phosphor, wo sich deutlich mehr orangefarbene Kristallbüschel an der Ampullenwand zu erkennen sind.

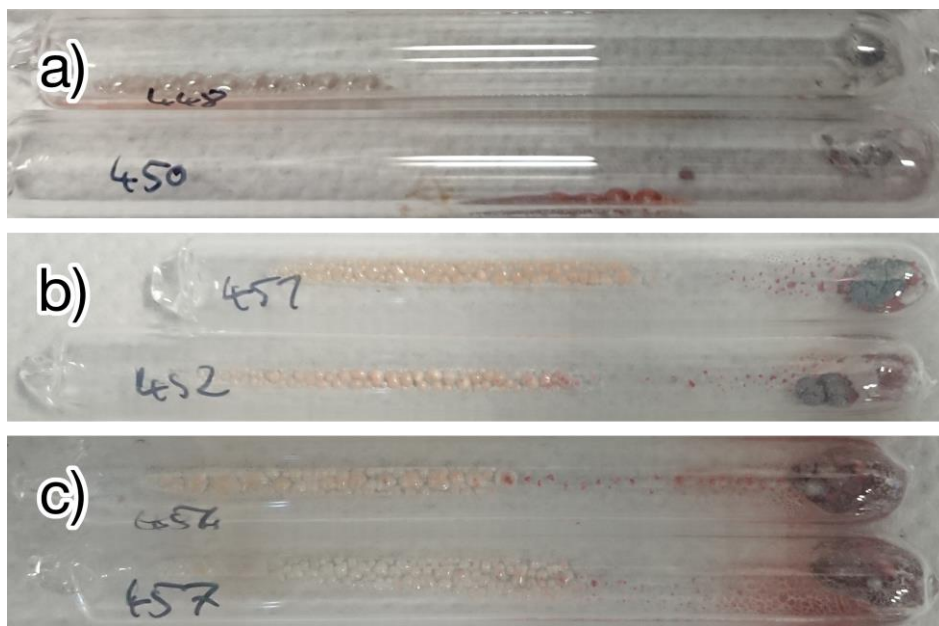


Abbildung 4-6: a) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit roten Phosphorstücken. b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit gemörserterem rotem Phosphor. c) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, der zuvor in der Kugelmühle gemahlen wurde.

Daraus lässt sich erkennen, dass die Erhöhung der Phosphoroberfläche einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion hat. Bei diesen Temperaturen kann roter Phosphor nur durch die Reaktion zu einem Phosphorbromid in die Gasphase übergehen. Der wahrscheinlichste Weg dafür ist die Reaktion von rotem Phosphor mit gasförmigen  $\text{SnBr}_4$  zu  $\text{PBr}_3$ . Diese Reaktion wird offensichtlich durch eine höhere Phosphoroberfläche begünstigt, wodurch mehr Phosphor für die chemische Transportreaktion in der Gasphase zur Verfügung steht. Daher zeigen sich in den Versuchen mit stückigem Phosphor so gut wie keine, bei gemahlenem Phosphor dagegen wesentlich mehr orange nadelförmige Kristalle. Interessant ist hierbei auch, dass in den Ampullen mit stückigem Phosphor weniger  $\text{SnBr}_2$  auf der kalten Seite der Ampulle entstanden ist. Das Zinn(II)bromid könnte theoretisch auch unabhängig von dem Phosphor als  $\text{SnBr}_4$  in die Gasphase übergehen und sich dann auf der kalten Seite in  $\text{SnBr}_2$  und  $\text{Br}_2$  zersetzen. Da aber eine Abhängigkeit der Phosphoroberfläche festgestellt wurde, scheint Phosphor an dem  $\text{SnBr}_2$  Transport beteiligt zu sein.

In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss der Zinnmorphologie untersucht. Dafür wurden sowohl Zinngranalien in kleine Stücke von ungefähr 1 mm geschnitten, als auch

Zinnpulver verwendet. Die Ampullen nach der Umsetzung bei 300 °C sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Es kann erkannt werden, dass auch hier die unterschiedliche Oberfläche einen Einfluss auf die Produktverteilung hat. Auf der kalten Seite der Ampulle scheiden sich bei Verwendung von pulverförmigem Zinn und Phosphor mehr orange nadelförmige Kristalle ab, als bei Verwendung von stückigem Zinn. Diese verteilen sich aber über einen deutlich größeren Bereich und sich daher auch zu einem großen Teil in die  $\text{SnBr}_2$  Tropfen eingewachsen. Es scheint daher ein effizienterer chemischer Transport stattgefunden zu haben. Das Kristallagglomerat auf der heißen Seite der Ampulle besteht hier ebenfalls aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$ .

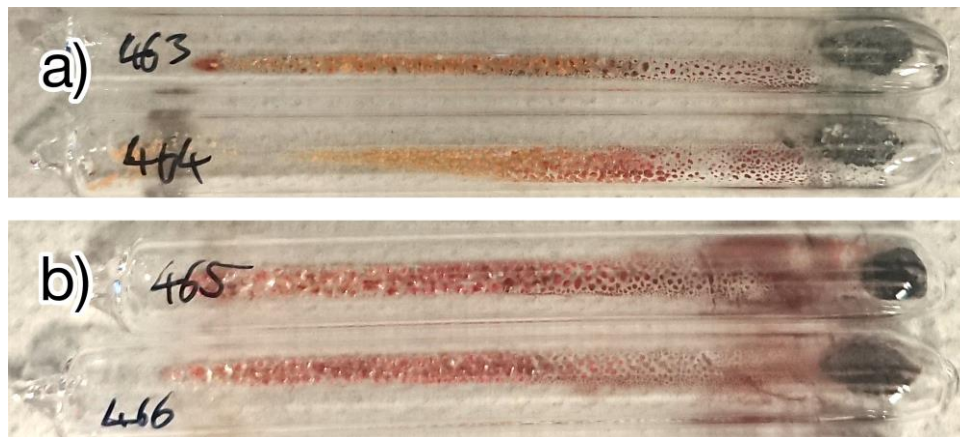


Abbildung 4-7: a) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit Zinnstücken von ungefähr 1 mm. b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung mit Zinnpulver.

Elementares Zinn hat einen Schmelzpunkt von 232 °C und liegt somit bei der Reaktionstemperatur von 300 °C geschmolzen vor. Hier kann die vergrößerte Oberfläche des Zinnpulver folglich keinen Einfluss mehr haben. Im Fall des Zinnpulver sind die Edukte allerdings bereits vor dem Aufheizen besser vermischt. Dies begünstigt Festkörperreaktionen während des Aufheizens, die günstige Zwischenprodukte für die weitere Umsetzung bilden können.

#### 4.1.5 Einfluss der Ampullenlänge auf die Produktbildung

In den vorherigen Synthesen zeigte sich, dass sich verschiedene Verbindungen, wie  $\text{SnBr}_2$ , roter Phosphor und orange nadelförmige Kristalle in dem kälteren Teil der Ampullenwand abscheiden. Außerdem haben sich  $\text{SnBr}_2$  und die orangenen  $\text{SnBrP}$  Kristalle in einem breiten Bereich abgeschieden, sodass die Nadeln zu einem großen Teil mit dem  $\text{SnBr}_2$  oder der Kristallagglomeration im heißen Teil der Ampulle verwachsen waren. Dies erschwerte die Isolierung der Nadeln erheblich. Um die Auftrennung der Produkte zu verbessern, wurden daher Versuche mit längeren Ampullen durchgeführt. Dafür wurden 8 cm und 15 cm lange Ampullen hergestellt. Dadurch verlängert sich der Bereich des Temperaturgefälles, in dem sich Produkte abscheiden können.

Die Ampullen nach einer Umsetzung bei 300 °C sind in Abbildung 4-8 dargestellt. Bei Betrachtung der Ampulle entlang des Temperaturgefälles, so zeigt sich in der heißesten Zone, wie zuvor auch, eine Agglomeration zusammengewachsener Kristalle (Bereich 1). Neben diesen bildet sich bereits ein Geflecht aus orangenen Nadeln (Bereich 2), welche allerdings noch weiter bis in den kälteren Bereich entstehen. Dort werden sie von  $\text{SnBr}_2$  Tropfen (Bereich 3) umschlossen, deren Bildungsbereich am weitesten auf der kalten Ampullenseite liegt. Die Bildungsbereiche der Produkte überlappen allerdings sehr deutlich und daher können auch die Produkte nur schwer und unvollständig voneinander abgetrennt werden.

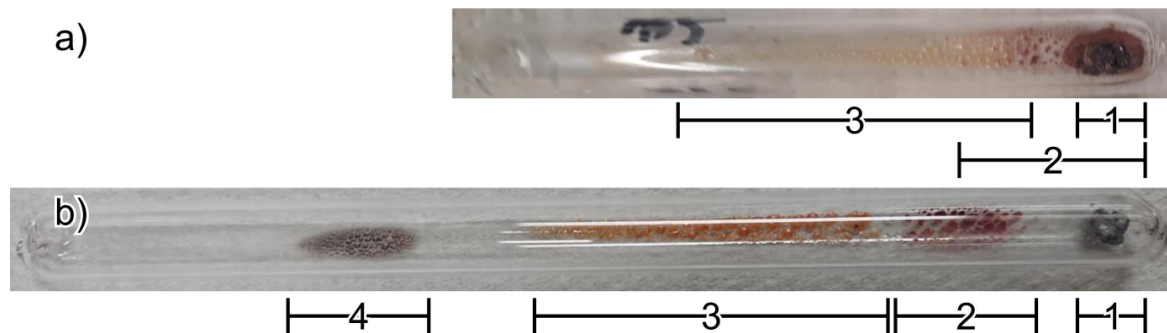


Abbildung 4-8: Zwei Ampullen nach einer Synthese bei 300 °C mit unterschiedlicher Länge. a) zeigt eine Ampulle mit 8 cm Länge, b) zeigt eine Ampulle mit 15 cm Länge. Die Balken unter den jeweiligen Abbildungen zeigen die Bereiche, in welchen die verschiedenen Produkte entstanden. In den Bereichen bilden sich folgende Verbindungen: 1: zusammengewachsene Kristalle aus  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$ . 2: Orangerote Nadeln der Zusammensetzung  $\text{SnBrP}$ . 3:  $\text{SnBr}_2$  Tropfen 4: roter Phosphor.

Bei der längeren Ampulle sind die Bereiche jedoch deutlich erweitert. Wird der Temperaturgradient von der heißen zu kalten Seite betrachtet, so bilden sich zuerst die zusammengewachsenen Kristalle, danach die orangen nadelförmigen Kristalle, die  $\text{SnBr}_2$  Tropfen und dann Phosphorabscheidungen. Alle Bereiche sind räumlich klar voneinander abgetrennt und überlagern sich nicht. Die Produkte können hier sehr einfach separiert werden und in höherer Reinheit untersucht werden. Die Verlängerung der Ampulle hat daher wie erwartet die Transportzonen so verschoben, dass die verschiedenen Produkte nun räumlich separiert voneinander gebildet wurden. Eine Ampullenlänge von 15 cm hat sich dabei als beste Variante herausgestellt.

#### 4.1.6 Umsetzungen im 3-Zonen-Ofen

In den vorherigen Versuchen hat sich gezeigt, dass eine Verlängerung der Ampulle die Synthesen durch den chemischen Transport begünstigt. Die verschiedenen Produkte bildeten sich räumlich separiert entlang des Temperaturgradienten, wodurch diese leichter voneinander getrennt werden konnten. In die bisher verwendeten Muffelöfen konnten nur Ampullen mit maximal 15 cm Länge verwendet werden. Um die Ampullenlänge weiter zu erhöhen, wurde daher ein 3-Zonen-Ofen verwendet. Dabei handelte es sich um einen Rohrofen mit einer Gesamtlänge von 50 cm, wodurch Ampullen mit einer Länge von bis zu 45 cm verwendet werden konnten. Außerdem besitzt er drei unabhängig voneinander beheizbare Segmente. Dies ermöglicht einen individuell einstellbaren Temperaturgradienten entlang der Ampulle. Um möglichst ähnliche Bedingungen zu den vorherigen Versuchen

einzustellen, wurde die Seite auf der die Edukte lagen auf 300 °C erhitzt. Die Mitte der Ampulle wurde auf 275 °C erwärmt und das andere Ende auf 250 °C. Diese Temperaturen wurden für 48 Stunden gehalten und anschließend innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden Versuche mit derselben Ansatzgrößen wie in den vorherigen Versuchen mit 200 mg durchgeführt. Zusätzlich wurden 600 mg Ansätze durchgeführt, um dieselben Partialdrücke in der Ampulle zu erzeugen, da diese mit 45 cm das dreifache Volumen hatte.



Abbildung 4-9: Ampullen mit einer Länge von 45 cm nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  im 3-Zonen-Ofen mit einem Temperaturgradienten von 250 °C – 300 °C.

In Abbildung 4-9 sind vier Ampullen nach der Umsetzung bei 300 °C dargestellt. Im kältesten Bereich der Ampulle ist dabei kein entstandenes Produkt zu erkennen. Im mittleren Ampullenbereich, welcher auf 275 °C erhitzt wurde, konnten wieder weiße Tropfen erkannt werden, die aus  $\text{SnBr}_2$  bestanden. Im warmen Ampullenteil sind Agglomerationen von grauen Kristallen zu erkennen. In einem Pulverdifraktogramm dieser Kristalle konnten die Reflexe von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  beobachtet werden (siehe Abbildung 9-15). Andere Produkte konnten nicht nachgewiesen werden. Auch bei Erhöhung des Temperaturgradienten durch Erwärmung der Zonen auf 200, 250 und 300 °C bildeten sich keine anderen Produkte. Allerdings konnte eine Verschiebung der  $\text{SnBr}_2$  Abscheidungen beobachtet werden. Diese bildeten sich bei einem stärkeren Temperaturgefälle näher an der heißen Ampullenseite. Allgemein konnte in diesen Versuchen weniger chemischer Transport beobachtet werden, obwohl hier ein genau definierter Temperaturgradient über eine größere Strecke vorlag. Es konnte jedoch die Abkühlrate des 3-Zonen-Ofens nicht programmiert werden, weshalb die Ampullen in manuell eingestellten Schritten abgekühlt wurden. Daher ist anzunehmen, dass sich die orangen nadelförmigen Kristalle, welche in vorherigen Versuchen entstanden sind, während des langsamen Abkühlens der Ampulle gebildet hatten. Der notwendige Temperaturgradient für die Bildung scheint bei geringeren Temperaturen zu liegen. Allerdings konnte bei Temperaturen unter 250 °C keine Reaktion der Edukte beobachtet werden. Folglich müssen die Edukte zuerst bei 300 °C zu einem reaktiveren Zwischenprodukt umgesetzt worden sein und anschließend können sich bei einem niedrigeren Temperaturgradienten die nadelförmigen Kristalle abscheiden. Diese Bedingungen konnten im 3-Zonen-Ofen nicht hergestellt werden.

#### 4.1.7 Einfluss der Vermischung der Edukte

Bei den bisherigen Versuchen wurden die Edukte nacheinander in die Ampulle gefüllt und nach dem Abschmelzen durch Schütteln vermischt. Da die Ampulle im Ofen horizontal platziert wurde, verteilten sich die Edukte allerdings und verringerten dadurch ihre Kontaktfläche. Um die Durchmischung der Edukte zu verbessern, wurden diese daher in den



folgenden Versuchen zuerst zu einer Tablette mit 6 mm Durchmesser gepresst und anschließend in die Ampulle überführt. Dadurch erhöhte sich die Kontaktfläche der Edukte untereinander, wodurch Festkörperreaktionen begünstigt wurden. Die Ampullen wurden nach dem Versiegeln unter Vakuum auf 300 °C erwärmt, für 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 120 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach der Reaktion konnte in den Ampullen weiße SnBr<sub>2</sub> Tropfen sowie sternförmige Ansammlungen oranger Kristalle im kalten Ampullenbereich beobachtet werden. Die Menge und Position war dabei vergleichbar mit den Versuchen ohne Verpressung der Edukte.

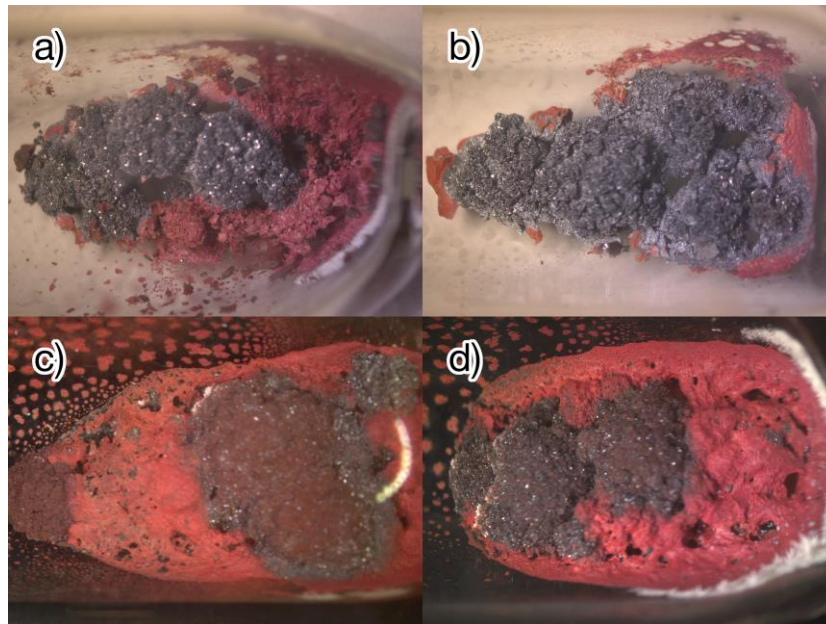


Abbildung 4-10: Aufnahme der Rückstände, die im heißen Teil der Ampulle nach einer Umsetzung von rotem Phosphor, Zinn und SnBr<sub>2</sub> bei 300 °C gebildet haben. Bei a) und b) wurden die Edukte nacheinander in die Ampulle gefüllt. Bei c) und d) wurden die Edukte vorher zu einer Tablette mit 6 mm Durchmesser gepresst.

In Abbildung 4-10 werden die Rückstände auf der heißen Seite der Ampulle von zwei Ansätzen mit einer Edukttablette (c,d) mit Versuchen verglichen, bei welchen die Edukte nicht zu einer Tablette gepresst wurden (a,b). Wurden die Edukte vor der Erwärmung zu einer Tablette gepresst, bildeten sich deutlich mehr orangefarbene Kristalle am Rand und auf der Oberfläche des Rückstands. Diese bildeten allerdings nur eine sehr dünne Schicht auf den grauen Kristallen aus, wodurch sie nicht von dem restlichen Rückstand separiert werden konnten. Ein Pulverdiffraktogramm zeigte nur die Reflexe von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und SnP<sub>3</sub> (siehe Abbildung 9-16). Die orangenen Kristalle bildeten daher entweder eine zu dünne Schicht um kristallographisch nachgewiesen werden zu können, oder es handelt sich dabei um eine amorphe Verbindung, da sie auch durch Steigerung der Materialmenge im Röntgenbeugungsexperiment keine Beugungsreflexe zeigte.

Durch das Pressen der Edukte zu einer Tablette konnte die Produktverteilung auf der heißen Ampullenseite deutlich verändert werden. Der Hauptteil bestand zwar weiterhin aus Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und SnP<sub>3</sub> Kristallen, dieser war jedoch von mehr orangenen nadelförmigen Kristallen überzogen.

### 4.1.8 Umsetzungen mit elementarem Brom

In dieser Arbeit wurde das Sn-Br-P System auch ausgehend von elementarem Brom untersucht. Dafür wurden SnP und  $\text{Br}_2$  in einem Verhältnis von Sn:Br:P = 1:1:1 und einer Ansatzgröße von 200 mg vermischt und in einer Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Bei der Zugabe von  $\text{Br}_2$  zu SnP zeigte sich bereits bei Raumtemperatur eine stark exotherme Reaktion mit Flammenbildung. Da die Edukte nicht unter Schutzgas vermischt wurden, besteht daher die Möglichkeit, dass hier auch Oxide oder andere sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet wurden. Die Ampulle wurde auf 300 °C erwärmt, für 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 120 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei entstanden im kalten Teil der Ampulle weiße Tropfen und rote Phosphorabscheidungen, im warmen Teil zeigte sich dagegen ein grauer Rückstand. In diesem konnte neben unreaktiertem SnP durch Röntgendiffraktometrie  $\text{SnBr}_2$  nachgewiesen werden (siehe Abbildung 9-18). Dies zeigt, dass das Zinnphosphid mit Brom reagiert hat und dabei größtenteils  $\text{SnBr}_2$  und Phosphor entstanden ist. Dies ist möglicherweise direkt bei der Vermischung beider Edukte passiert, als eine exotherme Reaktion zu beobachten war, noch bevor die Ampulle erhitzt wurde. Daher wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, bei welchem das Brom, vor der Zugabe von SnP, durch flüssigen Stickstoff eingefroren wurde. Durch die Temperaturenniedrigung sollte die Reaktivität des Broms weit genug herabgesetzt werden, um eine Reaktion der Edukte vor der Versiegelung der Ampulle zu vermeiden. Nach dem Auftauen des Broms konnte jedoch trotzdem eine Reaktion mit Flammenbildung in der geschlossenen, evakuierten Ampulle beobachtet werden. Diese Ampulle wurde mit

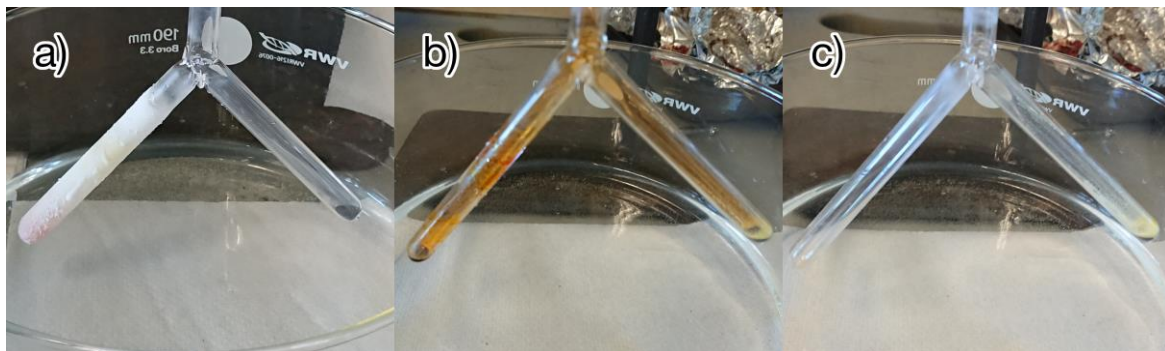


Abbildung 4-11: Sternförmige Ampulle mit  $\text{Br}_2$  auf der linken Seite und SnP auf der rechten Seite zu verschiedenen Zeitpunkten. a) Direkt nach Entfernen des flüssigen Stickstoffs. b) 1 Minute nach Auftauen des Broms. c) 15 Minuten nach Auftauen des Broms.

demselben Temperaturprogramm behandelt. Auch hier bildeten sich weiße  $\text{SnBr}_2$  Tropfen und Abscheidungen von rotem Phosphor an der Glaswand im kalten Ampullenteil. Im Rückstand am heißen Ampullenende konnte erneut unreaktiertes SnP nachgewiesen werden. Durch das Einfrieren des Broms vor dem Vermischen der Edukte und dem Abschmelzen der Ampulle unter Vakuum konnte daher keine merkliche Veränderung der Produktverteilung erzielt werden.

Beim direkten Kontakt von SnP und  $\text{Br}_2$  ist in beiden Versuchen eine stark exotherme Reaktion aufgetreten, selbst wenn diese erst unter Vakuum miteinander vermischt wurden. Um die beiden Edukte langsamer zur Reaktion zu bringen, wurden drei Ampullen zu einem Stern mit 120° Winkeln zusammenschmolzen. Ein Ende des Sterns blieb dabei offen, sodass dadurch zuerst  $\text{Br}_2$  eingefüllt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren werden konnte und

anschließend das andere Ende mit SnP-Pulver befüllt werden konnte (siehe Abbildung 4-11). Nach dreimaligem Spülen der Ampulle mit Argon und anschließendem Abschmelzen unter Vakuum, wurde der flüssige Stickstoff entfernt. Innerhalb kurzer Zeit taute das Brom auf und färbte die Atmosphäre in der Ampulle durch den hohen Dampfdruck intensiv orange-braun. Innerhalb von 15 Minuten wurde diese Verfärbung immer schwächer und die Menge des flüssigen  $\text{Br}_2$  auf der linken Seite verringerte sich, bis schließlich keine Verfärbung der Atmosphäre mehr zu beobachten war und sämtliches flüssiges Brom verdampft war. Bereits bei Raumtemperatur reagiert gasförmiges  $\text{Br}_2$  mit SnP. Dabei bildet sich ein weiß-gelblicher Beschlag auf der SnP-Oberfläche, der auf entstandenes  $\text{PBr}_5$  oder  $\text{SnBr}_2$  hinweist. Des Weiteren entstand bei dieser Reaktion eine klare Flüssigkeit, bei der es sich nur um  $\text{PBr}_3$  handeln kann. Um die hier abgelaufenen Reaktionen zu untersuchen, wurde die Ampulle ohne Wärmebehandlung im Ofen geöffnet und das Produkt entnommen. Ein Pulverdiffraktogramm konnte hauptsächlich unreaktiertes SnP und sehr geringe Spuren des Clathrats  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  nachweisen (siehe Abbildung 9-17). Andere kristalline Produkte sind daher nicht entstanden, weshalb die Bildung von  $\text{SnBr}_2$  unwahrscheinlich ist, da dies in Versuchen bei ähnlichen Temperaturen sehr scharfe Reflexe im Beugungsbild erzeugte. Neben geringen Spuren des Clathrats haben sich folglich nur  $\text{PBr}_3$  und  $\text{PBr}_5$  gebildet.

Eine weitere sternförmige Ampulle mit denselben Edukten wurde, nachdem das Brom abgereagert hatte, im Ofen erwärmt. Sie wurde auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, für 48 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und innerhalb von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei befand sich das schwarze Pulver an der heißen Stelle des Ofens, sodass zur Mitte der Ampulle erneut ein Temperaturgradient ausgebildet wurde. Während der Reaktion bildete sich ein schwarz-orangener Rückstand am Ende der Ampulle. Es konnten keine Abscheidungen im kälteren Ampullenbereich beobachtet werden. Durch Pulverdiffraktometrie konnte nur  $\text{SnBr}_2$  im Rückstand nachgewiesen werden (siehe Abbildung 9-19).

Durch die Verwendung von elementarem Brom war es folglich nicht möglich eine unbekannt Phase im Sn-Br-P System herzustellen. Brom ist zu reaktionsfreudig und setzt sich dabei sofort mit rotem Phosphor oder SnP um und bildet  $\text{PBr}_3$  und  $\text{PBr}_5$ . Selbst durch die räumliche Separierung der Edukte und einfrieren des Broms bis zur Versiegelung der Ampulle unter Vakuum konnten keine kontrollierte Umsetzung erreicht werden.



## 4.2 Die Verbindung SnBrP

### 4.2.1 Synthese und Zusammensetzung

In vielen der oben durchgeführten Versuche sind orangerote nadelförmige Kristalle entstanden. Am meisten Ausbeute konnte durch die Verwendung von kleingemahlenem rotem Phosphor, Zinnstücken und  $\text{SnBr}_2$  erreicht werden. Diese wurden in einer Quarzglasampulle auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, für 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 120 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Edukte befanden sich während der Temperaturbehandlung am heißen Ende der Ampulle. Die orangeroten Kristalle sind innerhalb des Temperaturgefälles von ungefähr  $50\text{ }^\circ\text{C}$  entstanden. Sie bilden sich an der Ampullenwand und gehen dabei sternförmig von einem Punkt weg. Wie in Abbildung 4-12 zu sehen ist, bilden sich dabei auch Agglomerationen mehrerer „Sterne“, wodurch eine Art zweidimensionale Schicht aus verflochtenen Nadeln entsteht. Vom Erscheinungsbild und den Synthesebedingungen erinnern sie an SnIP, welches sich ebenfalls innerhalb eines Temperaturgradienten als Ansammlungen von Nadeln an der Ampullenwand abscheidet.

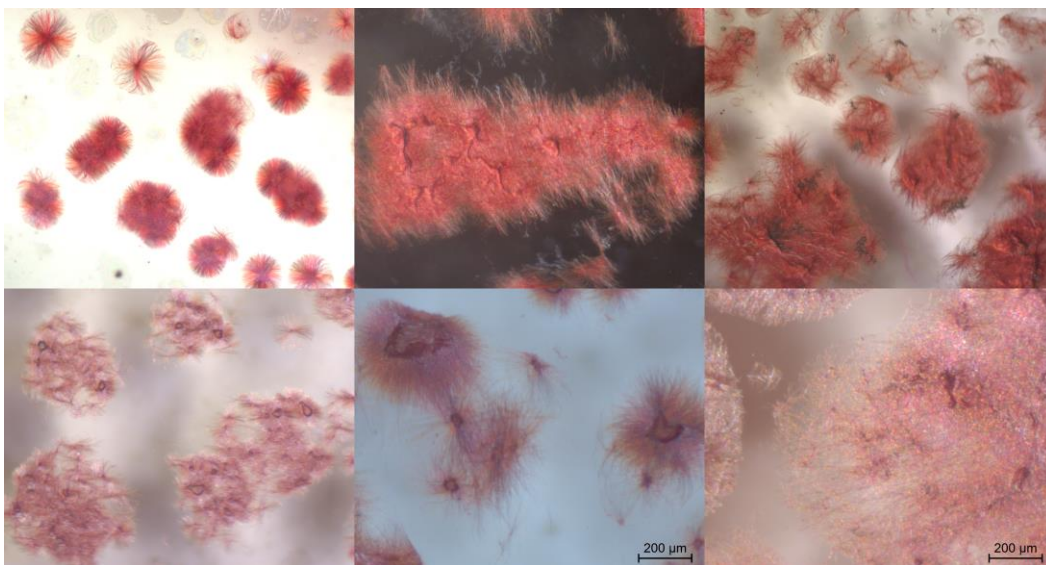


Abbildung 4-12: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der orangenen SnBrP Nadeln an der Glaswand innerhalb der Ampulle.

Allerdings sind die SnIP Kristalle dunkelrot und deutlich länger. SnIP bildet nadelförmige Kristalle mit einer Länge bis zu 2 cm aus und sind damit etwa 10-mal länger als SnBrP Kristalle, welche nur eine Länge von  $200 - 300\text{ }\mu\text{m}$  erreichen.

Um die Zusammensetzung der Nadeln zu bestimmen, wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) durchgeführt. Außerdem wurden hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopbilder aufgenommen. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass die drei Elemente deutlich unterschiedliche Atommassen und somit unterschiedliche Röntgenemissionslinien besitzen, können sie problemlos nebeneinander bestimmt werden. Wie die EDS Messungen belegen, liegen die Elemente Sn:P:Br in einem Verhältnis von 1:1:1 vor. Außerdem konnten keine weiteren Elemente als Verunreinigung gemessen werden. Dies belegt das Vorliegen einer bisher

unbekannten Verbindung mit der Summenformel  $\text{SnBrP}$ . Die Aufnahmen des Elektronenmikroskops zeigen darüber hinaus die faserige Beschaffenheit der Kristalle. Es können sehr viele dünne Fasern erkannt werden, die entweder parallel (a) oder sternförmig (b) angeordnet sind. Daneben sind auch nadelförmige Kristalle zu sehen, die um bis zu  $90^\circ$

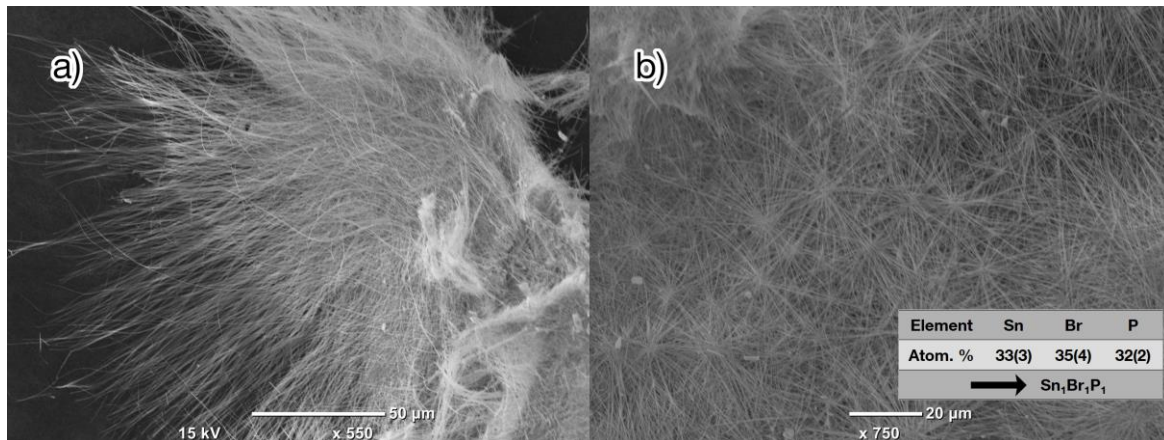


Abbildung 4-13: a) Aufnahme eines Sterns aus verwachsenen orangenen Nadeln durch ein Rasterelektronenmikroskop. b) Nahaufnahme der orangenen Schicht, die sich in der heißen Seite der Ampulle gebildet hat. Der Einsatz zeigt die Ergebnisse der EDS Messung an drei verschiedenen zufälligen Punkten. Die Fehler sind dabei in Klammern hinter den Durchschnittswerten angegeben.

gebogen sind. Bei der Betrachtung durch ein optisches Mikroskop konnte beobachtet werden, dass sich die  $\text{SnBrP}$  Kristalle unter mechanischer Belastung sehr leicht entlang ihrer Längsachse aufspalten. Dies ist ein erster Hinweis für schwache Wechselwirkungen zwischen den Struktureinheiten senkrecht zur Längsachse und stärkere Wechselwirkungen entlang der Nadeln.

#### 4.2.2 Strukturbestimmung und quantenchemische Berechnungen

Zur ersten strukturellen Charakterisierung von  $\text{SnBrP}$  wurden Ramanmessungen an den orangenen Kristallen durchgeführt. Die Ramanspektrometrie ist ein gutes Mittel, um Informationen über die vorliegenden Bindungseinheiten in einem festen Material zu bekommen. Um das gemessene Spektrum allerdings mit berechneten Banden vergleichen zu können, muss zuerst ein sinnvolles  $\text{SnBrP}$  Strukturmodell aufgestellt werden anhand welchem sich anschließend die Banden berechnen lassen.  $\text{SnBrP}$  weist aufgrund seiner Kristallform, Synthesebedingung und Stöchiometrie sehr große Parallelen zu  $\text{SnIP}$  auf. Als erste Näherung wurde angenommen, dass es sich dabei um ein Homologes von  $\text{SnIP}$  handelt, welches durch Substitution von Iod durch Brom erhalten wurde. Daher wurde in der DFT Modellierung die  $\text{SnIP}$  Struktur als Startmodell verwendet und die Halogenpositionen entsprechend anders besetzt. Nach voller Optimierung von Atomen und Gitterparametern wurde die in Abbildung 4-14 dargestellte Struktur erhalten. Dieses Ergebnis stimmt mit den veröffentlichten, berechneten Homologen von *Baumgartner et al.* überein, wobei hier die Polarisierbarkeit der Atome durch die Coupled-Perturbed Kohn/Sham (CPKS) Methode miteinbezogen wurde. [68]

In dieser Struktur bilden die Phosphoratome eine  $\infty^1[\text{P}^-]$  Helix aus, die sich entlang der a-Achse ausrichtet. Die Phosphorhelix wird von einer  $\infty^1[\text{SnBr}^+]$  Helix umschlossen, wodurch sich in a Richtung ein Doppelhelixstrang ergibt. Innerhalb einer Doppelhelix haben die  $[\text{P}^-]$ - und die  $[\text{SnBr}^+]$ -Helix dieselbe Drehrichtung. Entlang der b-Achse haben die

Doppelhelixstränge dieselbe Chiralität, entlang der c-Achse alterniert die Chiralität dagegen. Somit ergibt sich ein racemisches Gemisch der Stränge. Die Doppelhelixstränge sind untereinander nur durch schwache Van-der-Waals Wechselwirkungen verbunden. Zwischen der  $[P^-]$ - und der  $[SnBr^+]$ -Helix befinden sich dagegen ionische Wechselwirkungen und entlang der einzelnen Helixstränge in a-Richtung sind die Atome durch kovalente Bindungen verbunden. Daraus resultiert eine eindimensionale Struktur mit stark anisotropen Struktureigenschaften.

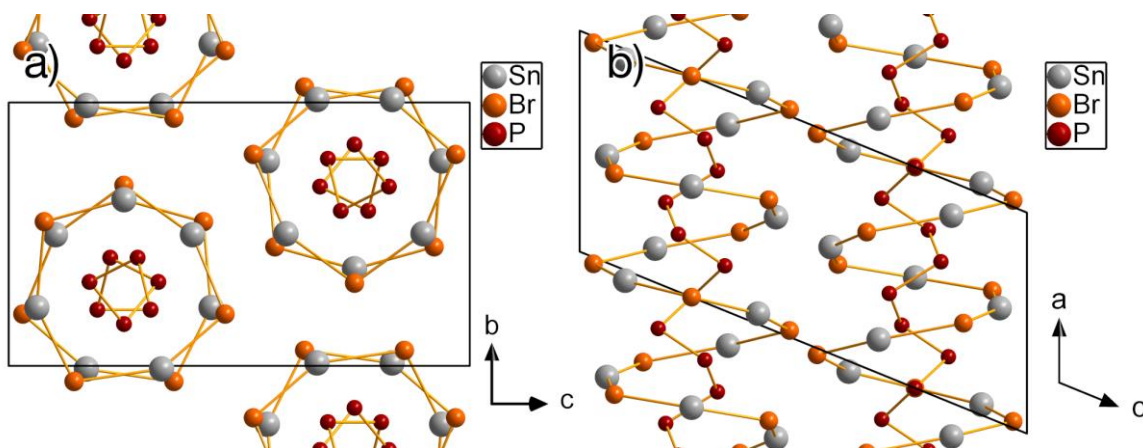


Abbildung 4-14: Darstellung der angenommenen und mittels DFT Rechnungen optimierten Kristallstruktur von SnBrP. a) Sicht entlang der a-Achse, senkrecht auf die Helixstränge, b) Sicht entlang der b-Achse, seitlich auf die Helixstränge. Die  $[SnBr]$  und die  $[P]$  Helix bilden einen doppelhelikalen Strang.

### 4.2.3 Ramanspektroskopie an SnBrP

Die aufgenommenen Ramanspektren sind in Abbildung 4-16 dargestellt. Sowohl in der Messung mit einem 785 nm Laser, als auch bei der Messung mit 532 nm, zeigt sich eine starke Bande bei  $137\text{ cm}^{-1}$ . Diese kann einer Atmungsschwingung der äußeren  $[SnBr]$  Helix zugeordnet werden und stimmt damit sehr gut mit der Berechnung überein, die für diese Schwingung eine Wellenzahl von  $134\text{ cm}^{-1}$  vorhersagt. Bei dieser Schwingung bewegen sich die Zinn und Bromatome direkt auf die innere Helix zu und ändern damit kurzfristig den Durchmesser des Helixstrangs (siehe Abbildung 4-15 a).

Bei  $336$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  sind die Banden zu erkennen, die durch eine Streckschwingung der inneren Phosphorhelix entstehen. Dabei werden die Phosphoratome entlang der helikalen Achse verschoben. Die DFT Berechnungen haben für eine dieser Schwingungen eine Wellenzahl von  $329\text{ cm}^{-1}$  ergeben, was gut zu der beobachteten Bande passt. Die Schwingung ist in Abbildung 4-15 c dargestellt. Eine Atmungsschwingung der Phosphorhelix kann der Bande bei  $450\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Diese stimmt gut mit der hochsymmetrischen Atmungsschwingung in Abbildung 4-15 b überein, für welche eine Wellenzahl von  $447\text{ cm}^{-1}$  berechnet wurde.

Werden diese Banden mit einem Ramanspektrum von SnIP verglichen, so zeigt sich, dass die Bande der Atmungsschwingung der Zinn-Halogenhelix bei SnIP mit  $130\text{ cm}^{-1}$  bei etwas niedrigeren Wellenzahlen aufzufinden ist als die entsprechende Bande von SnBrP bei  $136\text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung wird durch das unterschiedliche Atomgewicht der Halogene hervorgerufen. Leichtere Atome schwingen in Bindungen mit einer höheren Frequenz als

schwere Atome und haben folglich auch eine höhere Wellenzahl. Da Brom leichter als Iod ist sollte eine heteroatomare Schwingung mit einem Bromatom daher eine höhere Wellenzahl als die identische Schwingung mit Iod hervorrufen. Die gemessenen Banden zeigen diesen Effekt sehr gut und deuten darauf hin, dass in SnIP und SnBrP gleichartige Zinn-Halogen Atmungsschwingungen auftreten. Die Bande der Schwingung der inneren [P] Helix zur äußeren Helix zeigt bei SnIP eine Wellenzahl von  $217\text{ cm}^{-1}$  und korreliert damit gut mit der Bande bei  $213\text{ cm}^{-1}$  im SnBrP Ramanspektrum.

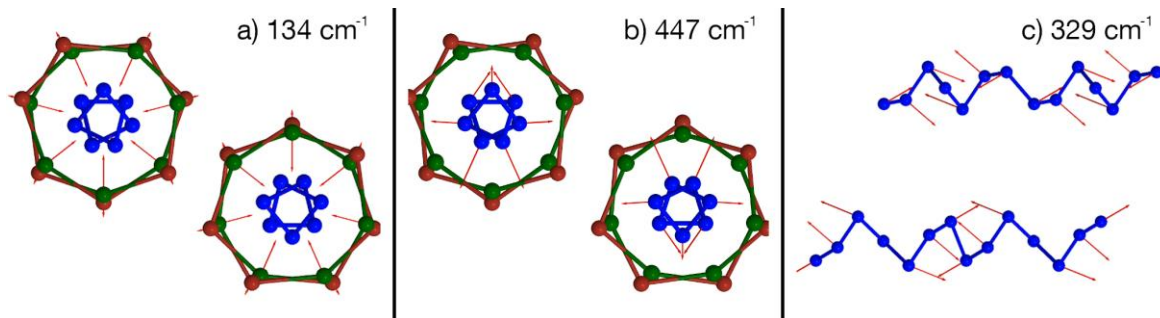


Abbildung 4-15: Darstellung drei verschiedener Schwingungen innerhalb eines SnBrP Strangs und deren berechnete Wellenzahl der Bande (Sn grün, Br braun und P blau). Die roten Pfeile zeigen die Bewegungen der Atome während der Schwingung. a) Atmungsschwingung der äußeren [SnBr] Helix. b) Atmungsschwingung der inneren [P] Helix. c) Streckschwingung der inneren [P] Helix. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Zinn- und Bromatome hier nicht gezeichnet.

Streckschwingungen der Phosphorhelix zeigen sich bei SnIP durch die Banden bei  $338\text{ cm}^{-1}$  und bei  $350\text{ cm}^{-1}$ . Ähnliche Banden sind im SnBrP Spektrum bei  $336\text{ cm}^{-1}$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  realisiert. Die Atombewegungen bei diesen Schwingungen sind ausschließlich entlang der Helixachse, weshalb die äußere Helix und damit das Halogen praktisch keinen Einfluss darauf hat. Daher beeinflusst eine Substitution des Halogens diese Banden nicht, wie auch durch die Messungen zu erkennen ist. Die Atmungsschwingung der Phosphorhelix verläuft dagegen senkrecht zur Helixachse. Hier schwingen die Phosphoratome in Richtung der äußeren Helix. Durch die Substitution von Iod durch Brom wird der Durchmesser der äußeren Helix verringert. Dadurch verringert sich die Bindungssituation und der Platz für die

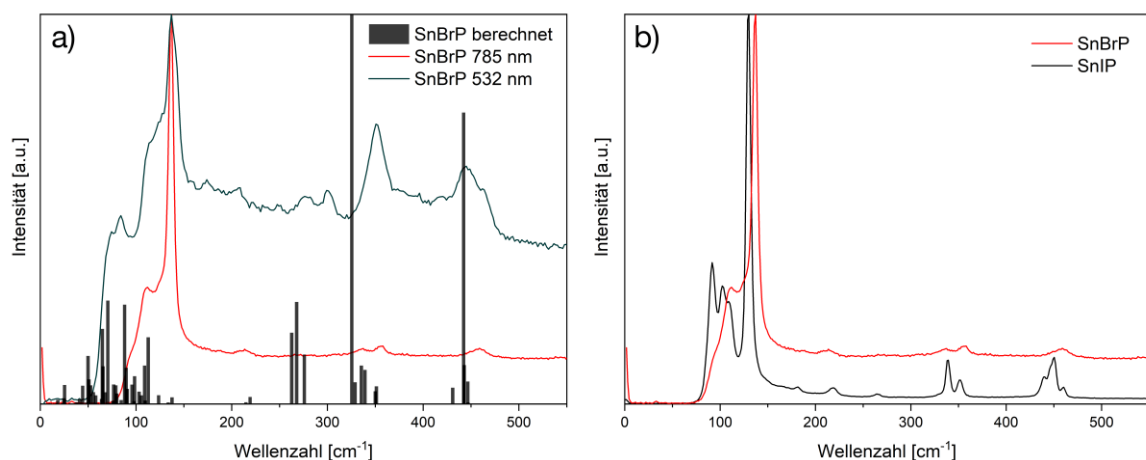


Abbildung 4-16: a) Aufgenommene Ramanspektren von SnBrP mit 785 und 532 nm Laser. Dazu sind die berechneten Banden der SnBrP Struktur aufgetragen. b) Aufgenommene Ramanspektren von SnBrP und SnIP mit einem 785 nm Laser.



Atmungsschwingung der Phosphorhelix. Dies bewirkt eine Erhöhung der Kraftkonstanten und damit eine Blauverschiebung der zugehörigen Bande im Ramanspektrum. Dieser Effekt zeigt sich in den gemessenen Ramanspektren, da bei SnBrP diese Bande bei  $458\text{ cm}^{-1}$  ist, bei SnIP dagegen bei  $450\text{ cm}^{-1}$ .

Die Ramanmessungen zeigen, dass die Strukturen von SnBrP und SnIP aus ähnlichen Einheiten aufgebaut sind. Es ist daher anzunehmen, dass sich die Strukturen von SnBrP und SnIP ähneln und aus doppelhelikalen eindimensionalen Strängen bestehen.

#### 4.2.4 Photolumineszenzmessungen an SnBrP

DFT Rechnungen haben für SnBrP eine geringfügig größere Bandlücke als für SnIP vorhergesagt. [68] Um diese zu bestimmen, wurde an SnBrP Kristallen eine Photolumineszenzmessung durchgeführt. Das Ergebnis der Messung ist zusammen mit einer Profilanpassung und einer Vergleichsmessung von SnIP in Abbildung 4-17 dargestellt. SnBrP zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei  $1,93\text{ eV}$ . Allerdings ist das Signal unsymmetrisch und fällt auf der rechten Seite deutlich steiler ab als links, weshalb anzunehmen ist, dass sich hier um zwei oder mehr nicht aufgelöste, optische Übergänge handelt. Es wurden daher für die Profilanpassung zwei unabhängige Gaußkurven verwendet. Mit einem sehr breitem Signal  $1,87\text{ eV}$  und einem schmalen Signal bei  $1,95\text{ eV}$  für die beiden Gaußkurven konnte eine gute kumulative Kurve mit einem Bestimmtheitsmaß von  $99,6\%$  erreicht werden.

Eine Bandlücke von  $1,93\text{ eV}$  entspricht einer Wellenlänge von  $623\text{ nm}$ . Demnach würde sämtliches Licht mit einer Wellenlänge die kleiner als  $623\text{ nm}$  ist genug Energie besitzen, um Elektronen von SnBrP in das Valenzband anzuregen. Dieses Licht wird folglich absorbiert und nur Licht mit größeren Wellenlängen wird von der Oberfläche reflektiert. Die Farbe der SnBrP

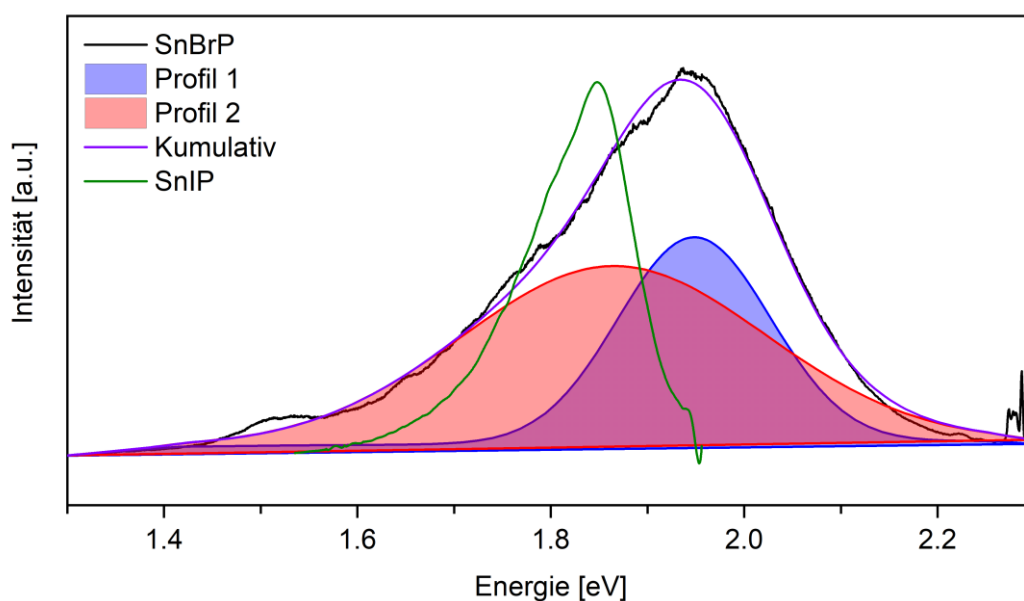


Abbildung 4-17: Photolumineszenzspektrum eines SnBrP Kristalls. Die experimentellen Daten (schwarze Linie) wurde mit zwei Gaußkurven (rote und blaue Linie) angepasst, was auf zwei Bandlücken hinweist. Das Bestimmtheitsmaß für die resultierende kumulative Profilanpassungskurve beträgt dabei  $99,6\%$ . Zum Vergleich ist eine Photolumineszenzmessung von SnIP in grün aufgetragen.

Kristalle passt perfekt zu dieser Überlegung, da damit nur rotes und oranges Licht reflektiert wird.

In dem Photolumineszenzspektrum von SnIP zeigt sich ebenfalls ein asymmetrisches Signal, welches aus zwei Bandlücken bei 1,8 und 1,86 eV besteht. Mit 1,93 eV hat SnBrP damit eine geringfügig größere Bandlücke als SnIP. Das ist ein Trend, der auch bei anderen Halbleitern aus Hauptgruppenelementen beobachtet werden kann. So beträgt beispielsweise die Bandlücke von GaN 3,4 eV, von GaP 2,25 eV, von GaAs 1,43 eV und von GaSb 0,68 eV. Leichtere Atome derselben Hauptgruppe besitzen eine höhere Elektronegativität als deren schwerere Homologen. Bei der gleichen Kristallstruktur wird dadurch der Abstand zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband erhöht. [136, 137] Daraus resultiert eine Blauverschiebung der Bandlücke, wie es auch bei SnBrP zu beobachten ist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass SnIP und SnBrP dieselbe oder zumindest eine sehr ähnliche Kristallstruktur besitzen.

#### 4.2.5 Thermoanalytische Charakterisierung von SnBrP

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von SnBrP wurde eine dynamische Differenzkalorimetrie (englisch: dynamic scanning calorimetry, DSC) durchgeführt. Es wurden zwei Zyklen bis 400 °C aufgenommen und in Abbildung 4-18 dargestellt. Beim ersten Aufheizen konnte bis 278 °C kein Effekt gemessen werden. Dann zeigt ein schwaches endothermes Signal den Schmelz- oder Zersetzungspunkt von SnBrP, allerdings wird es direkt von einem deutlich stärkeren exothermen Signal überlagert. Dieses Signal hat sein Maximum bei 354 °C, eine flache Schulter bei geringeren Temperaturen sowie eine weitere Schulter bei 364 °C. Darüber hinaus befindet sich bei 382 °C noch ein weiteres exothermes Signal, welches aber verhältnismäßig klein ist. Diese vier Effekte sind alle irreversibel, da sie

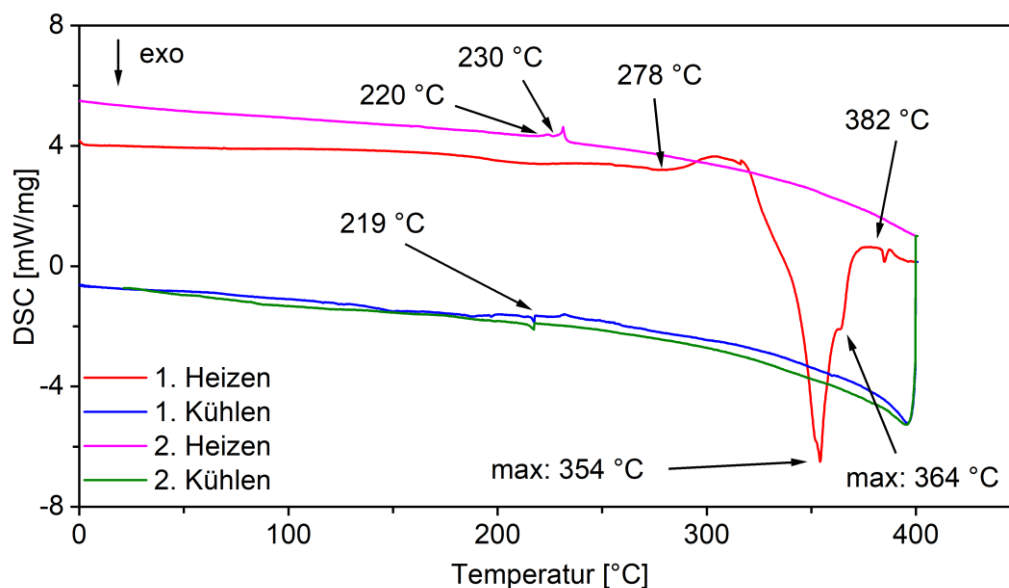


Abbildung 4-18: Aufheiz- und Abkühlkurven einer dynamischen Differenzkalorimetrie von SnBrP. Es wurden zwei Zyklen von jeweils -150 °C bis 400 °C aufgenommen, da aber unter 0 °C keine Effekte zu erkennen waren, ist hier nur der Bereich über 0 °C aufgetragen. Die Pfeile markieren die Onset-Temperaturen, außer es wurde anders angegeben.

in keiner der beiden Abkühlkurven oder der zweiten Aufheizkurve auftauchen. Daher deutet dies auf eine mehrstufige Zersetzung von SnBrP zwischen 278 und 382 °C hin.

Sowohl in der ersten als auch in der zweiten Abkühlkurve ist bei 219 °C ein exothermer Effekt zu erkennen. Dieser ist auf die Kristallisation von SnBr<sub>2</sub> zurückzuführen (Schmelzpunkt 216 °C). Beim zweiten Aufheizen ist bei 220 °C ein sehr schwacher endothermer Effekt gefolgt von einem weiteren endothermen Effekt bei 230 °C zu erkennen. Dabei handelt es sich um das Schmelzen von SnBr<sub>2</sub> und Sn (Schmelzpunkt 230 °C). SnBrP zersetzt sich folglich bei Temperaturen über 280 °C in einem mehrstufigen Prozess, wobei Zinn und SnBr<sub>2</sub> entstehen. Bis 400 °C konnten keine weiteren Schmelz- oder Siedepunkte anderer Zersetzungsprodukte von SnBrP gemessen werden. Es müssen jedoch weitere Verbindungen vorliegen, da Sn und SnBr<sub>2</sub> keinen Phosphor enthalten. Auch elementarer Phosphor wäre ein mögliches Zersetzungsprodukt. Weißer Phosphor würde aber in der DSC-Messung ein endothermes Signal durch seinen Schmelzpunkt bei 44 °C hervorrufen. Roter und schwarzer Phosphor schmelzen erst bei höheren Temperaturen und werden daher nicht detektiert.

Um die Zersetzung von SnBrP genauer zu untersuchen, wurde der Aluminiumtiegel nach der DSC-Messung geöffnet. In dem in Abbildung 4-19 dargestellten Pulverdiffraktogramm des Rückstands können die Reflexe von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, SnP und Sn beobachtet werden. Die Schmelzpunkte von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und SnP liegen über 400 °C (Zersetzungspunkt Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>: 550 °C, Schmelzpunkt SnP: 540 °C) und lagen daher außerhalb des Messbereichs. Der Schmelzpunkt von Zinn dagegen konnte gemessen werden, wodurch der vorangegangene Mechanismus unterstützt wird.

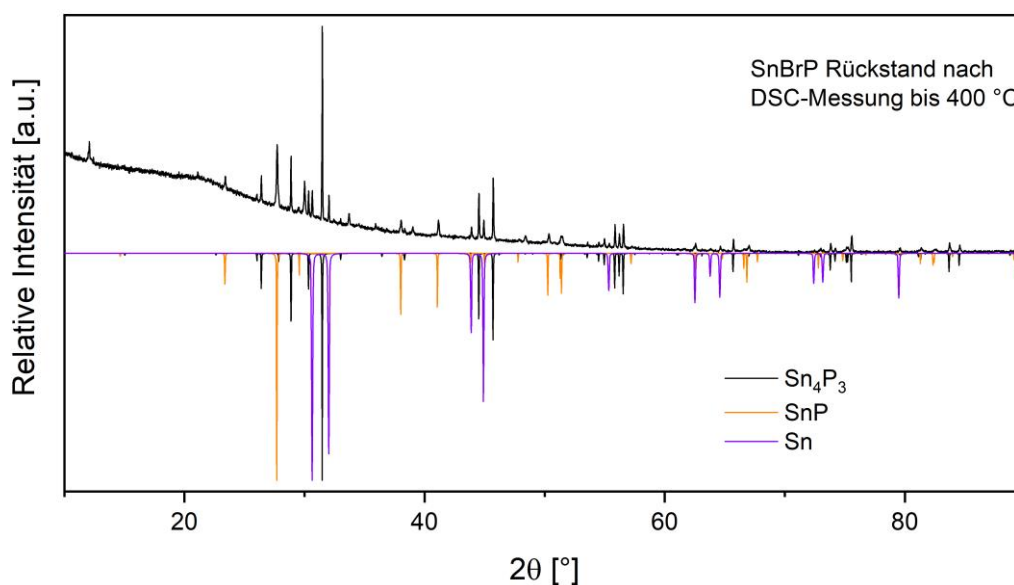


Abbildung 4-19: Pulverdiffraktogramm des Rückstands nach der DSC-Messung von SnBrP bis 400 °C. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, SnP und Sn mit negativer Intensität aufgetragen.

Von dem Rückstand der DSC-Messung wurden außerdem SEM-Bilder und eine EDS-Messung angefertigt. Die Ergebnisse beider Messungen sind in Abbildung 4-20 dargestellt. Wie hier zu erkennen ist, ist die nadelförmige Morphologie der Kristalle auch nach der Zersetzung von SnBrP erhalten geblieben. Die Bestimmung der Elementverteilung ergab eine

Zusammensetzung von Sn:Br:P = 1:1:2. Dies würde einer Verbindung mit Summenformel „SnBrP<sub>2</sub>“ entsprechen, die allerdings in der Literatur bisher nicht bekannt ist. Daher ist eher anzunehmen, dass mehrere Verbindungen im Rahmen der semiquantitativen Analyse gleichzeitig gemessen wurden und sich daraus ein gemittelter Wert ergab. Jedoch ist es mit den bisher nachgewiesenen Zersetzungsprodukten in beliebigem Mischungsverhältnis nicht möglich ein 1:1:2 Verhältnis zu erreichen. Die Verbindungen Sn, SnBr<sub>2</sub>, SnP und Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>

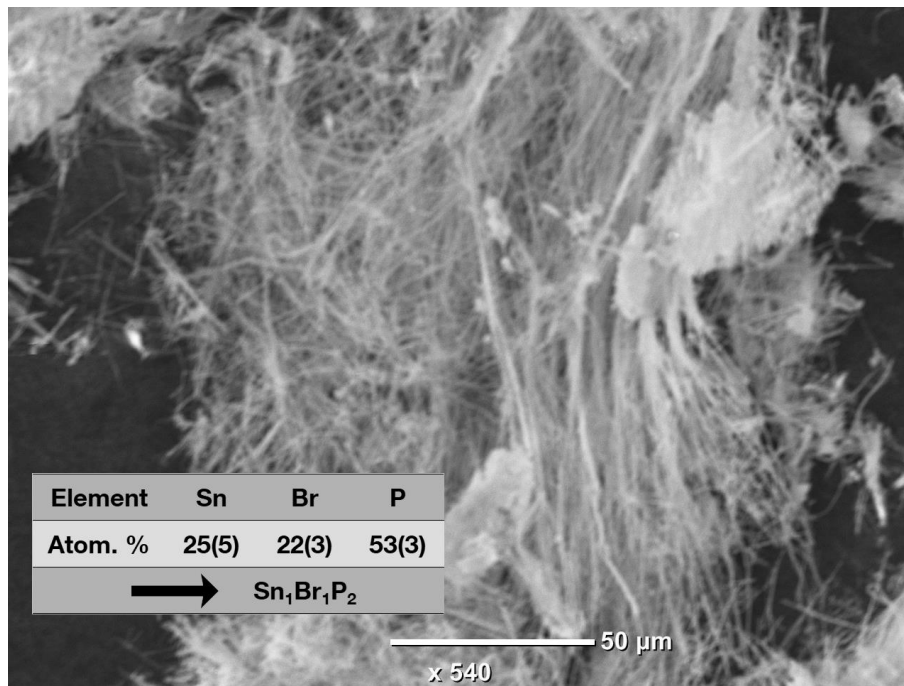


Abbildung 4-20: Aufnahme des Rückstandes nach der DSC-Messung von SnBrP bis 400 °C durch ein Rasterelektronenmikroskop. Der Einsatz zeigt die Ergebnisse der EDS Messung an drei verschiedenen zufälligen Punkten. Die Fehler sind dabei in Klammern hinter den Durchschnittswerten angegeben.

besitzen dafür zu wenig Phosphor. Daher ist die Bildung einer neuen ternären Verbindung nicht auszuschließen, auch wenn es nicht sehr wahrscheinlich ist.

#### 4.2.6 Strukturbestimmung an SnBrP Kristalliten

Zur Strukturaufklärung von SnBrP wurden Röntgenbeugung an SnBrP-Einkristallen und Pulvern durchgeführt. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis der Pulverdiffraktogramme erhalten zu können mussten sehr lange Aufnahmezeiten verwendet werden. Die Belichtungszeit des in Abbildung 4-21 dargestellten Diffraktogramms beträgt 60 Stunden bei Verwendung eines modernen Halbleiterdetektorsystems. Wie hier deutlich zu erkennen ist, stimmt das gemessene Diffraktogramm nicht mit dem Diffraktogramm der berechneten SnBrP Struktur überein. Es war allerdings nicht möglich eine geeignete Einheitszelle oder ein Strukturmodell aus diesem Datensatz zu generieren. Die Position und Anzahl der verschiedenen Reflexe deutet jedoch auf eine Einheitszelle mit geringer Symmetrie hin. Auch bei den Einkristallmessungen wurde dieses Problem deutlich. Es wurde eine Vielzahl von vermeintlichen Einkristallen gemessen, einige davon sogar mit Synchrotronstrahlung an der *Diamond Light Source* in Didcot, England. Die Auswertung der erhaltenen Datensätze gestaltete sich aufgrund von geringer Streuintensität, offensichtlicher stark ausgeprägter



Fehlordnungphänomene und einer oftmals fehlenden Periodizität in einer ausgesuchten Raumrichtung als schwierig. Keiner der aufgenommenen Datensätze zeigte eine ausreichend hohe Qualität, um daraus eine sinnvolle Struktur für SnBrP ableiten zu können. Die Kristalle zeigten nur in zwei Richtungen eine ausreichende Periodizität, wohingegen die dritte Richtung stets ungeordnet war. Eine mögliche Erklärung dafür kann eine hohe Empfindlichkeit der Kristalle gegenüber dem Röntgenstrahl, der Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit oder dem Luftsauerstoff, oder die extreme Verschiebbarkeit von Baueinheiten

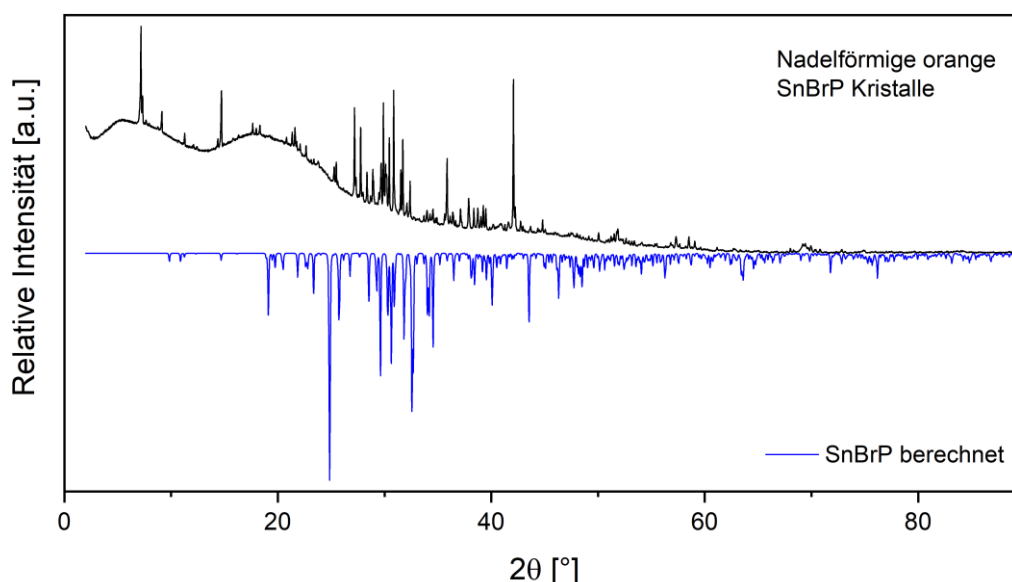


Abbildung 4-21: Pulverdiffraktogramm der nadelförmigen orangefarbenen SnBrP-Kristalle. Es wurden zwei Diffraktogramme mit einer Belichtungszeit von jeweils 30 Stunden aufgenommen und addiert. Darunter ist zum Vergleich das Diffraktogramm der berechneten SnBrP-Struktur mit negativen Intensitäten aufgetragen.

untereinander durch mechanische Belastung sein. Allerdings konnten für eine Strahlenempfindlichkeit keine Hinweise gefunden werden, da die SnBrP-Kristalle nach den Röntgenmessungen keine beobachtbaren Veränderungen zeigten.

Eine mögliche weitere Erklärung für die fehlende Periodizität hängt mit der zuvor beschriebenen leichten Aufspaltung der nadelförmigen Kristalle entlang ihrer Längsachse zusammen. Durch mechanische Belastung können sich die einzelnen SnBrP-Stränge leicht aufspalten, da diese untereinander nur durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden sind. Diese Eigenschaft erklärt die hohe Flexibilität der nadelförmigen Kristalle. Beim Verbiegen des Kristalls gleiten die einzelnen Stränge aneinander vorbei, wodurch kein Bruch entsteht. Allerdings erschwert dies auch die Ausbildung von Bereichen mit großer dreidimensionaler Periodizität. In Abbildung 4-22 d) sind die doppelhelikalen Stränge so dargestellt, wie sie gemäß eines angenommenen SnIP-Strukturmodells und nach quantenchemischer Optimierung vorliegen sollten. In e) und f) sind dagegen zwei andere Möglichkeiten abgebildet, die durch eine geringe Verschiebung entlang der *a*-Achse entstehen können, wobei natürlich auch noch andere Modifikationen denkbar wären. Hieraus wird direkt ersichtlich, dass sehr unterschiedliche Strukturmodelle denkbar sind, die alle aus doppelhelikalen Strängen aufgebaut sein können. Die doppelhelikalen Baueinheiten in SnBrP

wurden durch Raman-Messungen nachgewiesen. Allerdings entsteht durch die hohe Verschiebungstendenz die Möglichkeit zur Ausbildung einer Vielzahl von Strukturen, welche jeweils ein anderes als das erwartete SnBrP Röntgenbeugungsbild hervorrufen. Somit kann das unterschiedliche Pulverdiffraktogramm und die geringe Intensität der Reflexe erklärt werden.

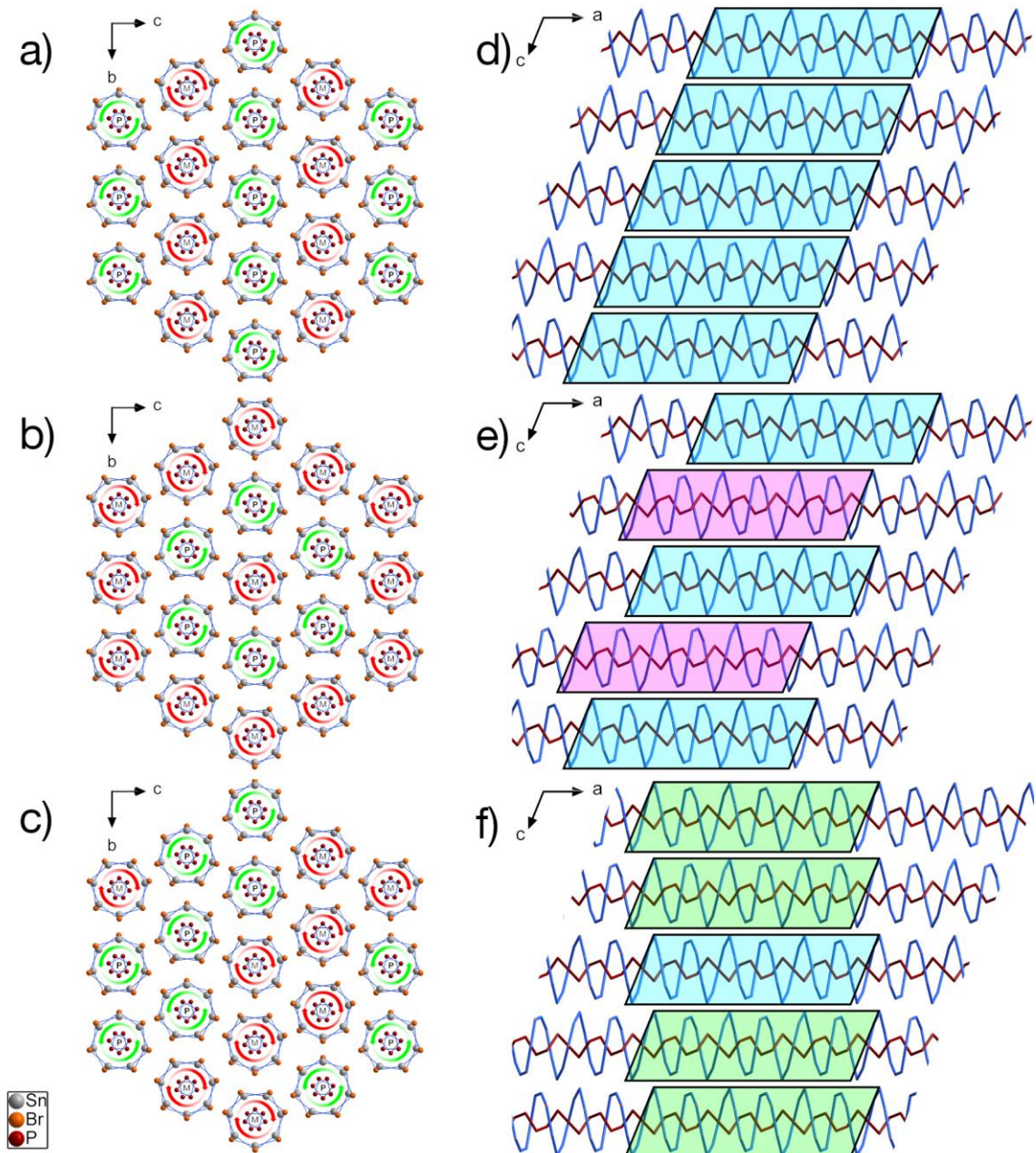


Abbildung 4-22: Einige Beispiele von möglichen SnBrP Strukturen, welche aus einer  $[P^-]$  und  $[SnBr^+]$  Doppelhelix bestehen. a-c) Blickwinkel entlang der a-Achse mit Veränderung der Chiralität einzelner Doppelhelices. Rot steht für eine linksdrehende  $[M]$  und grün für eine rechtsdrehende  $[P]$  Helix. d-f) Blickwinkel entlang der b-Achse mit Verschiebung einzelner Doppelhelixstränge entlang ihrer Achse. Zur einfacheren Betrachtung sind die Atome nicht dargestellt. Jeweils drei wiederholende Einheiten sind farblich markiert, wobei die blaue Farbe andeutet, dass sie sich in der Position befinden, die die quantenchemischen Rechnungen ergeben haben. Die violetten und grünen Markierungen zeigen verschiedene Verschiebungen entlang der a-Achse an.

Neben einer Verschiebung der Stränge könnte aber auch die Chiralität der Helices von den Berechnungen abweichen. Dies ist in Abbildung 4-22 a-c) dargestellt, wobei a) wieder die SnIP-analoge berechnete Variante und b) und c) zwei weitere Möglichkeiten darstellen. Auch in diesem Fall würden die einzelnen Struktureinheiten bestehen bleiben, die Einheitszelle der Verbindung jedoch deutlich verändert werden. Logischerweise ist auch eine Kombination aus der Verschiebung der Stränge und der Veränderung ihrer Chiralität möglich. Daraus ergibt sich eine beinahe endlose Zahl an möglichen Einheitszellen und damit berechenbaren Pulverdiffraktogrammen, welche alle auf Strukturen mit denselben doppelhelikalen Baueinheiten basieren.

#### 4.2.7 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie an SnBrP

Um die Periodizität innerhalb der nadelförmigen Kristalle zu untersuchen, wurden Aufnahmen mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (englisch: high-resolution transmission electron microscope, HR-TEM, Kooperation Dr. Lunkenbein, Fritz-Haber-Institut, Berlin) durchgeführt. Wie in Abbildung 4-23 zu erkennen ist, zeigen diese eine amorphe oberflächennahe Schicht mit einer Dicke von wenigen Nanometern. Diese könnte durch Oxidation entstanden sein, da die Probe vor der Messung an Luft behandelt wurde. Alternativ kann die amorphe Schicht auch durch die Energie des Elektronenstrahls während der Messung verursacht worden sein.

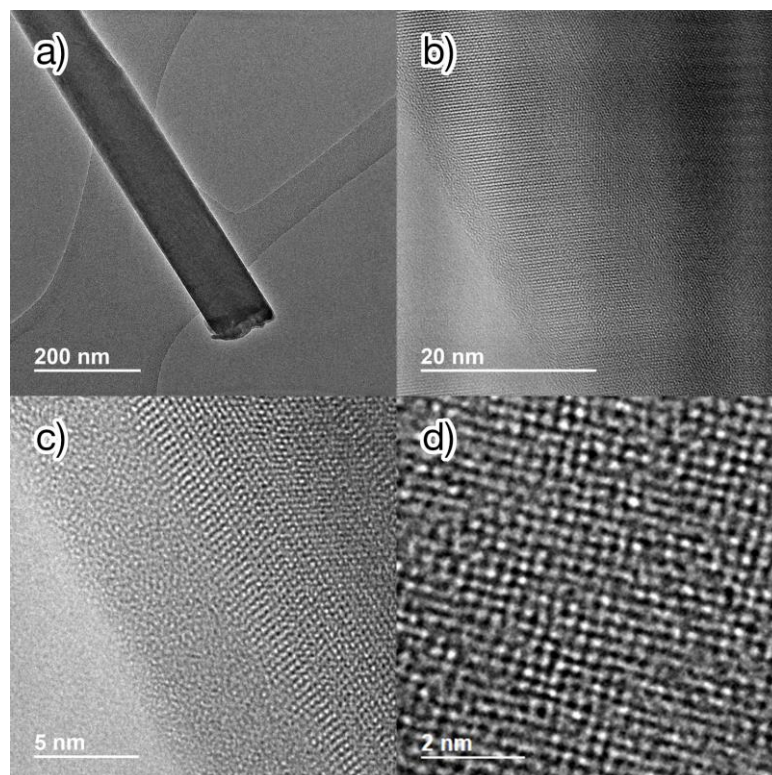


Abbildung 4-23: Aufnahmen eines SnBrP Kristalls mit unterschiedlichen Vergrößerungen durch ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop.

Im Inneren der nadelförmigen Kristalle können dagegen geordnete Bereiche beobachtet werden. Senkrecht zur Nadelachse ist die Ausbreitung dieser Bereiche nur wenige Nanometer lang, wohingegen sie entlang der Nadelachse um ein Vielfaches weiter reicht. Dies ist ein



weiteres Indiz dafür, dass die scheinbaren Einkristalle aus vielen einzelnen nadelförmigen Kristallen bestehen, welche parallel zueinander angeordnet sind und einen Durchmesser von wenigen Nanometern besitzen. Folglich besitzen die größeren Kristalle keine einheitliche Struktur mit einer sich in allen Richtungen wiederholenden Einheitszelle. Dadurch erklären sich auch die Probleme bei der Untersuchung mittels Röntgenbeugung.

#### 4.2.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie an SnBrP

Zur genaueren Untersuchung der amorphen Schicht auf der Oberfläche der SnBrP Kristalle, wurden röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) durchgeführt. Diese Methode dringt nur wenige Nanometer tief in ein Material ein und eignet sich daher gut zur Oberflächenanalyse. Aus dem Verhältnis der integrierten Flächen unterhalb des in Abbildung 4-24 a) dargestellten Spektrums wurde die Atomverteilung bestimmt und in Tabelle 4-1 aufgetragen. Der

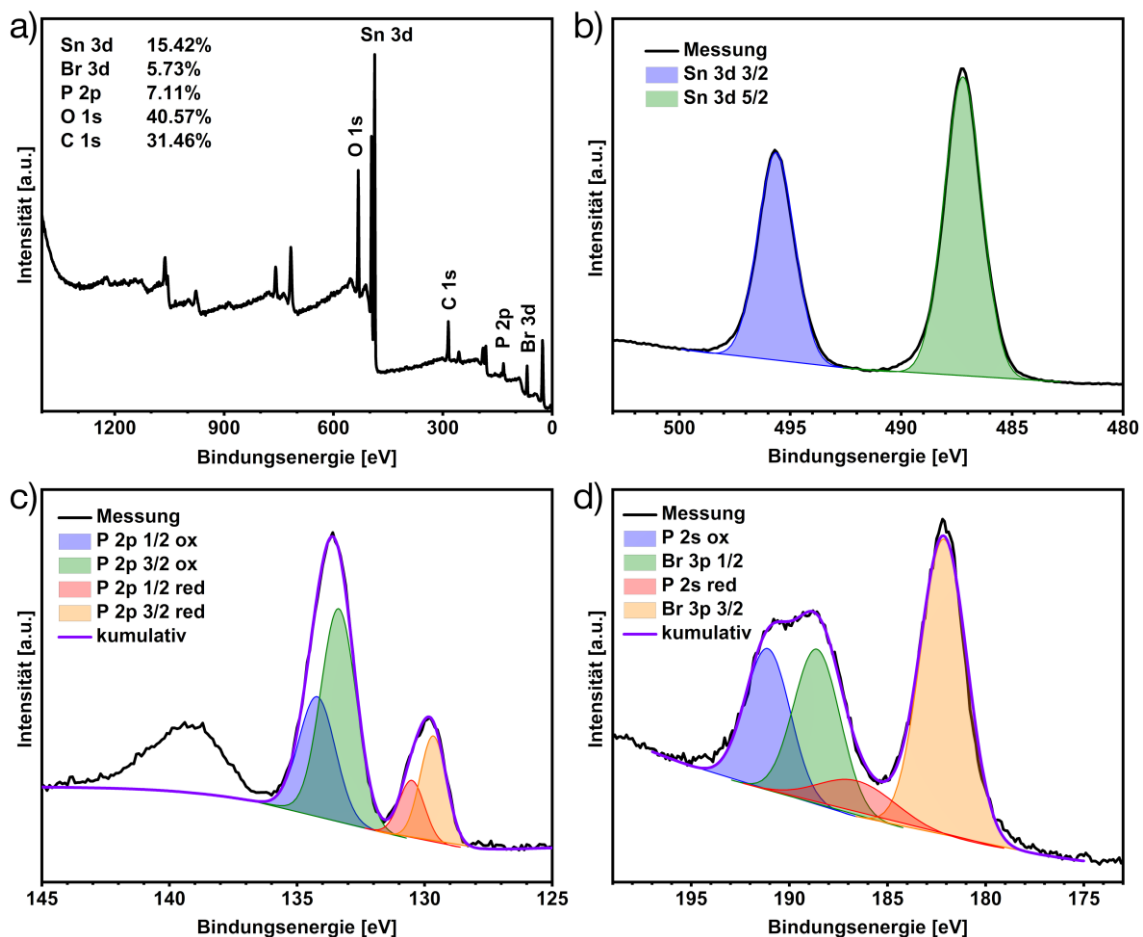


Abbildung 4-24: Röntgenphotoelektronenspektren von SnBrP. a) Gesamtspektrum b) Sn 3d Bereich c) P 2p Bereich d) Br 3p und P2s Bereich.

Kohlenstoffanteil ist bei diesem Messgerät ubiquitär und kann daher als Messartefakt vernachlässigt werden. Das Verhältnis von Zinn, Brom und Phosphor belegt, dass die Oberfläche nicht, oder höchstens zu einem geringen Teil, aus SnBrP besteht. Außerdem wurde ein hoher Sauerstoffanteil gemessen, was ebenfalls für eine Oxidation an der Kristalloberfläche spricht.

Der Sn 3d Bereich des Spektrums zeigt nur die zu erwartenden beiden Signale von Zinn, ohne dass irgendwelche Aufspaltungen oder Schultern zu erkennen sind. Allerdings wären für Zinn auch nur sehr geringe Verschiebungen zu erwarten, weshalb hier keine Rückschlüsse auf das Vorliegen von  $\text{Sn}^{2+}$  oder  $\text{Sn}^{4+}$  Ionen getroffen werden können. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Bromsignale in der Br 3p Region. Auch hier ist keine Aussage über die Oxidationsstufen des Broms möglich. Außerdem überlagert sich dieser Bereich mit der P 2s Region. In dem in

Tabelle 4-1: Elementare Zusammensetzung der Oberfläche eines nadelförmigen SnBrP Kristalls gemäß der XPS Messung.

Element	Sn	Br	P	O	C
Atom-%	15,42	5,73	7,11	40,57	31,46

Abbildung 4-24 c) dargestellten P 2p Bereich zeigt sich dagegen eine deutliche Aufspaltung der Phosphor Signale. Es kann sowohl reduzierter als auch oxidiertes Phosphor nachgewiesen werden, wobei der Anteil des oxidierten Phosphors überwiegt. Dies belegt die Oberflächenoxidation, wodurch Phosphor vermutlich als Phosphat oder Phosphoroxid vorliegt. Der gemessene reduzierte Phosphor stammt vermutlich aus der  $^{1d}[\text{P}]_{\infty}$  Kette von SnBrP. Daher könnte sich auch noch SnBrP in der Oberfläche befinden. Allerdings war die amorphe Schicht auf dem TEM-Aufnahmen nur wenige Nanometer dick, weshalb während der XPS-Messung auch zu geringen Teilen die inneren Schichten mit gemessen worden sein könnten.

#### 4.2.9 Zusammenfassung

Die durchgeführten Messungen belegen die Existenz einer neuen ternären Verbindung im Sn-Br-P System mit der Summenformel SnBrP. Diese bildet sich durch chemischen Transport entlang eines Temperaturgradientens von 300 °C bis 250 °C als orangefarbene nadelförmige Kristallbüschel. Die Kristalle weisen eine hohe Flexibilität auf und können leicht entlang ihrer Längsachse aufgespalten werden. Als Baueinheiten in SnBrP konnten eindimensionale doppelhelikale Stränge bestimmt werden, die aufgrund ihrer Bindungseigenschaften untereinander allerdings keine dreidimensionale Translationssymmetrie in Beugungsexperimenten aufweisen. Daher war keine genaue Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie möglich. SnBrP ist bis 280 °C stabil, darüber zersetzt es sich in einem mehrstufigen Prozess wobei Sn,  $\text{SnBr}_2$ , SnP,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und einer weitere phosphorreiche Verbindung entstehen.

## 5 Untersuchungen im System Pb-I-P

### 5.1 Umsetzungen mit rotem Phosphor

#### 5.1.1 Synthesen mit $\text{PbI}_2$

In den System Pb-I-P ist nur eine ternäre Verbindung bekannt. Dabei handelt es sich um die Verbindung  $\text{Pb}_{5/2}\text{I}_2\text{P}_{28}$ , deren Polyphosphid Teilstruktur aus  $[\text{PbP}_{14}]^{2-}$  Strängen aufgebaut ist. Blei ist ein sehr schweres Element der fünften Hauptgruppe, weshalb es im Gegensatz zu den leichteren Homologen in der Oxidationsstufe +IV sehr instabil ist und vornehmlich Verbindungen in der Oxidationsstufe +II ausbildet. Dies zeigt sich auch an der geringeren Zahl von existierenden, binären Pb(IV)-Verbindungen. Während bei Zinn und Germanium jeweils ein Di- und Tetraiodid existieren, ist hier nur das Blei(II)iodid stabil. [1] Auch die Zahl der Bleiphosphide ist wesentlich geringer als in den homologen Systemen, wobei lange kein einziges Bleiphosphid bekannt war. Erst 2014 konnte von Schäfer et al. die Verbindung  $\text{PbP}_7$  hergestellt werden. [138] Diese besteht aus einem dreidimensionalen  $[\text{P}_7]^{2-}$  Netz und  $\text{Pb}^{2+}$  Ionen. Außerdem sind die binären Verbindungen  $\text{PI}_2$  und  $\text{PI}_3$  bekannt. [1]

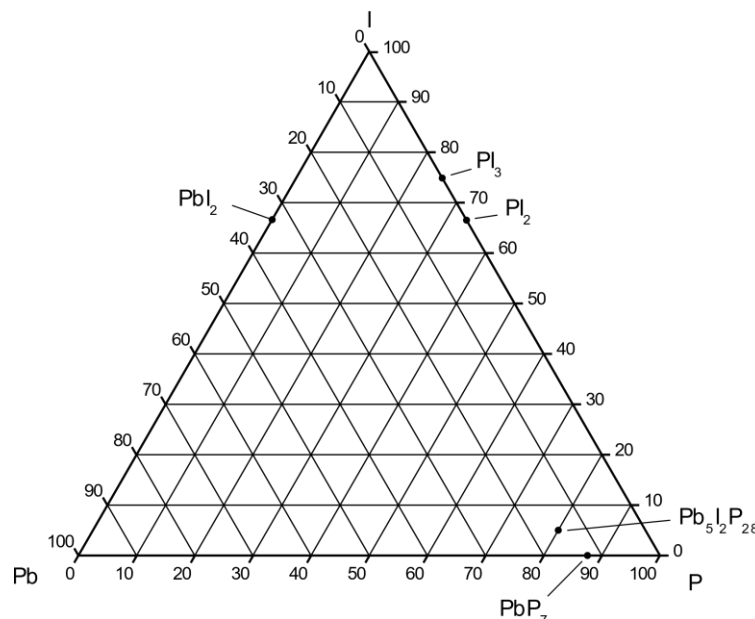


Abbildung 5-1: Ternäres Phasendiagramm des Systems Pb-I-P mit allen literaturbekannten binären und ternären Verbindungen.

Die Auswahlmöglichkeiten an binären Ausgangsverbindungen sind daher für das Pb-I-P System geringer als in den homologen Systemen. Am einfachsten synthetisch umzusetzen ist die Kombination von elementarem Blei,  $\text{PbI}_2$  und rotem Phosphor. Daher wurde zunächst diese Kombination zur Untersuchung des Systems verwendet. Zur besseren Vermischung der Edukte wurden diese zu einer Tablette mit 6 mm Durchmesser gepresst, anschließend auf die heiße Seite einer Ampulle gelegt und dort innerhalb von 4 Stunden auf  $400\text{ °C}$  erhitzt. Die Ampulle wurde für 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 120 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die Umsetzung bei

verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, wurden außerdem noch Ansätze bei 300, 500 und 600 °C durchgeführt. Die Reaktionsprodukte sind in Abbildung 5-2 dargestellt.

In der Ampulle bei 300 °C konnte optisch keine Umsetzung festgestellt werden. Die Tablette sah annähernd gleich aus wie vor der Wärmebehandlung. Es zeigten sich immer noch metallische Stellen auf der Tablette, die auf unreaktiertes Blei zurückzuführen sind. Daneben befand sich ebenfalls unreaktiertes  $\text{PbI}_2$  an der Oberfläche, welches gelbe Flächen auf der Tablette bildete. Bei 300 °C besitzt das System offensichtlich nicht genug Energie, um eine Reaktion der Edukte zu erlauben. Bei 400 °C konnte dagegen eine Umsetzung beobachtet werden. Die Oberfläche der Tablette zeigte keine metallischen oder gelben Stellen mehr und es sind nadelförmige Kristalle in einer Igelformation auf der Tablettenoberfläche gewachsen. Ein Pulverdiffraktogramm konnte trotzdem noch  $\text{PbI}_2$  im Inneren der Tablette nachweisen (siehe Abbildung 9-20). Außerdem befanden sich an der Glaswand gelbe, sechseckige, flache Kristalle, die aus  $\text{PbI}_2$  bestanden. Die Kristalle waren räumlich von der Tablette getrennt, weshalb sie sich aus der Gasphase abgeschieden haben müssen.  $\text{PbI}_2$  siedet zwar erst bei 953 °C, jedoch konnte bereits gezeigt werden, dass es in evakuierten Ampullen bereits bei 400 °C über die Gasphase transportiert wird. [139, 140] Andere mögliche Gasspezies sind in diesem ternären System  $\text{PI}_3$  (Sdp.: 200 °C),  $\text{PI}_2$  und  $\text{Iod}$  (Sdp.: 184 °C). Auch  $\text{P}_4$  könnte mit einem Siedepunkt von 280 °C als Gas vorliegen, roter Phosphor sublimiert jedoch erst bei höheren Temperaturen, merklich ab ca. 550 °C. Auch die Nadeln auf der Oberfläche der Tablette haben sich vermutlich durch chemischen Kurzstreckentransport gebildet. Dabei hat sich wohl an der Tablettenoberfläche ein Kristallisationskeim gebildet, von welchem aus sich

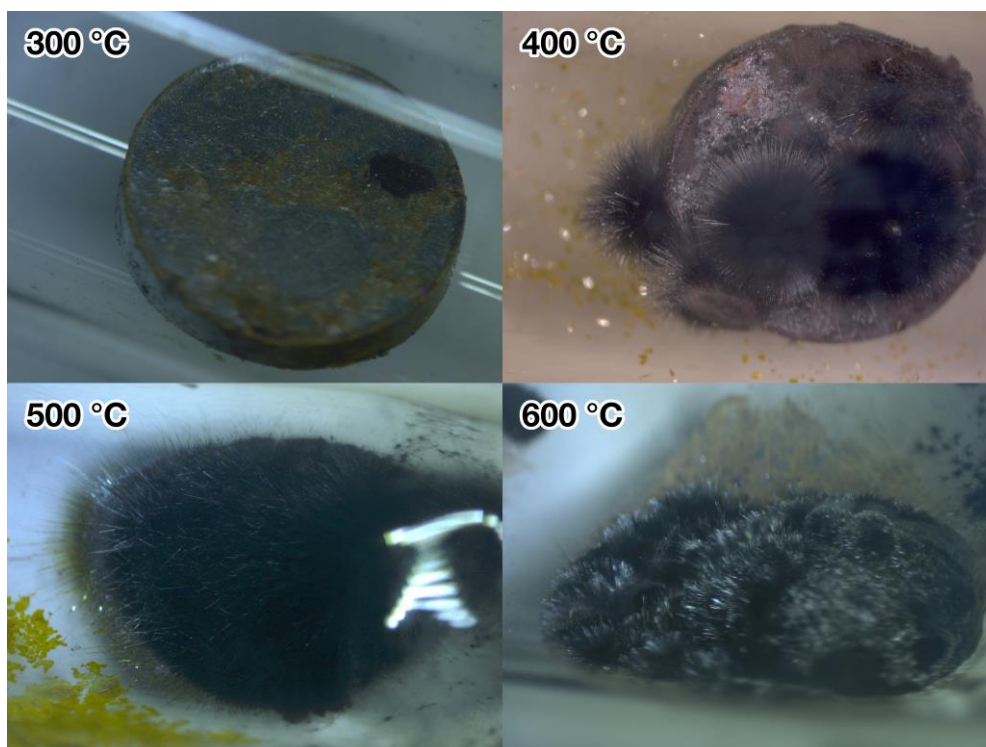


Abbildung 5-2: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

die Nadeln igelförmig ausbilden konnten. Daneben bildeten sich vereinzelt auch kleinere Ansammlungen von nadelförmigen Kristallen an der Ampullenwand.

Die Nadeln auf der Tablette wurden mittels Pulverdiffraktometrie vermessen. Die gemessenen Reflexe waren aber nur schwach, was zu großen Teilen an dem hohen Absorptionskoeffizient von Blei liegen, aber auch auf eine geringe Kristallinität der Probe hinweisen kann. Trotzdem konnten die Reflexe der Verbindung  $\text{Pb}_{512}\text{P}_{28}$  zugeordnet werden. Die Intensitäten der Reflexe stimmen zwar nicht mit dem berechneten Diffraktogramm vollständig überein, allerdings handelt es sich bei der Verbindung um eine eindimensionale Struktur mit nadelförmigen Kristallen. Diese verursacht starke Struktureffekte bei röntgenographischen Messungen, wie es auch in dem Pulverdiffraktogramm in Abbildung 9-21 zu sehen ist.

Nach der Umsetzung bei 500 °C ist die Edukttablette nicht mehr zu erkennen. An ihrer Stelle ist nun ein grauer Rückstand entstanden, der fast komplett mit sehr langen und dünnen silbernen Kristallen überzogen ist. Allerdings konnte auch hier noch Blei und  $\text{PbI}_2$  in der Tablette nachgewiesen werden (siehe Abbildung 9-24), was auf eine unvollständige Umsetzung hindeutet. Ein Diffraktogramm der nadelförmigen Kristalle ergibt auch hier die Verbindung  $\text{Pb}_{512}\text{P}_{28}$ , wobei ebenfalls starke Struktureffekte auftreten (siehe Abbildung 9-22). Daneben konnten allerdings auch nadelförmige Kristalle an der Ampullenwand gefunden werden, auf deren Pulverdiffraktogramm Reflexe zu sehen sind, die keiner bisher bekannten Verbindung im System Pb-I-P zugeordnet werden konnten (siehe Abbildung 9-23). Optisch sahen die Kristalle sehr ähnlich zu den  $\text{Pb}_{512}\text{P}_{28}$  Kristallen aus. Das Pulverdiffraktogramm zeigt außerdem die Reflexe von Blei, weshalb anzunehmen ist, dass diese unbekannte Verbindung nadelförmige Kristalle ausbildet, die sternförmig von einem Blei-Kristallisationskeim gewachsen. Diese Verbindung im Abschnitt 5.3 beschrieben. Außerdem hat sich mehr gelbes  $\text{PbI}_2$  an der Ampullenwand abgeschieden. Durch die Erhöhung der Temperatur wurde die Menge der transportierten Verbindungen erhöht, da sich außerdem auch mehr silberne Nadeln im kälteren Ampullenbereich abschieden. Dies lässt sich vermutlich durch den höheren Anteil des sublimierten Phosphors erklären. Die Sublimationsrate von rotem Phosphor ist bei 500 °C aber noch relativ gering, weshalb noch eine weitere Versuchsreihe bei 600 °C durchgeführt wurde. Hier konnten jedoch keine Unterschiede zu den Versuchen bei 500 °C festgestellt werden. Im heißen Teil der Ampulle war ebenfalls ein Rückstand zu sehen, der von vielen silbrigen Kristallen bedeckt war und an der Ampullenwand bildeten sich gelbe  $\text{PbI}_2$  Kristalle und igelförmige Ansammlungen von silbernen Kristallen. Im Pulverdiffraktogramm konnte diese wieder der Verbindung  $\text{Pb}_{512}\text{P}_{28}$  zugeordnet werden (siehe Abbildung 9-25).

### 5.1.2 Synthesen mit elementarem Iod

In den vorherigen Versuchen konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von  $\text{PbI}_2$  als Iodquelle ein chemischer Transport stattgefunden hatte, da sich  $\text{PbI}_2$  am kälteren Ampullenteil abgeschieden hat. Dennoch konnte in den Rückständen immer noch unreaktiertes Blei und Blei(II)iodid gefunden werden. Zur Erhöhung der Reaktivität wurden daher Versuche mit elementarem Iod, rotem Phosphor und Blei durchgeführt. Da Iod bereits bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck hat und bei 184 °C siedet, wird dadurch bereits bei geringeren Temperaturen eine reaktive Atmosphäre erreicht. Außerdem konnte bereits gezeigt werden, dass Iod die Sublimation von rotem Phosphor katalytisch begünstigt. So wurden bereits bei Temperaturen von 400 °C eine erhöhte Phosphorwanderung durch Iodzugabe beobachtet. [141]



Die Produkte nach den Umsetzungen bei 400, 500 und 600 °C sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Im Unterschied zu den Versuchen mit  $\text{PbI}_2$  ist nun die Edukttablette auch schon bei 400 °C nicht mehr zu erkennen, und mit dünnen nadelförmigen Kristallen bewachsen. Dies bestätigt die Vermutung, dass der chemische Transport durch Verwendung von elementarem Iod statt  $\text{PbI}_2$  erhöht werden kann. In einem Pulverdiffraktogramm konnte aber trotzdem noch elementares Blei nachgewiesen werden (siehe Abbildung 9-26). Daneben waren auch schwache Reflexe von  $\text{PbI}_2$  und  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  zu erkennen. Im kälteren Bereich der Ampulle haben sich wieder silberne nadelförmige Kristalle abgeschieden, die bei einer Pulverdiffraktometrie

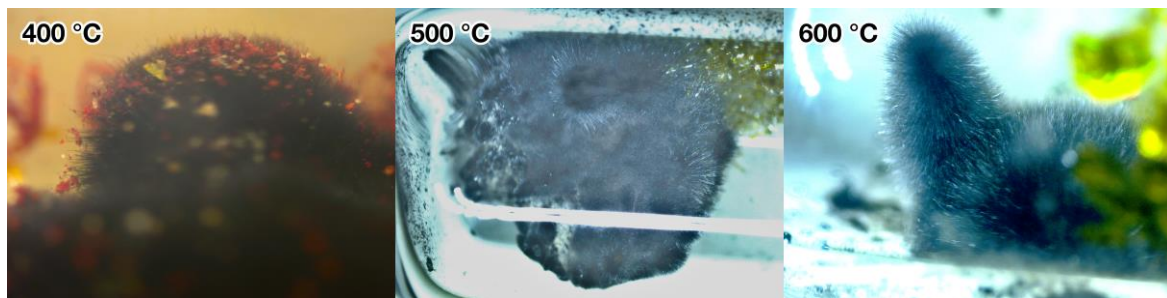


Abbildung 5-3: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und Iod bei verschiedenen Temperaturen.

erneut Reflexe einer unbekanntem Verbindung gezeigt haben (siehe Abbildung 9-28).

Nach der Umsetzung bei 500 °C war ebenfalls ein Rückstand im heißen Teil der Ampulle zu erkennen, der von vielen dünnen, nadelförmigen Kristallen bedeckt war. Im kälteren Ampullenteil waren auch hier gelbe  $\text{PbI}_2$  Kristalle, sowie einige igelförmige Ansammlungen silberner Kristalle zu erkennen. In dem in Abbildung 9-27 dargestellten Pulverdiffraktogramm zeigen auch diese Nadeln die Reflexe derselben unbekanntem Phase. Auch in der Ampulle die auf 600 °C erwärmt wurde, bildeten sich nadelförmige Kristalle auf der kalten Seite der Ampulle. Diese stellen  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  dar, wie in dem Diffraktogramm in Abbildung 9-29 zu sehen ist. Außerdem konnten Reflexe von  $\text{PbI}_2$  nachgewiesen werden, welches möglicherweise als Kristallisationskeim diente.

### 5.1.3 Neuer Syntheseweg von hittorfschem Phosphor

Um das Pb-I-P System genauer zu untersuchen, wurden auch Ansätze mit einer Einwaage im Verhältnis Pb:I:P gleich 1:1:2 durchgeführt. Dabei wurden roter Phosphor,  $\text{PbI}_2$  und Blei als Edukte verwendet. In Abbildung 5-4 sind zwei Ampullen nach einer Temperaturbehandlung bei 500 °C dargestellt. Im heißen Bereich der Ampulle ist auch hier ein Rückstand zu erkennen, der von vielen nadelförmigen Kristallen überzogen war. In Richtung der kälteren Seite des Temperaturgradientens haben sich dann zuerst gelbe Kristalle gebildet, die aus  $\text{PbI}_2$  bestehen. Im kältesten Teil ist dann eine dunkelrot-graue Schicht entstanden, in welcher sich viele metallisch glänzende Kristalle gebildet haben.

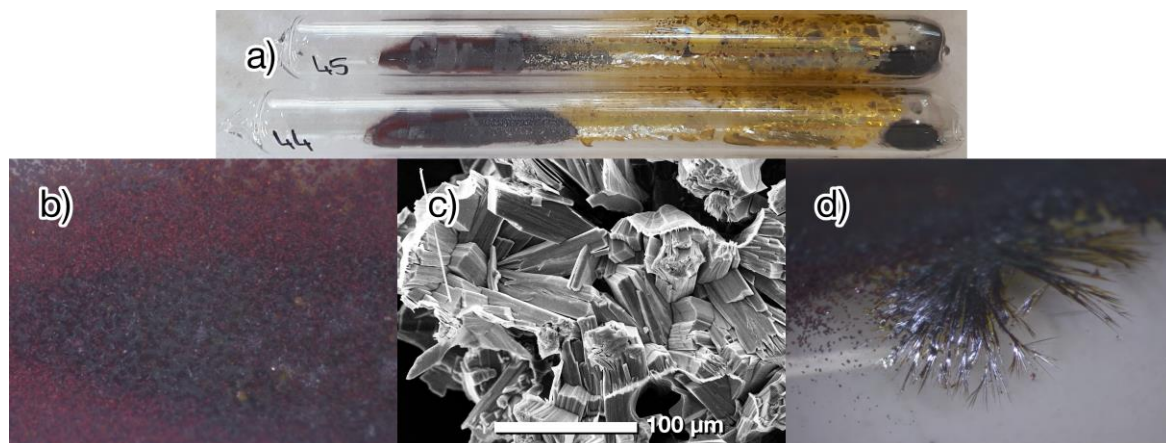


Abbildung 5-4: a) Zwei Ampullen mit nomineller Einwaage  $\text{PbI}_2$  nach einer Umsetzung bei 500 °C. b) Eine Nahaufnahme der Kristalle, die sich im kalten Teil der Ampulle gebildet haben. c) Eine SEM Aufnahme der Kristalle, die sich im kalten Teil der Ampulle gebildet haben. d) Nadelförmige metallische Kristalle im kalten Teil der Ampulle.

Eine EDS Messung konnte ausschließlich Phosphor in den Kristallen nachweisen. Es ist daher anzunehmen, dass sich durch den chemischen Transport elementarer Phosphor in Form dunkler, metallisch glänzender Kristalle gebildet hat. Aufgrund des Aussehens konnte es sich dabei allerdings nicht um roten oder weißen Phosphor handeln. Der metallische Glanz deutete eher auf schwarzen Phosphor hin. Jedoch konnten in einem Pulverdiffraktogramm dieser Kristalle keine Reflexe von schwarzem die Reflexe identifiziert werden. Stattdessen zeigten sich Reflexe des hittorfschem Phosphors sowie von  $\text{PbI}_2$  (siehe Abbildung 5-5). Das  $\text{PbI}_2$  ist vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, da auch optisch kleinere gelbe Kristalle sichtbar waren. Dass es sich bei den Kristallen um hittorfschen Phosphor handelt, belegt auch das in Abbildung 9-30 dargestellte Ramanspektrum, welches ausschließlich die Banden der hittorfschen Phosphormodifikation aufweist.

Die 1865 von *Hittorf* entdeckte Phosphormodifikation, die oft auch violetter Phosphor genannt wird, wurde von ihm durch das Erhitzen von weißem Phosphor in einer Bleischmelze erhalten. [45] Auch spätere Veröffentlichungen, wie zum Beispiel von *Thurn* und *Krebs*, synthetisierten den hittorfschen Phosphor aus der Bleischmelze, die zuerst auf 630 °C erwärmt wurde und anschließend mit 10 °C pro Tag auf 520 °C abgekühlt wurde. [46] Die erste Synthese durch die Abscheidung aus der Gasphase gelang *Kuck* et al. im Jahr 1984. Sie verwendeten  $\text{RbP}_{15}$  und erhitzen dieses in einem geschlossenen Glasgefäß auf 560 °C. Die andere Seite des Glasgefäßes wurde bei 540 °C gehalten. Nach 22 Stunden hatten sich große Kristalle auf der kalten Seite gebildet. [142] Ebenfalls durch den Gasphasentransport konnte hittorfscher

Phosphor von *Ruck* et al. hergestellt werden. Dazu wurde amorpher roter Phosphor mit Iod in einer evakuierten Quarzglasampulle verschlossen und innerhalb von mehreren Tagen in einem Temperaturgradienten zwischen 590 und 570 °C gezüchtet. [143] Diese Bedingungen sind bereits sehr ähnlich zu der hier beschriebenen Synthese. Allerdings wurde hier kein elementares Iod eingesetzt, sondern  $\text{PbI}_2$ . Im Gegensatz zu Iod, welches bereits bei 184 °C siedet, verdampft  $\text{PbI}_2$  erst bei 954 °C und hat damit bei der Synthesetemperatur einen deutlich geringeren Dampfdruck. Dennoch konnte bereits gezeigt werden, dass  $\text{PbI}_2$  schon bei 400 °C durch die Gasphase transportiert wird. Ähnlich zur Synthese von *Ruck* fungiert hier folglich  $\text{PbI}_2$  statt  $\text{I}_2$  als Mineralisator. Hittorfscher Phosphor wurde auch von *Pfister* untersucht, wobei sie erfolgreiche Synthesen mit den Mineralisatorkombinationen  $\text{Pb}/\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Te}/\text{TeI}_4$  und  $\text{Sn}/\text{SnBr}_2$  durchführen konnte. [144] Erst kürzlich wurde eine weitere ähnliche Syntheseroute entdeckt. Durch die Verwendung einer geringen Menge von Sn und  $\text{SnI}_4$  als Mineralisatoren konnten sehr reine Kristalle von hittorfschem Phosphor hergestellt werden. Dabei wurde an eine evakuierte Ampulle ein Temperaturgradient von 550 bis 530 °C angelegt. [145]

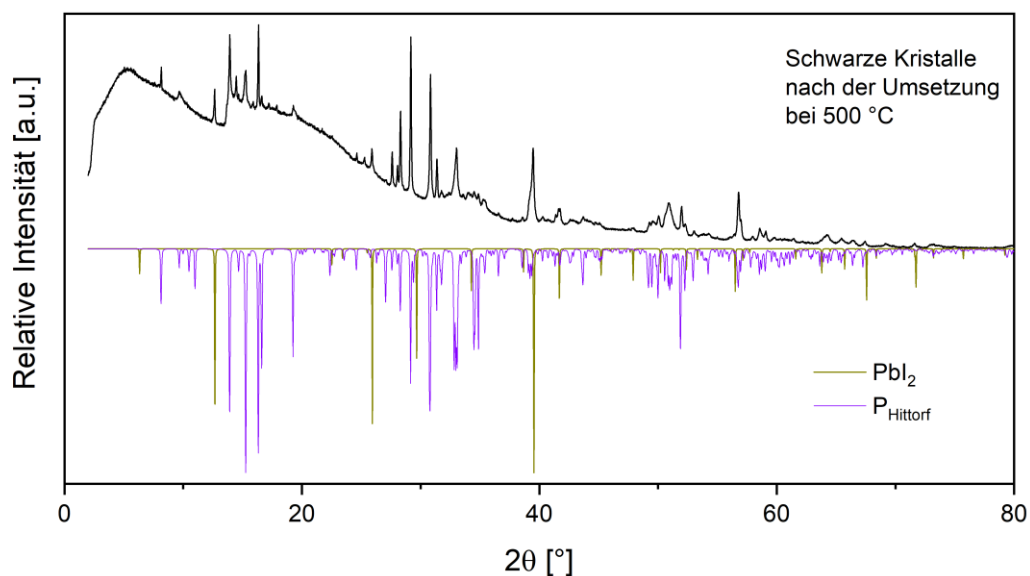


Abbildung 5-5: Pulverdiffraktogramm der Kristalle, die sich im kalten Teil der Ampulle bei einer Umsetzung von rotem Phosphor,  $\text{PbI}_2$  und  $\text{Pb}$  bei 500 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von hittorfschem Phosphor und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

## 5.2 Umsetzungen mit weißem Phosphor

### 5.2.1 Synthesen mit $PbI_2$

Die bisherigen Versuche im Pb-I-P System zeigten immer einen Rückstand auf der heißen Seite der Ampulle. Dort befand sich meistens nach der Umsetzung noch Blei und  $PbI_2$ , weshalb anzunehmen ist, dass die Edukte unter den Bedingungen nicht reagiert haben. Um die Reaktivität der Edukte in den Versuchen zu variieren, wurde roter Phosphor durch weißen Phosphor ersetzt. Dieser ist wesentlich reaktiver als die anderen Phosphorallotrope und verdampft bereits bei 280 °C. Die Edukte wurden vor der Reaktion unter Argonatmosphäre zu einer Tablette mit 6 mm Durchmesser gepresst, um eine bessere Kontaktierung zu gewährleisten.

In der ersten Versuchsreihe wurden die Ampullen auf 400 °C erhitzt, dort für 48 Stunden gehalten und anschließend innerhalb von 120 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Außerdem wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Ampullen auf 500 °C erhitzt wurden. In Abbildung 5-6 sind die heißen Seiten der Ampulle nach den Umsetzungen abgebildet. Nach einer Erwärmung auf 400 °C war die Edukttabelle noch deutlich zu erkennen. Genau wie bei den Versuchen mit rotem Phosphor (Abschnitt 5.1.1) befanden sich darauf allerdings einige igelförmige Ansammlungen aus dünnen, silbrigen Kristallen. Daher ist anzunehmen, dass auch durch die Verwendung von weißem Phosphor keine vollständige Reaktion der Edukte stattgefunden hat. Dies bestätigt auch das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 9-31, da darauf Reflexe von  $PbI_2$  und Pb zu sehen sind. Bei den Kristallen auf der Tablette handelte es sich wieder um  $Pb_{51}I_{28}$ . Allerdings sind im kälteren Bereich der Ampulle ebenfalls silbrige dünne Kristalle entstanden. Diese zeigten dieselben unbekannteten Reflexe, die bereits in Ansätzen mit rotem Phosphor gemessen wurden. Im Abschnitt 5.3 wird diese Verbindung genauer untersucht.

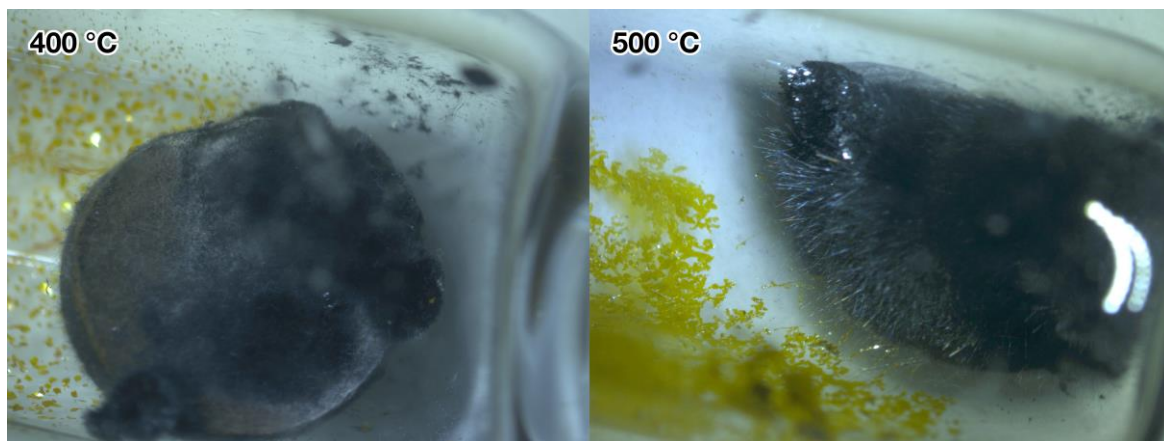


Abbildung 5-6: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und  $PbI_2$  bei 400 °C und 500 °C.

Nach dem Erhitzen auf 500 °C war in der Ampulle keine Tablette mehr zu erkennen. Jedoch zeigte sich auf der heißen Ampullenseite ein Rückstand, der wieder von dünnen nadelförmigen Kristallen überzogen war. Ein Pulverdiffraktogramm des Rückstandes zeigte jedoch keine Reflexe von Blei mehr, dafür aber von  $PbI_2$  und der unbekannteten Phase (siehe



Abbildung 9-33). An den Wänden der kälteren Ampullenseite schieden sich hier ebenfalls gelbe  $\text{PbI}_2$  Kristalle und einige igelartige Ansammlungen von nadelförmigen Kristallen ab. Diese Kristalle konnten mittels Pulverdiffraktometrie der Verbindung  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  zugeordnet werden, wobei wieder starke Struktureffekte aufgetreten sind (siehe Abbildung 9-34).

### 5.2.2 Synthesen mit elementarem Iod

Um die Reaktivität der Edukte noch weiter zu erhöhen, wurden Versuche mit Blei, weißem Phosphor und Iod durchgeführt. Bei der Vermischung der Edukte unter Argonatmosphäre war jedoch eine stark exotherme Reaktion zwischen weißem Phosphor und Iod zu beobachten. Dabei entstand  $\text{PI}_3$  als rote Flüssigkeit, die nach Abkühlen der Ampulle erstarrte. Während der Erhitzung der Ampulle waren deshalb als Edukte Blei, weißer Phosphor und  $\text{PI}_3$  vorhanden. Die Edukte wurden für diese Versuche aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht zu einer Tablette gepresst. In Abbildung 5-7 sind die Rückstände im heißen Teil der Ampulle zu sehen. Ähnlich zu den vorherigen Synthesen waren diese auch hier von vielen dünnen nadelförmigen Kristallen überzogen. Der Rückstand bestand hauptsächlich aus Blei, aber es konnte auch  $\text{PbI}_2$  im Pulverdiffraktogramm festgestellt werden (siehe Abbildung 9-35). Im kälteren Ampullenbereich hat sich  $\text{PbI}_2$  und einige igelförmige Ansammlungen dünner Kristalle gebildet. Doch der größte Teil des Bleis wurde nicht durch die Gasphase transportiert und verblieb unreaktiert im Rückstand auf der heißen Seite.

Die Umsetzungen bei 500 °C zeigen dasselbe Bild. Hier war das Blei ebenfalls hauptsächlich im Rückstand in der heißen Ampullenseite geblieben (siehe Abbildung 9-36). Durch die Temperaturerhöhung konnte der chemische Transport folglich nicht erhöht werden. Im Vergleich zu den Versuchen bei 500 °C mit  $\text{PbI}_2$  als Iodquelle konnte hier auch kein verstärkter Transport festgestellt werden. Es waren aber auch hier längliche Kristalle im kälteren Ampullenbereich entstanden, die aus  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  bestanden.

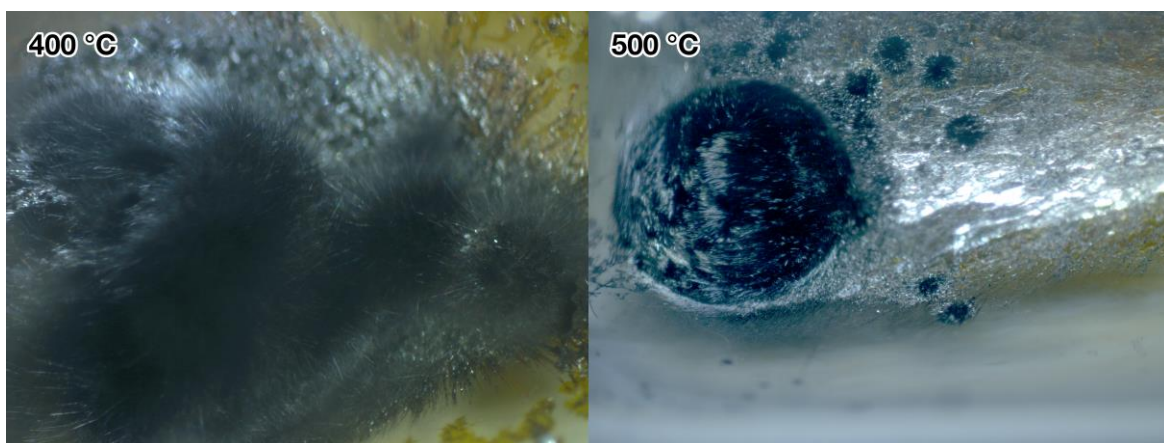


Abbildung 5-7: Aufnahmen eines optischen Mikroskops der Reaktionsprodukte auf der heißen Seite der Ampulle nach der Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$  bei 400 °C und 500 °C.

Es konnte daher kein entscheidender Unterschied durch die Verwendung von weißem Phosphor und elementarem Iod festgestellt werden. Genau wie bei den Versuchen mit rotem Phosphor, wurde hier ebenfalls nur ein geringer Anteil des Bleis entlang des

Temperaturgradientens transportiert, wobei es größtenteils unregiert in der heißen Zone am Ampullenboden zurückblieb. Sowohl im heißen als auch im kälteren Bereich der Ampulle bildeten sich außerdem einige kleine Ansammlungen nadelförmiger Kristalle. Davon bestanden alle gemessenen Kristalle aus  $\text{Pb}_{512}\text{P}_{28}$ . Die in den vorherigen Versuchen entstandenen nadelförmigen Kristalle, welche ein Diffraktogramm mit bisher unbekanntem Reflexmuster erzeugten, konnten hier nicht beobachtet werden. Der geringe Unterschied zwischen den Synthesen ist vermutlich auf die Reaktion von Phosphor und Iod vor dem Erwärmen der Ampulle zurückzuführen. Dadurch liegt bereits zu Beginn kein Iod, sondern  $\text{PI}_3$  vor.  $\text{PI}_3$  ist zwar auch eine reaktivere Verbindung als  $\text{PbI}_2$ , jedoch ist anzunehmen, dass das  $\text{PbI}_2$  im ersten Schritt mit Phosphor reagiert und dabei ebenfalls  $\text{PI}_3$  bildet. Während der Temperaturbehandlung liegen folglich dieselben Verbindungen vor und reagieren damit zu ähnlichen Produkten.

### 5.3 Untersuchungen an „ $\text{PbIP}_2$ “

Während den Versuchen im Pb-I-P System sind mehrfach dunkle nadelförmige Kristalle in der Ampulle entstanden. Obwohl diese ähnlich zu Kristallen weiterer Produkte waren, konnten sie in zwei Gruppen separiert werden. Zum einen waren sehr dünne und lange Kristalle zu

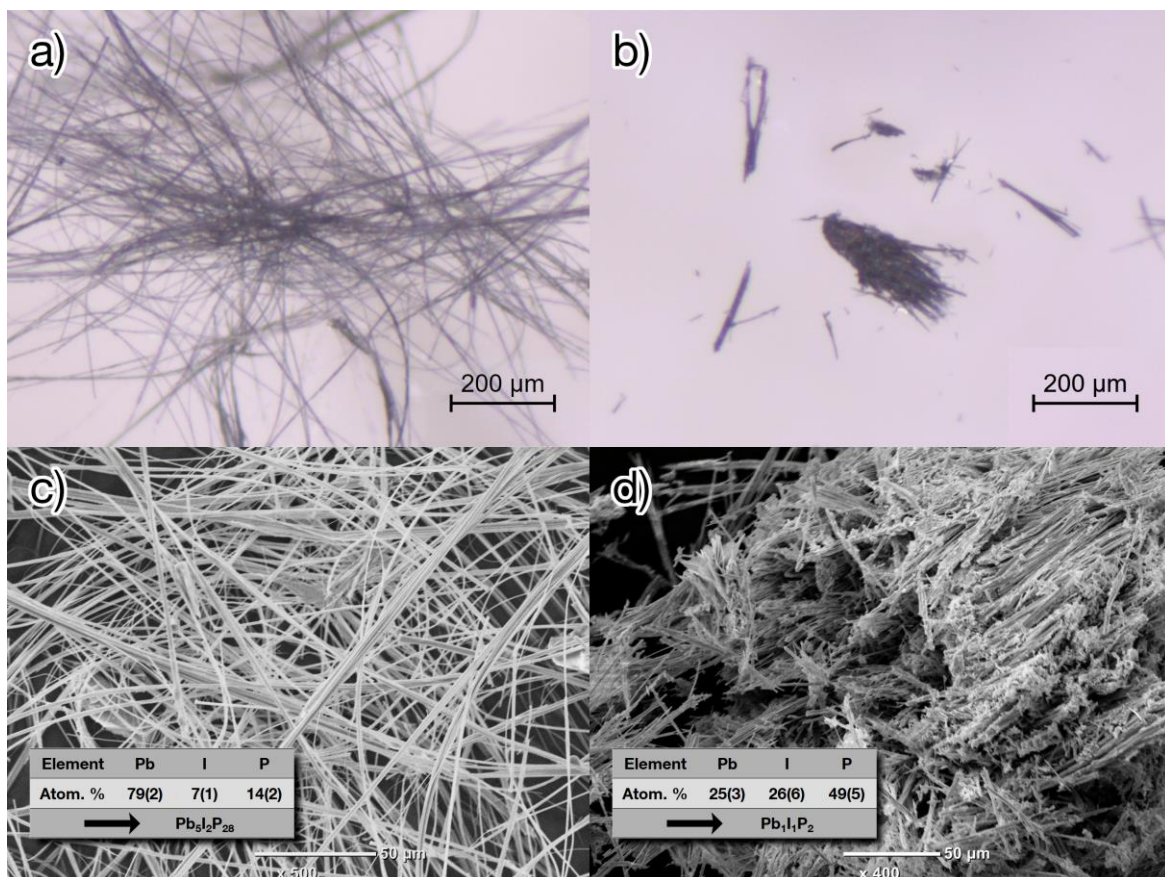


Abbildung 5-8: a) und c): Aufnahmen der dünneren sehr langen nadelförmigen Kristalle. b) und d): Aufnahmen der kürzeren dickeren nadelförmigen Kristalle. Die oberen Bilder sind Aufnahmen eines optischen Mikroskops, die unteren Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops. Der Einsatz in den unteren Bildern zeigt die Ergebnisse der EDX Messung. Dabei wurden jeweils mehrere zufällig ausgewählte Punkte gemessen und der Mittelwert gebildet. Die Abweichungen sind in Klammern angegeben.

erkennen, die in deutlich größerer Menge auftraten und meistens gebogen vorlagen. Diese ließen sich durch Pulverdiffraktometrie und EDS Messungen der Verbindung  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  zuordnen (siehe Abbildung 5-8 a und c). Daneben entstanden aber auch die in Abbildung 5-8 b) dargestellten kürzeren und voluminöseren Kristalle, welche bis zu  $300\ \mu\text{m}$  lang wurden und in igelförmigen Ansammlungen wuchsen. Diese konnten in allen Ansätzen bei  $400$  und  $500\ ^\circ\text{C}$  sowohl mit rotem als auch mit weißem Phosphor beobachtet werden. Allerdings bildeten sie sich vermehrt bei Versuchen mit weißem Phosphor und einer Synthesetemperatur von  $400\ ^\circ\text{C}$ . Die Ausbeute war jedoch stets deutlich geringer als von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$ .

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie ergab für die Zusammensetzung der Kristalle ein Verhältnis von  $\text{Pb:I:P} = 1:1:2$ . Damit handelt es um eine bisher unbekannte ternäre Verbindung. Diese Zusammensetzung erinnert an die von *Pfister* beschriebene Verbindung „ $\text{PbBrP}_2$ “, die orthorhombisch in der Raumgruppe *Pmna* kristallisiert und ebenfalls nadelförmige Kristalle ausbildet. [144] In dieser Verbindung bilden die Phosphoratome  $\infty[\text{P}]^-$ -Ketten entlang der a-Achse aus, welche von einem dreidimensionalen Netzwerk aus Pb und Br Atomen umgeben sind.

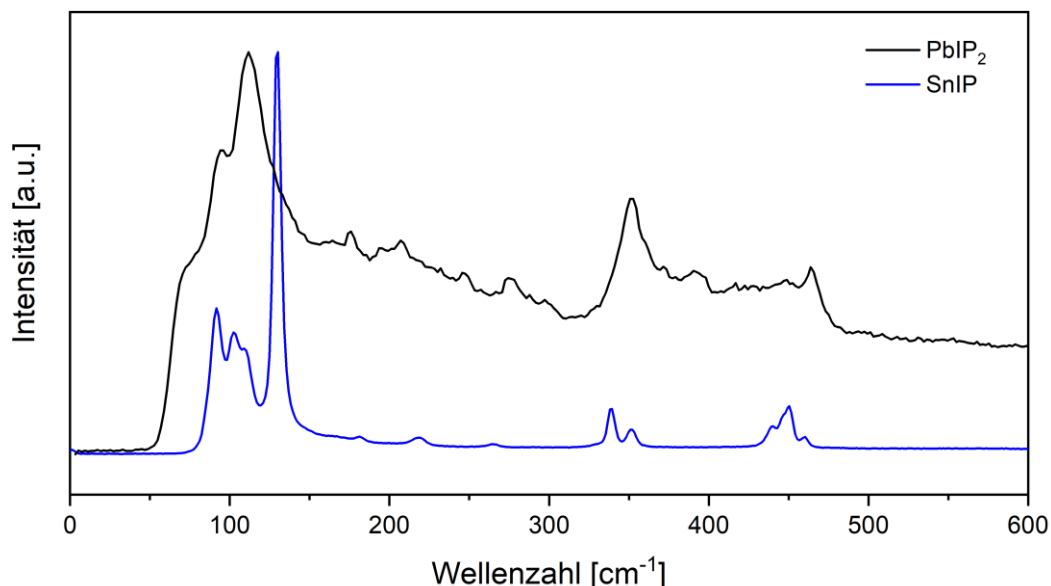


Abbildung 5-9: Aufgenommenes Ramanspektrum eines  $\text{PbIP}_2$  Kristalls. Zum Vergleich ist ebenfalls ein Ramanspektrum von  $\text{SnIP}$  aufgetragen.

Ein aufgenommenes Ramanspektrum eines  $\text{PbIP}_2$  Kristalls ist in Abbildung 5-9 dargestellt. Hier ist eine scharfe Bande bei  $112\ \text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die einer Pb-I Schwingung zugeordnet werden kann. Andere Banden einer Pb-I Schwingung wie zum Beispiel in  $\text{PbI}_2$  liegen mit  $113\ \text{cm}^{-1}$  im selben Bereich. [146] Diese Schwingung kann auch mit der Atmungsschwingung der Sn-I Helix in  $\text{SnIP}$  verglichen werden. Die Bande dieser Schwingung liegt bei  $130\ \text{cm}^{-1}$ , was sich durch das geringere Atomgewicht von Zinn erklären lässt. Daneben sind noch zwei Bereiche mit vielen überlagernden Banden zu erkennen. Ein Bereich geht von  $176$  bis  $300\ \text{cm}^{-1}$  und ein zweiter von  $350$  bis  $464\ \text{cm}^{-1}$ . Diese sind typisch für Phosphorschwingungen in Phosphorketten, wie sie auch bei ähnlichen Wellenzahlen bei  $\text{SnIP}$  oder Hittorfschem Phosphor auftreten. [147] Daher deutet die Ramanmessung vermutlich auf eine kettenartige Phosphorteilstruktur hin.

Die von  $\text{PbIP}_2$  aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zeigten stets ein sehr schlechtes Signal-Rausch Verhältnis. Dieser Effekt ist vermutlich zum Teil dem hohem Absorptionsquerschnitt von Blei und Iod geschuldet. Jedoch deutet es auch auf eine geringe Kristallinität der gemessenen Verbindung hin, was in einem hohen Untergrund kumuliert. Ein beispielhaftes Diffraktogramm mit einer Belichtungszeit von 12 Stunden ist in Abbildung 5-10 zu sehen, welches starke Reflexe bei  $21,2^\circ$ ,  $22,6^\circ$  und  $23,1^\circ$  aufweist. Keiner der gemessenen Reflexe konnte einem der Elemente oder einer binären Phase zugeordnet

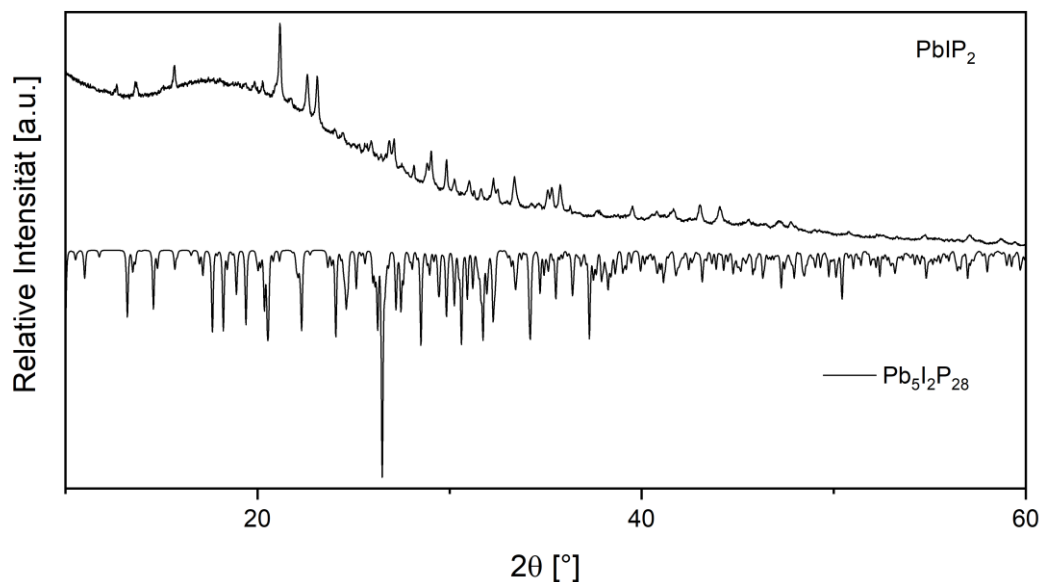


Abbildung 5-10: Pulverdiffraktogramm von  $\text{PbIP}_2$  mit einer Belichtungszeit von 12 Stunden. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

werden. Auch  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$ , die einzige bekannte ternäre Verbindung in diesem System, zeigt ein deutlich anderes Diffraktogramm. Durch eine Indizierung der Reflexe konnte jedoch keine sinnvolle Einheitszelle und damit auch keine Struktur bestimmt werden.

Dasselbe Problem konnte bei der Analyse durch Röntgenbeugung am Einkristall beobachtet werden. Alle gemessenen Proben zeigten entweder keine, oder nur sehr wenige ausgeprägte Reflexe. Obwohl die nadelförmigen Kristalle unter dem optischen Mikroskop wie makellose

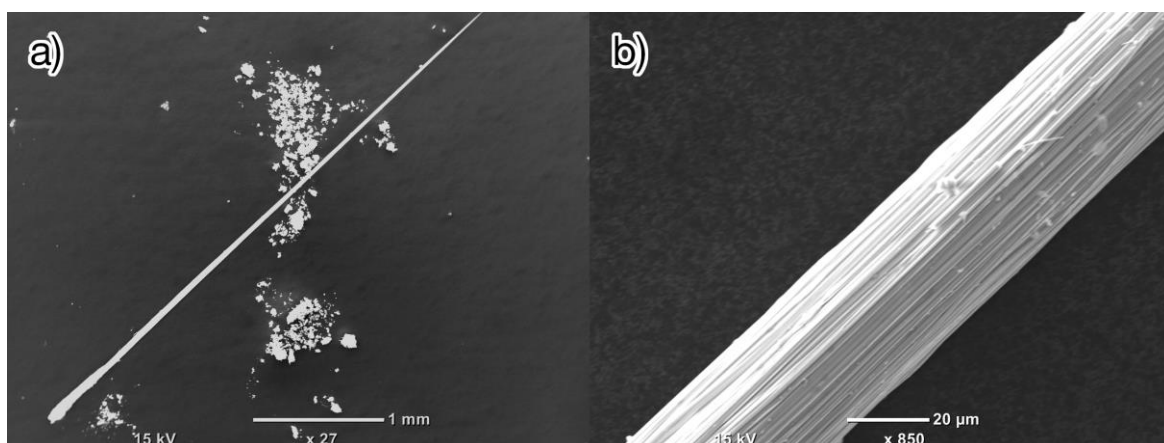


Abbildung 5-11: Aufnahmen von einem  $\text{PbIP}_2$  Kristall mit einem Rasterelektronenmikroskop. a) Aufnahme mit 27-facher Vergrößerung. b) Aufnahme mit 850-facher Vergrößerung.



Einkristalle aussahen, erzeugten sie keine sinnvolles Beugungsbild. Dies führte zu der Annahme, dass die Kristalle aus vielen einzelnen ungeordneten kleineren Kristallen bestehen. Durch die in Abbildung 5-11 dargestellten Aufnahmen des Elektronenmikroskops, konnte diese Überlegung belegt werden. Bei einer sehr starken Vergrößerung konnte erkannt werden, dass der vermeintliche Einkristall aus sehr vielen parallelverlaufenden nadelförmigen Kristallen besteht, wodurch fehlende Periodizität in den Einkristalluntersuchungen erklärt werden kann. Der Durchmesser dieser Kristalle war dabei kleiner als 1  $\mu\text{m}$ .

## 5.4 Umsetzungen mit $\text{CaH}_2$

Die beschriebene Verbindung „ $\text{PbIP}_2$ “ erinnert von der Zusammensetzung an eine früher entdeckte Verbindung mit der Zusammensetzung „ $\text{PbBrP}_2$ “. Die Struktur dieser Verbindung konnte nicht abschließend geklärt werden, jedoch deuteten Verfeinerungen der Einkristalldiffraktometrie auf die Anwesenheit von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{4+}$ . Das vierwertige Blei, welches normalerweise sehr instabil ist, scheint unter diesen Bedingungen stabil zu sein. Durch seine höhere Koordination wird die Ausbildung eindimensionaler Strukturen allerdings unterbrochen. Um ein Homologes des  $\text{SnIP}$  Typs zu erhalten, darf das Metall nur in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Es wurde daher versucht das Blei an der Ausbildung der Oxidationsstufe +IV zu hindern, indem Versuche mit Zugabe von  $\text{CaH}_2$  durchgeführt wurden. Dieses zersetzt sich bei Temperaturen über 400  $^\circ\text{C}$ , wodurch  $\text{H}_2$  als Reduktionsmittel in der

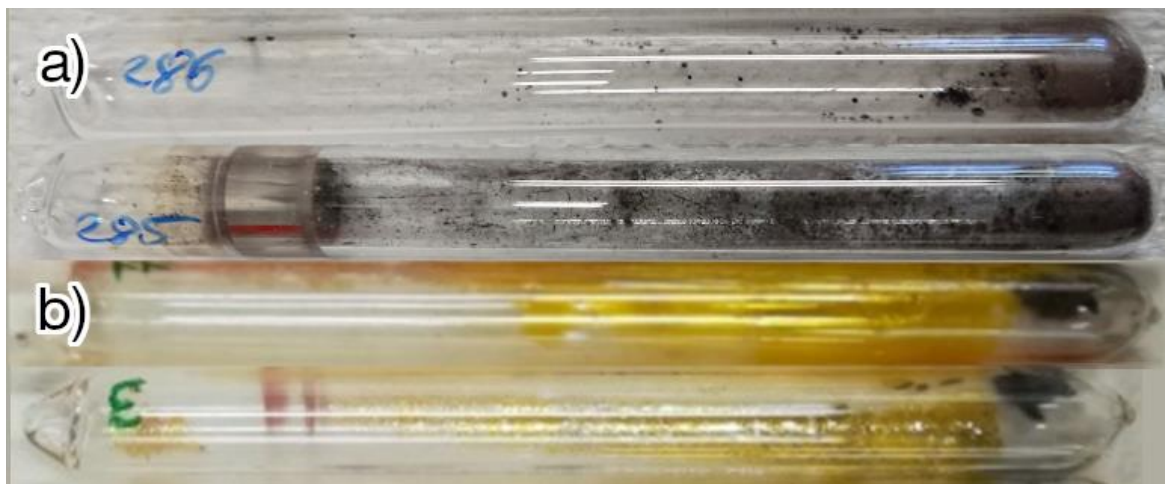


Abbildung 5-12: a) Aufnahmen von zwei Ampullen nach einer Umsetzung bei 400  $^\circ\text{C}$  von  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbI}_2$  und rotem Phosphor mit Zugabe von  $\text{CaH}_2$  b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung bei 400  $^\circ\text{C}$  ohne  $\text{CaH}_2$ .

Gasphase der Ampulle vorliegt. Dadurch sollte eventuell entstehendes  $\text{Pb}^{4+}$  zu  $\text{Pb}^{2+}$  reduziert werden.

In Abbildung 5-12 a) sind zwei beispielhafte Ampullen nach einer Umsetzung von  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbI}_2$  und rotem Phosphor mit einer Ansatzgröße von 200 mg bei 400  $^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Edukte wurden zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm gepresst und anschließend wurden in die Ampulle zusätzlich noch 10 mg  $\text{CaH}_2$  zugegeben. Verglichen mit den Ampullen nach einer Umsetzung ohne  $\text{CaH}_2$  (Abbildung 5-12 b) zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Es ist zwar auch hier ein Rückstand im heißen Bereich der Ampulle zu erkennen, jedoch

befinden sich daneben deutlich mehr nadelförmige Kristalle an der Ampullenwand im heißen Bereich der Ampulle. Außerdem hat sich kein  $\text{PbI}_2$  im kälteren Ampullenbereich abgeschieden. Die Versuche ohne  $\text{CaH}_2$  zeigten immer große Mengen an gelben  $\text{PbI}_2$  Kristallen, die durch die Gasphase transportiert wurden und sich im kalten Ampullenteil abgeschieden hatten. Hier waren die Ampullen stattdessen mit vielen kleinen dunklen nadelförmigen Kristallen bedeckt. Durch Pulverdiffraktometrie konnte herausgestellt werden, dass sich auch in diesen Ampullen  $\text{Pb}_{512}\text{P}_{28}$  (siehe Abbildung 9-37) gebildet hatte. Daneben gab es aber auch Kristalle, die das Beugungsbild von „ $\text{PbIP}_2$ “ zeigten (siehe Abbildung 9-38). Insgesamt konnten wesentlich mehr Ansammlungen nadelförmiger Kristalle gebildet, als bei Versuchen ohne  $\text{CaH}_2$ . Verglichen mit den vorherigen Versuchen bestand dabei auch ein größerer Anteil der Kristalle aus „ $\text{PbIP}_2$ “, wodurch sich die Ausbeute insgesamt erhöhte. Die Qualität der Kristalle blieb jedoch unverändert und konnte auch durch Zugabe von  $\text{CaH}_2$  nicht verbessert werden.

## 6 Untersuchungen im System Ge-I-P

### 6.1 Umsetzungen mit rotem Phosphor

Ein weiteres ternäres System, welches in dieser Arbeit untersucht wurde, ist das System Ge-I-P, welches in Abbildung 6-1 dargestellt ist. Das Clathrat  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$  ist hier die einzige bekannte ternäre Verbindung in der Literatur. [94] Daneben gibt es mit  $\text{GeI}_2$  und  $\text{GeI}_4$  zwei Germaniumiodide [1], dazu zwei Phosphoriodide [1] und drei Germaniumphosphide [148-150]. Als Edukte für die Versuche in diesem System wurden zunächst roter Phosphor, Germanium und Germanium(IV)iodid gewählt. Diese wurden in einem Verhältnis von Ge:I:P = 1:1:1 eingewogen, auf 400 °C erhitzt, für 48 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 120 Stunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

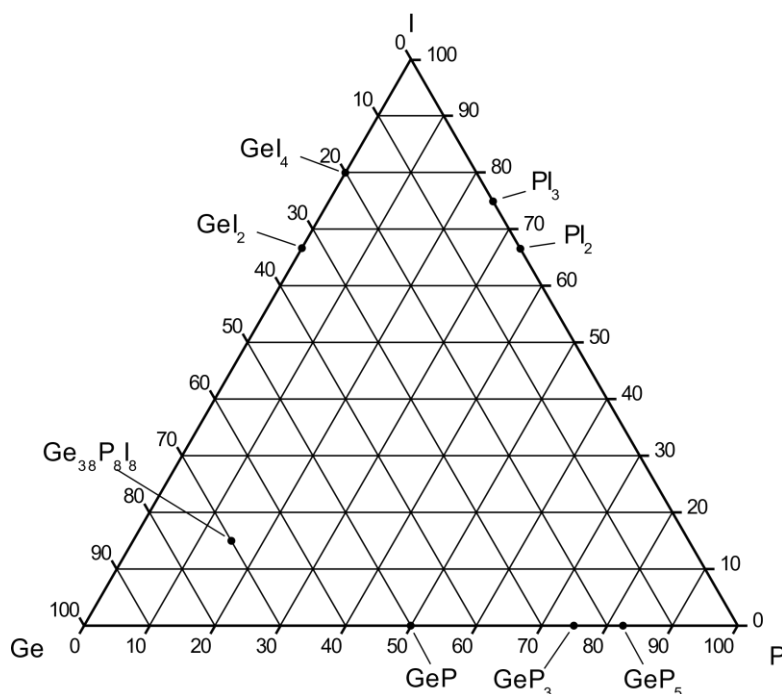


Abbildung 6-1: Ternäres Phasendiagramm des Systems Ge-I-P mit allen literaturbekannten binären und ternären Verbindungen.

Die Ampullen zeigten auf der heißen Seite zusammengewachsene silberne Kristalle. Im kälteren Teil der Ampulle hatte sich orangenes  $\text{GeI}_4$  abgeschieden. Außer diesen orangenen Kristallen, konnten keine Verbindungen entdeckt werden, welche durch den Temperaturgradienten transportiert wurden. Das in Abbildung 6-2 dargestellte Pulverdiffraktogramm der silbernen Kristalle zeigte Rückstände von Germanium sowie die Reflexe des Clathrats  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$ . Allerdings waren die Reflexe des Clathrats in der Messung, verglichen mit dem berechneten Diffraktogramm, zu größeren Winkeln verschoben. Da aber nicht alle Reflexe um denselben Winkel verschoben waren, sondern die Verschiebung bei größeren Winkeln immer größer wurde, deutete dies nicht auf eine falsche Kalibrierung des Messgeräts, sondern auf eine Veränderung der Einheitszelle der gemessenen Verbindung hin. Für  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$  wurde von *von Schnering* und *Menke* ein kubisches Kristallgitter und Gitterparametern von  $a = 10,507 \text{ \AA}$  bestimmt. Als Raumgruppe wurde  $P\bar{4}3n$  [94] Eine Indizierung des gemessenen Diffraktogramms ergab ebenfalls ein kubisches Kristallsystem,

jedoch betragen die Gitterparameter nach einer Rietveldverfeinerung  $10,4157(1) \text{ \AA}$ . Wird bei einer Struktur die Einheitszelle verkleinert, die Symmetrie der Struktur aber nicht verändert, so verschieben sich die Reflexe zu größeren Winkeln. Genau dieser Effekt war in der Messung zu beobachten. Die Verkleinerung der Gitterparameter ist vermutlich durch eine geringe Fehlbesetzung einzelner Positionen im Kristallgitter zu erklären.

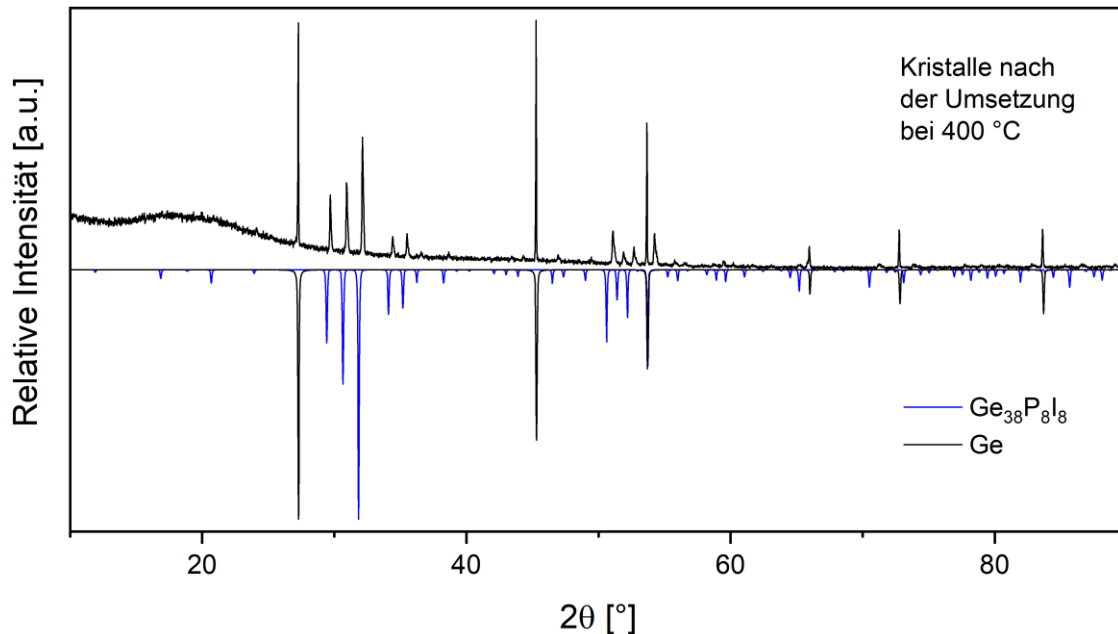


Abbildung 6-2: Pulverdiffraktogramm der silbernen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Germanium und  $\text{GeI}_4$  bei  $400 \text{ °C}$  gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$  und Ge mit negativen Intensitäten aufgetragen.

Bei Versuchen mit geringeren Temperaturen konnte keine Umsetzung des Germaniums mehr beobachtet werden. Das Pulverdiffraktogramm der Kristalle nach einer Umsetzung bei  $350 \text{ °C}$  in Abbildung 9-39 zeigt nur die Reflexe von Germanium und  $\text{GeI}_2$ . Auch hier hatten sich in der Ampulle sonst keine weiteren Produkte abgeschieden. Umsetzungen bei  $500$  und  $600 \text{ °C}$  ergeben ebenfalls nur Ge und  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$ . Daher scheint das Clathrat die thermodynamisch stabilste Verbindung in diesem System zu sein. Es bildete sich ab einer Synthesetemperatur von  $400 \text{ °C}$ . Bei geringeren Temperaturen lag das Germanium ausschließlich unreaktiert vor.

## 6.2 Umsetzungen mit weißem Phosphor

### 6.2.1 Synthesen mit $\text{GeI}_4$

Bei den Versuchen mit rotem Phosphor konnte nur  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$  als ternäre Verbindung festgestellt werden. Dieses scheint die thermodynamisch stabilste Verbindung in diesem System zu sein. Ein Teil des Germaniums lag außerdem nach der Erhitzung immer noch unreaktiert vor. In den folgenden Versuchen wird durch Verwendung von weißem Phosphor versucht, mehr Germanium umzusetzen. Außerdem können durch die Verwendung der reaktiveren weißen Phosphormodifikation möglicherweise Umsetzungen bei geringeren Temperaturen

durchgeführt werden, um damit die Bildung des thermodynamisch stabileren Clathrats zu vermeiden.

Die Ampullen mit weißem Phosphor zeigten nach dem Abkühlen einen silbrigen Rückstand im heißen Bereich der Ampulle. Durch Röntgendiffraktometrie konnte auch hier Germanium und  $\text{Ge}_{38}\text{P}_{818}$  nachgewiesen werden. Im kalten Ampullenteil können rote und orange Abscheidungen identifiziert werden, wobei es sich um roten Phosphor und  $\text{GeI}_2$  handelt (siehe Abbildung 9-40). Die Produktverteilung hatte sich durch die Verwendung des weißen Phosphors nicht verändert. Optisch konnten die Ampullen nach den beiden Versuchen kaum unterschieden werden, wie in Abbildung 6-3 zu erkennen ist. Es konnte folglich keine erhöhte Reaktivität des Germaniums unter diesen Bedingungen beobachtet werden.

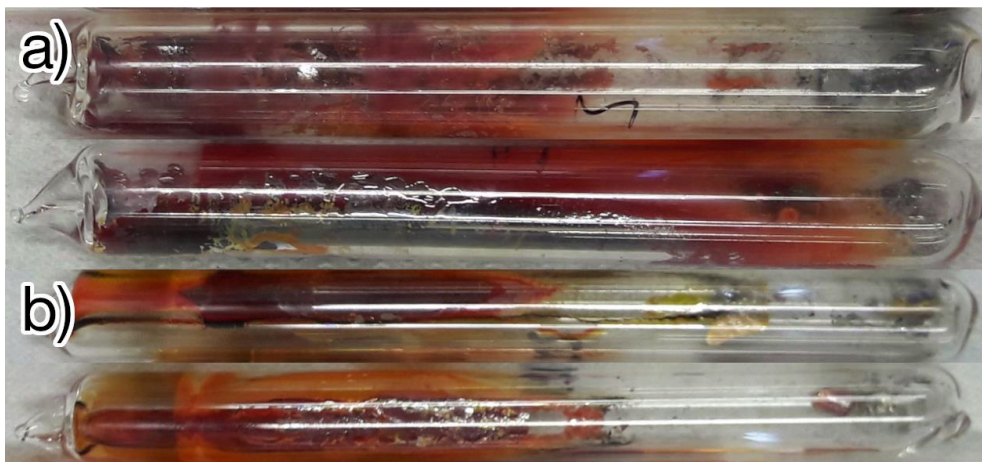


Abbildung 6-3: a) Aufnahmen von zwei Ampullen nach einer Umsetzung von Ge,  $\text{GeI}_4$  und rotem Phosphor bei 400 °C b) Zwei Ampullen nach einer Umsetzung von Ge,  $\text{GeI}_4$  und weißem Phosphor bei 400 °C.

### 6.2.2 Synthesen mit elementarem Iod

Im Ge-I-P System wurden Versuche mit elementarem Iod als Edukt durchgeführt. Dazu wurde eine Ansatzgröße von 200 mg und weißer Phosphor, Germanium und  $\text{I}_2$  verwendet. Die Edukte wurden vorsichtig unter Argonatmosphäre miteinander vermischt. Dabei war eine stark exotherme Reaktion zwischen weißem Phosphor und Iod zu beobachten, wodurch rotes  $\text{PI}_3$  entstand. Die Ampullen wurden unter Vakuum verschlossen, anschließend auf 400 °C erhitzt, dort für 48 Stunden gehalten und innerhalb von 120 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Ampullen nach der Umsetzung sind in Abbildung 6-4 dargestellt. Es zeigt sich wieder ein silberner Rückstand auf der heißen Seite der Ampulle, der auch hier auf unreaktiertes Germanium zurückzuführen ist (siehe Abbildung 9-42). Daneben und in Richtung der kälteren Ampullenseite haben sich orange  $\text{GeI}_4$  Kristalle und etwas roter Phosphor abgeschieden. Ansonsten konnten keine weiteren Produkte festgestellt werden. Da  $\text{GeI}_4$  Kristalle entstanden sind, aber bei diesen Versuchen kein  $\text{GeI}_4$  als Edukt verwendet wurde, muss das Germanium teilweise mit Iod reagiert haben. Der größte Teil des Germaniums liegt aber trotz der Verwendung der reaktiveren weißen Phosphormodifikation und elementarem Iod unreaktiert

vor. Bei 400 °C scheint die zugeführte thermische Energie nicht ausreichend zu sein, um Germanium in größerer Menge zur Reaktion zu bringen. Daher wurden noch weitere Versuche bei 500 °C durchgeführt.

Die Ampullen nach dem Abkühlen von 500 °C zeigten ein ähnliches Bild. Es waren ebenfalls

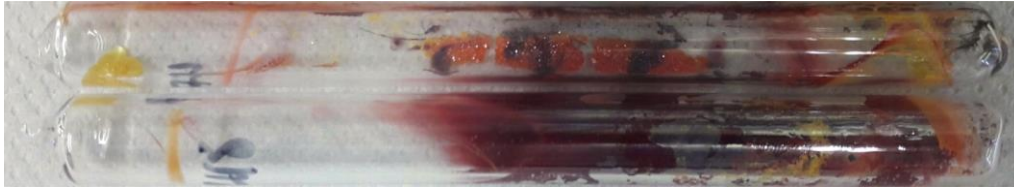


Abbildung 6-4: Aufnahmen von zwei Ampullen nach einer Umsetzung von weißem Phosphor, Ge und I<sub>2</sub> bei 400 °C.

orange Kristalle und roter Phosphor an der Ampullenwand entstanden. Im heißen Bereich der Ampulle war ein grauer Rückstand zu erkennen. Dieser zeigte im Röntgendiffraktogramm die Reflexe von Ge<sub>38</sub>P<sub>8</sub>I<sub>8</sub>. Eine Indizierung der Reflexe ergab ein kubisches Kristallsystem und durch eine Rietveldverfeinerung konnten Gitterparameter von 10,4206(4) Å bestimmt werden. Die Achsenlänge ist auch hier etwas geringer als der in der Literatur angegebene Wert, wodurch die Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln zu erklären ist. Durch die Erhöhung der Temperatur konnte das Germanium umgesetzt werden, wobei das thermodynamisch sehr stabile Clathrat entstanden ist. Neben GeI<sub>4</sub> und Ge<sub>38</sub>P<sub>8</sub>I<sub>8</sub> konnten aber keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet werden.

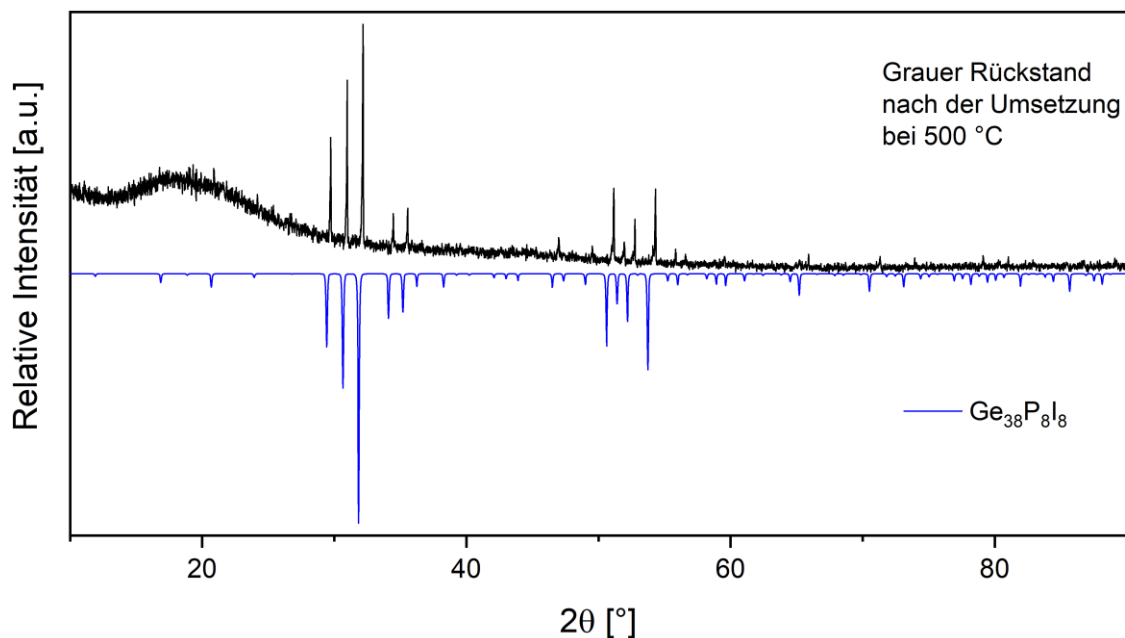


Abbildung 6-5: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit weißem Phosphor, Germanium und I<sub>2</sub> bei 500 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von Ge<sub>38</sub>P<sub>8</sub>I<sub>8</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

### 6.3 Substitutionsversuche von SnIP mit Ge

Im folgenden Abschnitt soll herausgefunden werden, ob Germaniumatome durch partielle Substitution des Zinns in die SnIP Struktur eingebaut werden können. Dabei soll eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{IP}$  entstehen. Ausgehend von SnIP wird der Germaniumanteil jeweils um 10% erhöht. Als Edukte wurden dafür Sn,  $\text{SnI}_4$ , Ge,  $\text{GeI}_4$  und roter Phosphor verwendet. Die Synthesebedingungen wurden entsprechend der SnIP Synthese von *Pfister et al.* ausgewählt. [66] Die Ampullen wurden auf 400 °C aufgeheizt und innerhalb von 75 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. In dem kälteren Bereich der Ampulle schieden sich dabei dunkelrote nadelförmige Kristalle ab. Die Menge der gebildeten Kristalle nahm dabei mit zunehmendem Germaniumanteil in der Ampulle ab. Bei Versuchen mit mehr als 50% Germanium konnten keine nadelförmigen Kristalle mehr in der Ampulle beobachtet werden. Aus den Ansätzen mit den nominellen Einwaagen  $\text{Sn}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{IP}$ ,  $\text{Sn}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{IP}$ ,  $\text{Sn}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{IP}$ ,  $\text{Sn}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}\text{IP}$  und  $\text{Sn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{IP}$  konnten Kristalle isoliert und gemessen werden.

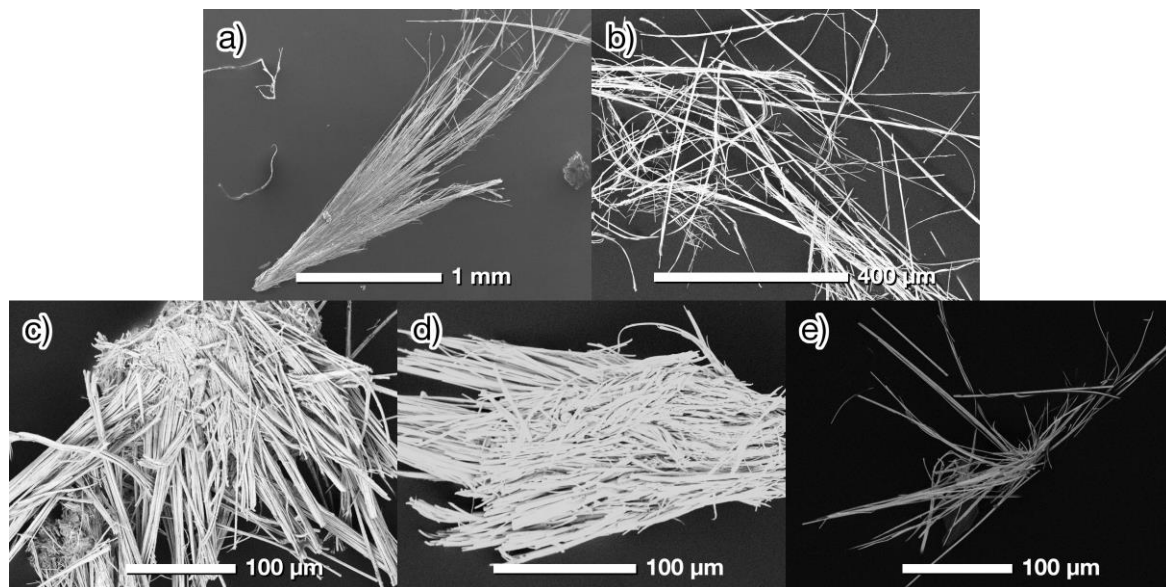


Abbildung 6-6: SEM Aufnahmen der entstandenen nadelförmigen Kristalle in der Substitutionsreihe von SnIP mit Germanium. Die nominelle Einwaage betrug dabei: a)  $\text{Sn}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{IP}$  b)  $\text{Sn}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{IP}$  c)  $\text{Sn}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}\text{IP}$  d)  $\text{Sn}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}\text{IP}$  e)  $\text{Sn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{IP}$

Auf den SEM Aufnahmen in Abbildung 6-6 ist die nadelförmige Struktur der Kristalle deutlich zu erkennen. Alle Bilder ähneln durch ihre sehr dünnen und langen Kristalle, die teilweise auch gebogen vorliegen, stark an SnIP. In Tabelle 6-1 sind die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie aufgetragen. Diese zeigen, dass der Germaniumanteil in den Kristallen nicht parallel mit der Einwaage zunimmt. Bei den beiden Versuchen mit dem höchsten Germaniumgehalt, mit einer Einwaage von 40% und 50%, konnte kein Germanium detektiert werden. Bei den Einwaagen mit 10 bis 30% Germaniumanteil konnte ein sehr geringer Germaniumgehalt von < 1% gemessen werden. Dieser Wert ist allerdings kleiner als die Messgenauigkeit, weshalb anzunehmen ist, dass in keinem der Fälle Germanium in der Probe vorliegt und es sich bei den gemessenen Kristallen um SnIP handelt. Auch das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 9-41 zeigt nur die Reflexe von SnIP. Durch einen Einbau



von Germanium in die SnIP Struktur wäre aufgrund der kleineren Atomgröße von Germanium eine Verkleinerung der Einheitszelle zu erwarten. Dies würde die Reflexe im Diffraktogramm zu größeren Winkeln verschieben. Allerdings war dieser Effekt nicht zu beobachten. Eine Substitution von Zinn durch Germanium in SnIP fand unter den vorliegenden Bedingungen folglich nicht statt.

Tabelle 6-1: Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmte Zusammensetzung der nadelförmigen Kristalle. Es wurden jeweils drei verschiedene zufällige Punkte der Kristalloberfläche gemessen und der Mittelwert der Messwerte gebildet. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben.

Atom. %	„Sn <sub>0,9</sub> Ge <sub>0,1</sub> IP“	„Sn <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub> IP“	„Sn <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub> IP“	„Sn <sub>0,6</sub> Ge <sub>0,4</sub> IP“	„Sn <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> IP“
Sn	34(1)	34(2)	40(4)	35(1)	33(1)
Ge	0,6(3)	0,4(2)	1(0,2)	0	0
I	28(4)	30(2)	27(2)	32(4)	28(3)
P	37(4)	35(3)	32(4)	33(4)	38(2)



## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden doppelhelix-artige Verbindungen mit eindimensionaler Polyphosphidteilstruktur untersucht und dazu die Systeme Sn-(Br, I)-P, Pb-I-P und Ge-I-P herangezogen. Als ein Teilprojekt wurde die mechanische Belastbarkeit der bekannte Verbindung SnIP analysiert, um Rückschlüsse auf mögliche Anwendungsbereiche ziehen zu können. Außerdem wurden weitere Verbindungen in den Systemen Sn-Br-P, Pb-I-P und Ge-I-P gesucht. In diesen drei Systemen war bisher jeweils nur eine ternäre Verbindung in der Literatur bekannt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der eindimensionale Halbleiter SnIP auf seine mechanische Belastbarkeit hin untersucht. Dazu wurde Hochdruck-Röntgendiffraktometrie an SnIP Pulver in einer Diamantstempelzelle mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Durch Messungen bei bis zu 8 GPa mit anschließender Rietveld-Verfeinerung, konnte die Veränderung der SnIP Struktur bei zunehmendem Druck analysiert werden. Es zeigte sich, dass die doppelhelikalen SnIP Stränge näher zusammengeschoben wurde, die eindimensionale Struktur jedoch bis über 8 GPa erhalten bleibt. Mit der Birch-Murnaghan Gleichung dritter Ordnung ließ sich das Kompressionsmodul für SnIP aus dem druckabhängigem Volumen bestimmen. Mit einem Wert von 15,76 GPa ist SnIP deutlich weicher als andere Hauptgruppenhalbleiter, wie zum Beispiel Si (98 GPa), GaAs (75 GPa) oder ZnS (77 GPa).

Desweiteren wurde die Flexibilität von SnIP untersucht. Dafür wurde ein nadelförmiger SnIP Kristall mit einem Draht um 90° gebogen und mittels Ramanspektroskopie vermessen. Es zeigte sich, dass die Ramanbanden vor, während und nach der mechanischen Belastung identisch waren und dieselben Struktureinheiten nachgewiesen werden konnten. Dies belegt dass die mechanische Belastung die doppelhelikale Struktur nicht zerstört. Durch die geringe Härte, die hohe Flexibilität und die Anisotropie hat halbleitendes SnIP ein hohes Potential für die Anwendung in zukünftigen flexiblen elektronischen Geräten.

Durch den Ersatz des Iods in SnIP konnte die Verbindung SnBrP erstmals hergestellt werden. Sie ist die zweite bekannte ternäre Verbindung im Sn-Br-P System neben dem Clathrat  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$ . SnBrP bildet sich durch chemischen Transport in einen Temperaturgefälle zwischen 300 und 250 °C in Form von orangeroten, nadelförmigen Kristallen, die eine Länge von bis zu 300 µm erreichen können und flexibel sind. Die Kristalle weisen jedoch eine starke Stapelfehlordnung auf und delaminieren bei mechanischer Belastung leicht entlang ihrer Nadelachse. Dadurch werden die kristallographischen Untersuchungen durch Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern erheblich erschwert, wodurch keine Strukturlösung für SnBrP gefunden werden konnte. Es konnte aber gezeigt werden, dass es dieselben Struktureinheiten wie SnIP besitzt. Daher ist anzunehmen, dass SnBrP aus eindimensionalen, doppelhelikalen Strängen mit einer  $\infty[\text{P}^-]$  Helix und einer  $\infty[\text{SnBr}^+]$  Helix aufgebaut ist. Für SnBrP konnte eine Bandlücke von 1,93 eV nachgewiesen werden. Somit handelt es sich bei SnBrP um einen eindimensionalen Halbleiter, wodurch es eine interessante Verbindung für die Anwendung in elektrischen Bauteilen ist.

PbIP<sub>2</sub> konnte in einem Temperaturgradienten zwischen 400 und 350 °C aus rotem Phosphor, Blei und Blei(II)iodid hergestellt werden. Sie entsteht durch chemischen Transport und bildet

dunkelgraue, nadelförmige Kristalle mit einer Länge von ungefähr 200  $\mu\text{m}$  aus. Neben  $\text{PbIP}_2$  entstand jedoch immer parallel  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  in hohen Ausbeuten. Die  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  Kristalle sind ebenfalls grau und nadelförmig, können aber durch ihre Größe von  $\text{PbIP}_2$  unterschieden werden, da  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  Kristalle wesentlich länger, dünner und meist auch gebogen sind. Ramanmessungen an  $\text{PbIP}_2$  Kristallen weisen auf eine eindimensionale Phosphorstruktur hin, die Ähnlichkeiten zu  $\text{SnIP}$  und Hittorfschem Phosphor zeigt.

Im Ge-I-P System konnte keine neue Verbindung hergestellt werden. Sofern eine Reaktion der Edukte erreicht wurde, bildeten sich ausschließlich bekannte Verbindungen wie das Clathrat  $\text{Ge}_{38}\text{P}_8\text{I}_8$  und  $\text{GeI}_4$ .

## Liste eigener Publikationen

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Publikationen veröffentlicht:

*SnBrP – A SnIP-type representative in the Sn-Br-P system*

**Felix Reiter**, Markus Pielmeier, Anna Vogel, Christian Jandl, Milivoj Plodinec, Christian Rohner, Thomas Lunkenbein, Katherina Nisi, Alexander Holleitner, Tom Nilges

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2022, e202100347

*Flexible and ultra-soft inorganic 1D semiconductor and heterostructure systems based on SnIP*

Claudia Ott<sup>‡</sup>, **Felix Reiter**<sup>‡</sup>, Maximilian Baumgartner, Markus Pielmeier, Anna Vogel, Patrick Walke, Stefan Burger, Michael Ehrenreich, Gregor Kieslich, Dominik Daisenberger, Jeff Armstrong, Thakur Ujwal Kumare<sup>‡</sup>, Pawan Kumar, Shunda Chen, Davide Donadio, Lisa S. Walter, R. Thomas Weitz, Karthik Shankar and Tom Nilges

Advanced Functional Materials 29 (18), 2019, 1900233

<sup>‡</sup> geteilte Erstautorenschaft

*Effect of Nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Poly(ethylene oxide)-based Solid Polymer Electrolytes*

Patrick Walke, Anna Köhlmeier, **Felix Reiter**, Daniel Esken and Tom Nilges *Z. Naturforschung B* 76 (10-12), 2021, 615-624.

*Influence of Copper on the Capacity of Phosphorus-Anodes in Sodium-Ion-Batteries*

Claudia Ott, Annabelle Degg, Patrick Walke, **Felix Reiter**, Tom Nilges

Journal of Solid State Chemistry 270, 2019, 636-641.

*Towards MXPn-Type Compounds in the Systems Ge-I-Pn with Pn = P, As - New Insights in the Structures and Properties of Inverse Type I Clathrates*

Franziska Baumer, **Felix Reiter** and Tom Nilges

Z. Anorg. Allg. Chem. 643, 2017, 1444-1450.

## Tagungen mit eigenem Beitrag

2018 – 19th International Symposium on the Reactivity of Solids, Bayreuth, Postervorstellung „SnIP: A Flexible 1-Dimensional Semiconductor“

2019 – AC@TUM Get Together Symposium, Raitenhaslach, Vortrag „SnIP – high pressure studies on a very soft one-dimensional semiconductor“

2020 – 20. Vortragstagung für Anorganische Chemie, Wöhler-Vereinigung und Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Digital, Postervorstellung „SnIP - A Very Soft and Flexible one-Dimensional Semiconductor“

## Weitere Tagungen und Fortbildungen

2017 – Jana2006 Workshop, MLZ Group „Structure research“ Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Technische Universität München

2017 – AC@TUM Get Together Symposium, Technische Universität München, Raitenhaslach

2018 – Kristallographie Sommerschule, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Hardehausen

2018 – Hemdsärmel-Kolloquium 2018, Universität Leipzig

2019 – Hemdsärmel-Kolloquium, Universität Kiel

2021 – Hemdsärmel-Kolloquium, Universität Bayreuth

## 8 Literatur

1. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter & Co.; **2007**.
2. Novoselov K.S., Geim S.K., Morozov S.V. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**; 306: 669-674.
3. Nilsson J., Castro Neto A.H., Guinea F. et al. Electronic Properties of Graphene Multilayers. *Physical Review Letters* **2006**; 97: 26, 266801.
4. Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Geim S.K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics* **2006**; 2: 9, 620-625.
5. Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Graphene: New bridge between condensed physics and quantum electrodynamics. *Solid State Communications* **2007**; 143: 1-2, 3-13.
6. Novoselov K.S., Geim S.K., Morozov S.V. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**; 438: 7065, 197-200.
7. Zhang Y., Tan Y.-W., Stormer H.L. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **2005**; 438: 7065, 197-200.
8. Chalcogenides fill the gap. *Nature Materials* **2014**; 13: 12, 1073.
9. Geim S.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **2013**; 499: 7459.
10. Chhowalla M., Shin H.S., Eda G. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry* **2013**; 4, 263-275.
11. Xi X., Zhao L., Wang Z. et al. Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer NbSe<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology* **2015**; 10: 9, 765-769.
12. Cao Y., Mishchenko A., Yu G.L. et al. Quality Heterostructures from Two-Dimensional Crystals Unstable in Air by Their Assembly in Inert Atmosphere. *Nano Letters* **2015**; 15: 8, 4914-4921.
13. Yan R., Khalsa G., Schaefer B.T. et al. Thickness dependence of superconductivity in ultrathin NbS<sub>2</sub>. *Applied Physics Express* **2019**; 12: 2, 023008.
14. Mak K.F., Lee C., Hone J. et al. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters* **2010**; 105: 13, 136805.
15. Zeng H., Liu G.-B., Dai J. et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific Reports* **2013**; 3: 1608.
16. Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics* **1969**; 18: 73, 193-335.
17. Mueller T., Malic E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D materials and applications* **2018**; 2: 29.
18. Tiu Z.C., Ooi S.I., Guo J. et al. Review: application of transition metal dichalcogenide in pulsed fiber laser system. *Materials Research Express* **2019**; 6: 8, 082004.
19. Niu L., Li K., Zhen H. et al. Salt-Assisted High-Throughput Synthesis of Single- and Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides and Their Application in Organic Solar Cells. *Small* **2014**; 10: 22, 4651-4657.
20. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology* **2011**; 6: 3, 147-150.
21. Podzorov V., Gershenson M.E., Kloc C. et al. High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides. *Applied Physics Letters* **2004**; 84: 17, 3301.
22. Kumar R., Goel N., Hojamberdiev M. et al. Transition metal dichalcogenides-based flexible gas sensors. *Sensors and Actuators A: Physical* **2020**; 303: 111875.

23. Yun Q., Li L., Hu Z. et al. Layered Transition Metal Dichalcogenide-Based Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Materials* **2020**; 32: 1, 1903826.
24. Kim Y., Park T., Na J. et al. Layered transition metal dichalcogenide/carbon nanocomposites for electrochemical energy storage and conversion applications. *Nanoscale* **2020**; 12: 16, 8608.
25. Bhimanapati G.R., Glavin N.R., Robinson J.A. Chapter Three - 2D Boron Nitride: Synthesis and Applications. *Semiconductors and Semimetals* **2016**; 95: 101-147.
26. Zhang K., Feng Y., Wang F. et al. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**; 5: 46, 11992.
27. Wang H., Taychatanapat T., Hsu A. et al. BN/Graphene/BN Transistor for RF Applications. *IEEE Electron Device Letters* **2011**; 32: 9, 1209-1211.
28. Yuan S., Shen C., Deng B. et al. Air-Stable Room-Temperature Mid-Infrared Photodetectors Based on nBN/Black Arsenic Phosphorus/hBN Heterostructures. *Nano Letters* **2018**; 18: 5, 3172-3179.
29. Zhou J., Chu Y., Huang J. Photodetectors Based on Two-Dimensional Layer-Structured Hybrid Lead Iodide Perovskite Semiconductors. *Applied Materials & Interfaces* **2016**; 8: 39, 25660-25666.
30. Xiao X., Li Y., Xie R.-J. Blue-emitting and self-assembled thinner perovskite CsPbBr<sub>3</sub> nanoplates: synthesis and formation. *Nanoscale* **2020**; 12: 16.
31. Gong C., Chu J., Yin C. et al. Self-Confined Growth of Ultrathin 2D Nanolayered Wide-Bandgap Semiconductor CuBr Flakes. *Advanced Materials* **2019**; 31: 36, 1903580.
32. Al Balushi Z.Y., Wang K., Ghosh R.K. et al. Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation. *Nature Materials* **2016**; 15: 11, 1166-1171.
33. Cojan C., Agrawal G.P., DFlytzanis C. Optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. *Physical Review B* **1977**; 15: 2, 909.
34. Bard M., Protopopov I.V., Mirlin A.D. Plasmon localization plasmon relaxation, and thermal transport in one-dimensional conductors. *Physical Review B* **2019**; 100: 11, 115153.
35. Fan Z., Razavi H., Do J.-w. et al. Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates. *Nature Materials* **2009**; 8: 8, 648-653.
36. Zhang J., Pauporté T. One-Dimensional Self-Standing TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Layers Designed for Perovskite Solar Cell Applications. *ChemPhysChem* **2015**; 16: 13, 2836-2841.
37. Barpuzary D., Patra A.S., Vaghasiya J.V. et al. Highly Efficient One-Dimensional ZnO Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cell Using a Metal-Free, D-π-A-Type, Carbazole Derivative with More than 5% Power Conversion. *Applied Materials & Interfaces* **2014**; 6: 15, 12629-12639.
38. Feng X., Zhu K., Frank A.J. et al. Rapid Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Made from Vertically Aligned Single-Crystal Rutile TiO<sub>2</sub> Nanowires. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**; 51: 11.
39. Kolmakov A., Zhang Y., Cheng G. et al. Detection of CO and O<sub>2</sub> Using Tin Oxide Nanowire Sensors. *Advanced Materials* **2003**; 15: 12, 997-1000.
40. Kim I.-D., Rothschild A., Lee B.H. et al. Ultrasensitive Chemiresistors Based on Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers. *Nano Letters* **2006**; 6: 9, 2009-2013.
41. Zhang D., Liu Z., Li C. et al. Detection of NO<sub>2</sub> down to ppb Levels Using Individual and Multiple In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Devices. *Nano Letters* **2004**; 4: 10, 1919-1924.
42. Wright J.S., Lim W., Norton D.P. et al. Nitride and oxide semiconductor nanostructured hydrogen gas sensors. *Semiconductor Science and Technology* **2010**; 25: 2.
43. Wan Q., Li Q.H., Chen Y.J. et al. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters* **2004**; 84: 18, 3654.

44. Simon A., Borrmann H., Horakh J. On the Polymorphism of White Phosphorus. *Chemische Berichte* **1997**; 130: 9, 1235-1240.
45. Hittorf J.W. Zur Kenntniss des Phosphors. *Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie* **1865**; 126: 10, 193-368.
46. Thurn H., Krebs H. Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII. Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors. *Acta Crystallographica Section B* **1969**; 25: 1, 125-135.
47. Grandjean F., Gérard A., Braung D.J. et al. Some physical properties of LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> type compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1984**; 45: 8-9, 877-886.
48. Meisner G.P. Superconductivity and magnetic order in ternary rare earth transition metal phosphides. *Physica B+C* **1981**; 108: 1-3, 763-764.
49. von Schnering H.G., Hönlle W. Chemistry and structural chemistry of phosphides and polyphosphides. 48. Bridging chasms with polyphosphides. *Chemical Reviews* **1988**; 88: 1, 243-273.
50. Bawohl M., Nilges T. Phosphorus Rich d<sup>10</sup> Ion Polyphosphides and Selected Materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**; 641: 2, 304-310.
51. Lange S., Bawohl M., Wehrich R. et al. Mineralisator-Konzept für Polyphosphide: Cu<sub>2</sub>P<sub>20</sub> und Cu<sub>5</sub>InP<sub>16</sub>. *Angewandte Chemie* **2008**; 120: 30, 5736-5739.
52. Dolyniuk J.-A., He H., Ivanov A.S. et al. Ba and Sr Binary Phosphides: Synthesis, Crystal Structures, and Bonding Analysis. *Inorganic Chemistry* **2015**; 54: 17, 8608-8616.
53. von Schnering H.G., Hönlle W. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Alkalimetallmonophosphide NaP und KP. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1979**; 456: 1, 194-206.
54. Zachariasen W.H. The Crystal Structure of Palladium Diphosphide. *Acta Crystallographica* **1963**; 16: 12, 1253-1255.
55. Fulmer J., Kaseman D.C., Dolyniuk J.-A. et al. BaAu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>: Layered Zintl Polyphosphide with Infinite ∞<sup>1</sup>(P) Chains. *Inorganic Chemistry* **2013**; 52: 12, 7061-7067.
56. Shevelkov A.V., Shatruck M.M. Mercury and cadmium pnictidehalides: the inverted Zintl phases. *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2001**; 50: 3, 337-352.
57. Krebs H., Ludwig T. Die Struktur der Metallpolyphosphide des Typs HgPbP<sub>14</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1958**; 294: 5-6, 257-348.
58. Krebs H., Pakulla I., Zürn G. Über kristallisierte Metallpolyphosphide. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1955**; 278: 5-6, 274-286.
59. Eschen M., Wallinda J., Jeitschko W. Preparation and Crystal Structure of Au<sub>1-x</sub>Sn<sub>1+y</sub>P<sub>14</sub> and other Polyphosphides with HgPbP<sub>14</sub>-Type Structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**; 628: 12, 2764-2771.
60. Scholz U.D., Jeitschko W. Preparation, crystal structure, and properties of HgSnP<sub>14</sub> and other polyphosphides with HgPbP<sub>14</sub>-type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **1987**; 67: 2, 271-277.
61. Wehrich R., Lange S., Nilges T. Chemical bonding and Mössbauer spectroscopic investigations on ternary polyphosphides AgSbP<sub>14</sub>, [Ag<sub>3</sub>Sn]P<sub>7</sub> and [Au<sub>3</sub>Sn]P<sub>7</sub>. *Solid State Sciences* **2009**; 11: 2, 519-527.
62. Bawohl M., Nilges T. Pb<sub>5</sub>l<sub>2</sub>P<sub>28</sub>, [PbP<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> Strands Coordinated to a Unique [Pb<sub>3</sub>l<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> Unit. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**; 635: 2, 307-311.
63. Oleneva O.S., Shestimerova T.A., Olenev A.V. et al. Unprecedented ∞<sup>1</sup>(P<sub>10</sub><sup>3-</sup>) band anion in the crystal structure of HgAg<sub>6</sub>P<sub>20</sub>l<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**; 480: 1, 2-4.
64. Shatruck M.M., Kovnir K.A., Shevelkov A.V. et al. Ag<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>: ein Polyphosphid mit einer einzigartigen (P<sub>7</sub>)-Kette und einem neuartigen Ag<sub>3</sub>Sn-Heterocluster. *Angewandte Chemie* **2000**; 112: 14, 2561-2562.
65. Lange S., Nilges T. Au<sub>3</sub>SnCuP<sub>10</sub> and Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>: Preparation and Crystal Structures of Au<sub>3</sub>Sn Heterocluster Polyphosphides. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2006**; 61: 7, 871-881.

66. Pfister D., Schäfer K., Ott C. et al. Inorganic Double Helices in Semiconducting SnIP. *Advanced Materials* **2016**; 28: 44, 9783-9791.
67. Müller U. Die Symmetrie von Spiralketten. *Acta Crystallographica Section B* **2017**; 73: 3, 443-452.
68. Baumgartner M., Wehrich R., Nilges T. Inorganic SnIP-Type Double Helices in Main-Group Chemistry. *Chemistry A European Journal* **2017**; 23: 26, 6452-6457.
69. Bunsen R. Ueber die Prozesse in der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands. *Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie* **1851**; 83: 6, 197-272.
70. Sainte-Claire Deville H.É. Ueber die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien. *Liebigs Annalen der Chemie* **1861**; 120: 176-187.
71. van Arkel A.E., de Boer J.H. Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium-, und Thoriummetall. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**; 148: 345-350.
72. Mond L., Langer C., Quincke F. Action of carbon monoxide on nickel. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1890**; 57: 749-753. DOI: 10.1039/CT8905700749
73. Schäfer H. Chemische Transportreaktionen: der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen. Weinheim: Verlag Chemie; **1962**.
74. Schäfer H. Chemische Transportreaktionen und ihre Anwendungen. *Angewandte Chemie* **1961**; 73: 1, 11-14.
75. Schäfer H. Der Chemische Transport und die "Löslichkeit des Bodenkörpers in der Gasphase". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1973**; 400: 3, 242-252.
76. Schäfer H. Nachweis und Anwendung von Gaskomplexen beim Chemischen Transport. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1974**; 403: 2, 116-126.
77. Gruehn R., Glaum R. New Results of Chemical Transport as a Method for the Preparation and Thermochemical Investigation of Solids. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**; 39: 4, 692-716.
78. Binnewies M. Chemische Transportreaktionen. *Chemie in unserer Zeit* **1998**; 32: 1, 15-21.
79. Nickl J.J., Koukoussas J.D., Mühlratzer A. Untersuchungen über den isothermen chemischen transport. *Journal of the Less Common Metals* **1973**; 32: 2, 243-273.
80. Martin J., Gruehn R. Zum chemischen Transport von Monophosphiden MP (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) und Diphosphiden MP<sub>2</sub> (M = Tu, Zr, Hf). *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1988**; 182: 4, 180-181.
81. Glaum R., Gruehn R. Zum chemischen Transport von Chrom- und Manganmonophosphid mit Iod. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1989**; 573: 1, 24-42.
82. Martin J., Gruehn R. Synthesis of Transition Metal Phosphides From Their Oxides Using the Chemical Transport (CVT) Method. *Solid State Ionics* **1990**; 43: 19-22.
83. Lenz M., Gruehn R. Developments in Measuring and Calculating Chemical Vapor Transport Phenomena Demonstrated on Cr, Mo, W and Their Compounds. *Chemical Reviews* **1997**; 97: 8, 2967-2994.
84. Lange S., Sebastian C.P. A New Preparative Approach to HgPbP<sub>14</sub> Structure Type Materials: Crystal Structure of Cu<sub>0.73(1)</sub>Sn<sub>1.27(1)</sub>P<sub>14</sub> and Characterization of M<sub>1-x</sub>Sn<sub>1+x</sub>P<sub>14</sub> (M = Cu, Ag) and AgSbP<sub>14</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**; 632: 2, 195-203.
85. Köpf M., Osters O., Bawohl M. The layered polyphosphide Ag<sub>3.73(4)</sub>Zn<sub>2.27(4)</sub>P<sub>16</sub>. *Acta Crystallographica Section E* **2012**; 68: 12, i91.
86. Bridgman P.W. Two new Modifications of Phosphorus. *Journal of the American Chemical Society* **1914**; 36: 7, 1344-1363.
87. Brown A., Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallographica* **1965**; 19: 4, 684-685.



88. Krebs H., Weitz H., Worms K.H. Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VIII. Die katalytische Darstellung des schwarzen Phosphors. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1955**; 280: 1-3, 119-133.
89. Lange S., Schmidt P., Nilges T. Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus. *Inorganic Chemistry* **2007**; 46: 10, 4028-4035.
90. Köpf M., Eckstein N., Pfister D. et al. Access and *in situ* growth of phosphorene-precursor black phosphorus. *Journal of Crystal Growth* **2014**; 405: 6-10.
91. Scholz U.D., Jeitschko W., Reehuis M. The polyphosphides NbMn<sub>2</sub>P<sub>12</sub>, MoMn<sub>2</sub>P<sub>12</sub>, and WMn<sub>2</sub>P<sub>12</sub> with TiMn<sub>2</sub>P<sub>12</sub>-type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **1988**; 74: 2, 260-267.
92. Schachter R., Michel C.G., Kuck M.A. et al. Semiconductor properties of polyphosphides. *Applied Physics Letters* **1984**; 45: 3, 277-279.
93. Tian N., Yang Y., Liu D. et al. High Anisotropy in Tubular Layered Exfoliated KP<sub>15</sub>. *ACS Nano* **2018**; 12: 2, 1712-1719.
94. von Schnering H.G., Menke H. Ge<sub>38</sub>P<sub>8</sub>I<sub>8</sub> and Ge<sub>38</sub>As<sub>8</sub>I<sub>8</sub>, a New Class of Compounds with Clathrate Structure. *Angewandte Chemie International Edition* **1972**; 11: 1, 43-44.
95. Kovnir K.A., Zaikina J.V., Reshetova L.N. et al. Unusually High Chemical Compressibility of Normally Rigid Type-I Clathrate Framework: Synthesis and Structural Study of Sn<sub>24</sub>P<sub>19.3</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>8-x</sub> Solid Solution, the Prospective Thermoelectric Material. *Inorganic Chemistry* **2004**; 43: 10, 3230-3236.
96. Win XPOW, Version: 3.0.2.1, 2011, Stoe & Cie GmbH
97. Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2019/20, Villars P., Cenzual K.
98. X-Area, Version: 1.56, 2011, Stoe & Cie GmbH
99. X-Red32, Version: 1.62.2, 2015, Stoe & Cie GmbH
100. X-Shape, Version: 2.18, 2015, Stoe & Cie GmbH
101. Jana2006, Version: 06/12/2017, 2017, Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic Prag.
102. CRYSTAL 17 User's Manual, 2017, Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. University of Torino.
103. Syassen K. Ruby under pressure. *High Pressure Research* **2008**; 28: 2, 75-126.
104. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **1969**; 2: 2, 65-71.
105. Gonzales-Platas J., Alvaro M., Nestola F. et al. EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculation, analyses and teaching. *Journal of Applied Crystallography* **2016**; 49: 4, 1377-1382.
106. Dunn K.J., Ruoff A.L. First and second pressure derivatives of the bulk modulus of sodium. *Physical Review B* **1974**; 13: 6, 2271.
107. Hall J.J. Electronic Effects in the Elastic Constants of *n*-Type Silicon. *Physical Review* **1967**; 161: 3, 756-761.
108. Cohen M.L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Physical Review B* **1985**; 32: 12, 7988-7991.
109. Clark S.M., Zaug J.M. Compressibility of cubic white, orthorhombic black, rhombohedral black, and simple cubic black phosphorus. *Physical Review B* **2010**; 82: 13, 134111.
110. Menoni C.S., Hu J.Z., Spain I.L. Germanium at high pressures. *Physical Review B* **1986**; 34: 1, 362-368.
111. McSkimin H.J., Jayaraman A., Andreatch P. Elastic Moduli of GaAs at Moderate Pressures and the Evaluation of Compression to 250 kbar. *Journal of Applied Physics* **1967**; 38: 5, 2362-2364.
112. Patel H., Kumar P., Bhatt N.K. et al. Phonon spectrum and dynamical elastic constants of alkaline earth metal barium. *AIP Conference Proceedings* **2020**; 2220: 1, 130029.
113. Lam P.K.C., Marvin L., G. M. Analytic relation between bulk moduli and lattice constants. *Physical Review B* **1987**; 35: 17, 9190.

114. Olinger B., Shaner J.W. Lithium, Compression and High-Pressure Structure. *Science* **1983**; 219: 4588, 1071-1072.
115. Wang S.Q., Ye H.Q. Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure. *Physical Review B* **2002**; 66: 23, 235111.
116. Shi X., Chen H., Hao F. et al. Room-temperature ductile inorganic semiconductor. *Nature Materials* **2018**; 17: 5, 421-426.
117. Ott C., Reiter F., Baumgartner M. et al. Flexible and Ultrasoft Inorganic 1D Semiconductor and Heterostructure Systems Based on SnIP. *Advanced Functional Materials* **2019**; 29: 18, 1900233.
118. Liu X., Fahlman M. Electronic Structure Characterization of Soft Semiconductors. *Advanced Materials Interfaces* **2019**; 6: 16, 1900439.
119. Yu K.J., Yan Z., Han M. et al. Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics. *npj Flexible Electronics* **2017**; 1: 4.
120. Zheng Y.-Q., Wang J.-W., Pei J. One-dimensional (1D) micro/nanostructures of organic semiconductors for field-effect transistors. *Science China* **2015**; 58: 6, 937-946.
121. Shi Y.-L., Wang X.-D. 1D Organic Micro/Nanostructures for Photonics. *Advanced Functional Materials* **2021**; 31: 7, 2008149.
122. Sirringhaus H. Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Advanced Materials* **2014**; 29: 9, 1319-1335.
123. Park S., Vosguerichian M., Bao Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics. *Nanoscale* **2013**; 5.
124. Yao L., Guijarro N., Boudoire F. et al. Establishing Stability in Organic Semiconductor Photocathodes for Solar Hydrogen Production. *Journal of the American Chemical Society* **2020**; 142: 17, 7795-7802.
125. Br-P Binary Phase Diagram 0-25 at.% P: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials ([https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0907740](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0907740)), Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan
126. P-Sn Binary Phase Diagram 10-100 at.% Sn: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials ([https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0981017](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0981017)), Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan
127. Gullman J. The Crystal Structure of SnP. *Journal of Solid State Chemistry* **1990**; 87: 1, 202-207.
128. Shatruck M.M., Kovnir K.A., Shevelkov A.V. et al. First Tin Pnictide Halides  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  and  $\text{Sn}_{24}\text{As}_{19.3}\text{I}_8$ : Synthesis and the Clathrate-I Type of the Crystal Structure. *Inorganic Chemistry* **1999**; 38: 15, 3455-3457.
129. Sicherheitsdatenblatt  $\text{SnBr}_2$ , ThermoFisher Scientific, Aufgerufen am: 27.07.2021, <https://www.alfa.com/de/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=43430>.
130. Sicherheitsdatenblatt  $\text{PBr}_3$ , Merck, Aufgerufen am: 27.07.2021, [https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA\\_CHEM-822321?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA_CHEM-822321?Origin=PDP).
131. Sicherheitsdatenblatt  $\text{SnBr}_4$ , ThermoFisher Scientific, Aufgerufen am: 27.07.2021, <https://www.alfa.com/en/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=71120>.
132. Utrap A., Xiang N.Y., Nilges T. A yield-optimized access to double-helical SnIP via a Sn/SnI<sub>2</sub> approach. *Journal of Crystal Growth* **2017**; 475: 341-345.
133. Pielmeier M., Nilges T. Formation Mechanisms for Phosphorene and SnIP. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**; 60: 12, 6816-6823.
134. Zhang Y., Evans J.R.G., Yang S. Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**; 56: 2, 328-337.

135. Nilges T., Schmidt P., Wehrich R. Phosphorus: The Allotropes, Stability, Synthesis, and Selected Applications. In: Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. **2018**: 1-18. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2643>
136. Vurgaftman I., Meyer J.R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics* **2001**; 89: 11, 5815.
137. Schmidt H., Pickenhain R., Böhm G. Chemical and structural effects of two-dimensional isovalent substitutions in A(III)-B(V) semiconductors. *Physical Review B* **2002**; 65: 4, 045323.
138. Schäfer K., Benndorf C., Eckert H. et al. PbP7 - a polyphosphide with a three-dimensional [P<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> network of condensed and P-bridged P<sub>6</sub> hexagons. *Dalton Transactions* **2014**; 43: 33, 12706-12710.
139. Lan C., Dong R., Zhou Z. et al. Large-Scale Synthesis of Freestanding Layer-Structured PbI<sub>2</sub> and MAPbI<sub>3</sub> Nanosheets for High-Performance Photodetection. *Advanced Materials* **2017**; 29: 39.
140. Hui S., Xinghua Z., Dingyu Y. et al. Electrical and  $\gamma$ -ray energy spectrum response properties of PbI<sub>2</sub> crystal grown by physical vapor transport. *Journal of Semiconductors* **2012**; 33: 5.
141. Schäfer H., Trenkel M. Die Katalysierte Sublimation des roten Phosphors. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1972**; 391: 1, 11-18.
142. Kuck M.A., Baumann J.A., Michel C.G. et al. Preparation of large single crystal monoclinic phosphorus. *Journal of Crystal Growth* **1984**; 68: 2.
143. Ruck M., Hoppe D., Wahl B. et al. Fibrous Red Phosphorus. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**; 44: 46.
144. Pfister D. Reaktivität von Phosphor mit Hauptgruppenmetallhalogeniden. Technische Universität München; **2017**.
145. Zhang L., Gu M., Li L. et al. High Yield Synthesis of Violet Phosphorus Crystals. *Chemistry of Materials* **2020**; 32: 17, 7363-7369.
146. Sendova M., Flahaut E., DeBono B. Raman spectroscopy of PbI<sub>2</sub>-filled double-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* **2005**; 98: 10, 104304.
147. Olego D.J., Baumann J.A., Kuck M.A. et al. The Microscopic Structure of Bulk Amorphous Red Phosphorus: A Raman Scattering Investigation. *Solid State Communications* **1984**; 52: 3, 311-314.
148. Li L., Wang W., Gong P. et al. 2D GeP: An Unexploited Low-Symmetry Semiconductor with Strong In-Plane Anisotropy. *Advanced Materials* **2018**; 30: 14, 1706771.
149. Nam K.-H., Jeon K.-J., Park C.-M. Layered germanium phosphide-based anodes for high-performance lithium- and sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials* **2019**; 17: 78-87.
150. Yang B., Nie A., Chang Y. et al. Metallic layered germanium phosphide GeP<sub>5</sub> for high rate flexible all-solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**; 6: 40, 19409-19416.

## 9 Anhang

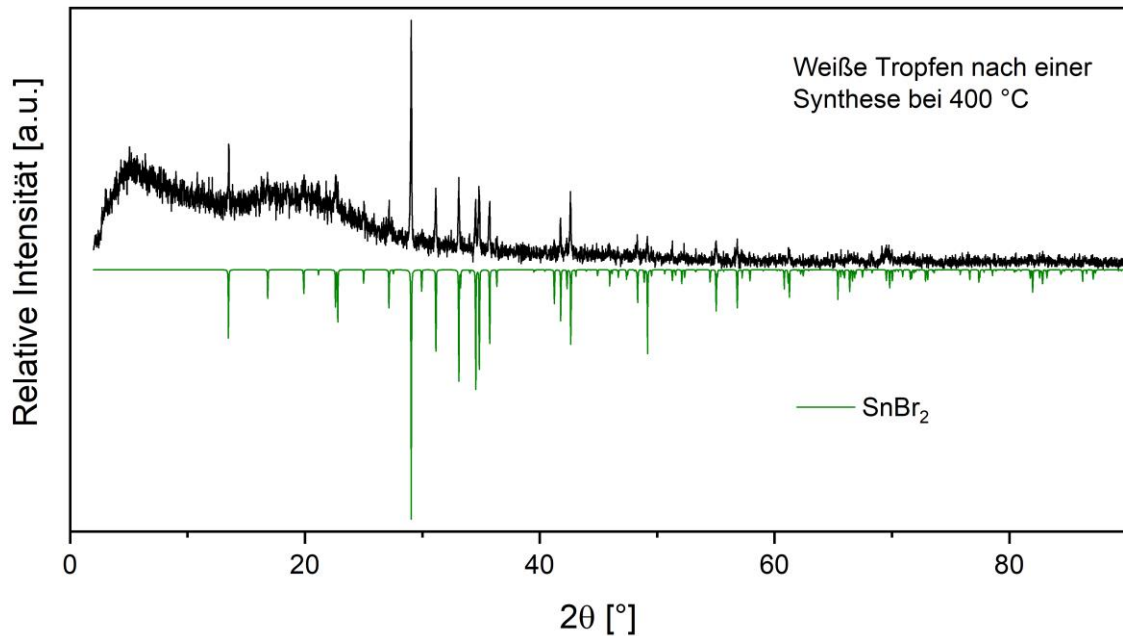


Abbildung 9-1: Pulverdiffraktogramm eines weißen Tropfens, der sich bei einer Synthese bei 400 °C im kälteren Teil der Ampulle gebildet hat. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Difraktogramm von SnBr<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

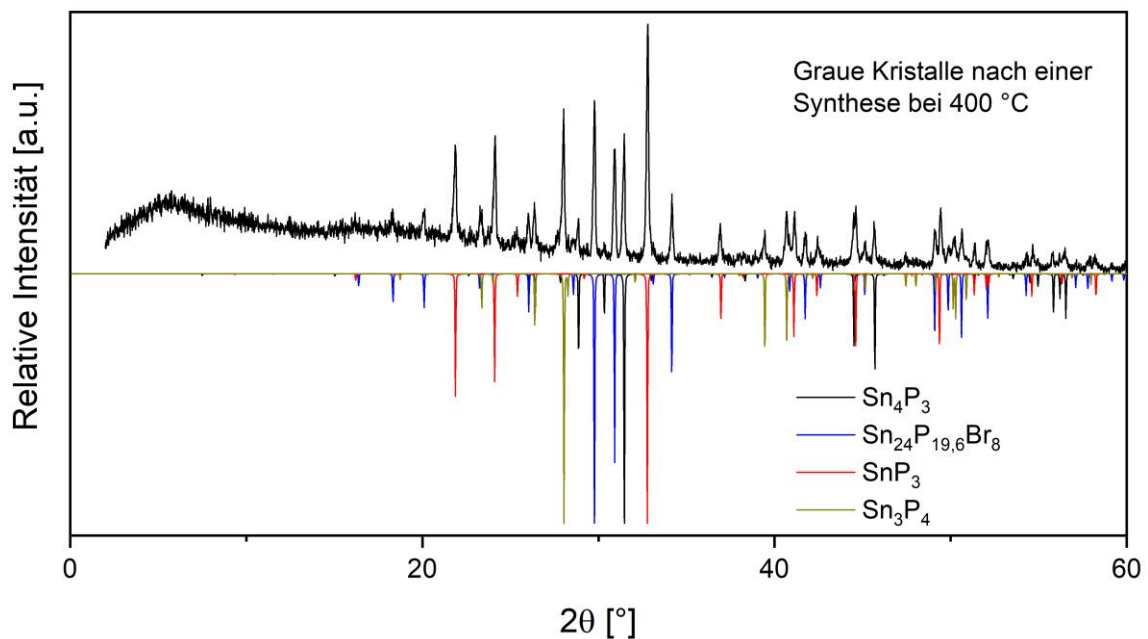


Abbildung 9-2: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Difraktogramme von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> und SnP<sub>3</sub> und Sn<sub>3</sub>P<sub>4</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

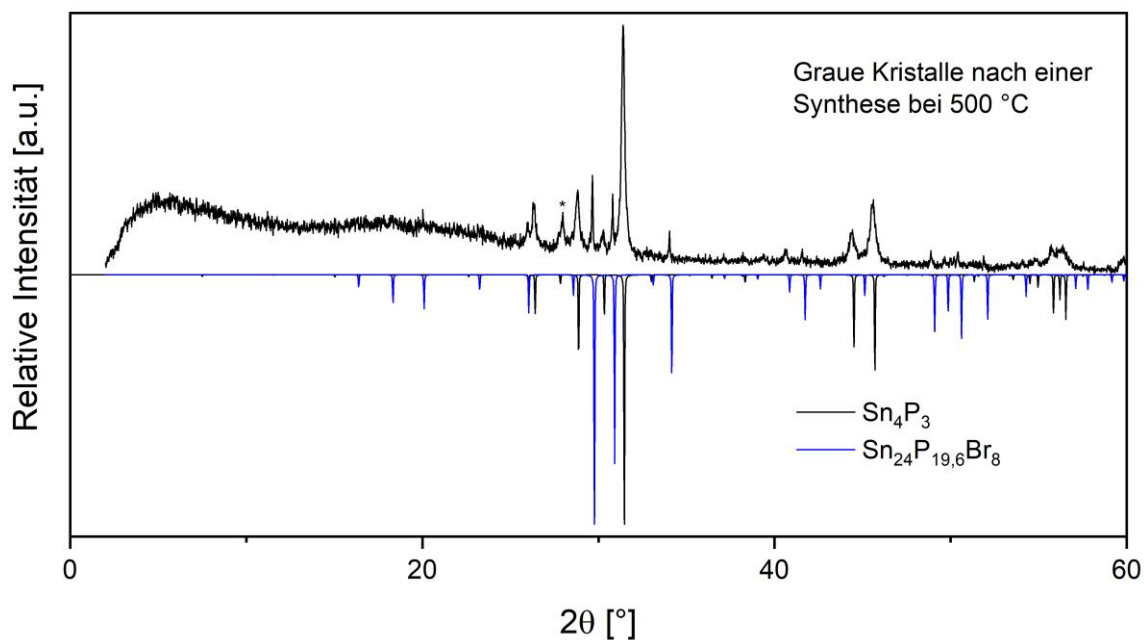


Abbildung 9-3: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 500 °C gebildet haben. Der Stern markiert einen Reflex, der dem Hauptreflex von Sn<sub>3</sub>P<sub>4</sub> zugeordnet werden konnte. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> und Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

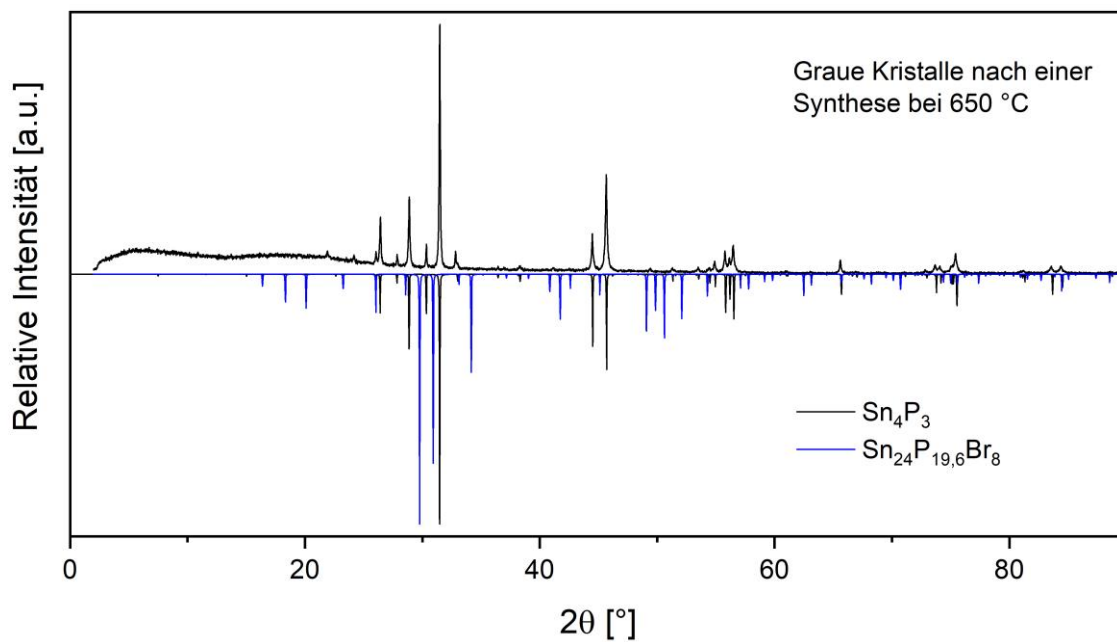


Abbildung 9-4: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 650 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> und Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

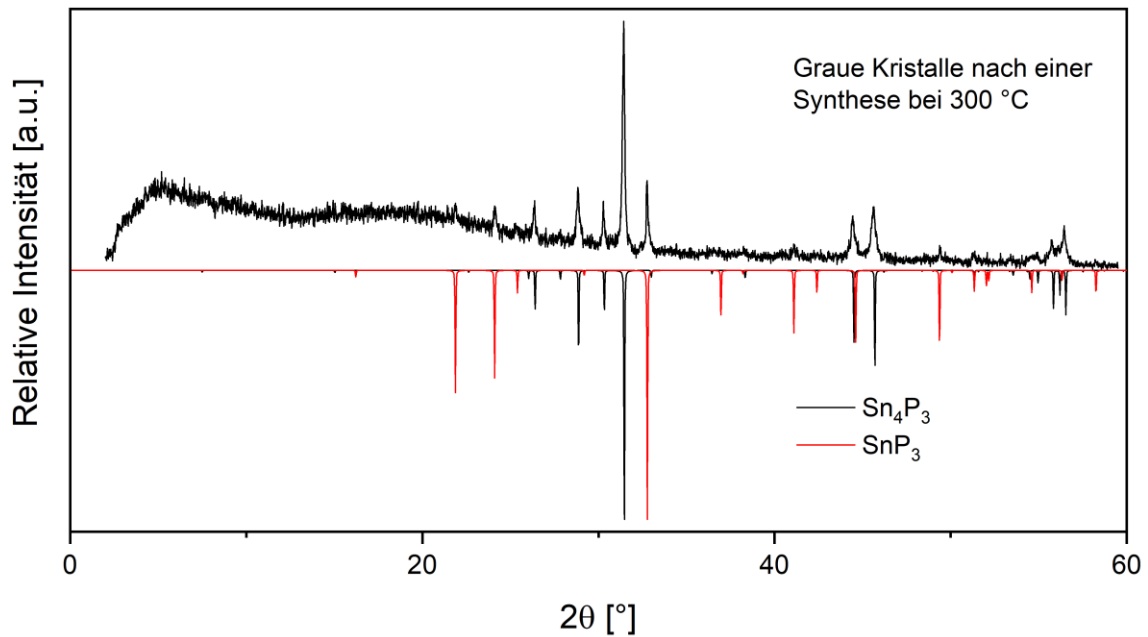


Abbildung 9-5: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 650 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

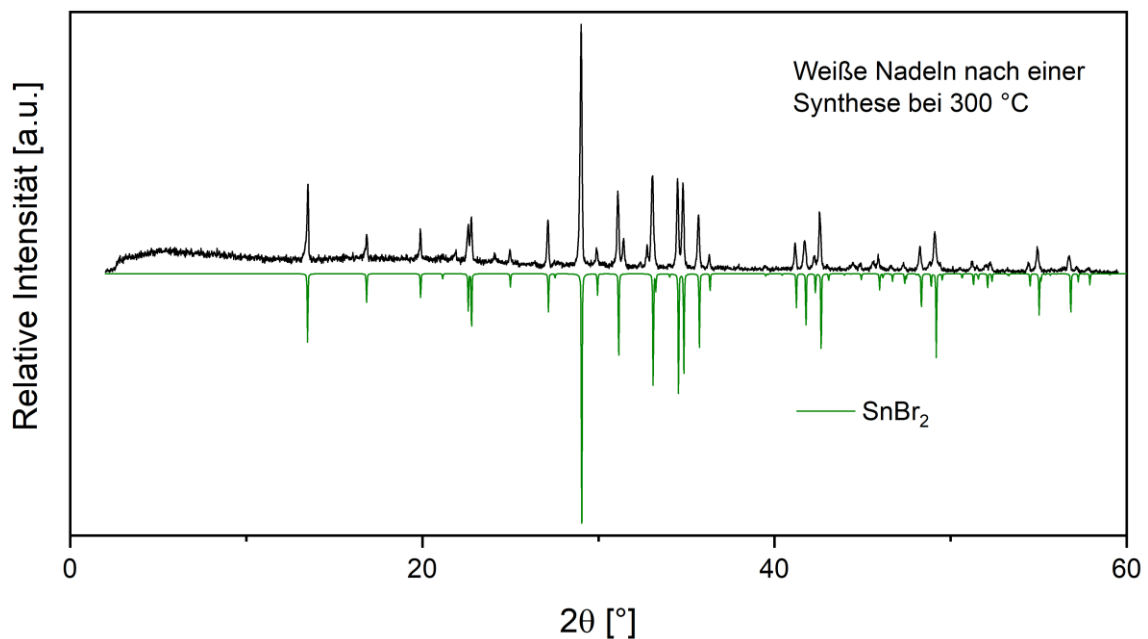


Abbildung 9-6: Pulverdiffraktogramm der weißen Nadeln, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnBr}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

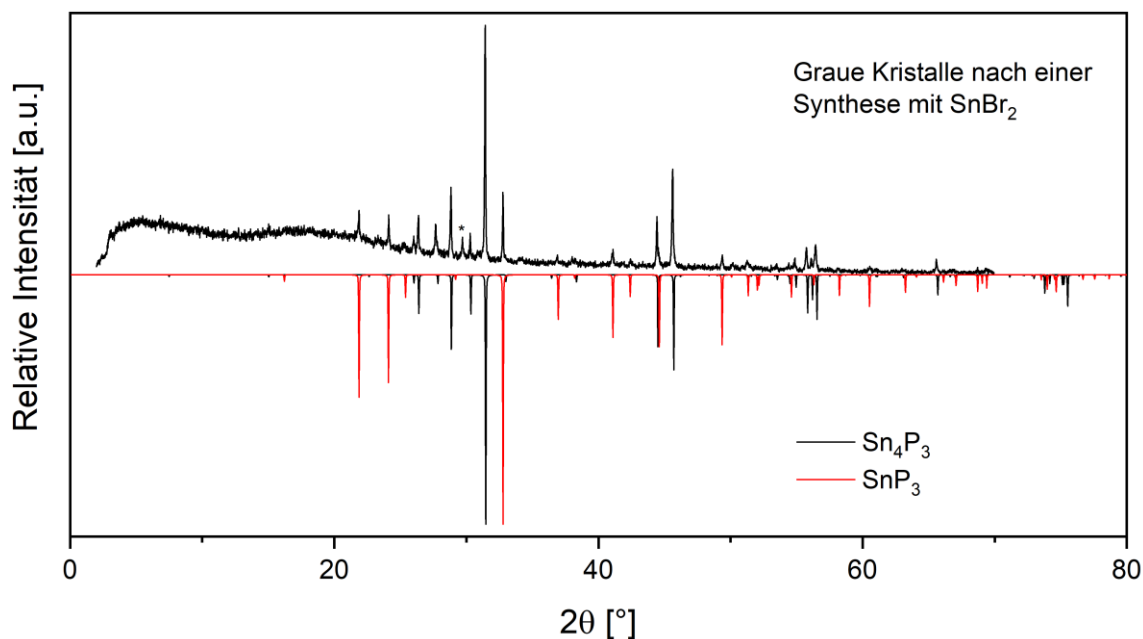


Abbildung 9-7: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  bei  $300\text{ °C}$  gebildet haben. Der Stern markiert einen Reflex, der dem Hauptreflex von  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  zugeordnet werden konnte. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

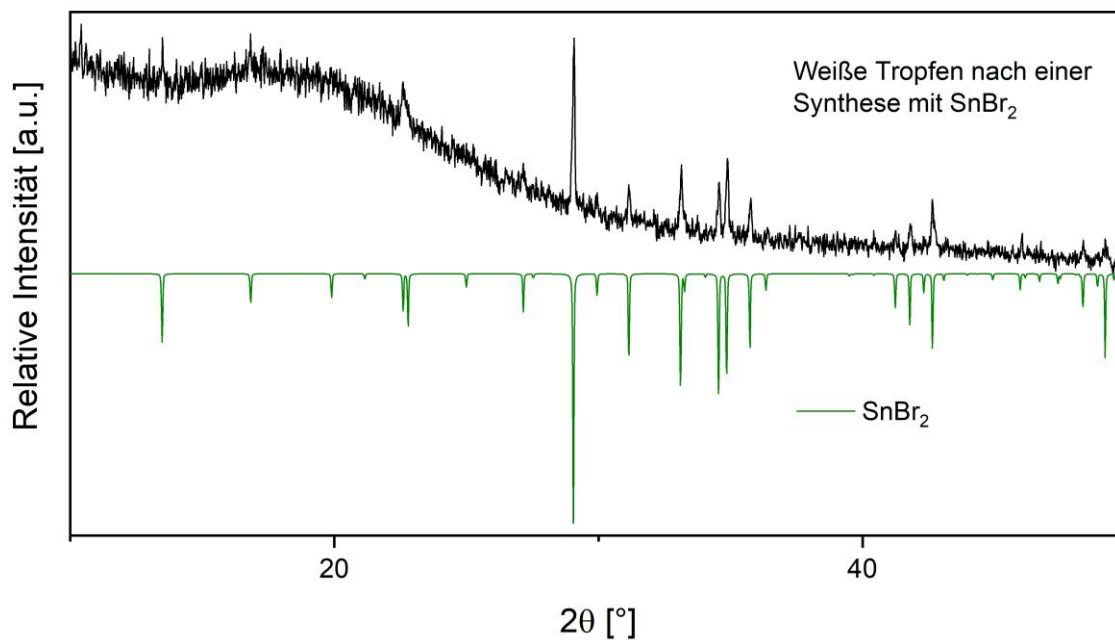


Abbildung 9-8: Pulverdiffraktogramm der weißen Tropfen, die sich im kälteren Bereich der Ampulle während einer Synthese mit  $\text{SnBr}_2$  bei  $300\text{ °C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Diffraktogramm von  $\text{SnBr}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

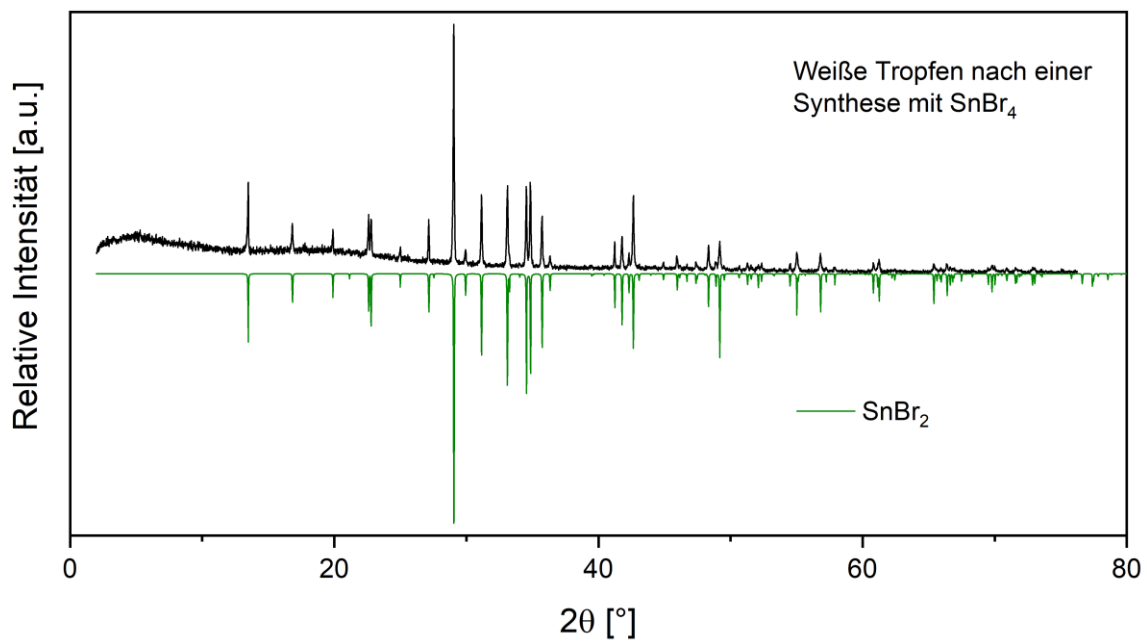


Abbildung 9-9: Pulverdiffraktogramm der weißen Tropfen, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und SnBr<sub>4</sub> bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist dazu das berechnete Diffraktogramm von SnBr<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

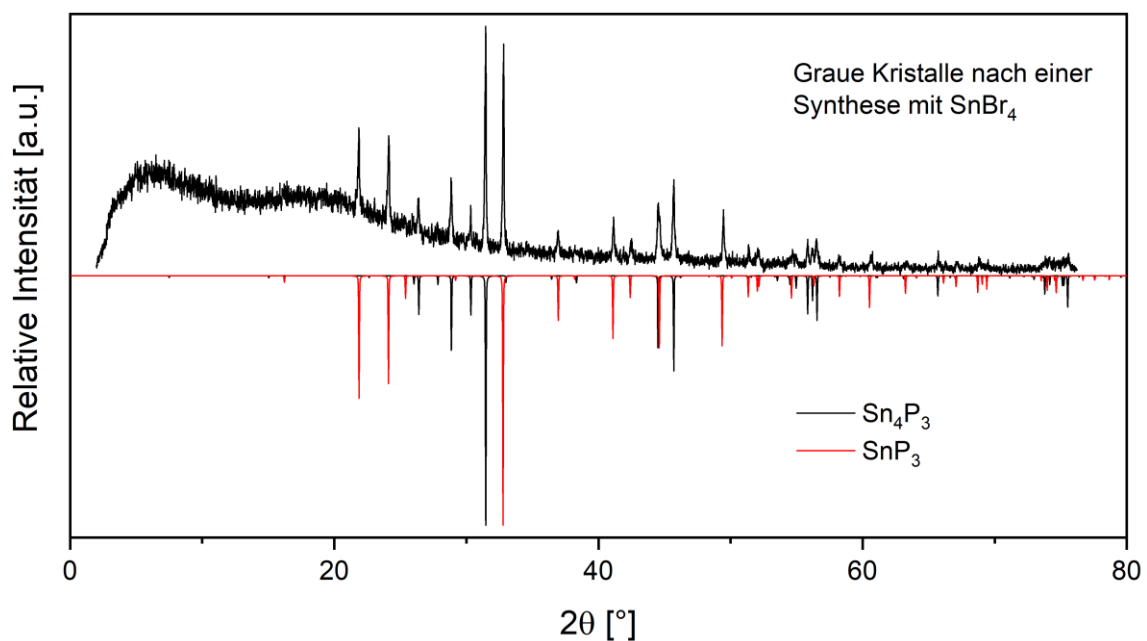


Abbildung 9-10: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und SnBr<sub>4</sub> bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und SnP<sub>3</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.



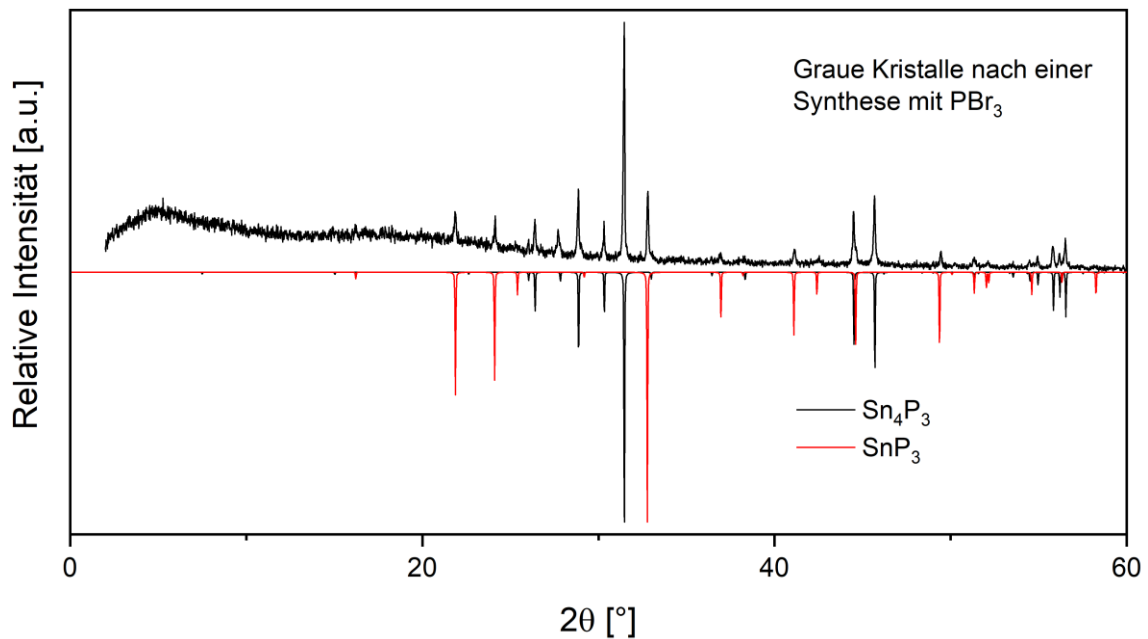


Abbildung 9-11: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und PBr<sub>3</sub> bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und SnP<sub>3</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

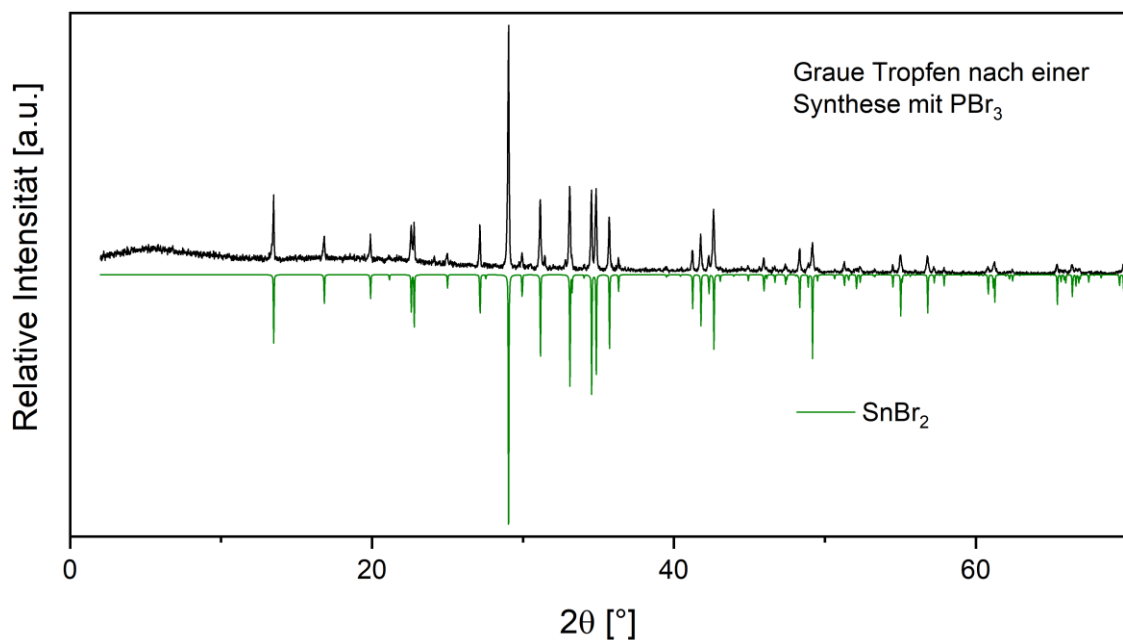


Abbildung 9-12: Pulverdiffraktogramm der grauen Tropfen, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Zinn und PBr<sub>3</sub> bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von SnBr<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

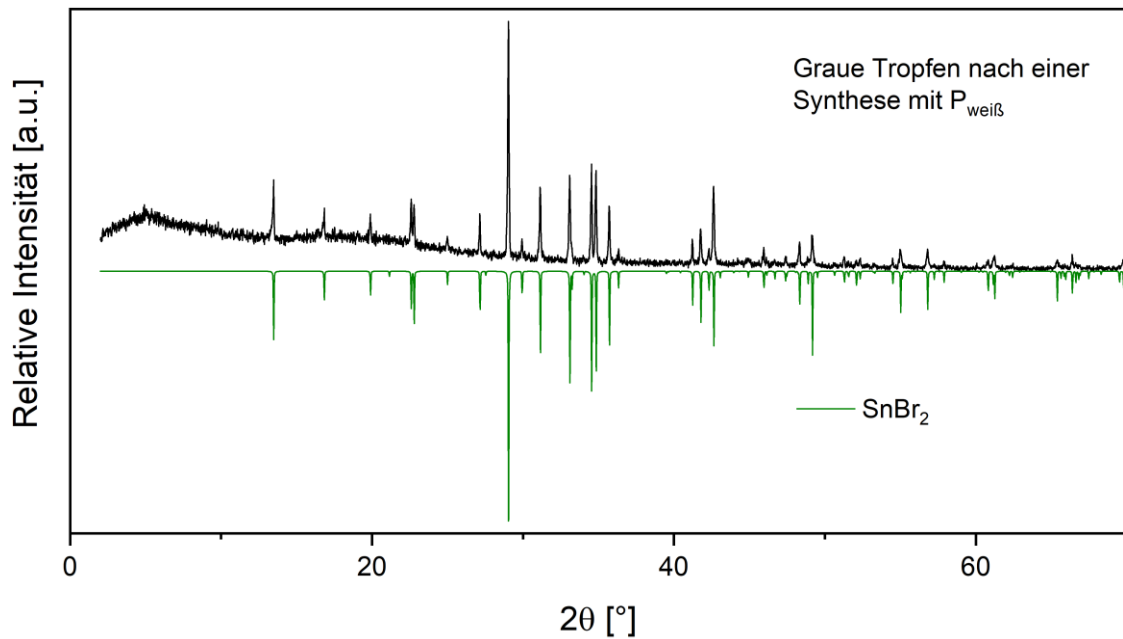


Abbildung 9-13: Pulverdiffraktogramm der grauen Tropfen, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Synthese mit weißem Phosphor, Zinn und SnBr<sub>2</sub> bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von SnBr<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

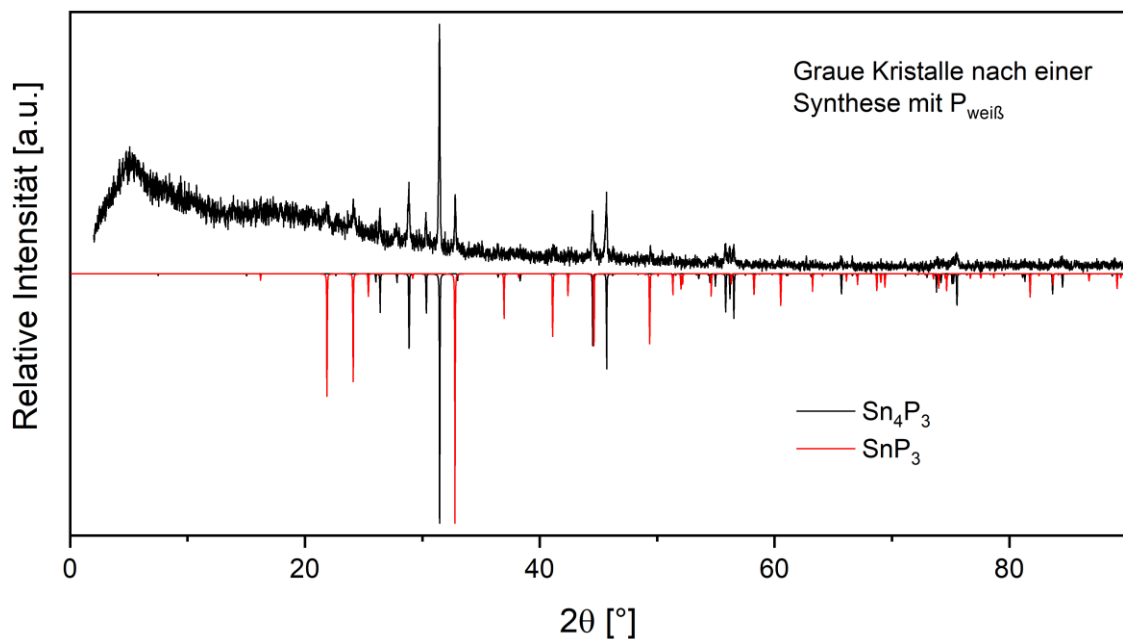


Abbildung 9-14: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit weißem Phosphor, Zinn und SnBr<sub>2</sub> bei 300 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> und SnP<sub>3</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

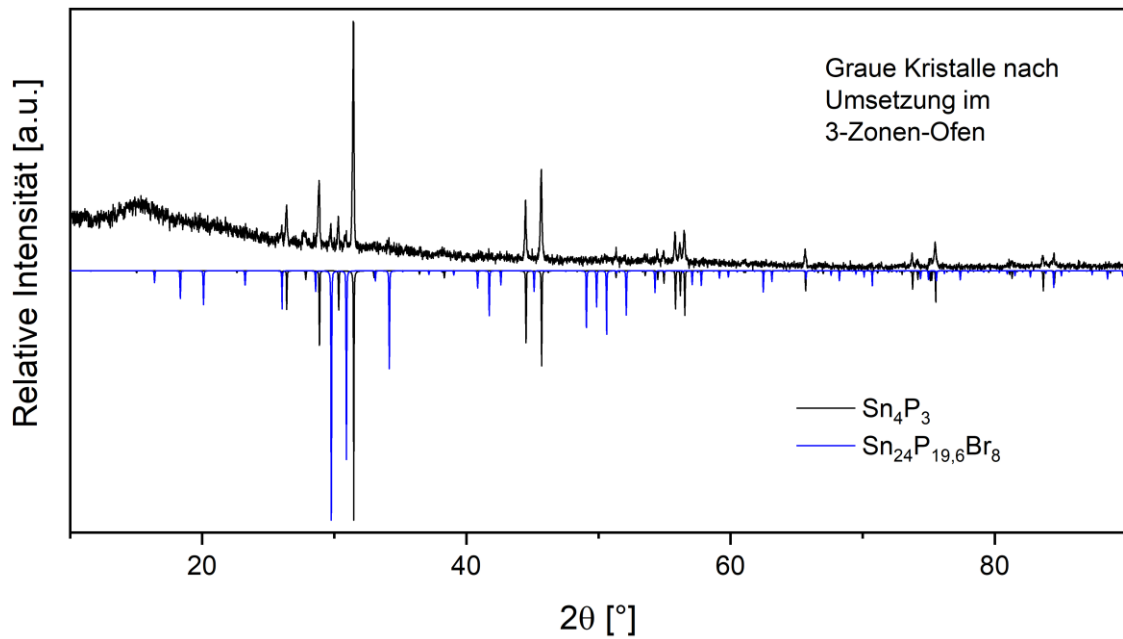


Abbildung 9-15: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer im 3-Zonen-Ofen gebildet haben. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,6}\text{Br}_8$  und  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

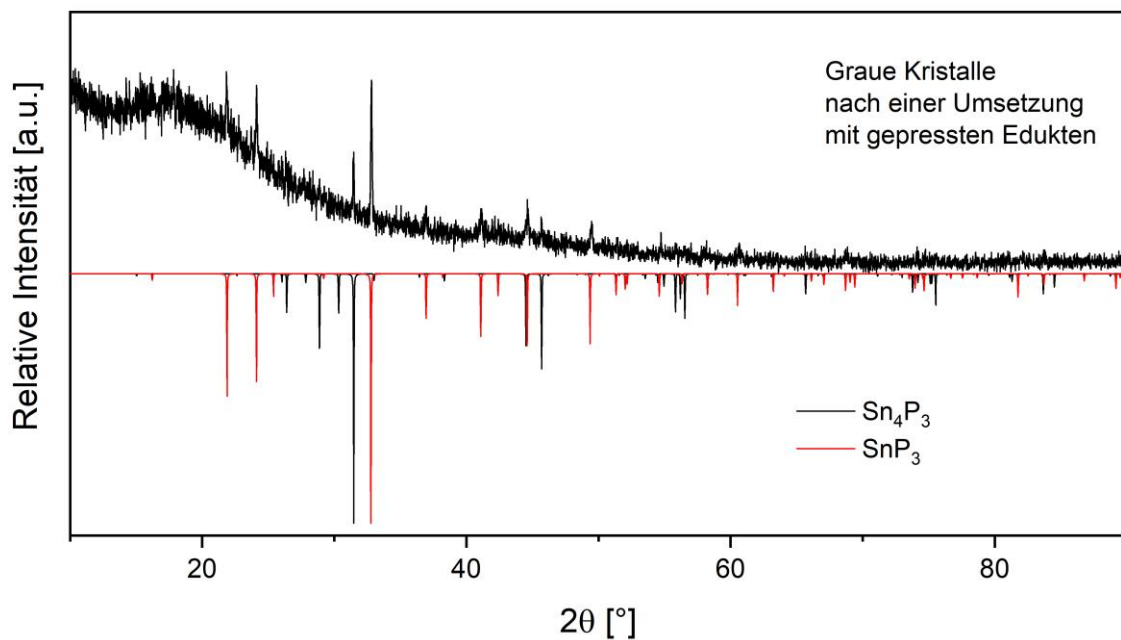


Abbildung 9-16: Pulverdiffraktogramm der grauen Kristalle, die sich im heißen Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Zinn und  $\text{SnBr}_2$  bei 300 °C gebildet haben. Die Edukte wurden vorher zu einer Tablette gepresst. Zum Vergleich sind dazu die berechneten Diffraktogramme von  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  und  $\text{SnP}_3$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

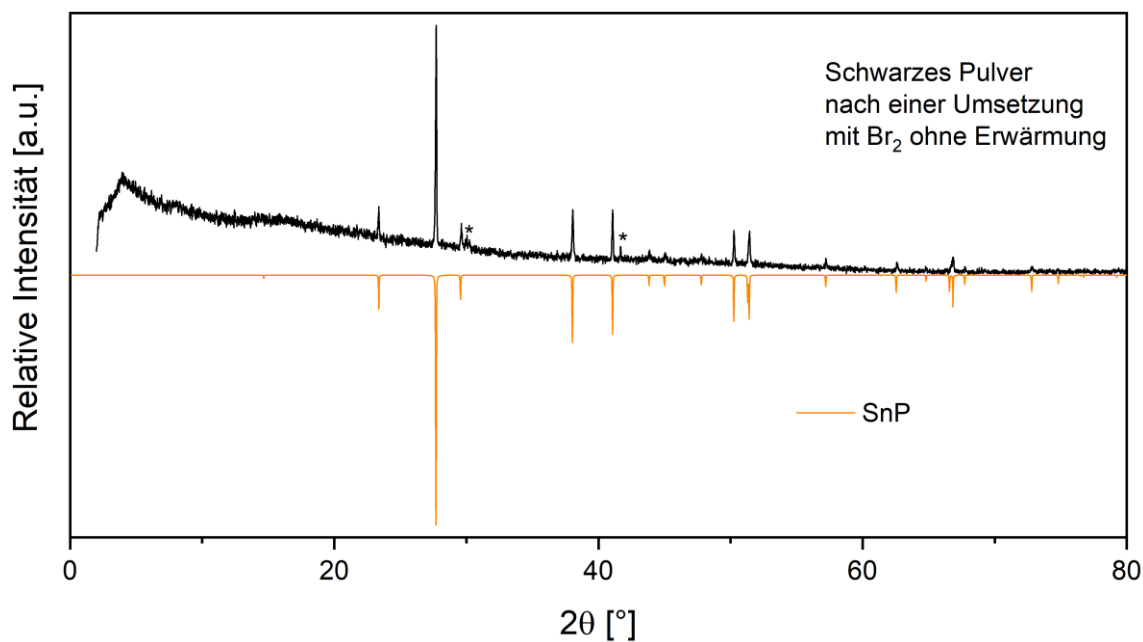


Abbildung 9-17: Pulverdiffraktogramm des schwarzen Pulvers auf der rechten Seite der sternförmigen Ampulle nach einer Synthese mit Br<sub>2</sub> und SnP. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von SnP mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren zwei Reflexe, die der Verbindung Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub> zugeordnet werden konnten.

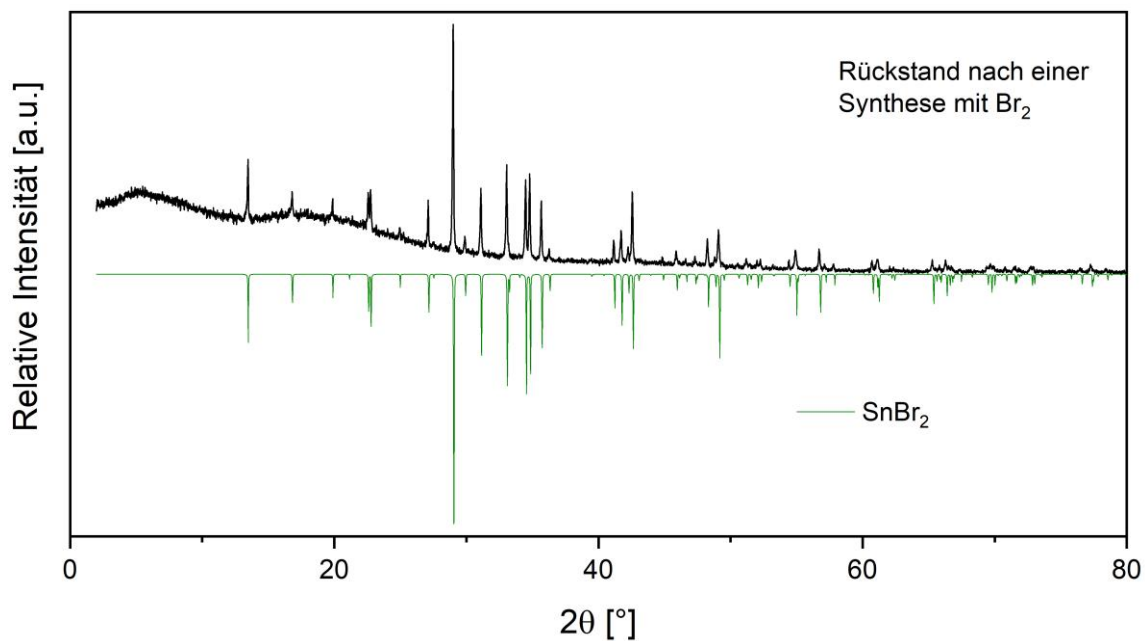


Abbildung 9-18: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit SnP und Br<sub>2</sub> bei 300 °C. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von SnBr<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

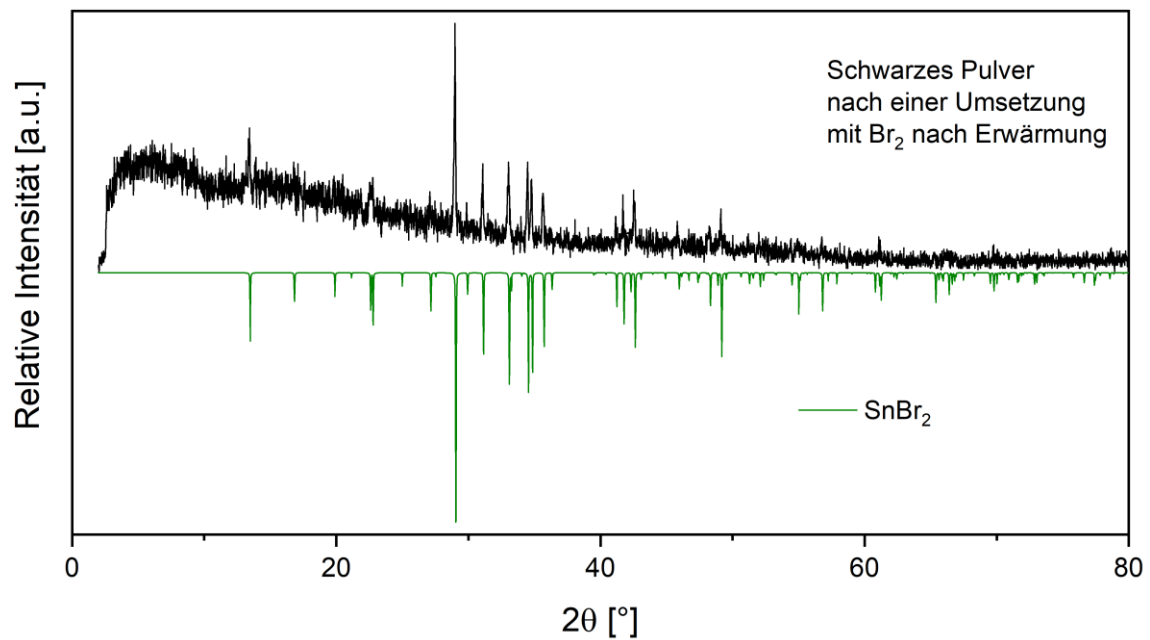


Abbildung 9-19: Pulverdiffraktogramm des schwarzen Pulvers auf der rechten Seite der sternförmigen Ampulle nach einer Synthese mit Br<sub>2</sub> und SnP nach der Umsetzung bei 300 °C. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von SnBr<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

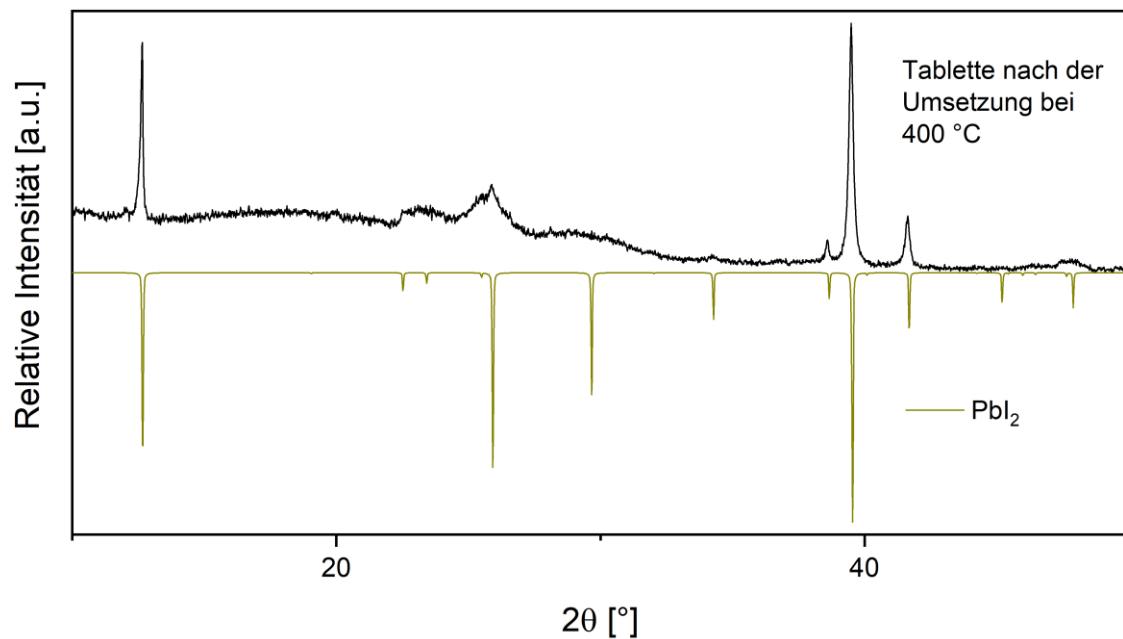


Abbildung 9-20: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und PbI<sub>2</sub> bei 400 °C. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von PbI<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

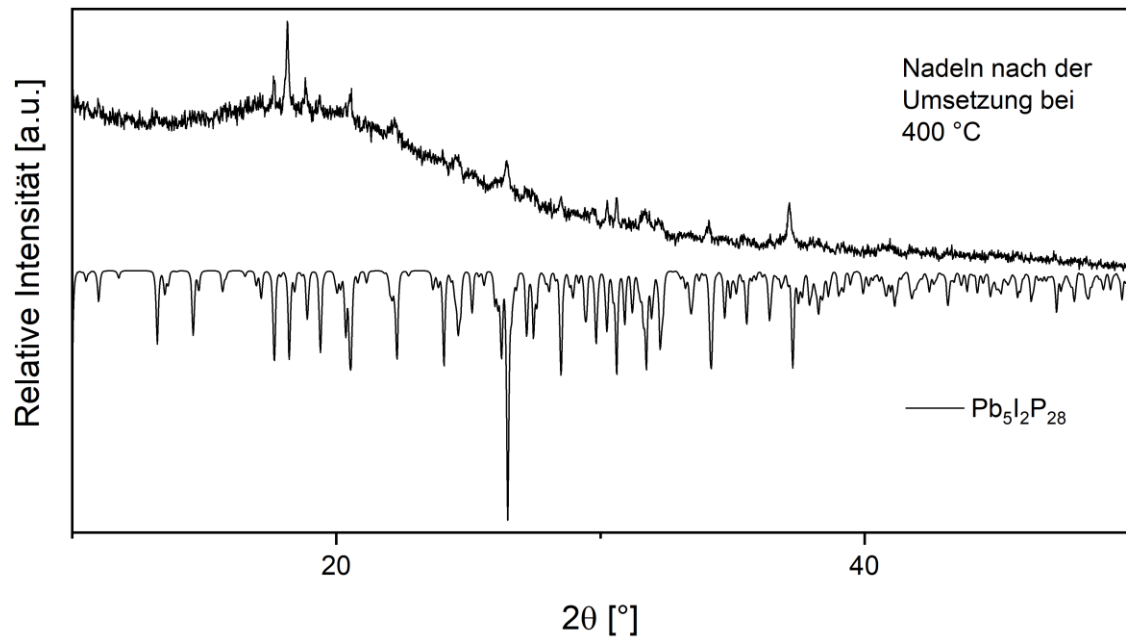


Abbildung 9-21: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich auf der Tablette im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechneten Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

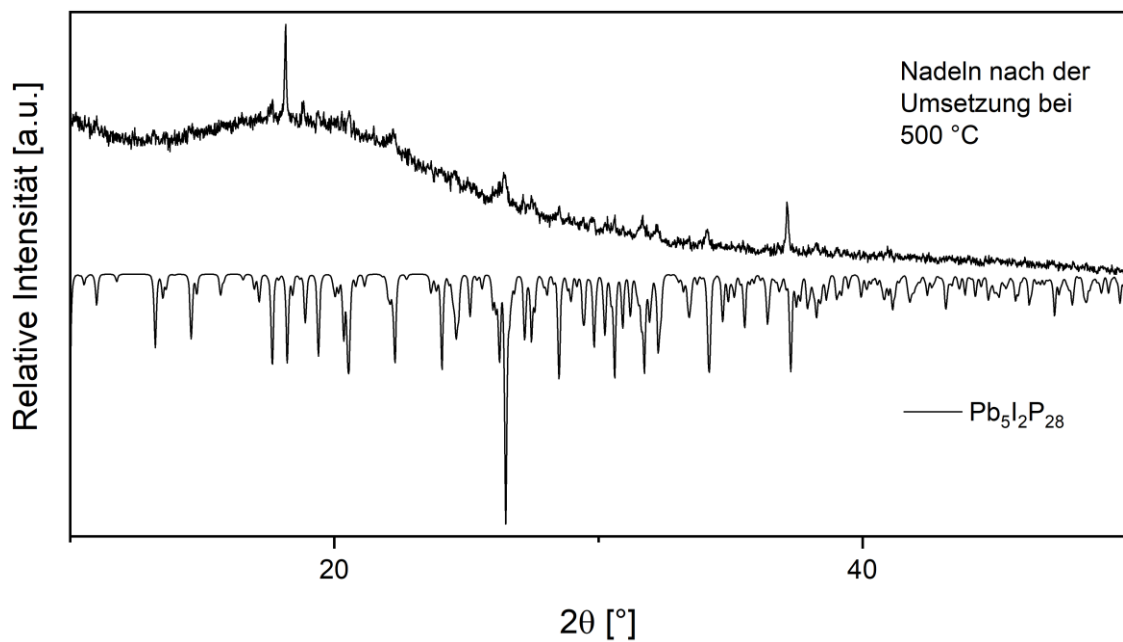


Abbildung 9-22: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich auf der Tablette im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei 500 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechneten Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

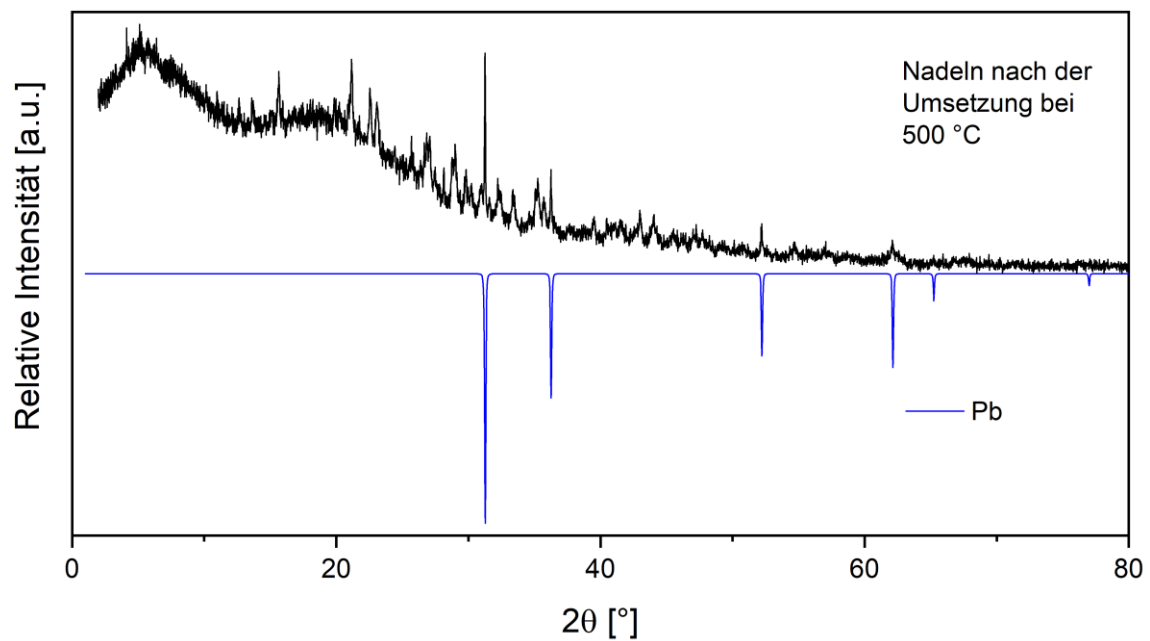


Abbildung 9-23: Pulverdiffraktogramm einiger Nadeln die sich im kalten Bereich der Ampulle nach einer Umsetzung bei 500 °C mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei 500 °C abgeschieden haben. Zum Vergleich sind darunter das berechneten Diffraktogramm von Pb mit negativen Intensitäten aufgetragen.

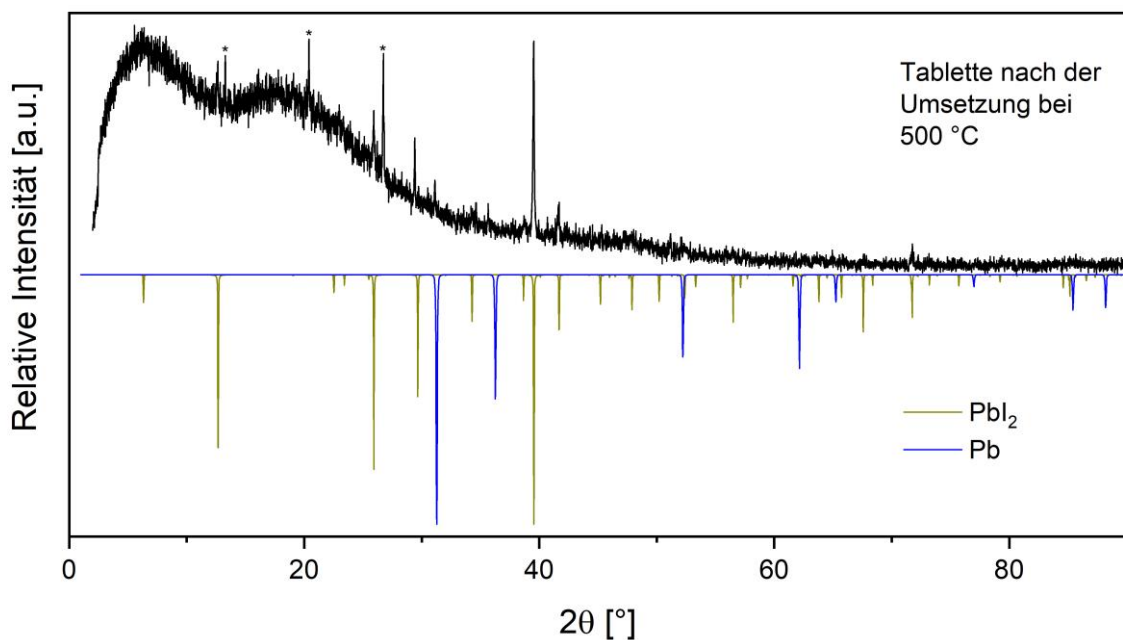


Abbildung 9-24: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei 500 °C. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren Reflexe von  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , die vermutlich bei der Präparation der Diffraktogramme entstanden sind.

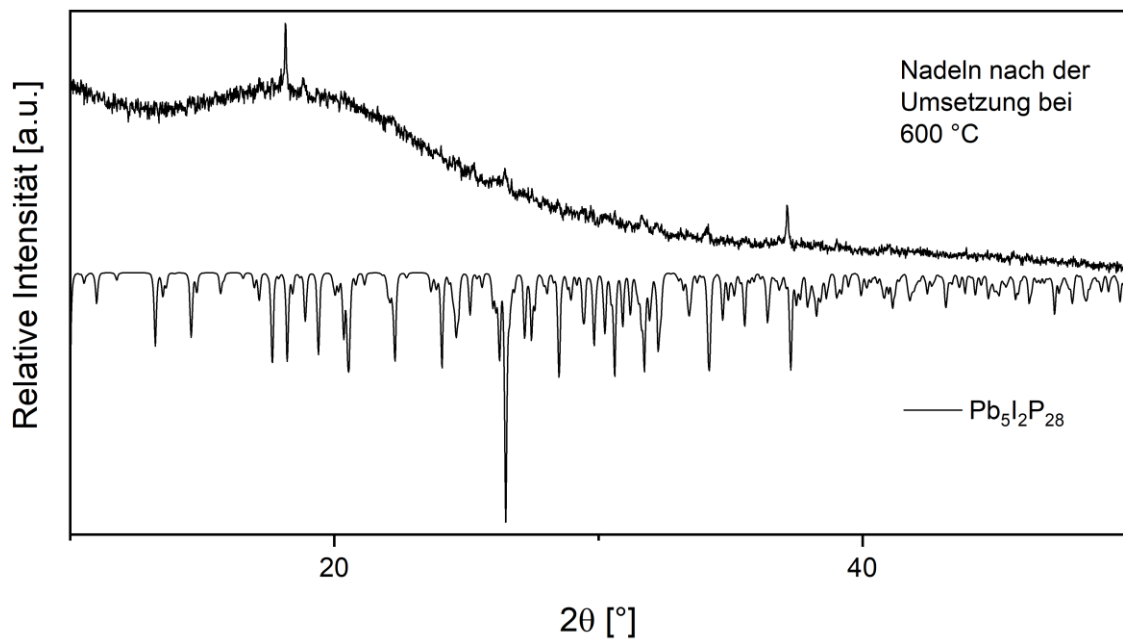


Abbildung 9-25: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich auf der Tablette im heißen Bereich der Ampulle während einer Synthese mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei 600 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechneten Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

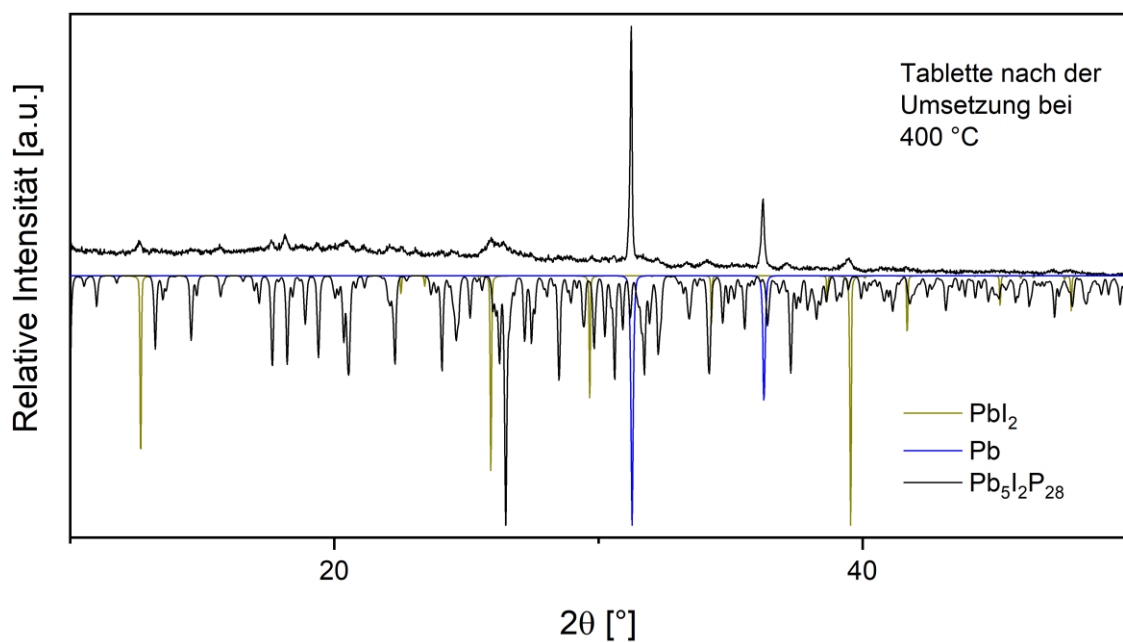


Abbildung 9-26: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $\text{I}_2$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{Pb}$  und  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.



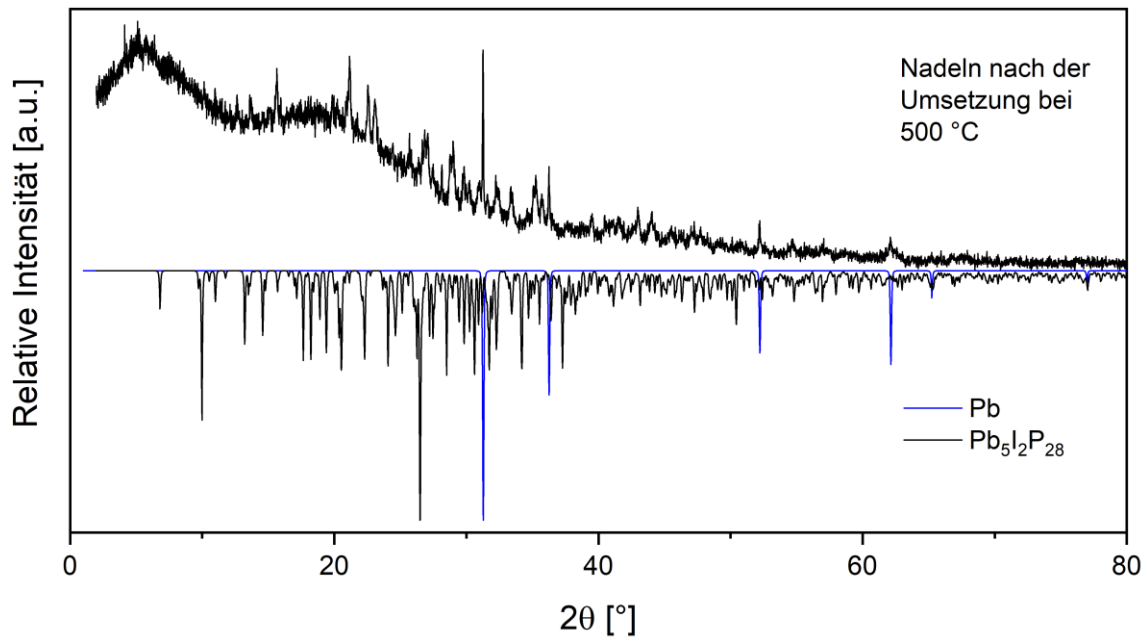


Abbildung 9-27: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $I_2$  bei 500 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $Pb_5I_2P_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

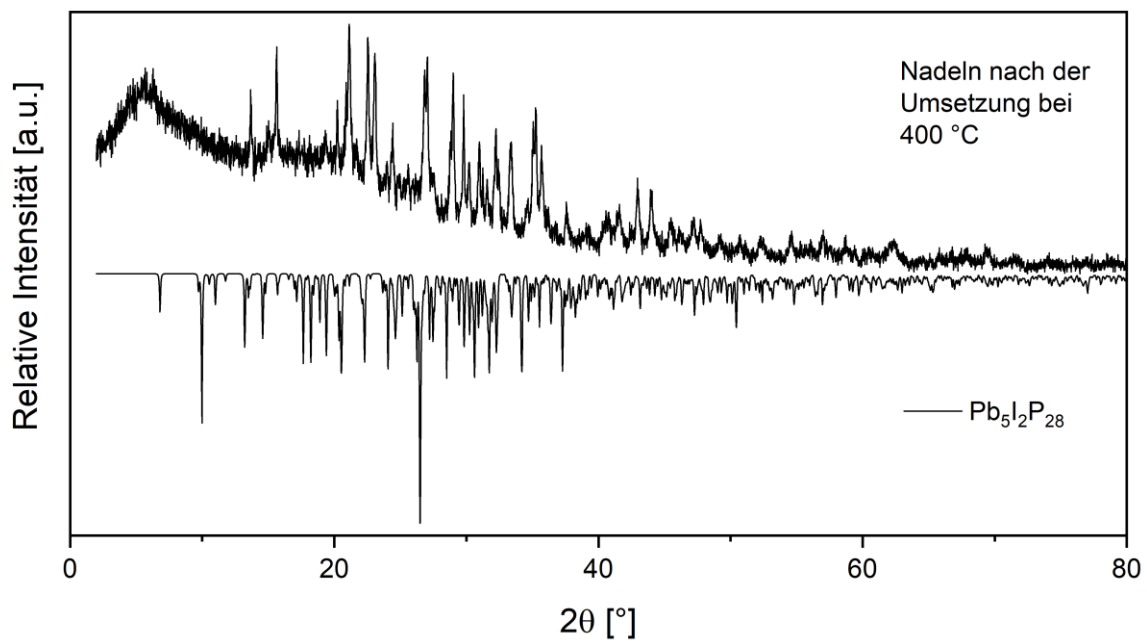


Abbildung 9-28: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $I_2$  bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $Pb_5I_2P_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

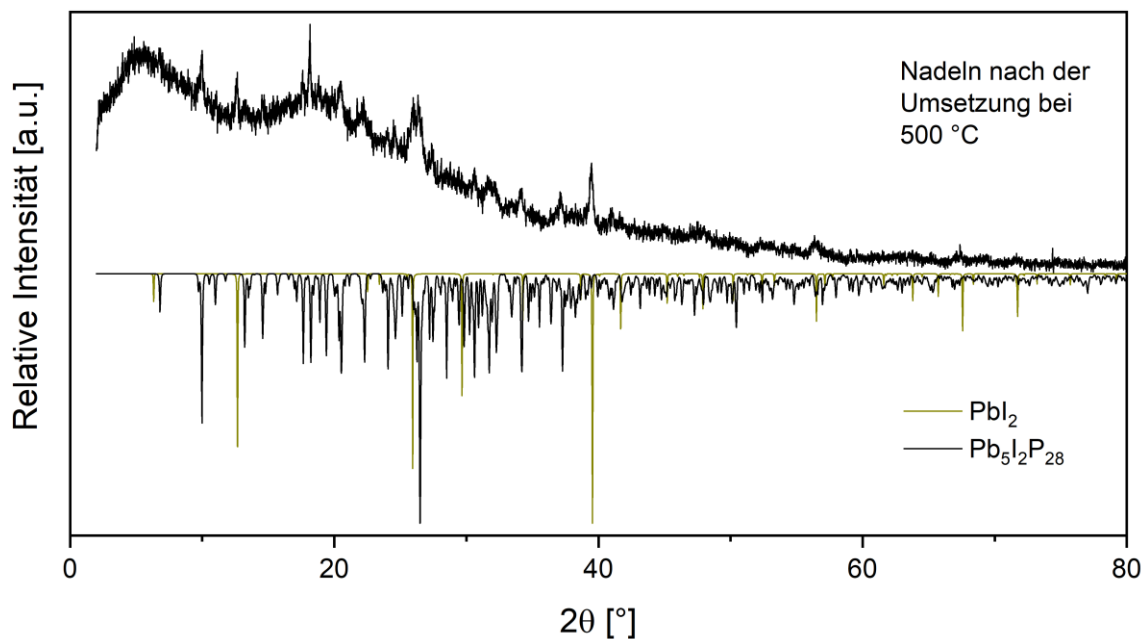


Abbildung 9-29: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $I_2$  bei 600 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von  $PbI_2$  und  $Pb_{5I_2P_{28}}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

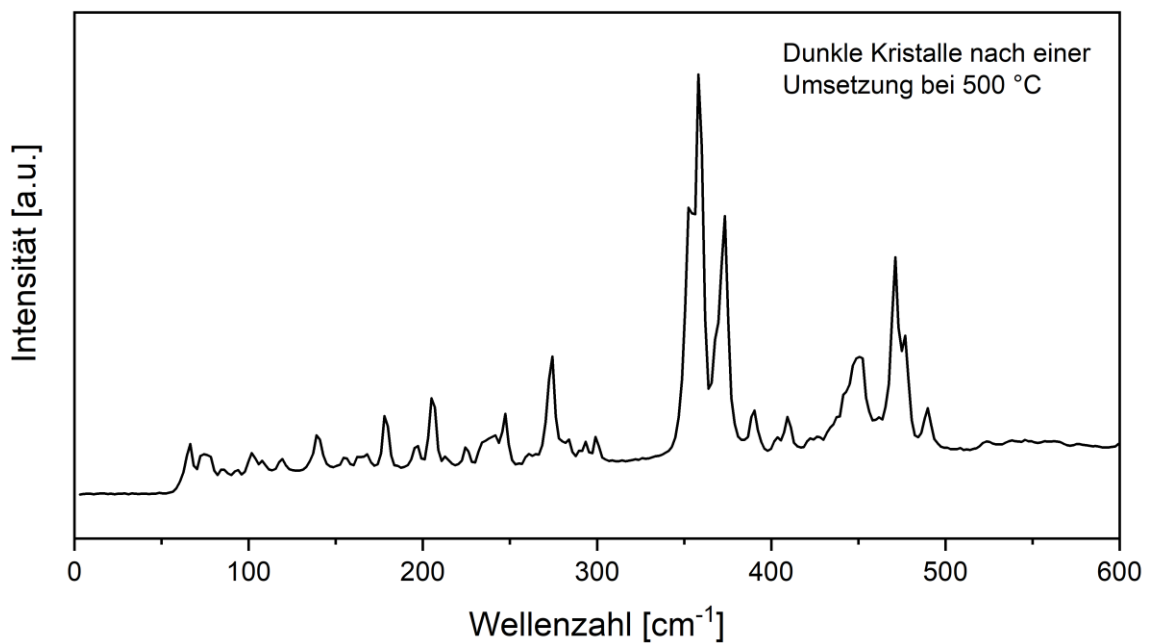


Abbildung 9-30: Ramanspektrum der dunklen Kristalle, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei und  $PbI_2$  bei 500 °C gebildet haben.

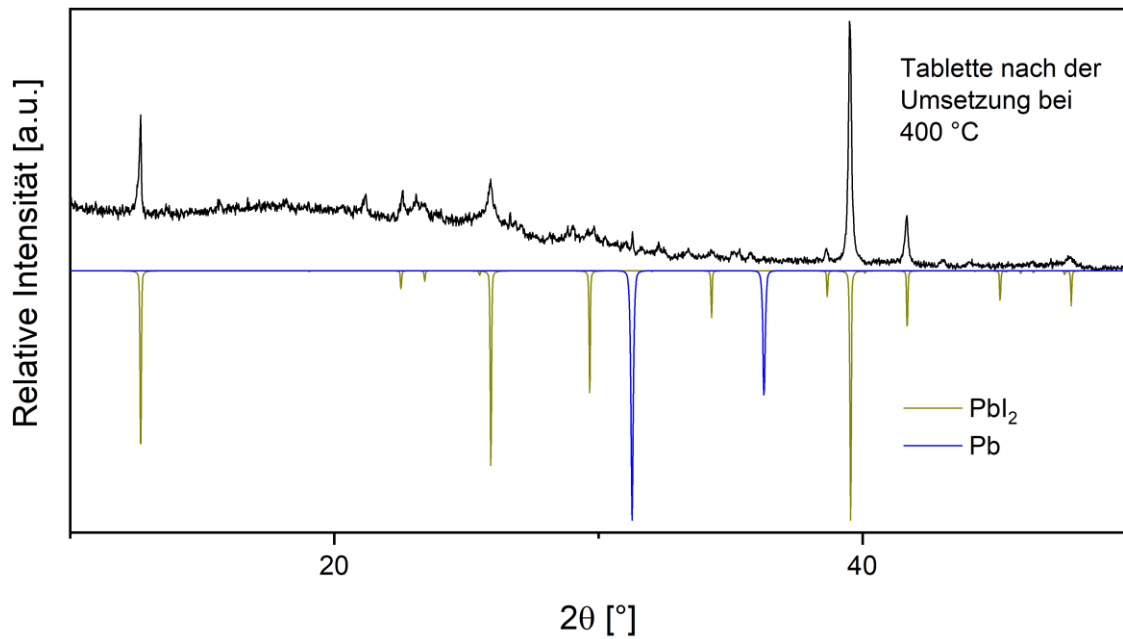


Abbildung 9-31: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und PbI<sub>2</sub> bei 400 °C. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und PbI<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

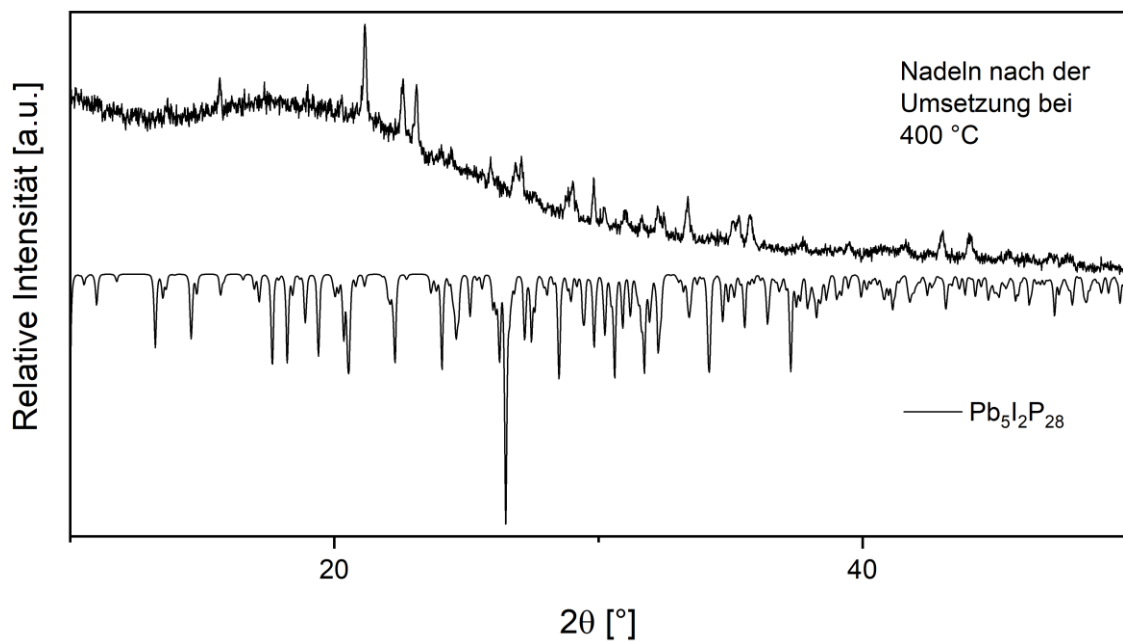


Abbildung 9-32: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und PbI<sub>2</sub> bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von Pb<sub>5</sub>I<sub>2</sub>P<sub>28</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen.

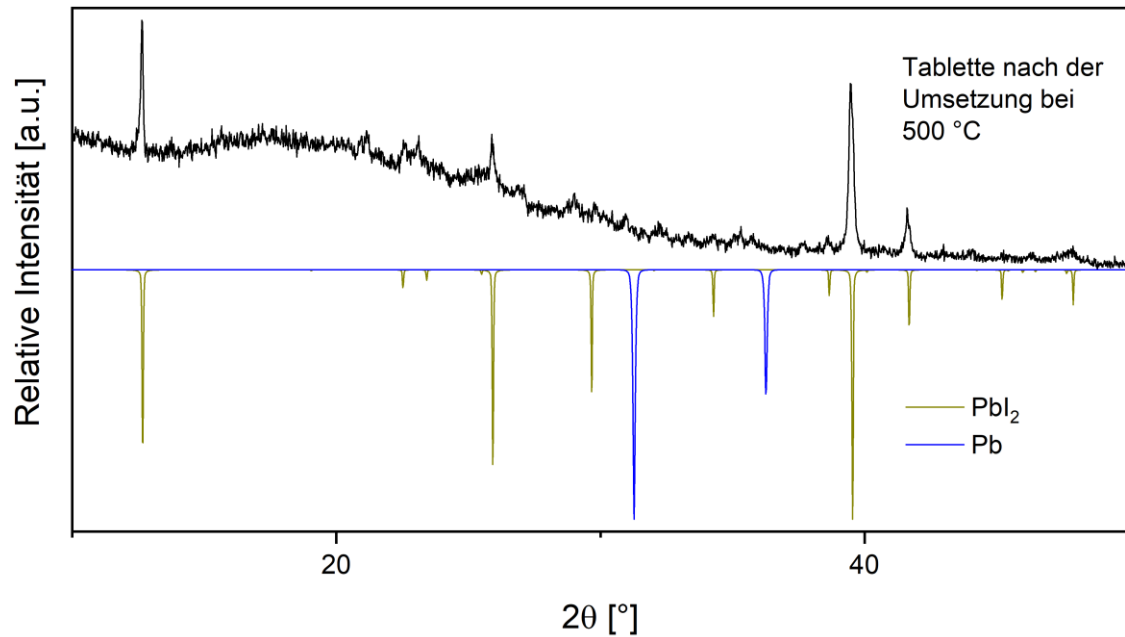


Abbildung 9-33: Pulverdiffraktogramm der Tablette im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei 500 °C. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und  $\text{PbI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

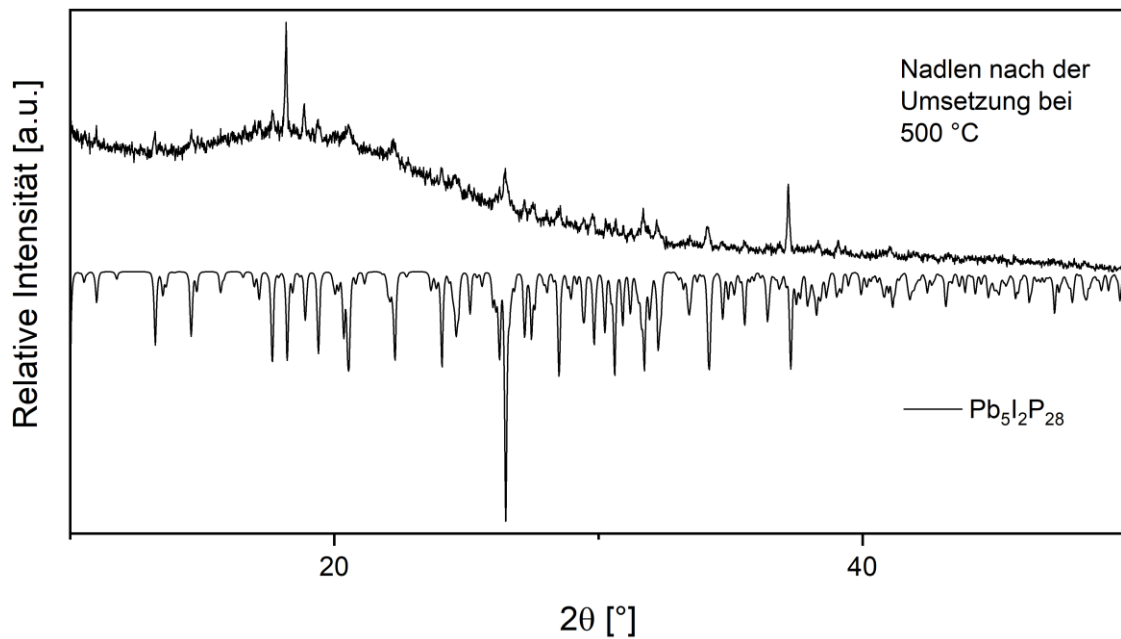


Abbildung 9-34: Pulverdiffraktogramm der silbernen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit weißem Phosphor, Blei und  $\text{PbI}_2$  bei 500 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

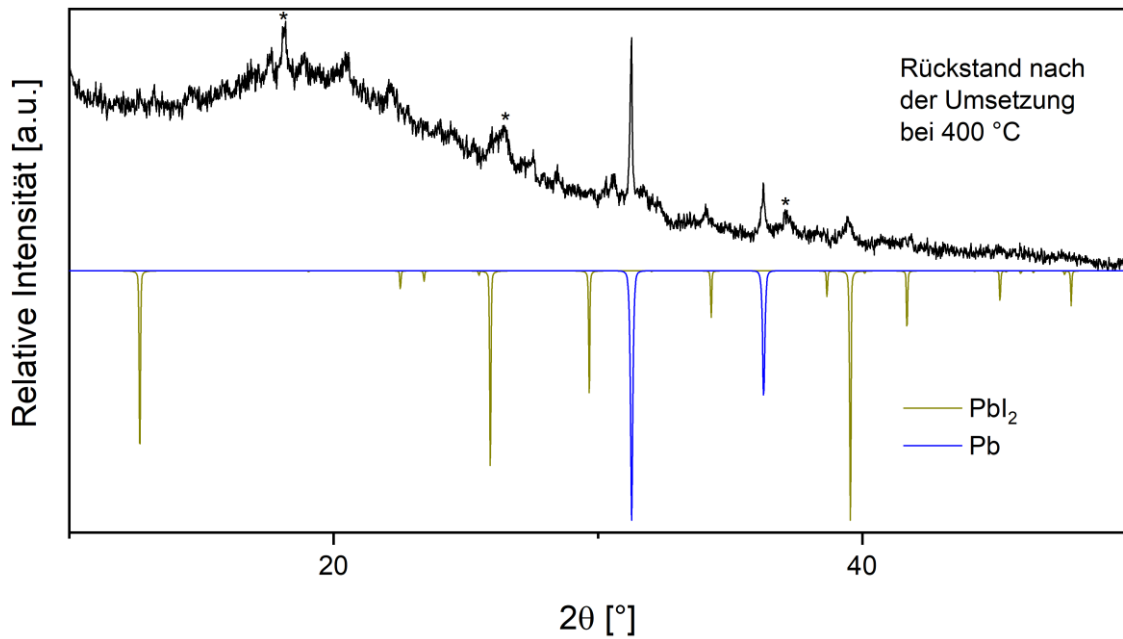


Abbildung 9-35: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und I<sub>2</sub> bei 400 °C. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und PbI<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren die stärksten Reflexe von Pb<sub>5</sub>I<sub>2</sub>P<sub>28</sub>.

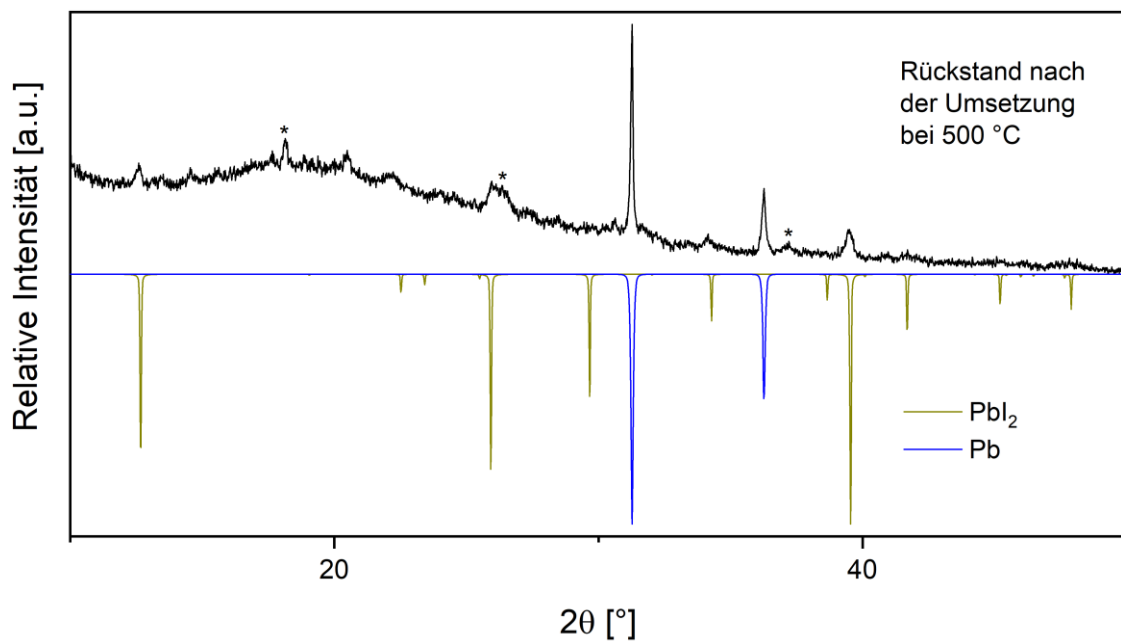


Abbildung 9-36: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Blei und I<sub>2</sub> bei 500 °C. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Pb und PbI<sub>2</sub> mit negativen Intensitäten aufgetragen. Die Sterne markieren die stärksten Reflexe von Pb<sub>5</sub>I<sub>2</sub>P<sub>28</sub>.

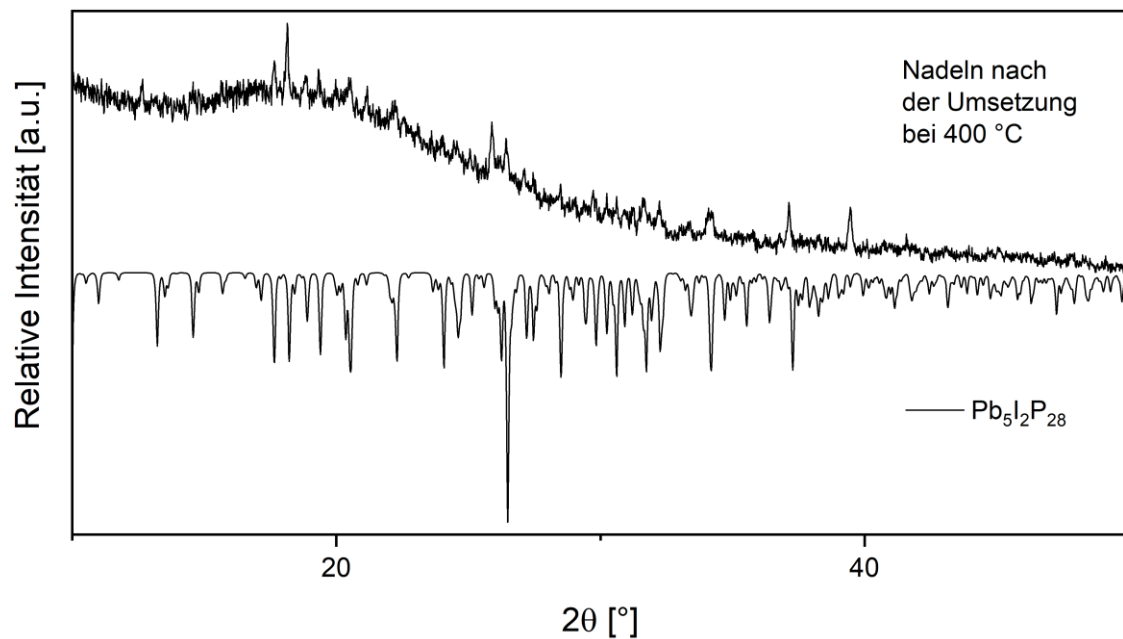


Abbildung 9-37: Pulverdiffraktogramm der dunklen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei,  $\text{PbI}_2$  und  $\text{CaH}_2$  bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{Pb}_5\text{I}_2\text{P}_{28}$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

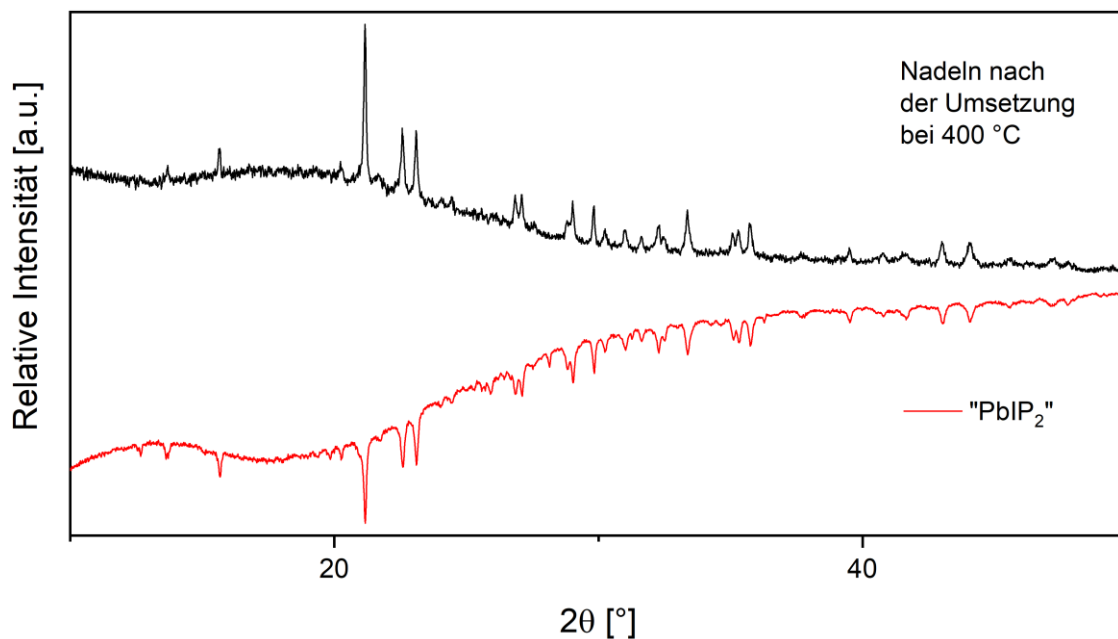


Abbildung 9-38: Pulverdiffraktogramm der dunklen Nadeln, die sich im kalten Bereich der Ampulle bei einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Blei,  $\text{PbI}_2$  und  $\text{CaH}_2$  bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das gemessene Diffraktogramm von „ $\text{PbI}_2$ “ mit negativen Intensitäten aufgetragen.

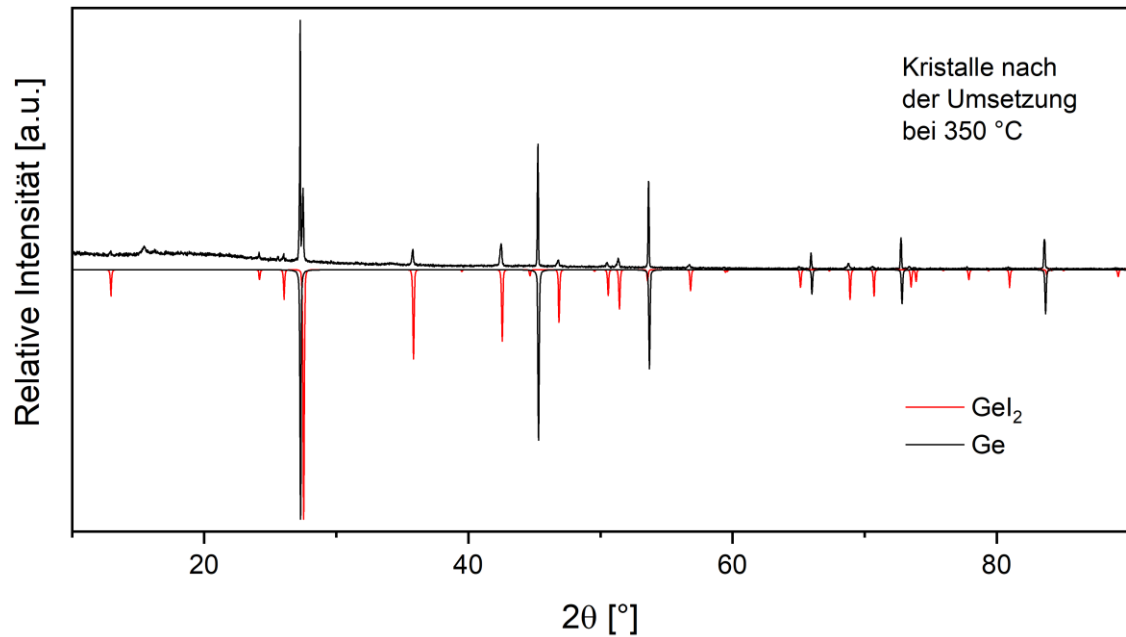


Abbildung 9-39: Pulverdiffraktogramm des Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit rotem Phosphor, Germanium und  $\text{GeI}_4$  bei  $350\text{ °C}$ . Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von Ge und  $\text{GeI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

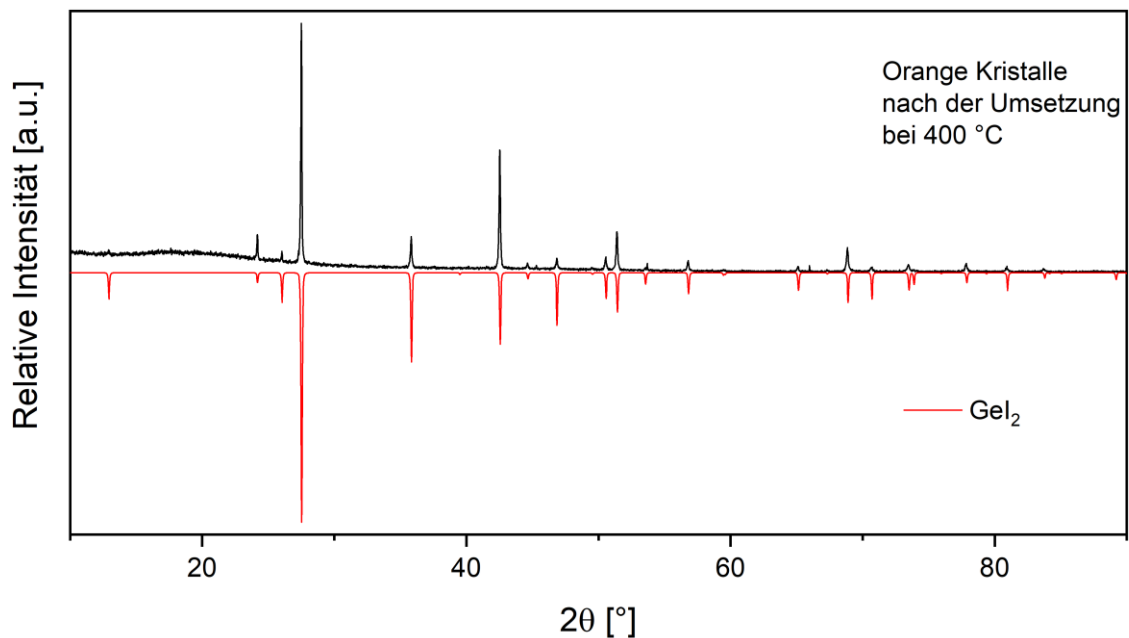


Abbildung 9-40: Pulverdiffraktogramm der orangenen Kristalle, die sich im kalten Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Germanium und  $\text{GeI}_4$  bei  $400\text{ °C}$  gebildet haben. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von  $\text{GeI}_2$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

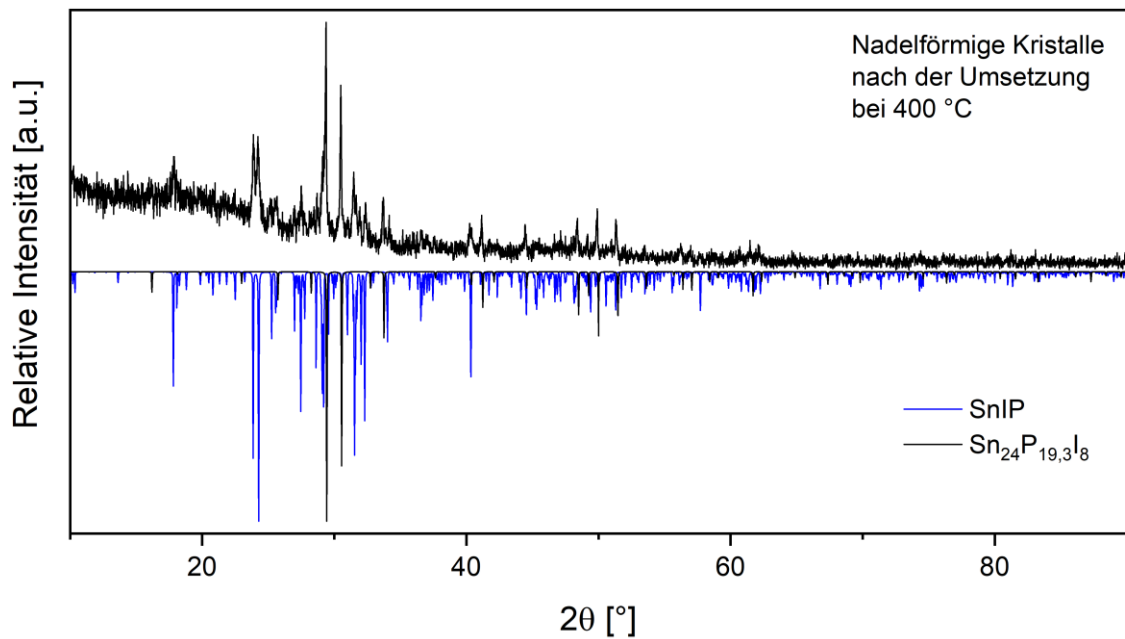


Abbildung 9-41: Pulverdiffraktogramm der nadelförmigen Kristalle, die sich im kalten Bereich der Ampulle während einer Umsetzung mit rotem Phosphor, Zinn, Germanium und  $\text{SnI}_4$  bei 400 °C gebildet haben. Zum Vergleich sind darunter die berechneten Diffraktogramme von SnIP und  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{I}_8$  mit negativen Intensitäten aufgetragen.

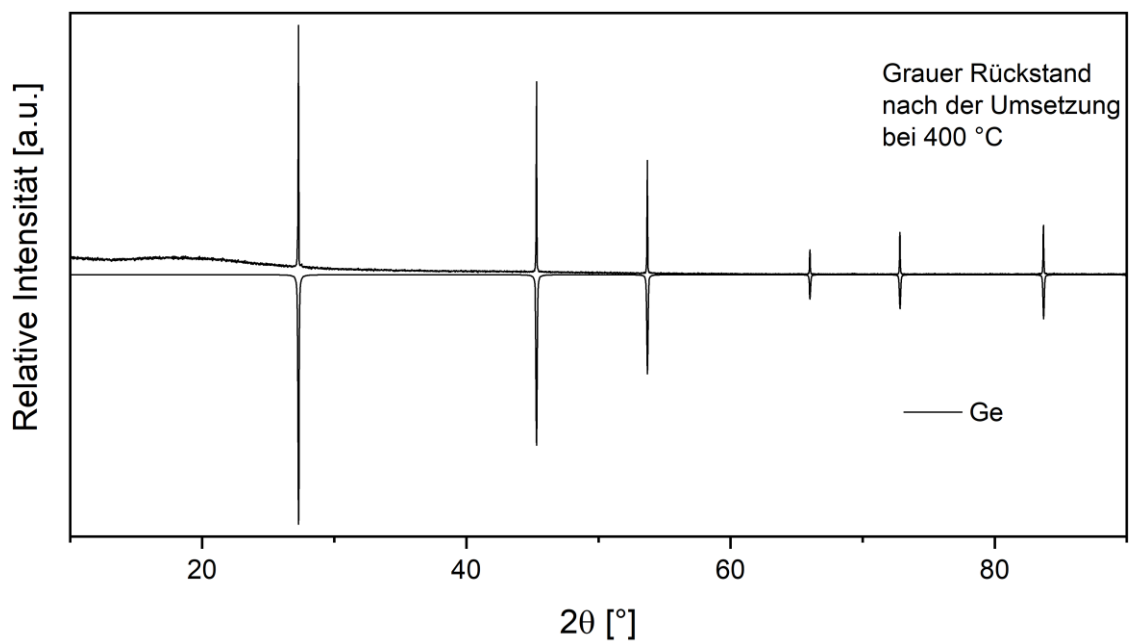


Abbildung 9-42: Pulverdiffraktogramm des grauen Rückstands im heißen Bereich der Ampulle nach einer Synthese mit weißem Phosphor, Germanium und  $\text{I}_2$  bei 400 °C. Zum Vergleich ist darunter das berechnete Diffraktogramm von Ge mit negativen Intensitäten aufgetragen.



## Literatur der verwendeten Diffraktogramme

**Sn:** Rönnebro E., Yin J., Kitano A., Wada M., Sakai T., Comparative studies of mechanical and electrochemical lithiation of intermetallic nanocomposite alloys for anode materials in Li-ion batteries. *Solid State Ionics* 2005, 176:37-38, 2749-2757.

**SnBr<sub>2</sub>:** Abrahams I., Demetriou D. Z., Inert Pair Effects in Tin and Lead Dihalides: Crystal Structure of Tin(II) Bromide. *Journal of Solid State Chemistry* 2000, 149:1, 28-32.

**SnP:** Gullman J., The crystal structure of SnP, *Journal of Solid State Chemistry* 1990, 87:1, 202-207

**SnP<sub>3</sub>:** Gullman J., Olofsson O., The crystal structure of SnP<sub>3</sub> and a note on the crystal structure of GeP<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 1972, 5:3, 441-445.

**Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>:** Olofsson O., X-Ray Investigations of the Tin-Phosphorus System. *Acta Chemica Scandinavica* 1970, 24, 1153-1162.

**Sn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>:** Ganesan R., Richter K. W., Schmetterer C., Effenberger H., Ipser H., Synthesis of Single-Phase Sn<sub>3</sub>P<sub>4</sub> by an Isopiestic Method. *Chemistry of Materials* 2009, 21:18, 4108-4110.

**Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>8</sub>:** Kovnir K. et al., Unusually High Chemical Compressibility of Normally Rigid Type-I Clathrate Framework: Synthesis and Structural Study of Sn<sub>24</sub>P<sub>19,6</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>8-x</sub> Solid Solution, the Prospective Thermoelectric Material. *Inorganic Chemistry* 2004, 43:10, 3230-3236.

**Pb:** Weitzer F., Remschnig K., Schuster J. C., Rogl P., Phase equilibria and structural chemistry in the ternary systems M-Si-N and M-B-N (M = Al, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Au, Tl, Pb, Bi). *Journal of Materials Research* 1990, 5, 2152-2159.

**PbI<sub>2</sub>:** Palosz B., The structure of PbI<sub>2</sub> polytypes 2H and 4H: a study of the 2H-4H transition. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1990, 2:24, 5285

**Pb<sub>5</sub>I<sub>2</sub>P<sub>28</sub>:** Pb<sub>5</sub>I<sub>2</sub>P<sub>28</sub>, <sup>1</sup><sub>∞</sub>[PbP<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> Strands Coordinated to a Unique [Pb<sub>3</sub>I<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> Unit. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 2009, 635:2, 307-311.

**Ge:** Demchenko G., Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., X-ray investigation of alloys in the Er-Ni-Al-Ge system. *Seriya Khimicheskaya* 2008, 49:1, 103-109.

**GeI<sub>2</sub>:** Todriya M. K., Odin I. N., Popovkin B. A., The system GeS-GeI<sub>2</sub>. *Inorganic Materials* 1971, 7, 1125-1126.

**Ge<sub>38</sub>P<sub>8</sub>I<sub>8</sub>:** Menke H., von Schnering H. G., Die Käfigverbindungen Ge<sub>38</sub>A<sub>8</sub>X<sub>8</sub> mit A= P, As, Sb und X= Cl, Br, I. *Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie* 1973, 395, 223-238.

**SnIP:** Pfister D. et al., Inorganic Double Helices in Semiconducting SnIP. *Advanced Materials* 2016, 28:44, 9783-9791.

**Sn<sub>24</sub>P<sub>19,3</sub>I<sub>8</sub>:** Kelm E. A., Zaikina Yu. V., Dikarev E. V., Shevelkov A. V., Distribution of phosphorus and arsenic atoms in the solid solution Sn<sub>24</sub>As<sub>x</sub>P<sub>19,3-x</sub>I<sub>8</sub> with the structure of clathrate-I. *Russian Chemical Bulletin* 2009, 58, 746-750.

**P<sub>Hittorf</sub>:** Thurn H., Krebs H., Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII. Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors. *Acta Crystallographica Section B* 1969, B25, 125.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die bei der promotionsführenden Einrichtung  
Technische Universität München – Fakultät für Chemie

der TUM zur Promotionsprüfung vorgelegte Arbeit mit dem Titel:

Eindimensionale Halbleiter und Verbindungen mit kettenförmiger Polyphosphidteilstruktur im System der Tetrel-Phosphor-Halogenide APX mit A = Ge, Sn, Pb und X = Br, I

in Fakultät für Chemie, Fachgebiet Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

Fakultät, Institut, Lehrstuhl, Klinik, Krankenhaus, Abteilung

unter der Anleitung und Betreuung durch: Prof. Dr. Tom Nilges ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung nur die gemäß § 6 Ab. 6 und 7 Satz 2 angebotenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen und Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht, oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

Ich habe die Dissertation in dieser oder ähnlicher Form in keinem anderen Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt.

Die vollständige Dissertation wurde in deutscher Sprache veröffentlicht. Die promotionsführende Einrichtung Technische Universität München – Fakultät für Chemie

hat der Veröffentlichung zugestimmt.

Ich habe den angestrebten Doktorgrad noch nicht erworben und bin nicht in einem früheren Promotionsverfahren für den angestrebten Doktorgrad endgültig gescheitert.

Ich habe bereits am \_\_\_\_\_ bei der Fakultät für \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ der  
Hochschule \_\_\_\_\_ unter  
Vorlage einer Dissertation mit dem Thema \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ die  
Zulassung zur Promotion beantragt mit dem Ergebnis: \_\_\_\_\_

Die öffentlich zugängliche Promotionsordnung der TUM ist mir bekannt, insbesondere habe ich die Bedeutung von § 28 (Nichtigkeit der Promotion) und § 29 (Entzug des Doktorgrades) zur Kenntnis genommen. Ich bin mir der Konsequenzen einer falschen Eidesstattlichen Erklärung bewusst.

Mit der Aufnahme meiner personenbezogenen Daten in die Alumni-Datei bei der TUM bin ich

einverstanden,  nicht einverstanden.

München, 17. 11. 21 F. Peitz

Ort, Datum, Unterschrift