

***Thermoelektrische Materialien und Halbleiter:
Vom metallorganischen Precursor zum
nanoskaligen Material***

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefan Heimann

geboren in Essen

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2014

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2010 bis Oktober 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 17.07.2014

Gutachter:	Prof. Dr. Stephan Schulz
	Prof. Dr. Matthias Epple
	Prof. Dr. Anja-Verena Mudring
Vorsitzender:	Prof. Dr. Thomas Schrader

Für meine Familie

„Ex minimis seminibus nascuntur ingentia“

Seneca

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Ziel der Arbeit.....	9
3.	Ergebnisse und Diskussion	11
3.1	Precursorsynthesen und -charakterisierung.....	11
3.1.1	Distibane und Dibismutane	11
3.1.2	Bis(dialkylstibanyl)- und Bis(dialkylbismutanyl)chalkogenane	23
3.1.3	Trialkylchalkogenostiborane.....	37
3.1.4	Diethyl(ethyltelluro)stiban und -bismutan	42
3.2	Partikelsynthesen	49
3.2.1	Bismut-Nanopartikel	49
3.2.2	Antimonchalkogenide	63
3.2.2.1	Antimontellurid	63
3.2.2.2	Antimonsulfid und -selenid.....	77
3.2.3	Bismutchalkogenide.....	94
3.2.4	Ternäre Gruppe V/VI Materialien.....	103
3.2.5	Germaniumtellurid	107
4.	Zusammenfassung.....	121
4.1	Precursorsynthesen und -charakterisierung.....	121
4.2	Partikelsynthesen	124
5.	Experimenteller Teil.....	127
5.1	Allgemeine Anmerkungen	127
5.2	Analysemethoden.....	127
5.2.1	Röntgendiffraktometrie	127
5.2.2	Elektronenmikroskopie	129
5.3	Analytik.....	132
5.3.1	NMR-Spektroskopie	132
5.3.2	Schmelzpunkteanalyse	133
5.3.3	Dynamische Differenz Kalorimetrie	133

5.3.4	Thermogravimetrische Analysen	133
5.3.5	Pulverdiffraktometrie	133
5.3.6	Einkristalldiffraktometrie	133
5.3.7	Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie.....	134
5.4	Eingesetzte Chemikalien	134
5.5	Precursorsynthesen.....	136
5.5.1	Synthese von Triethylstiban	136
5.5.2	Synthese von Tetraethylstiban (1).....	137
5.5.3	Synthese von Bis(diethylstibanyl)sulfan (3)	138
5.5.4	Synthese von Bis(diethylstibanyl)selan (4).....	139
5.5.5	Synthese von Bis(diethylstibanyl)telluran (5).....	140
5.5.6	Synthese von Diethyl(ethyltelluro)stiban (12)	141
5.5.7	Synthese von Triethylthiostiboran (10).....	142
5.5.8	Synthese von Triethylselenostiboran (11).....	143
5.5.9	Synthese von Bis(triethylsilyl)telluran.....	144
5.5.10	Synthese von Triethylbismutan.....	145
5.5.11	Synthese von Tetraethylbismutan (2).....	146
5.5.12	Synthese von Bis(diethylbismutanyl)sulfan (7)	147
5.5.13	Synthese von Bis(diethylbismutanyl)selan (8).....	148
5.5.14	Synthese von Bis(diethylbismutanyl)telluran (9).....	149
5.5.15	Synthese von Diethyl(ethyltelluro)bismutan (13)	150
5.6	Partikelsynthesen.....	151
5.6.1	Bismutpartikel	151
5.6.2	Antimontelluridpartikel.....	152
5.6.3	Antimonsulfidpartikel	153
5.6.4	Antimonselenidpartikel	154
5.6.5	Bismutchalkogenidpartikel.....	155
5.6.6	Ternäre Gruppe V/VI Partikel.....	156
5.6.7	Germaniumtelluridpartikel	157

5.7	Kristallographischer Anhang	159
5.8	Anhang zu den theoretischen Rechnungen	172
6.	Literatur.....	185
7.	Anhang.....	197
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	197
7.2	Publikationsliste.....	199
7.3	Konferenzbeiträge.....	201
7.4	Lebenslauf.....	202
7.5	Erklärung.....	203
7.6	Danksagung.....	204

1. Einleitung

Per Definition besitzen Nanopartikel in mindestens einer Dimension eine Größe zwischen 1 – 100 nm, wobei sie verglichen mit dem entsprechenden Bulkmaterial veränderte elektronische, magnetische, chemische oder optische Eigenschaften aufweisen können.^[1] Die Einstellung der Eigenschaften der Nanopartikel kann durch die form- und gröÙenselektive Synthese der Nanokristalle erfolgen. Aufgrund der neuen Eigenschaften der nanoskaligen Materialien und den dadurch verbundenen neuen technischen Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. in der Nano- und Optoelektronik ist das Interesse an der Nanotechnologie in den letzten Jahrzehnten enorm gewachsen.^[2] Entscheidend für die neuen Eigenschaften der nanoskaligen Materialien ist die Dimension der Partikel, da die Elektronen des nanoskaligen Systems im Gegensatz zum Bulk-Material räumlich beschränkt sind. Dementsprechend unterscheidet man bei Nanopartikeln zwischen 0D- (Quantum Dot), 1D- (Nanowire oder Quantum Wire) und 2D-Materialien (Filme oder Quantum Well) (siehe Abbildung 1).^[3]

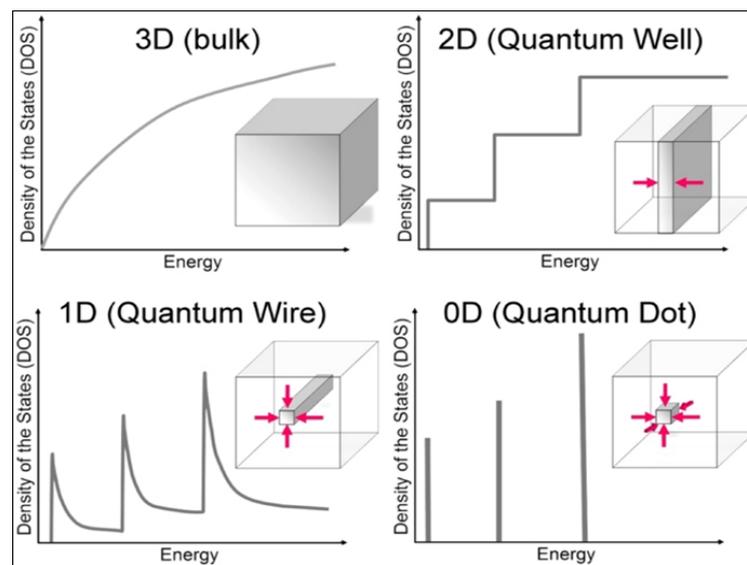


Abbildung 1: Elektronische Zustandsdichten (DOS) für kristallines 3D Bulk-Material, für ein 2D Film, für ein 1D Nanowire und für ein 1D Quantum Dot. Die eingezeichneten Pfeile markieren die räumliche Begrenzung der Elektronen.^[3]

Die Synthese von anorganischen Nanopartikeln kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Die erste Möglichkeit stellt das *top-down* Verfahren dar, bei dem makro- oder mikroskalige Materialien z.B. durch die Nanolithographiemethode,^[4] nanostrukturiert oder auch Nanopartikel z.B. durch Laserablation von Metallen, Legierungen oder Keramiken geniert werden.^[5] Die zweite Verfahrensweise ist die *bottom-up* Methode, die alle Synthesemethoden umfasst, bei denen ein molekularer Precursor in Flüssigkeiten oder in der Gasphase Nanopartikel bildet.^[6] Zu den lösungsbasierten Synthesemethoden von Nanoparti-

keln gehören bspw. der Polyol-Prozess, der Solvothermal-Prozess oder auch die Thermolysereaktion von Metallorganen.^[7,8] Im Polyol- oder Solvothermal-Prozess werden oft Metallsalze als Precursor verwendet, die im Verlauf der Nanopartikelsynthesen mit Hilfe von Reduktionsmitteln wie z.B. Ethylenglykol oder Hydrazin reduziert werden, wobei das Ethylenglykol nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Lösungsmittel eingesetzt wird. Die auf diesem Wege generierten Metallatome können dann in weiteren Schritten zu den entsprechenden Metallnanopartikeln anwachsen.^[9] Im Falle der Thermolysereaktionen werden hingegen häufig metallorganische Vorstufenverbindungen eingesetzt, die sich ab einer bestimmten Temperatur ohne weiteren Zusatz von Reduktionsmitteln zersetzen. Die Nanopartikelsynthesen müssen in geeigneten Lösungsmitteln wie z.B. 1,3-Diisopropylbenzol (Sdp.: 203 °C) stattfinden, die zum einen hohe Siedepunkte besitzen, zum anderen inert gegenüber den Precursoren sind. Das kontrollierte Nanopartikelwachstum in Lösung kann am besten mit dem von *Victor Kuhn LaMer* postulierten Mechanismus erklärt werden. Unabhängig von der Synthesemethode kommt es in dem ersten Schritt zur Bildung von Atomen (siehe Abbildung 2). Die Atomkonzentration nimmt bis zu einer bestimmten Konzentration c_{min}^{nu} zu. Ab diesem Zeitpunkt beginnt die Selbstnukleation der Atome. In diesem zweiten Schritt werden die Kristallkeime gebildet. Die Atomkonzentration durchläuft in einem Bereich zwischen c_{min}^{nu} und c_{max}^{nu} ein Maximum. Durch die Selbstnukleation verringert sich aber die Atomkonzentration in der Lösung und sobald c_{min}^{nu} unterschritten wird, werden keine neuen Kristallkeime mehr gebildet.^[7,10,11]

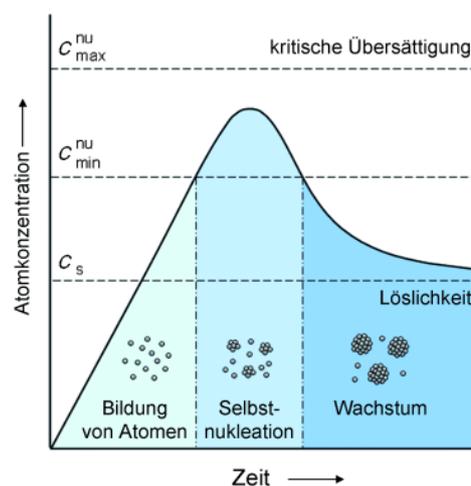


Abbildung 2: Nanopartikelwachstum nach *LaMer*.^[12]

In diesem dritten Schritt findet das Wachstum der Kristallkeime zu größeren Kristalliten statt. Wachsen die Nanokristalle noch weiter an, können sie nicht mehr kolloidal gelöst werden und fallen als Niederschlag aus. Des Weiteren kann es aber auch bei scheinbar stabilen kolloidalen Dispersionen zu einem ähnlichen Effekt kommen. Dabei lösen sich

kleinere Nanopartikel zu Gunsten größerer Nanopartikel auf, wodurch die Letzteren anwachsen und somit die Löslichkeit überschreiten. Dieser Effekt wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass Nanokristalle agglomerieren und dadurch ausfallen.

Um diesen Effekten vorzubeugen werden den Nanopartikelsynthesen oftmals sogenannte *capping agents* zugefügt. Deren Aufgabe ist es, an die Oberfläche der Nanopartikel zu koordinieren um diese abzusättigen. Dadurch kann ein weiteres Anwachsen und Agglomerieren der Partikel verhindert werden. Als *capping agents* können zahlreiche Verbindungen wie z.B. Polymere, Carbonsäuren oder langkettige Amine und Amide eingesetzt werden (siehe Abbildung 3).

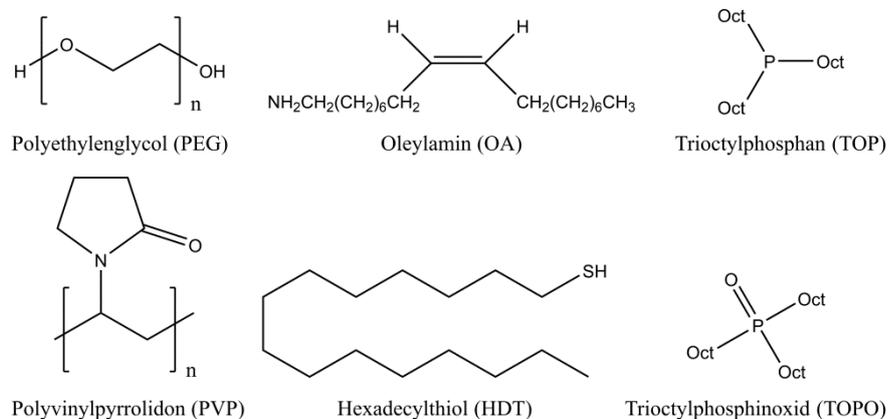


Abbildung 3: Auswahl der gebräuchlichsten *capping agents* für Nanopartikelsynthesen in unpolaren Lösungsmitteln.

Für die Nanopartikelsynthesen in unpolaren Lösungsmitteln werden Verbindungen verwendet, die in der Regel mindestens eine polare funktionelle Gruppe wie bspw. $-\text{OH}$, $-\text{O}-$ oder $-\text{NH}_2$ und eine oder mehrere unpolare Kohlenstoffketten besitzen. Dabei koordinieren die polaren funktionellen Gruppen mit ihren freien Elektronenpaaren an die Nanopartikeloberfläche und die unpolare Kohlenstoffketten stabilisieren das Nanopartikel in unpolaren Lösungsmitteln (siehe Abbildung 4).

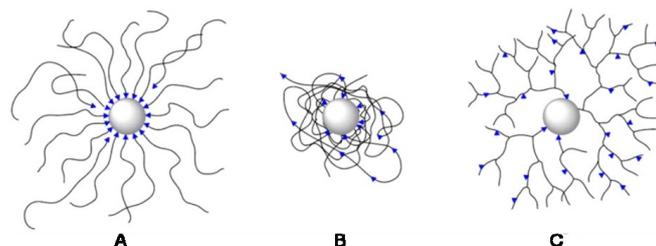


Abbildung 4: Räumliche Anordnung der *capping agents* auf einer Nanopartikeloberfläche (graue Kugel): (A) langkettige Kohlenwasserstoffe, (B) unverzweigte Polymere, (C) verzweigte Polymere und Dendrimere. Blaue Pfeile markieren die funktionellen Gruppen der *capping agents*.^[13]

Dieselben *capping agents* ermöglichen des Weiteren die formkontrollierte Synthese von Nanopartikeln. Dies gelingt dadurch, dass die O- oder N-Atome der oberflächenaktiven *capping agents* bevorzugt an eine Kristallfläche der Kristallkeime koordinieren und somit das Wachstum dieser Flächen begünstigen. Diese kinetische Kontrolle des Nanokristallwachstums kann z.B. zur Bildung anisotroper Formen wie Nanowire und Nanoröhren oder zu Morphologien mit der maximalen Anzahl an gewünschten Kristallflächen (für fcc-Metalle: acht {111}-Flächen im Oktaeder oder sechs {100}-Flächen im Würfel), führen. Diese Wachstumsmechanismen sind jedoch bis heute im Wesentlichen nur für fcc-Metalle wie Au, Pt oder Pd studiert.

Ebenso wichtig wie die Wahl eines *capping agents* für eine Thermolysereaktion in unpolaren Lösungsmitteln, ist die eines geeigneten Precursors. Metallhalogenide besitzen oft hohe Zersetzungstemperaturen und schlechte Lösungseigenschaften in unpolaren Medien. Metallorganyle weisen im Gegensatz dazu häufig sehr gute Lösungseigenschaften auf. Zudem können sie aufgrund der thermodynamisch schwächeren Metall-Kohlenstoff Bindung typischerweise bei relativ niedrigen Temperaturen thermolysiert werden. Bei der thermischen Zersetzung der Metallorganyle werden im Idealfall nur reduzierte Metallatome und oxidierte organische Verbindungen gebildet. Die spezifische Thermolysetemperatur des Precursors kann durch Variation der organischen Liganden entweder herauf- oder herabgesetzt werden.

Für die Synthese nanoskaliger Verbindungsmaterialien stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl eines geeigneten Precursor-Systems zur Verfügung. Handelt es sich um eine binäre Verbindung des Typs A_xB_y , ist es möglich, entweder eine *Dual-Source-Precursor-Synthese* oder eine *Single-Source-Precursor-Synthese* durchzuführen. Die *Dual-Source-Precursor-Synthese* erfordert zwei Precursoren, wobei einer die Quelle für A und der andere die Quelle für B ist. Dabei ist es wichtig, die Precursoren im richtigen Mischungsverhältnis $x:y$ zusammenzugeben, um die chemische Zusammensetzung von A_xB_y genau einzuhalten. Im Fall der *Single-Source-Precursor-Synthese* stammen sowohl A als auch B aus derselben Precursorquelle. Die Thermolyse des *Single-Source-Precursors* liefert im Idealfall die gewünschte Verbindung A_xB_y und organische Nebenprodukte.^[14] Ternäre Verbindungen des allgemeinen Typs $A_xB_yC_z$ lassen sich theoretisch auf ähnlichem Wege synthetisieren, jedoch besteht die Schwierigkeit, geeignete *Single-Source-Precursoren* für ternäre Systeme zu entwickeln. Möglich sind Synthesen mit drei verschiedenen Precursoren oder eine Thermolyse eines *Single-Source-Precursors*, der z.B. als Quelle von A und B dient, in Gegenwart eines weiteren Precursors, der C liefert. Ein großer Vorteil des Einsatzes von maßgeschneiderten *Single-Source-Precursoren* gegenüber mehreren Precursoren zur Synthese binärer und ternärer Nanopartikelsynthesen ist, dass sie intrinsisch sehr reine und stöchiometrisch definierte Verbindungen liefern.

Die Möglichkeit zur Synthese hochreiner Materialien bildet die Grundlage zum Einsatz als Halbleiter für thermoelektrische Materialien (TE). Diese werden in Form von thermoelektrischen Generatoren (TEG) und Kühlern (TEC) eingesetzt. Thermogeneratoren wandeln thermische in elektrische Energie um. Dieser Effekt wird Seebeck-Effekt genannt. Die Umwandlung von elektrischer in thermische Energie wird hingegen vom Peltier-Effekt beschrieben und in thermoelektrischen Kühlern genutzt. TEGs und Peltier-Elemente bestehen aus einem p-Halbleiter (reich an positiven Ladungsträgern, sogenannten „Löchern“) und einem n-Halbleiter (reich an negativen Ladungsträgern, Elektronen), die über eine Kontaktstelle miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 5).

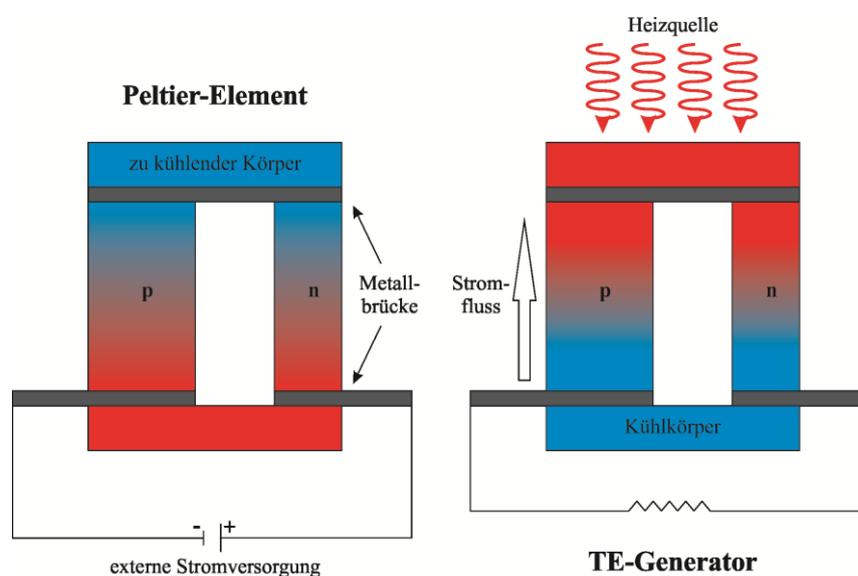


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Kühlers (Peltier-Element, TEC) und eines thermoelektrischen Generators (TEG).^[15]

Während die elektrische Ladung ausschließlich durch „Löcher“ und Elektronen transportiert wird, wird die Wärme sowohl durch Phononen, also Gitterschwingungen, als auch Elektronen transportiert. Die Effizienz der Energiekonversion von thermoelektrischen Materialien wird durch den materialspezifischen dimensionslosen Gütefaktor (*figure of merit*) zT ausgedrückt, wobei α für den Seebeck-Koeffizienten, σ für die elektrische Leitfähigkeit, T für die Temperatur und κ für die thermische Leitfähigkeit stehen.

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$$

Die thermische Leitfähigkeit κ wird durch die Summe des elektronischen Beitrags κ_{el} und des phononischen Beitrags κ_{ph} ($\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$) beschrieben. Um den zT -Wert signifikant zu steigern, sollte die elektronische von der thermischen Leitfähigkeit entkoppelt werden. Das

Problem dabei ist, dass die Elektronen sowohl an der elektrischen als auch an der thermischen Leitfähigkeit beteiligt sind und somit beide Effekte typischerweise parallel verlaufen.

Stand heute liegen die höchsten zT -Werte für thermoelektrische Bulkmaterialien bei $zT \approx 2$ (siehe Abbildung 6).

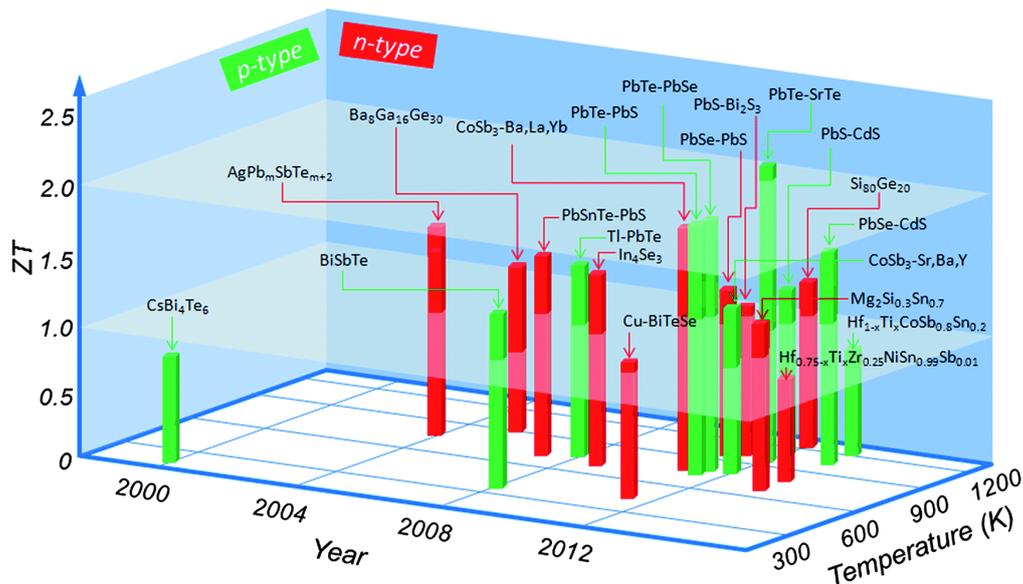


Abbildung 6: Aktuelle zT -Werte ausgesuchter thermoelektrischer Bulkmaterialien.^[16]

Hieraus ist weiterhin ersichtlich, dass die Mehrzahl der thermoelektrischen Materialien, die hohe zT -Werte aufweisen, ternäre oder quaternäre Chalkogenid-Verbindungen sind. Generell kann man thermoelektrische Materialien in drei Klassen einteilen und zwar in die Niedertemperatur-TE (z.B. BiSb), in die Raumtemperatur-TE (z.B. Bi₂Te₃) und in die Hochtemperatur-TE (z.B. SiGe), die bei verschiedenen Temperaturen ein Maximum des zT -Werts aufweisen. Für thermoelektrische Materialien gibt es einige aktuelle Anwendungen sowohl im Bereich der Stromerzeugung als auch im Einsatz als thermoelektrische Kühler bzw. Heizer.^[17] So erfolgt z.B. die Stromversorgung der Raumsonde Cassini durch SiGe-Thermogeneratoren, die die Zerfallswärme von ²³⁸Pu nutzen. Thermoelektrischen Materialien finden aber auch Verwendung in geräuscharmen Kühlschränken, als Energiequelle in Armbanduhren oder im Automobilbereich.^[18] Der Vorteil thermoelektrischer Bauteile liegt darin, dass sie emissionslos arbeiten, einfach im Aufbau sind und keinen mechanischen Verschleiß erfahren und damit sehr zuverlässig sind. Aktuell ist die Verwendung von thermoelektrischen Bauteilen aber auf nur sehr kleine Bereiche beschränkt, da der Wirkungsgrad herkömmlicher thermoelektrischer Bauteile noch zu gering für viele kommerzielle Verwendungen ist.

Sowohl theoretische Vorhersagen als auch experimentelle Daten zeigen, dass der zT -Wert durch die Nanoskalierung der thermoelektrischen Materialien erheblich beeinflusst werden

kann. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Beugung von Elektronen und Phononen. In nanoskaligen Materialien werden die Phononen an den zahlreichen Korngrenzen deutlich besser gestreut als die Elektronen, weshalb es zu einer Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit kommt, während die elektrische Leitfähigkeit davon größtenteils unbeeinflusst bleibt. Das führt dazu, dass der Quotient $\frac{\sigma}{\kappa}$ und somit auch zT größer werden.

Nanoskalige thermoelektrische Materialien können generell durch zwei Ansätze als thermoelektrische Bauteile verwendet werden, indem entweder Dünnschicht-Multilayersysteme erzeugt werden oder TE-Nanopartikel zu makroskopischen Körpern gepresst werden (siehe Abbildung 7).^[19,20]



Abbildung 7: Beispiel eines Verarbeitungsprozesses bei dem TE-Nanopartikel (links) zu einem Zylinder gepresst werden (mittig), der dann als Bauteil eines TEG oder TEC verwendet wird (rechts, Bild: AiF).

2. Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit war die Synthese und Charakterisierung metallorganischer Precursoren und die Entwicklung geeigneter nasschemischer Nanopartikelsynthesen für die Herstellung von nanoskaligen Halbleitern und thermoelektrischen Materialien. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Nanopartikelsynthese von elementarem Bismut sowie von Gruppe V/VI- und Gruppe IV/VI-Verbindungen gelegt. Darüber hinaus sollte die Möglichkeit untersucht werden, ternäre Gruppe V/VI-Materialien zu synthetisieren.

In dem ersten Teil der Arbeit sollten maßgeschneiderte *Single-Source-Precursoren* entwickelt werden, die bei möglichst niedrigen Temperaturen phasenreines und hochstöchiometrisches M_2E_3 ($M = \text{Sb, Bi}$; $E = \text{S, Se, Te}$) generieren, um mögliche *antisite* Defekte zu vermeiden, die einen negativen Einfluss auf den zT -Wert des thermoelektrischen Materials haben. Neben der Synthese sollten sowohl die *Single-Source-Precursoren*, als auch die molekularen Vorstufen spektroskopisch, thermisch und besonders röntgen-diffraktometrisch analysiert werden, da die Bindungsverhältnisse im Molekül und in der Kristallpackung größtenteils unbekannt sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass einige dieser Precursoren thermochrom sind. Obwohl dieser Effekt, der auf die Bildung schwacher intermolekularer Metall-Metall-Wechselwirkungen im Festkörper zurückgeführt wird, schon lange bekannt ist, konnte er bis heute nicht vollständig aufgeklärt werden. Daher sind Einkristallstrukturanalysen an diesen Verbindungen von essentiellm Interesse. Einkristalle dieser unter Normalbedingungen flüssigen Verbindungen sollten über eine *in situ* IR-Laserzuchtmethodem gezogen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten die Partikelsynthesen erfolgen, indem die Precursoren in flüssiger Phase thermolysiert werden. Die Hauptanforderungen an die Synthesen waren, dass sie Partikel mit einer einheitlichen chemischen Zusammensetzung liefern und in Größe und Form annähernd identisch sind. Dazu sollten zunächst geeignete Lösungsmittel und *capping agents* gewählt werden, um eine form- und größenspezifische Partikelsynthese zu ermöglichen. Durch eine Vielzahl von Synthesen sollten des Weiteren die Einflüsse von Zeit und Temperatur auf das jeweilige Partikelwachstum untersucht werden. Die Analytik der Partikel sollte durch XRD, REM und TEM erfolgen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Precursorsynthesen und -charakterisierung

3.1.1 Distibane und Dibismutane

Der Beginn der modernen metallorganischen Chemie geht zurück auf das Jahr 1760, in dem *Louis Claude Cadet de Gassicourt* die erste Organoarsenverbindung entdeckte. Diese Entdeckung gelang *Cadet de Gassicourt*, indem er unbeabsichtigt As_2O_3 mit Kaliumacetat reagieren ließ, wobei sich eine übel riechende Flüssigkeit bildete. Die Flüssigkeit wurde unter dem Namen „*Cadet'sche rauchende Flüssigkeit*“ bekannt und wurde von *Jöns Jakob Berzelius* als „*Kakodyl*“ bezeichnet. Erst 83 Jahre nach ihrer Entdeckung konnte *Robert Wilhelm Bunsen* die Verbindung als Tetramethyldiarsan (As_2Me_4) identifizieren.^[21] Die schwereren Homologen, Tetramethyldistiban (Sb_2Me_4) und Tetramethyldibismutan (Bi_2Me_4) wurden erstmals in den 1930er Jahren von *Friedrich Adolf Paneth et al.* synthetisiert. Die Synthese erfolgte über die Reaktion von freien Methylradikalen an einem heißen Antimon- bzw. Bismutspiegel.^[22] Erst ab den 1980er Jahren wurden effiziente Synthesen entwickelt, um verschiedene alkyl- und arylsubstituierte Distibane und Dibismutane E_2R_4 zu erzeugen, die anschließend auf ihre Strukturen und chemische Reaktivitäten hin untersucht wurden.^[23,24] Weiterhin konnten sowohl silyl-, germyl-, und stannyl-substituierte Komplexe des allgemeinen Typs $\text{E}_2(\text{MR}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{E} = \text{Sb}^{[25-28]}, \text{Bi}^{[29,30]}$), als auch gemischte alkyl/aryl-^[31], alkyl/halogenid-^[32,33] und aryl/halogenid-substituierte^[34] Distibane synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Niedervalente Distibane und Dibismutane E_2R_4 haben spezielle Eigenschaften, die hauptsächlich durch die Bindung der Substituenten zu dem Gruppe-V Metall bestimmt werden. Zum Beispiel hängt die Stabilität von Tetraalkyldibismutanen stark von dem sterischen Anspruch der Organylreste ab. Dibismutane mit kleinen Resten, also geringer sterischer Abschirmung, wie bspw. Bi_2Me_4 oder Bi_2Et_4 sind typischerweise thermolabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur unter Disproportionierung zu dem entsprechenden Trialkylbismut und elementarem Bismut, während Dibismutane mit großen, sterisch anspruchsvolleren Resten thermisch stabiler sind. Die analogen Distibane Sb_2Me_4 und Sb_2Et_4 sind wiederum thermisch stabiler als die Bismut-Homologen und können sogar bei höheren Temperaturen destilliert werden. Der Grund für die Labilität der Dibismutane liegt in der begrenzten Stabilität der Bi–Bi Bindung in Bi_2Me_4 . Durch deren homolytische Spaltung, die durch einen thermischen Eintrag oder photochemisch erfolgen kann, werden in einem ersten Schritt $\text{Me}_2\text{Bi}\cdot$ Radikale gebildet.^[35] Im Gegensatz dazu sind die leichteren Homologen der Gruppe-V, die Diphosphane (P_2R_4) und Diarsane (As_2R_4), thermisch stabiler und tendieren

nur bei großer sterischer Behinderung zur homolytischen Spaltung der E–E Bindung.^[36] Die Stärken der E–E Bindungen waren auch Gegenstand von quantenchemischen Rechnungen.^[29,37] Die Rechnungen zeigen, dass mit steigender Ordnungszahl innerhalb der Gruppe V die Bindungslänge von E–E und die Ladung von E zunehmen, gleichzeitig aber auch die Bindungsstärke und die Dissoziationsenergie von E–E abnehmen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Berechnete Struktur- und Bindungsparameter für E₂R₄ (R = SiH₃).^[29]

Parameter	R ₂ P–PR ₂	R ₂ As–AsR ₂	R ₂ Sb–SbR ₂	R ₂ Bi–BiR ₂
d(E–E) ^d [pm]	225.7	247.6	285.6	301.4
Q _{NPA} ^b	-0.3990	-0.2568	+0.0002	+0.0741
WBI ^c	0.995	0.980	0.974	0.970
OOv ^d	0.761	0.722	0.719	0.658
ΔE _{dis} ^e [kJ/mol]	215.4	188.8	155.8	141.3

^a Die E–E Bindungslängen wurden mit PBE0/BS-I berechnet. ^b Die NPA Ladungen e für E wurden mit MP2(full)/BS-II//PBE0/BS-I berechnet. ^c Die Wibergbindungsindizes (WBI) für E–E wurden mit MP2(full)/BS-II//PBE0/BS-I berechnet. ^d Die Überlappungsordnungen (Order of overlapping, OOv) der sp-Valenzorbitale von E wurden mit MP2(full)/BS-II//PBE0/BS-I berechnet. ^e Die Bindungsdissoziationsenergien von E–E wurden mit MP4(SDQ)/BS-II//PBE0/BS-I berechnet.

Eine weitaus interessantere Eigenschaft von Distibanen und Dibismutanen ist ihr spezielles Verhalten während des Schmelzvorgangs. Schon *Paneth et al.* berichtete, dass Bi₂Me₄ bei tiefen Temperaturen violett kristallisiert. Die Kristalle wiederum bilden beim Schmelzen eine rot-gelbe Flüssigkeit, bevor diese sich zersetzt. Dieser Effekt wurde als „thermochromes“ Verhalten bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine bathochrome Verschiebung, die beim Gefrieren oder Schmelzen zwischen der Flüssigkeit (rot, orange oder gelb) und der festen Phase (violett, blau, grün oder rot) eintritt. *Ashe et al.* stellte fest, dass spezifische organische Substituenten an das Gruppe-V Metall gebunden bestimmen, ob ein Distiban oder Dibismutan thermochrom oder nicht-thermochrom ist.^[38,39] Thermochrome Verbindungen weisen kurze intermolekulare E⋯E Kontakte auf, was dazu führt, dass sich in der kristallinen Phase lange Antimon- bzw. Bismut-Kettenstrukturen ausbilden (siehe Abbildung 8). Im Gegensatz dazu bilden sich bei nicht-thermochromen Verbindungen keine intermolekularen Bindungen im Kristall aus.^[40] Durch das Aufschmelzen der thermochromen Distibane oder Dibismutane sollen die im Festkörper vorhandenen intermolekularen Wechselwirkungen unterbrochen werden.

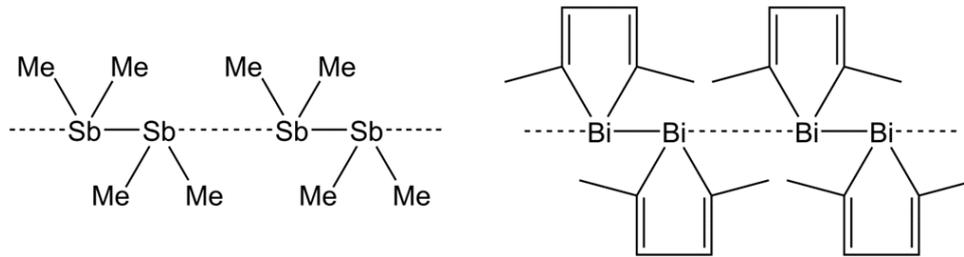


Abbildung 8: Intermolekulare E...E Wechselwirkungen für thermochrome Distibane und Dibismutane wie Sb_2Me_4 und $\text{Bi}_2[(\text{HC}=\text{CMe})_2]_4$

Die intermolekularen E...E Abstände bei den thermochromen Verbindungen sind im Vergleich zu den intramolekularen E–E Einfachbindungsabständen im E_2R_4 (E = Sb: 2.827 – 2.883 Å, Bi: 2.983 – 3.209 Å)^[41] und ebenso im Vergleich zu den aus den Kovalenzradien erwartenden E–E Einfachbindungslängen (E = Sb: 2.80 Å, Bi: 3.02 Å)^[42] verlängert, jedoch sind sie kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (E = Sb: 4.12 Å, Bi: 4.14 Å)^[43]. Die strukturell charakterisierten thermochromen Distibane und Dibismutane sind in Tabelle 2 zusammengefasst.^[44–47] Die Kettengeometrie ist mit E–E...E Bindungswinkeln von 166 – 180° annähernd linear.

Tabelle 2: Metall-Metall Abstände in thermochromen Distibanen und Dibismutanen

Distiban	Sb–Sb [Å]	Sb...Sb [Å]	∠ Sb–Sb...Sb [°]	Literatur
Sb_2Me_4	2.862	3.645	179.2	[46]
	2.838	3.678	179.2	[47]
$\text{Sb}_2[(\text{HC}=\text{CMe})_2]_2$	2.84	3.63	173.5	[44]
$\text{Sb}_2(\text{SiMe}_3)_4$	2.87	3.99	165.8	[27]
	2.863	3.892	168.4	[28]
$\text{Sb}_2(\text{GeMe}_3)_4$	2.851	3.860	170.5	[26]
$\text{Sb}_2(\text{SnMe}_3)_4$	2.876	3.891	173.5	[25]
	2.866	3.811	173.0	[28]
	2.882	3.879	172.6	[28]
Dibismutan	Bi–Bi [Å]	Bi...Bi [Å]	∠ Bi–Bi...Bi [°]	Literatur
Bi_2Me_4^a	3.123	3.582	178.2	[45]
$\text{Bi}_2(\text{SiMe}_3)_4$	3.035	3.804	169.0	[30]
$\text{Bi}_2[(\text{HC}=\text{CMe})_2]_2$	2.990	3.660	166.5	[40]

^a Es liegen nur vorläufige Daten vor

Mit wenigen Ausnahmen^[48] sind analog substituierte Distibane und Dibismutane entweder thermochrom oder nicht-thermochrom. Dementsprechend postulierte *Ashe et al.*, dass sich

Distibane und Dibismutane, die sterisch wenig anspruchsvolle Reste besitzen wie Me, Et oder Pr enthalten, in Ketten mit kurzen intermolekularen E...E Abständen anordnen.^[35] Unglücklicherweise sind die Kristallstrukturen von diesen thermolabilen und lichtempfindlichen Verbindungen mit Ausnahme der Struktur von Sb_2Me_4 bis heute nicht bekannt.^[46,47] Für das Bi_2Me_4 sind nur vorläufige Strukturdaten bekannt.^[45]

Interessanterweise verringert sich das Verhältnis von dem intermolekularen E...E Abstand zu dem E–E Einfachbindungsabstand (E...E/E–E) für E_2Me_4 mit steigender Ordnungszahl von 1.30^[47] und 1.28^[46] (Sb_2Me_4) auf 1.15^[45] (Bi_2Me_4). Dieser Trend setzt sich auch für die leichteren Homologen fort, wobei das Verhältnis Werte bei Diphosphanen bis zu 1.54 und bei Diarsanen sogar 1.72 erreicht. Diese Verbindungen sind nicht-thermochrom.^[45]

Schulz et al. untersuchten die chemische Reaktivität der Distibane und Dibismutane gegenüber der Gruppe-III Metalltrialkylen. Die Studien führten zu mononuklearen [*t*- Bu_3Al]₂[$\text{Sb}_2i\text{-Pr}_4$]^[49] und binuklearen Lewis-Säure-Base Addukten [*t*- Bu_3M]₂[Sb_2R_4] (R = Me, Et, *n*-Pr, *i*-Bu; M = Al, Ga)^[50,51]. Weiterhin wurde das erste Dibismutan Addukt [*t*- Bu_3M]₂[Bi_2Et_4] strukturell charakterisiert.^[52] Um den Einfluss der Lewis-Basen auf die Struktur der E_2R_4 Verbindungen zu untersuchen, ist es nötig, die „freien“ Distibane und Dibismutane strukturell aufzuklären. Die Kristallisation der unkomplexierten E_2R_4 mit R = Me, Et oder Pr Gruppen gestaltet sich jedoch insofern als schwierig, dass sowohl deren Schmelzpunkte sehr niedrig liegen als auch die Verbindungen sehr empfindlich gegenüber Luft sind. Als einzige Möglichkeit, Einkristalle der Distibane und Dibismutane zu erhalten, erschien hier die von *Boese et al.* entwickelte Methode der *in situ* Kristallisation auf dem Diffraktometer.^[53]

Die Verbindungen Sb_2Et_4 ^[54] (**1a**) und Bi_2Et_4 ^[55] (**2**) wurden in leicht modifizierter Form zu den entsprechend bekannten Literaturmethoden synthetisiert. Einkristalle von **1a** und **2** wurden in einer abgeschmolzenen Quarzglas Kapillare mittels der IR-Laser Kristallzuchttechnik auf dem Diffraktometer erzeugt. Dazu wurde zunächst die Kapillare im Stickstoffdampf heruntergekühlt, wobei sich ein polykristalliner Feststoff bildete. Durch den IR-Laser war ein kontrolliertes und fokussiertes Aufheizen kleiner Bereiche des Polykristalls möglich, sodass der IR-Laserstrahl mit einer geringen Geschwindigkeit von unten nach oben über die polykristalline Probe geführt werden konnte. Durch den Lasereinsatz konnten optimale Bedingungen für die Einkristallzucht eingestellt werden, wobei die bestrahlten Bereiche gerade aufschmelzen und langsam rekristallisieren konnten. Die Einkristallstrukturen von **1a** (siehe Abbildung 9) und **2** (siehe Abbildung 10) wurden im Anschluss durch Einkristalldiffraktometrie ermittelt.

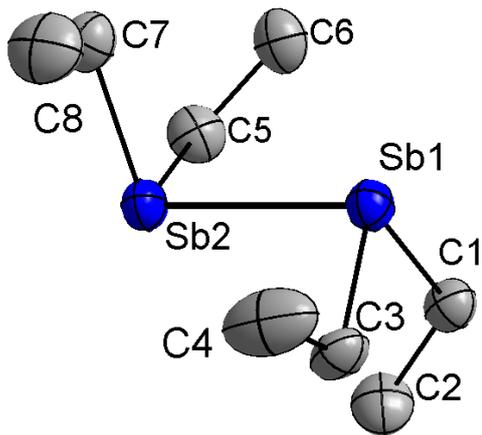


Abbildung 9: Einkristallstruktur von **1a**
(Thermalellipsoide sind mit 50%
Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind
übersichtshalber entfernt worden).

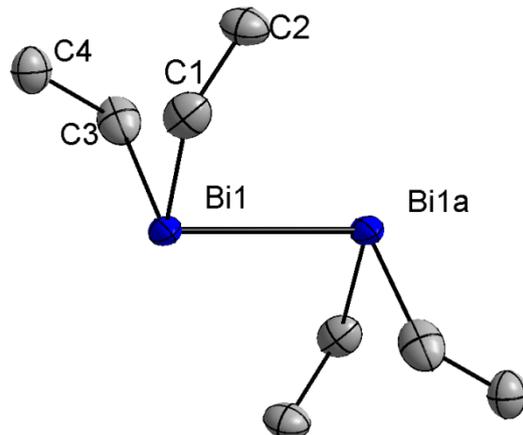


Abbildung 10: Einkristallstruktur von **2**
(Thermalellipsoide sind mit 50%
Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind
übersichtshalber entfernt worden).

Die Verbindung **1a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Dabei wird das gesamte Molekül durch Inversion vollständig beschrieben. Die zentralen Strukturparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zentrale Strukturparameter von **1a** und **2**

	1a	2
E–E [Å]	2.8381(5)	2.9827(7)
E⋯E [Å]	3.6883(5)	4.4598(4) ^a
E–C [Å]	2.174(6)	2.276(11)
	2.157(7)	2.306(13)
	2.166(7)	
	2.182(7)	
∠ E–E⋯E [°]	177.94(2)	
∠ C–E–C [°]	96.0(3)	92.7(4)
	95.6(3)	
∠ C–E–E [°]	97.20(17)	94.5(3)
	95.18(18)	94.6(3)
	95.36(18)	
	96.61(19)	

^a Kürzester intermolekularer Bi/Bi Abstand

Die Verbindung **1a** nimmt eine antiperiplanare Konformation an, wobei die Sb–Sb Bindungslänge (2.8381(5) Å) einen der kürzesten bisher gemessenen Abstände für Sb–Sb Bindungen in Distibanen darstellt. Ähnlich kurze Bindungslängen wurden für Sb₂Me₄ (2.838(1) Å^[47], 2.862(2) Å^[46]), Sb₂Ph₄ (2.837(1) Å^[56], 2.844(1) Å^[27]) und [(Me₃Si)₂CHSb(H)]₂ (2.8304(8) Å)^[33] berichtet. Im Gegensatz dazu weisen Distibane mit N,C-chelatisierenden Substituenten wie Sb₂[*o*-C₆H₄-(CH=NC₆H₃*i*-Pr₂-2,6)]₄ deutlich verlängerte Sb–Sb Bindungslängen (2.9194(6) Å)^[57] auf. Der Grund dafür liegt in der höheren Koordinationszahl am Sb-Zentrum, die durch die zusätzliche N–Sb Bindung erzeugt wurde. Sowohl der C–Sb–C (96.0(3)°, 95.6(3)°) als auch der C–Sb–Sb Bindungswinkel (95.18(18)°, 97.20(17)°, 95.36(18)°, 96.61(19)°) von **1a** sind verglichen mit den Bindungswinkeln im Sb₂Me₄ leicht erweitert. Dieser Effekt wird höchstwahrscheinlich durch die größeren repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Ethylresten in **1a** hervorgerufen.

In den Lewis-Säure-Base Addukten des Tetraethyl-distibans wie z.B. [*t*-Bu₃M]₂[Sb₂Et₄] (M = Al, Ga) werden ebenso leicht größere Bindungswinkel C–Sb–C (Al: 96.78(6)°; Ga: 96.07(7)°) und C–Sb–Sb (Al: 97.47(4)°, 98.62(4)°; Ga: 97.04(5)°, 97.95(5)°)^[51] gefunden als in **1a**. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass der s-Charakter der beteiligten Atomorbitale in den Sb–Sb und Sb–C Bindungen zugenommen hat und dementsprechend eine Aufweitung der Bindungswinkel rund um das Sb-Zentrum zur Folge hat. Ähnliche Beobachtungen wurden im Falle eines Übergangsmetallkomplexes des Tetramethyl-distibans [(OC)₅Cr]₂[Sb₂Me₄]^[58] gemacht.

Die hier gemessene Bi–Bi Bindungslänge von **2** (2.9827(7) Å) entspricht ebenfalls denen der strukturell charakterisierten Dibismutanen Bi₂[(HC=CMe)₂]₂ (2.9902(5) Å)^[40], Bi₂(SiMe₃)₄ (3.035(3) Å)^[30] und Bi₂Ph₄ (2.990(2) Å)^[59]. Im Gegensatz dazu wurde für Bi₂Me₄ ein weitaus längerer Bi–Bi Bindungsabstand mit 3.123 Å berichtet.^[45] Leider bezieht sich dieser Wert auf einen Datensatz, in dem starke Fehlordnungen vorliegen. Daher scheint es nicht möglich, die Bindungslängen in einem Kontext mit einander zu diskutieren. Sowohl hypervalente Dibismutane wie Bi₂[R'N(CH₂C₆H₄)₂]₂ (R' = Me: 3.0707(3) Å; C(Me₂)CH₂-CMe₃: 3.0547(2) Å; *t*-Bu: 3.0648(2) Å) als auch Dibismutane, die z.B. 5,6,7,12-tetrahydrodibenz[*c,f*]-[1,5]azabismocin Gerüstbausteine^[60] oder phenylsubstituierte Liganden besitzen wie Bi₂[2-Me₂NCH₂C₆H₄]₄ (3.0657(5) Å)^[61] oder Bi₂[2,6-(CH₂NMe₂)₂-C₆H₃]₄ (von denen drei Polymorphe strukturell charakterisiert wurden mit 3.0992(6) Å, 3.1788(8) Å, 3.2092(8) Å)^[62], weisen deutlich längere Bi–Bi Bindungsabstände auf. Die Bindungswinkel C–E–C (92.7(4)°) und C–E–E (94.5(3)°, 94.6(3)°) in **2** sind kleiner als die gemessenen Bindungswinkel in **1a** und kleiner als die der Lewis-Säure-Base Addukte [*t*-Bu₃M]₂[Bi₂Et₄] (M = Al: C–E–C 94.5(1)°, C–E–E 95.4(1)°, 97.8(1)°; Ga: C–E–C 93.7(6)°, C–E–E 94.7(5)°, 97.5(5)°)^[52], was durch einen hohen p-Charakter der an der Bi–Bi Bindung beteiligten

Elektronen und einen hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares am Bismut zu erklären ist.

Thermochrome Distibane und Dibismutane weisen kurze intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Metallzentren auf und nehmen daraus resultierend eine kettenartige Anordnung im kristallinen Festkörper an. In der Kristallpackung des Tetraethyl-distibans **1a** wird eine charakteristische kettenartige Anordnung der Moleküle ebenfalls beobachtet (siehe Abbildung 11).

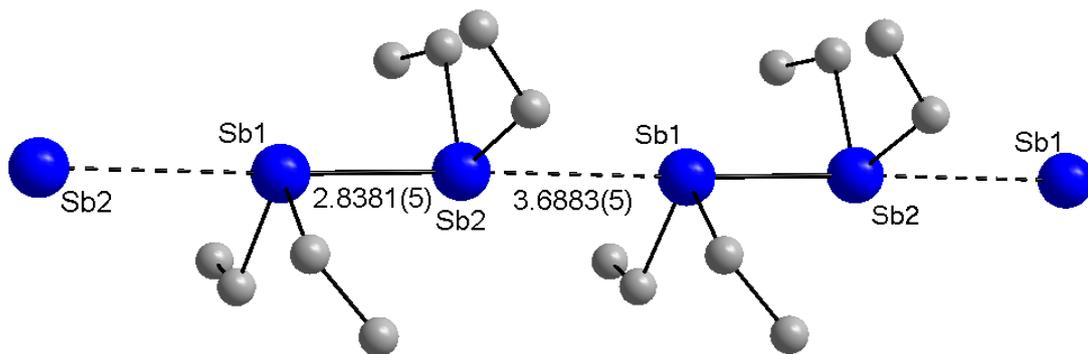


Abbildung 11: Die Festkörperstruktur von **1a**, welche die intermolekularen Sb...Sb Wechselwirkungen durch Ausbildung einer unendlichen Sb-Kette verdeutlicht (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden; symmetrieäquivalente Atome durch Translation entlang der c-Achse erzeugt).

Die intermolekularen Sb...Sb Kontakte von **1a** (3.6883(5) Å) stimmen sehr gut mit denen anderer Distibane wie z.B. Sb₂Me₄ (3.645 Å^[46], 3.678 Å^[47]) und Sb₂[(HC=CMe)₂]₂ (3.63 Å)^[44] überein. Der aus der Kristallpackung gemessene Sb–Sb...Sb Bindungswinkel von 177.94(2)° stimmt ebenfalls sehr gut mit dem einer linearen Atomkette von 180° überein. Aufgrund der antiperiplanaren Konformation der Moleküle kann sich diese kettenartige Struktur überhaupt ausbilden. Dies kann anhand der Beschreibung der Torsionswinkel innerhalb eines Moleküls verdeutlicht werden. Alle Sb–Sb–C–C Torsionswinkel sind kleiner als 90° (40.5(6)°, 79.3(6)°, 40.8(6)°, 78.9(6)°), was bedeutet, dass die Methylgruppen von den benachbarten Molekülen wegzeigen und somit die Bildung von intermolekularen Wechselwirkung nicht behindern.

Die Ausbildung von Kettenstrukturen kann bei **2** nicht festgestellt werden. Die Bi₂Et₄ Moleküle liegen weitestgehend isoliert im Kristallgitter vor (siehe Abbildung 12). Der kürzeste intermolekulare Bi...Bi Abstand beträgt 4.4598(4) Å, was für jedes Bimutatome mit zwei benachbarten Dibismutanmolekülen gilt (symmetrieäquivalent über 2₁). Dieser Abstand liegt deutlich über der Summe der Van-der-Waals-Radien (4.14 Å)^[43].

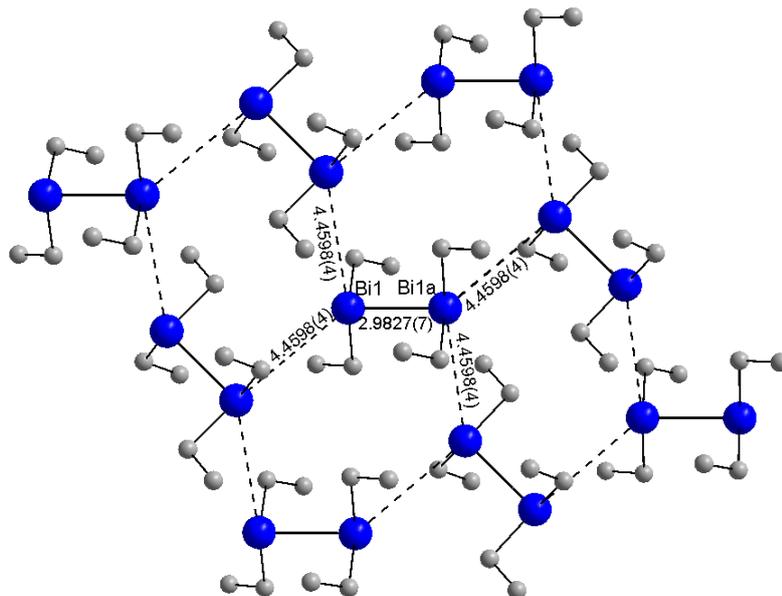


Abbildung 12: Die Festkörperstruktur von **2**, eingezeichnet sind die kürzesten intermolekularen Bi...Bi Abstände (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Dieses Ergebnis ist unerwartet, da analog substituierte Distibane und Dibismutane wie $E_2[(HC=CMe)_2]_2$ und $E_2(SiMe_3)_4$ isostrukturell sind und dementsprechend annähernd identische Strukturparameter besitzen. Diese Beobachtungen werden für die ethylsubstituierten Homologen Sb_2Et_4 und Bi_2Et_4 nicht gemacht. Weiterhin wurde Bi_2Et_4 als thermochrome Verbindung beschrieben, die ihre Farbe unterhalb von -30 °C von rot nach schwarz ändert, um dann wieder bei -196 °C gelb zu sein.^[55,63] Folglich sollten auch in der Festkörperstruktur von **2** kurze intermolekulare Bi...Bi Abstände oder sogar Kettenstrukturen beobachtet werden. Beides konnte nicht bestätigt werden. Der einzige Effekt, der beobachtet werden konnte, ist eine Intensivierung der Rotfärbung beim Abkühlen der Flüssigkeit auf -103 °C . Auf diesen Untersuchungen begründet, ist Bi_2Et_4 als nicht-thermochromes Dibismutan einzustufen.



Abbildung 13: Beobachteter Farbverlauf beim Abkühlen und Erwärmen von Sb_2Et_4 .

Das Tetraethyl-distiban **1a** zeigt hingegen eine bathochrome Verschiebung beim Schmelzen bzw. Gefrieren. Sb_2Et_4 liegt bei RT als gelbe Flüssigkeit vor und kristallisiert bei -87 °C als

roter Feststoff. Interessanterweise wird beim Auftauen ein zusätzlicher Effekt beobachtet. Wird der rote kristalline Feststoff erwärmt, bildet sich noch vor dem Schmelzen ein gelber Feststoff (siehe Abbildung 13). Diese bathochrome Verschiebung zwischen den beiden festen Phasen wurde bis dato nicht in der Literatur beschrieben.

Um die Kristallstruktur dieser zweiten festen gelben Phase zu ermitteln, wurde wiederum die *in situ* Kristallisationstechnik angewandt.

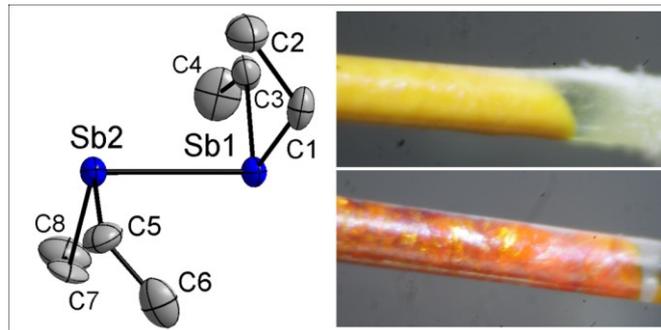


Abbildung 14: Molekülstruktur von **1b** und Fotoaufnahmen der gelben Phase (**1b**) bei -80 °C und der roten Phase (**1a**) bei -100 °C .

Die Abbildung 14 zeigt die Molekülstruktur der gelben Phase von Sb_2Et_4 (**1b**) und Fotoaufnahmen der gelben (**1b**) und roten Phase (**1a**) in einer Messkapillare.

Tabelle 4: Vergleich der Bindungslängen und -winkel von **1a** und **1b**.

	1a	1b
Sb–Sb [Å]	2.8381(5)	2.8425(10)
Sb⋯Sb [Å]	3.6883(5)	3.7030(11)
Sb–C [Å]	2.174(6)	2.172(18)
	2.157(7)	2.161(15)
	2.166(7)	2.164(17)
	2.182(7)	2.210(13)
\sphericalangle Sb–Sb⋯Sb [°]	177.94(2)	177.92(5)
\sphericalangle C–Sb–C [°]	96.0(3)	94.7(7)
	95.6(3)	95.1(6)
\sphericalangle C–Sb–Sb [°]	97.20(17)	97.7(3)
	95.18(18)	95.0(4)
	95.36(18)	95.5(5)
	96.61(19)	95.7(4)

Die gelbe Phase (**1b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und die rote Phase (**1a**), wie oben beschrieben, in $P\bar{1}$. Zur Veranschaulichung sind die zentralen Struktur-

parameter beider Phasen in Tabelle 4 zusammengefasst. Die intramolekularen Sb–Sb Bindungslängen beider Phasen, sowie die Winkel C–Sb–C, C–Sb–Sb und Sb–Sb⋯Sb unterscheiden sich nur geringfügig von einander. Die Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen sowohl die intermolekularen Sb⋯Sb Wechselwirkungen als auch die Kristallpackung beider Phasen. Aufgrund des Sb–Sb⋯Sb Winkels von $177.92(5)^\circ$ kann die Anordnung der Sb Atome in **1b** ebenfalls als annähernd lineare Kettenstruktur betrachtet werden. Jedoch unterscheiden sich beide Phasen leicht in ihrer Kristallpackung. Beide Packungsbilder haben gemeinsam, dass sie durch Kristallschichten parallel zu (010) bzw. (0 $\bar{1}$ 1) errichtet werden. Diese Schichten werden sowohl für **1a** als auch für **1b** durch die Kettenstrukturen parallel zur *a*-Achse gebildet. Bedingt durch die annähernd identische Konformation der Sb₂Et₄ Moleküle in beiden Phasen, sind die Schichten mit ungefähr 8 Å gleich dick. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen liegt in der Anordnung der Kettenschichten. In der Kristallstruktur von **1a** befinden sich alle benachbarten Antimonatome auf einer Ebenen parallel zur *a*-Achse, was in einem linearen Versatz der Kettenstrukturen resultiert.

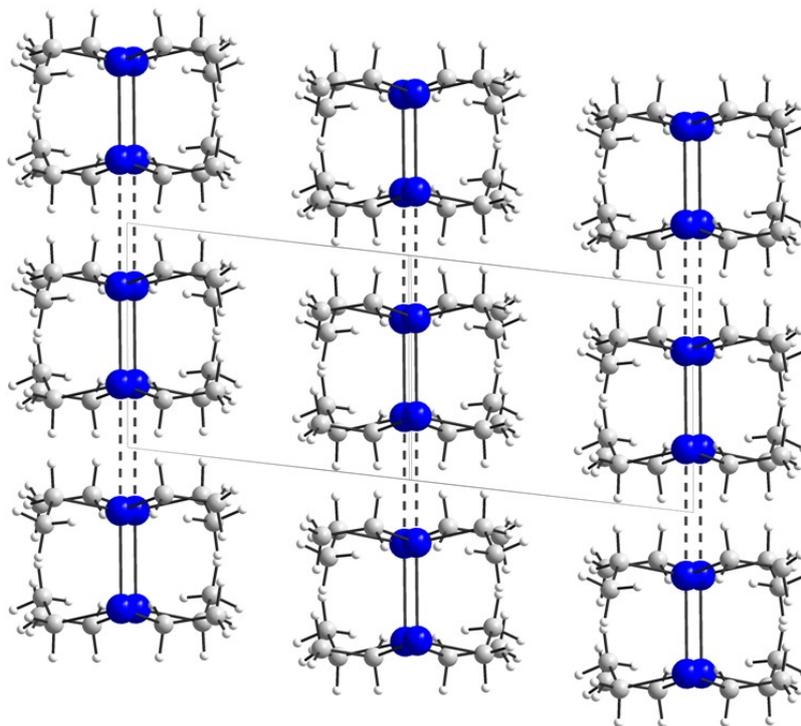


Abbildung 15: Packungsbild von **1a** mit Sicht entlang [0 $\bar{1}$ 1]. Der gerichtete Versatz der Schichten parallel zur *a*-Richtung ergibt in dieser Projektion eine lineare Anordnung der Sb Atome in [011].

In der Packung von **1b** hingegen beschreibt der Versatz der Kettenstrukturen eine Zickzack-Anordnung. Dieses Muster wird dadurch erzeugt, dass sich nur jedes zweite benachbarte Antimonatom auf der gleichen Ebene befindet.

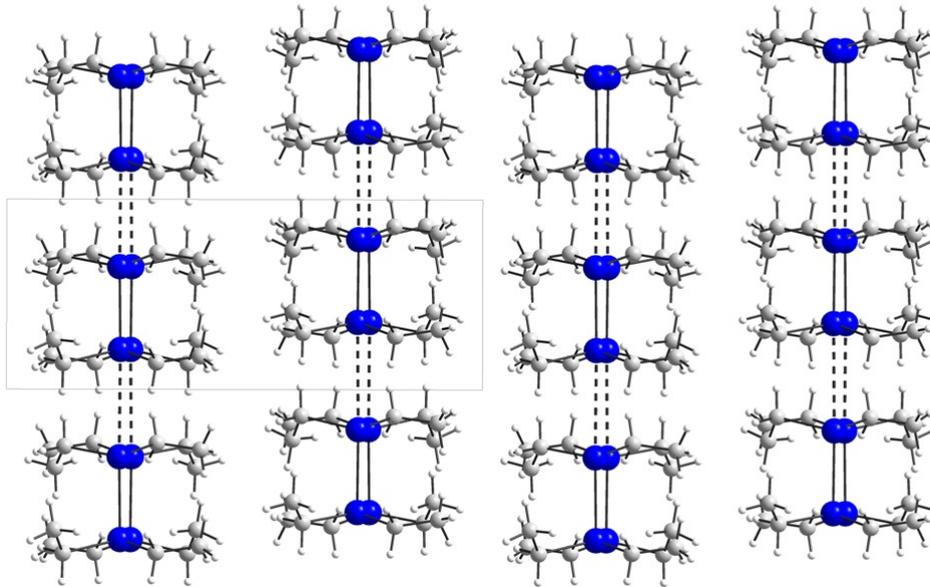


Abbildung 16: Packungsbild von 1b mit Sicht entlang der *c*-Achse. Der alternierende Versatz der Schichten in *a*-Richtung ergibt in dieser Projektion eine Zickzack-Anordnung der Sb Atome in *b*-Richtung.

Der thermochrome Effekt bei Distibanen soll laut Theorie durch das Aufbrechen der intermolekularen Sb···Sb Bindung erfolgen. Interessanterweise kann die bathochrome Verschiebung des Tetraethyl-distibans schon innerhalb zweier fester Phasen beobachtet werden, wobei die gelbe Farbe beim Schmelzen erhalten bleibt. Die strukturelle Charakterisierung beider Phasen hat eindeutig bewiesen, dass die Farbänderung von rot zu gelb nicht durch das Aufbrechen der intermolekularen Sb···Sb Bindung erfolgt, da beide Phasen einen relativ kurzen intermolekularen Abstand von ca. 3.7 Å aufweisen.

Um thermochemische Daten zu den beiden Polymorphen zu bekommen, wurde eine Tieftemperatur-DSC gemessen (siehe Abbildung 17).

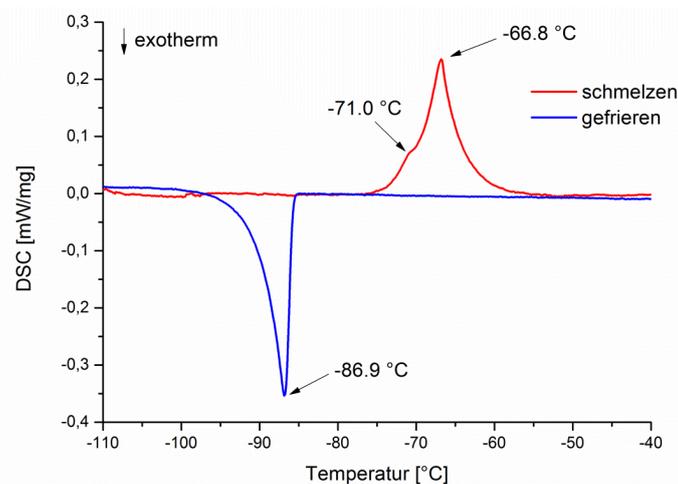


Abbildung 17: DSC Messung von Sb_2Et_4 , dargestellt von -110 bis -40 °C. Die rote Kurve beschreibt den Aufheiz- und die blaue Kurve den Abkühlprozess.

Für diesen Zweck wurde Sb_2Et_4 langsam von RT auf -110 °C abgekühlt (1 K/min) und anschließend wieder langsam erhitzt (1 K/min). Die Abkühlkurve (blau) zeigt einen stark exothermen Peak bei -86.9 °C , der dem Erstarrungspunkt von Sb_2Et_4 entspricht. Im Gegensatz dazu, zeigt die Aufheizkurve (rot) einen breiten endothermen Peak mit einem Maximum von -66.8 °C , was wiederum dem Schmelzpunkt von Sb_2Et_4 entspricht. Des Weiteren weist die Aufheizkurve eine endotherme Schulter auf. Diese Schulter könnte dem Phasenwechsel vom roten Feststoff hin zum gelben Feststoff entsprechen. Aufgrund der Ausbildung einer unterkühlten Schmelze liegt der Erstarrungspunkt ca. 20 °C tiefer als der Schmelzpunkt.

3.1.2 Bis(dialkylstibanyl)- und Bis(dialkylbismutanyl)chalkogenane

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen niedervalenten Distibane und Dibismutane besitzen neben ihren strukturellen und thermochromen Eigenschaften auch eine beträchtliche Reaktivität. Aufgrund ihrer schwachen M–M Bindung^[42] sind sie relativ thermolabil, bieten dadurch aber auch die Möglichkeit, zahlreiche Reaktionen einzugehen. Des Weiteren sind Distibane und Dibismutane schwache Lewisbasen und können dementsprechend mit lewissauren Hauptgruppen- oder Nebengruppenmetallen Reaktionen zu Lewis-Säure-Base-Addukten eingehen.^[24,49–52,64] Zusätzlich sind Insertionsreaktionen der Distibane und Dibismutane in die M–M Bindung bekannt, in denen die Gruppe-V Atome von +II auf +III oxidiert werden. Diese Reaktionen erfolgen z.B. mit elementaren Chalkogenen, wodurch Bis(dialkylstibanyl)chalkogenane bzw. Bis(dialkylbismutanyl)chalkogenane des allgemeinen Typs $E(MR_2)_2$ ($M = Sb, Bi$; $E = O, S, Se, Te$) entstehen.^[65,66,67–69] Einige dieser Chalkogenverbrückten Verbindungen weisen ebenfalls thermochrome Eigenschaften auf.^[70] Wie im Falle der Distibane und Dibismutane sind auch hier keine Festkörperstrukturen für $E(MR_2)_2$ mit kleinen organischen Resten ($R = Me, Et, Pr$) mit Ausnahme von $E(SbMe_2)_2$ ($E = O, S$)^[71] bekannt. Jedoch wurden für die Verbindungen $E(SbMe_2)_2$ ($E = O, S, Se, Te$) die Gasphasenstrukturen mittels Gasphasenelektronenbeugung und über theoretische DFT-Rechnungen ermittelt.^[72–74] Für die schwereren Bismuthomologen wurden bisher lediglich die Festkörperstrukturen von $E[Bi(CH(SiMe_3)_2)_2]$ ($E = O, S, Se$)^[65] charakterisiert.

$S(SbEt_2)_2$ (**3**), $Se(SbEt_2)_2$ (**4**), $Te(SbEt_2)_2$ (**5**) und $Te(SbMe_2)_2$ (**6**) wurden in annähernd quantitativen Ausbeuten, über leicht modifizierte Literaturmethoden, durch die Umsetzung des entsprechenden Distibans Sb_2R_4 ($R = Me, Et$) mit elementarem Schwefel, Selen oder Tellur hergestellt. Einkristalle von **3**, **5** und **6** konnten über die schon oben erwähnte IR-Laser gestützte *in situ* Kristallisationstechnik gewonnen werden, wohingegen zahlreiche Versuche, Verbindung **4** zu kristallisieren, scheiterten. Die Abbildungen 18 – 20 zeigen die Kristallstrukturen der Verbindungen **3**, **5** und **6**, die mittels Einkristalldiffraktometrie ermittelt werden konnten.

Die Verbindung **3** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ und Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die zentralen Strukturparameter der drei Verbindungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

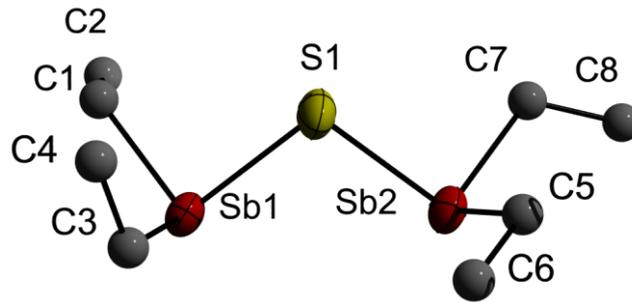


Abbildung 18: Einkristallstruktur von **3** (Thermalellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit und C Atome sind aufgrund des schlechten Datensatzes isotrop verfeinert worden; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

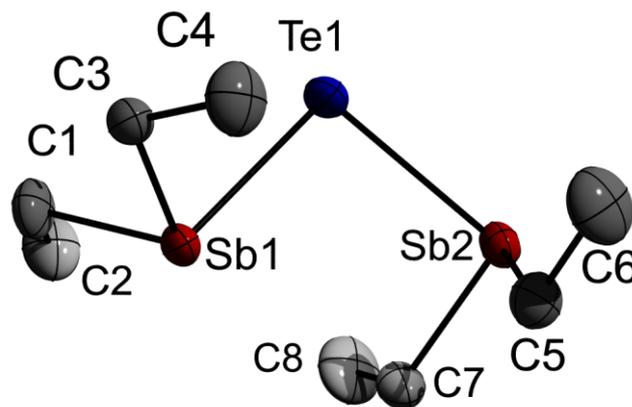


Abbildung 19: Einkristallstruktur von **5** (Thermalellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

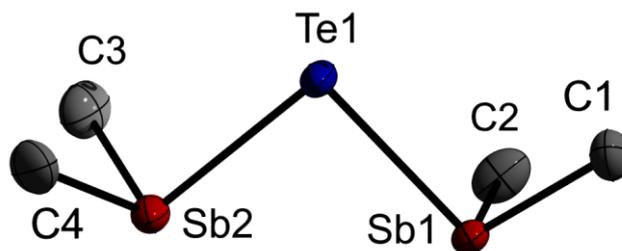


Abbildung 20: Einkristallstruktur von **6** (Thermalellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Die durchschnittlichen Sb–C Bindungslängen und C–Sb–C Bindungswinkel von **3**, **5** und **6** sind annähernd identisch zu denen, die für die Distibane Sb_2Me_4 (Sb–C 2.15 Å, C–Sb–C 93.5°)^[46] und Sb_2Et_4 (Sb–C 2.170 Å, C–Sb–C 95.8°), aber auch für das entsprechende Bis(dimethylstibanyl)oxan (Sb–C 2.148 Å, C–Sb–C 97.1°) und -sulfan (Sb–C 2.148 Å, C–Sb–C 95.9°)^[71] berichtet wurden.

Der durchschnittliche Sb–S Bindungsabstand von **3** (2.446 Å) passt sehr gut zu der Summe der Kovalenzradien (2.43 Å)^[42] und ist vergleichbar mit den Abständen der kürzlich berichteten Antimon(III)thiolat Komplexe.^[75,76]

Tabelle 5: Zentrale Strukturparameter von **3**, **5** und **6**

	3 ^{#S1}	3 ^{#S11}	5	6
Sb–E [Å]	2.429(5)	2.428(5)	2.783(1)	2.791(1)
	2.462(7)	2.467(6)	2.770(1)	2.762(1)
Sb–C [Å]	2.14(2)	2.14(2)	2.163(5)	2.160(2)
	2.15(2)	2.16(3)	2.165(5)	2.150(5)
	2.13(2)	2.21(3)	2.161(5)	2.155(6)
	2.14(2)	2.12(3)	2.162(5)	2.156(6)
∠ C–Sb–C [°]	98.8(10)	97.6(11)	95.2(2)	93.6(2)
	95.0(10)	93.4(10)	94.2(2)	94.1(3)
∠ C–Sb–E [°]	93.3(8)	93.6(7)	96.2(2)	97.3(2)
	96.4(8)	96.3(6)	95.5(2)	94.8(2)
	97.1(7)	94.1(8)	98.1(2)	96.9(2)
	95.8(7)	92.2(9)	–	96.1(2)
∠ Sb–E–Sb [°]	101.1(2)	100.4(2)	96.95(2)	91.88(2)
Sb⋯E [Å]	3.501(6)	3.571(6)	3.718(1)	3.625(1)
E–Sb⋯E [Å]	–	–	–	4.298(1)
E–Sb⋯Sb [Å]	4.952(3)	4.952(3)	3.686(1)	3.673(1)

Die Atomabstände der dreifach- und vierfachgebundenen Sb Atome in dem [Sb₇S₈Br₂] Cluster (2.44 – 2.58 Å)^[77] weisen ebenfalls Werte auf. S(SbMe₂)₂ besitzt im Festkörper (2.4983 Å) ein leicht erweiterten Sb–S Bindungsabstand. Die ermittelten Bindungsabstände in der Gasphase (2.414(4) Å) sind wiederum vergleichbar. Auch die Übergangsmetallkomplexe (Me₂Sb–S–SbMe₂Cr(CO)₄)₂ (2.4239(19) und 2.4209(15) Å)^[78] und Ph₂Sb–S–SbPh₂Cr(CO)₅ (2.402(1) und 2.446(1) Å)^[79] besitzen ähnliche Bindungslängen. Die Sb–S–Sb Bindungswinkel von **3** (101.1(2) und 100.4(2)°) sind im Gegensatz zu denen in der Festkörperstruktur von S(SbMe₂)₂ (92.35(5)°)^[71] signifikant aufgeweitet. Dies ist wahrscheinlich der Tatsache geschuldet, dass es in der Festkörperstruktur unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen in **3** und S(SbMe₂)₂ gibt. Die über die GED ermittelte Molekülstruktur von S(SbMe₂)₂ beschreibt ein *syn-syn* Konformer (98.7(5)°)^[73] und die gemessenen Strukturparameter passen sehr gut zu dem hier ermittelten Ergebnis.

Der durchschnittliche Sb–Te Bindungsabstand von **5** (2.777 Å) und **6** (2.777 Å) stimmt mit der Summe der Van-der-Waals-Radien (Sb–Te 2.76 Å)^[42] nahezu perfekt überein. Neben den hier gezeigten Verbindungen **5** und **6** gibt es nur noch eine strukturell charakterisierte metallorganische Verbindung mit direkter Sb–Te Bindung, nämlich ein Tellurodistibiran. Das Tellurodistibiran $\text{TeSb}_2\text{Bbt}_2$ (Bbt = 2,6-bis-(bis[trimethyl-silyl]methyl)-4-(tris[trimethylsilyl]methyl)phenyl) besitzt ebenfalls sehr gut passende Sb–Te Bindungslängen von 2.7607(7) und 2.7719(6) Å.^[80] Weiterhin wurden vergleichbare Sb–Te Bindungsabstände für diverse Zintlionen wie z.B. $[\text{SbTe}_3]^{3-}$ (2.7831(7) Å), $[\text{SbTe}_4]^{3-}$ (2.691(3) – 2.834(3) Å), $[\text{Sb}_2\text{Te}_5]^{4+}$ (2.695(7) – 2.816(7) Å), $[\text{Sb}_4\text{Te}_4]^{4+}$ (2.722(4) – 2.761(4) Å), $[\text{Sb}_6\text{Te}_9]^{4+}$ (2.702(5) – 2.984(5) Å), $[\text{Sb}_9\text{Te}_6]^{3-}$ (2.664(5) – 2.994(5) Å), $[\text{Sb}_7\text{Te}_8]^{5+}$ (2.80(1) – 2.91(1) Å), $[\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Br}]^-$ (2.865(1) – 2.896(1) Å) und $[\text{Sb}_2\text{Te}_2]^+$ (2.801(2) – 3.057(2) Å) publiziert.^[77,81] Die gemessenen Sb–Te–Sb Bindungswinkel von **5** (96.95(2)°) und **6** (91.88(2)°) sind signifikant kleiner als die Sb–S–Sb Winkel in **3** (101.1(2)°). Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass mit zunehmender Ordnungszahl des Chalkogens der s-Charakter des freien Elektronenpaars und damit auch der p-Charakter der Bindungselektronen zunimmt. Überraschend ist die relativ große Differenz der Sb–Te–Sb Winkel von **5** und **6**. Der Grund für diese relativ große Differenz muss in den intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Festkörperstrukturen liegen. Die größten Unterschiede lassen sich im Vergleich der Konformationen von **3**, **5** und **6** erkennen. Die Verbindungen **3** und **6** gehen eine *syn-syn* Konformation ein (Sb–S–Sb–C: 147.9(7), 139.6(7) und 156.7(8), 158.1(8)° für **3**; 140.9(2), 166.8(1)° für **6**), wobei **5** *syn-anti* Konformere (Sb–S–Sb–C: 131.3(1), 42.1(2)°) bildet. Ähnliche Beobachtungen konnten für die Kristallstrukturen von $\text{O}(\text{SbMe}_2)_2$ (*syn-anti* Konformer) und $\text{S}(\text{SbMe}_2)_2$ (*syn-syn* Konformer) gemacht werden.^[71] Die GED-Studien von *Haaland et al.* zeigten, dass $\text{O}(\text{SbMe}_2)_2$ und $\text{S}(\text{SbMe}_2)_2$ in der Gasphase sowohl in der *syn-syn* Konformation als auch in der *syn-anti* Konformation vorliegen (*syn-anti* Konzentration: O = 51(7)% und S = 48(4)%), während die Ausbildung von *syn-anti* Konformeren für die schwereren Homologen des Selens und Tellurs ungewiss schien.^[72–74] DFT-Rechnungen ergaben, dass die *syn-syn* Konformation für $\text{E}(\text{SbMe}_2)_2$ (E = O, S, Se) ca. 4 kJ/mol energetisch günstiger ist als die *syn-anti* Konformation, wobei die Energiedifferenz der Konformere für $\text{Te}(\text{SbMe}_2)_2$ nur 1 kJ/mol beträgt. Diese Energieunterschiede sind klein genug, um sie durch Energieeinträge von Packungseffekten oder von intermolekularen Wechselwirkungen zu kompensieren und so das weniger bevorzugte Konformer zu bilden. In Tabelle 6 werden die Strukturen des *syn-syn* Konformers von $\text{Te}(\text{SbMe}_2)_2$ miteinander verglichen, die mittels DFT-Rechnungen, GED und XRD untersucht wurden.

Tabelle 6: Vergleich der Strukturparameter von $\text{Te}(\text{SbMe}_2)_2$, erhalten durch DFT-Rechnungen, Gasphasenelektronenbeugung und Einkristalldiffraktometrie

	DFT ^[73]	GED ^[73]	XRD
Sb–Te [Å]	2.843	2.781(3)	2.791(1)
			2.762(1)
Sb–C [Å]	2.201	2.172(5)	2.160(2)
			2.150(5)
			2.155(6)
			2.156(6)
\sphericalangle C–Sb–C [°]	94.3	108(6)	93.6(2)
			94.1(3)
\sphericalangle C–Sb–Te [°]	96.1	93.7(11)	97.3(2)
			94.8(2)
			96.9(2)
			96.1(2)
\sphericalangle Sb–Te–Sb [°]	94.8	91(2)	91.88(2)

Die Daten der XRD- und GED-Messungen mit Ausnahme des Werts für den Bindungswinkel C–Sb–C ähneln sich sehr stark. In Anbetracht der Tatsache, dass der C–Sb–Te Winkel der GED-Messung $93.7(11)^\circ$ beträgt, scheint der Winkel C–Sb–C mit $108(6)^\circ$ stark erhöht. Die berechneten Werte für die Bindungslängen der DFT-Struktur sind im Vergleich zu den beiden Messungen leicht erhöht. Jedoch stimmen die übrigen errechneten DFT-Winkel sehr gut mit den real gemessenen Winkeln überein.

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **3**, **5** und **6** weisen unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen auf. Folglich ergeben sich unterschiedliche Packungen. Für die Verbindung **3** wird eine Zickzack-artige Kettenstruktur beobachtet, die durch die Bildung von Sb \cdots S Kontakten hervorgerufen wird, wobei nur eine SbEt₂ Gruppe (Sb1, Sb11) pro unabhängigen Molekül involviert ist (siehe Abbildung 21). Diese Kette wird über eine Translationssymmetrie parallel zur *b*-Achse und der alternierenden Anordnung der unabhängigen Moleküle gebildet. Das Schwefelatom geht dabei eine trigonal planare Anordnung (2+1) ein (S1: 0.347(6) Å über der Sb x Sb x Sb-Fläche, Sb–S–Sb: 121.95(18), 132.1(2), 101.1(2)°; S11: 0.209(6) Å über der Sb x Sb x Sb-Fläche, Sb–S–Sb: 123.0(2), 134.8(2), 100.4(2)°). Die intermolekularen Sb \cdots S Abstände (3.501(6) und 3.571(6) Å) sind deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.86 Å)^[43]. Vergleichbare intermolekulare Sb \cdots S Wechselwirkungen wurden für Antimon(III)thiolate Sb(SR)₃^[82] publiziert, wobei diese aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden mit 3.7732(8) Å länger sind. Der kürzeste Abstand zweier Ketten zueinander befindet sich zwischen zwei

SbEt₂ Resten (Sb12 – Sb12' (1 - x, -y, 1 - z) 4.952(3) Å) und überschreitet deutlich die Summe der Van-der-Waals-Radien (4.12 Å).

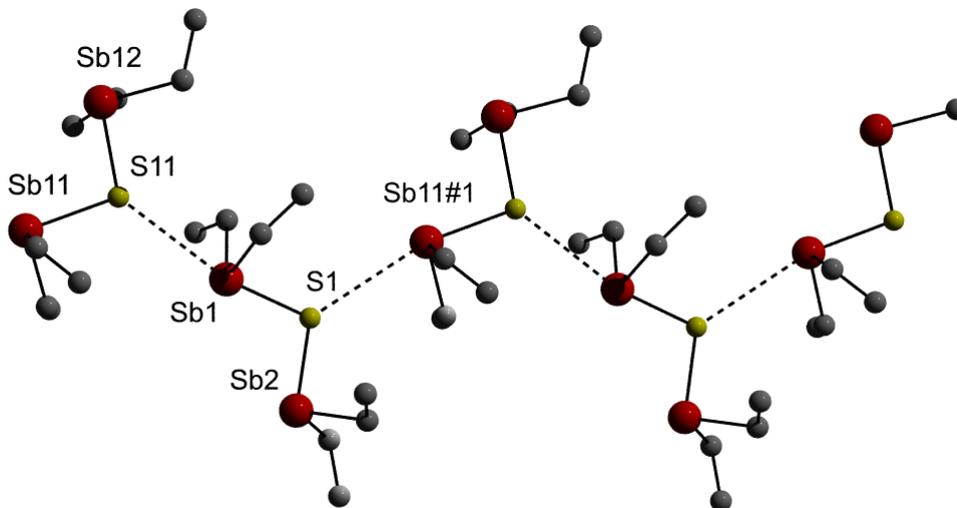


Abbildung 21: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von 3 (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden: #1: x, y + 1, z).

Ein vergleichbares Strukturmotiv wurde für das Bis(dimethylstibanyl)oxan O(SbMe₂)₂ berichtet, das ebenfalls unendliche Zickzack-Ketten durch Sb⋯O Wechselwirkungen in [010] bildet. Im Gegensatz dazu bildet das Bis(dimethylstibanyl)sulfan S(SbMe₂)₂ (ebenfalls *syn-syn* Konformation) einen gänzlich anderen Koordinationsmodus. Dabei besitzt jedes Schwefelatom eine (2+2) Koordinationsumgebung und die Antimonatome der SbMe₂ Gruppen sind an jeweils zwei Schwefelatome gebunden. Die S(SbMe₂)₂ Moleküle bilden so ein dreidimensionales Netzwerk, anstatt der eindimensionalen Kettenstrukturen des S(SbEt₂)₂. Die Autoren erklärten, dass die *syn-anti* Konformation der O(SbMe₂)₂ Moleküle repulsive Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen minimieren und dadurch die Sb⋯O Bindungen innerhalb der Kettenanordnung stärken würde. Die Festkörperstruktur von **3** verdeutlicht jedoch, dass es ebenso möglich ist, mit Molekülen in *syn-syn* Konformation und größeren Ethylgruppen Ketten zu bilden.

In der Verbindung **5** nimmt Te1 einen 2+1 planaren T-förmigen Koordinationsmodus ein (Te1: 0.845(1) Å über der Sb/Sb/Sb-Fläche, Sb–Te–Sb: 148.0(1), 81.4(1), 97.0(1)°). Das grundlegende Strukturmotiv in der Kristallpackung von **5** kann am besten als gewellte Leiteranordnung beschrieben werden (siehe Abbildung 22). Die zwei „Holme“ der Leiter werden durch Sb⋯Te Wechselwirkungen (3.718 Å) mit der *a*-Spiegelebenensymmetrie konstruiert. Die „Sprossen“ zwischen den Holmen werden hingegen über Sb⋯Sb Kontakte (3.686(1) Å) erzeugt. Die Wellenstruktur der Leiter kann am besten durch den Winkel zweier benachbarter Ringe zueinander beschrieben werden. Jeder Ring besteht aus 10

Atomen und umfasst zwei Holme und zwei Sprossen. Der Winkel zwischen diesen beiden Ringen beträgt $28.3(1)^\circ$.

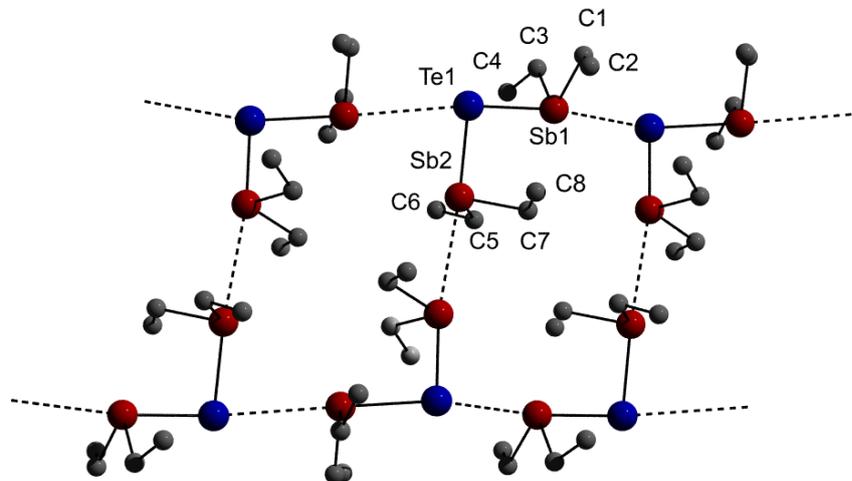


Abbildung 22: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **5** (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Die Leiterstrukturen sind entlang der *b*-Achse orientiert, wobei sie eine „Ziegelsteinmauer“-Anordnung annehmen. Die Ethylgruppen grenzen die einzelnen Leiterstränge voneinander ab. Dementsprechend werden keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Leitersträngen unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien beobachtet.

Die Struktur von **6** ist in Bezug auf den Koordinationsmodus von Te (2+1, T-förmig: Te1: 0.210(1) Å über der Sb x Sb x Sb-Fläche, Sb–Te–Sb: 170.4(1), 92.8(1), 91.9(1)°) und der Kristallpackung sehr ähnlich zu der von **5** (siehe Abbildung 23).

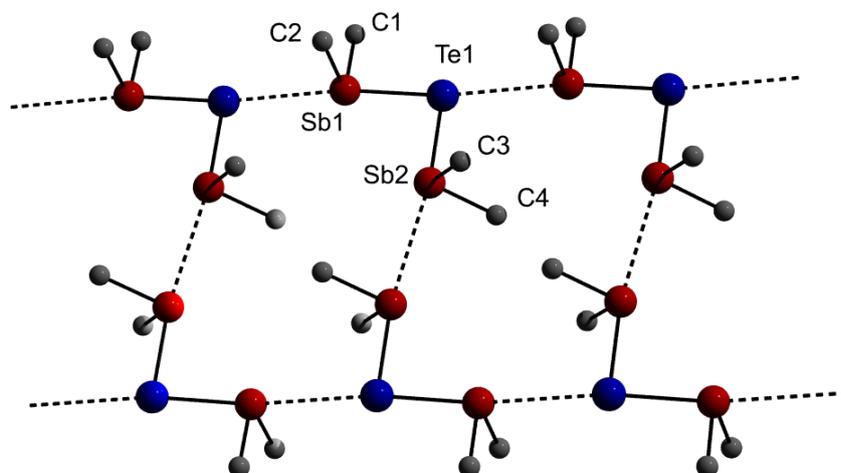


Abbildung 23: Intermolekulare Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **6** (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Verbindung **6** bildet ebenfalls leiterartige Kettenstrukturen, die topologisch identisch zu denen in **5** (Abbildungen 24 und 25) sind. Die leiterartigen Kettenstrukturen in **6** weisen keine Wellenstruktur auf.

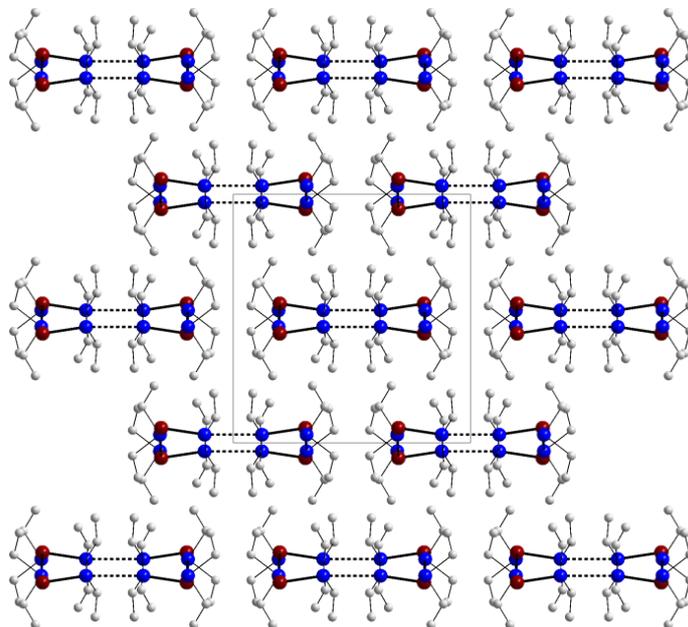


Abbildung 24: Packung der Leiterstrukturen von **5** (Sicht parallel zu c ; #1: $x, -y + 3/2, z - 1/2$; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden). Der kürzeste Abstand zwischen zwei Leitern (Sb1...Te1#1: 4.298 Å) ist zu lang für eine attraktive Wechselwirkung.

Der intermolekulare Sb...Sb Abstand ist mit 3.673(1) Å nahezu identisch mit dem von **5**, wohingegen die intermolekulare Sb...Te Bindungslänge signifikant (ca. 10 pm) kürzer als die von **5** ist.

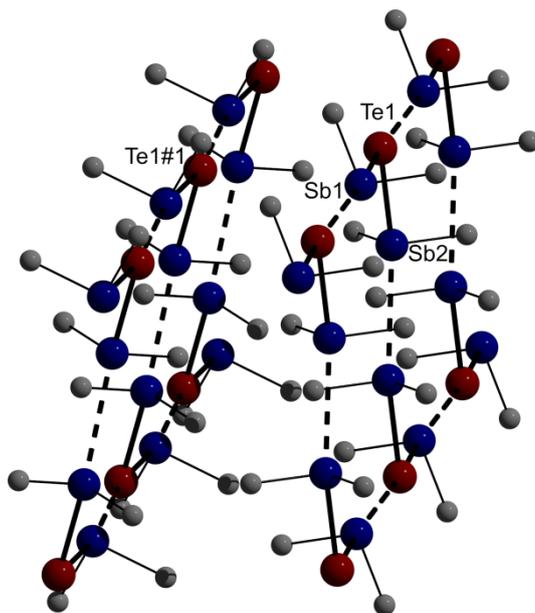


Abbildung 25: Packung der Leiterstrukturen von **5** (Sicht fast parallel zu a ; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Aufgrund der Translationssymmetrie der Ringe innerhalb der Leiterstruktur von **6** ist der Winkel zweier benachbarter Ringe zueinander 0° . Dies bedeutet, dass die Leiter perfekt flach ist. Die Leiterstruktur wird durch Translationssymmetrie parallel zu c (Holme) und durch Inversion (Sprossen) geformt. Die Unterschiede in der Leiterform von **5** und **6** könnten durch den etwas kleineren sterischen Anspruch der Methylgruppen hervorgerufen werden. Dieser Effekt ermöglicht einen kürzeren Sb...Te Bindungsabstand innerhalb einer Leiter. Der kürzeste Sb...Te Abstand zwischen zwei Leitern ist jedoch mit $4.298(1) \text{ \AA}$ wie in **5** zu groß, um attraktive Wechselwirkungen vermuten zu lassen.

Die Diskussion der intermolekularen Wechselwirkungen von **3**, **5** und **6** kann ebenfalls auf der Basis einer nichtkovalenten Wechselwirkung zwischen einem kovalent gebundenen elektropositiven Sb Atom und dem freien Elektronenpaar eines lewisbasischen Chalkogenatoms (S, Te) erfolgen.^[83,84,85] Durch die Anisotropie der Ladungsverteilung im Sb Atom, induziert durch die Verlängerung der kovalenten Bindungen am Sb, wird ein positives elektrostatisches Potential, auch σ -Loch genannt, am Sb Zentrum erzeugt. Das σ -Loch sollte am Sb Atom aufgrund der niedrigen Tendenz zu hybridisieren und der hohen Polarisierbarkeit relativ groß sein. Murray *et al.* konnte zeigen, dass Moleküle des Typs $E^V R_3$ ($E^V = N, P, As$) mit Nukleophilen (Nu) eine nichtkovalente Wechselwirkung, wie in Abbildung 26 dargestellt, nach der σ -Loch-Theorie eingehen.

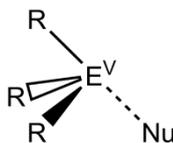


Abbildung 26: Schematische Darstellung einer σ -Loch-Nukleophil-Wechselwirkung an einem Gruppe-V-Element.^[84]

Die Stärke dieser Wechselwirkungen nimmt mit steigender Ordnungszahl des Gruppe-V Elements zu und sollte für das Antimon relativ ausgeprägt sein.^[85]

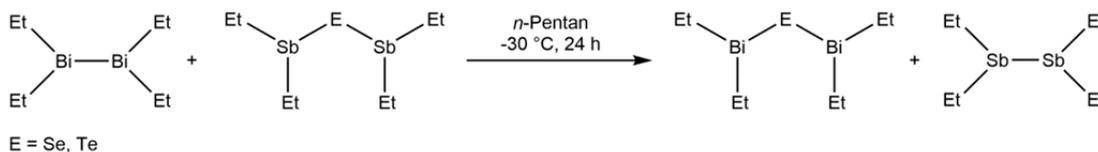
Wie bei den Distibanen kann es auch bei den Bis(dialkylstibanyl)chalkogenanen zu thermochromen Effekten kommen. Laut Literatur soll es sich auch bei $Se(SbMe_2)_2$ und $Te(SbMe_2)_2$ (**6**) um thermochrome Verbindungen handeln. $Se(SbMe_2)_2$ ist eine orange Flüssigkeit, die beim Erstarren rot wird und bei Temperaturen unterhalb von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ violett ist. Die Untersuchungen von **3**, **4** und **5** hinsichtlich ihrer Thermochromie lieferten keine positiven Ergebnisse. Weder beim Schmelzen noch beim Auftauen wurden farbliche Veränderungen beobachtet (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Farben (Flüssigkeit, Feststoff) von 3 - 6

	Flüssigkeit	Feststoff
3	hellgelb	hellgelb
4	gelb	gelb (Glas)
5	dunkelorange	dunkelorange
6	dunkelorange	rot

Im Fall von **6** kann eine minimale Farbveränderung von dunkelorange (flüssig) zu rot (fest) beobachtet werden. Dieser Effekt könnte durch Aufbrechen der Sb...Te Wechselwirkung innerhalb der Kettenstruktur hervorgerufen werden.

Des Weiteren konnten die Bis(dialkylbismutanyl)chalkogenane S(BiEt₂)₂ (**7**), Se(BiEt₂)₂ (**8**) und Te(BiEt₂)₂ (**9**) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Verbindung **7**, **8** und **9** wurden über leicht modifizierte Literatursynthesen^[86] hergestellt. Dabei wird Tetraethyldibismutan mit dem entsprechenden Chalkogen bei -30 °C umgesetzt. Die resultierenden Produkte sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen Bis(dialkylstibanyl)chalkogenanen allesamt Feststoffe. Außerdem konnten **8** und **9** über eine neue Synthesemethode erhalten werden (siehe Schema 1).

Schema 1: Neue Synthesemethode für E(BiEt₂)₂

Bei diesem neuen Syntheseweg handelt es sich formal um eine Austauschreaktion der Diethylstibanylgruppen im Bis(diethylstibanyl)chalkogenan mit den Diethylbismutanylgruppen des Tetraethyldibismutans. Bei dieser Reaktion wird Bi von +II auf +III oxidiert und Sb von +III auf +II reduziert. Da es sich beim Bismut um das elektropositivere Metall handelt, läuft diese Redoxreaktion freiwillig ab. Des Weiteren kristallisiert das Produkt E(BiEt₂)₂ bei -30 °C aus der Pentanlösung aus, was das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschiebt. Zur Aufreinigung wird das Produkt von der Lösung abgetrennt und in Pentan umkristallisiert.

Die Einkristallstrukturen der Verbindungen **7**, **8** und **9** werden in den Abbildungen 27 – 29 dargestellt.

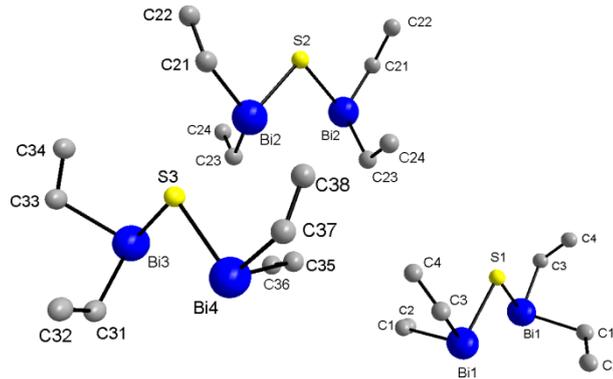


Abbildung 27: Abbildung der asymmetrischen Einheit von 7 (alle Atome werden als Kugeln angegeben; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Verbindung 7 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ und beinhaltet in der asymmetrischen Einheit drei unabhängige Moleküle. C21, C35 und C37 sind über eine Spiegelebene fehlgeordnet.

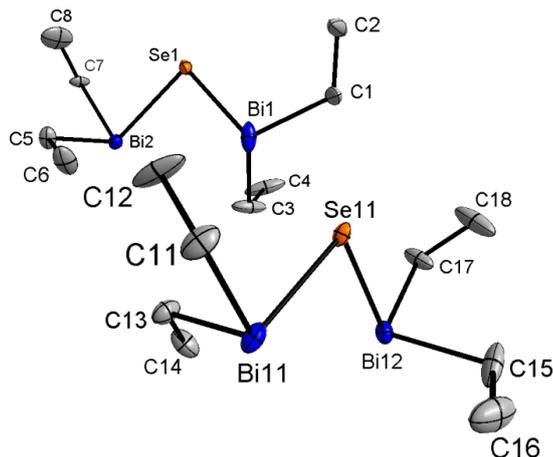


Abbildung 28: Abbildung der asymmetrischen Einheit von 8 (Thermalellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Das $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$ (8) kristallisiert im Gegensatz zu 7 in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Hier sind die Kohlenstoffatome C5, C7 und C12 fehlgeordnet.

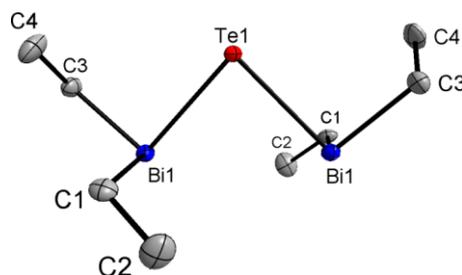


Abbildung 29: Molekülstruktur von 9 (Thermalellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Die Verbindung **9** kristallisiert wie **7** in der tetragonalen Raumgruppe $P 4_3 2_1 2$. Die gemessenen Bi–C Bindungslängen und die C–Bi–C Bindungswinkel von **7**, **8** und **9** entsprechen annähernd den schon oben erwähnten Werten von Bi_2Et_4 (**2**). Die übrigen zentralen Strukturparameter werden zum besseren Vergleich in Tabelle 8 zusammengefasst. Die hier gemessenen Bi–E Bindungsabstände sind allesamt größer als die literaturbekannten Bi–E Abstände im $\text{E}[\text{Bi}(\text{CH}[\text{SiMe}_3]_2)_2]_2$ (E = S: 2.545(6), 2.557(1) Å; Te: 2.872(3), 2.889(2) Å)^[65] und im $\text{E}(\text{BiMes}_2)_2$ (E = S: 2.545(6), 2.520(7) Å; Se: 2.651(2) Å)^[87] und größer als die Summe der Kovalenzradien (Bi–S = 2.54 Å, Bi–Se = 2.67 Å, Bi–S = 2.87 Å)^[42]. Jedoch unterscheiden sich die intramolekularen Bi–E–Bi Winkel nur geringfügig. Die Bi–E–Bi Winkel sind gestaucht, insbesondere der in **9** gemessene Winkel von 86.61(1)° ist sehr spitz. Ein möglicher Grund könnte eine attraktive intramolekulare Bi⋯Bi Wechselwirkung sein. Bei den meisten hier dargestellten Molekülen liegt der gemessene Bi⋯Bi Abstand unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von 4.14 Å^[43].

Tabelle 8: Zentrale Strukturparameter von **7**, **8** und **9**.

	7 (#S1)	7 (#S2)	7 (#S3)	8 (#Se1)	8 (#Se11)	9
Bi–E [Å]	2.615(3)	2.613(3)	2.613(4)	2.7701(6)	2.7691(6)	2.9778(4)
	2.615(3)	2.613(3)	2.614(4)	2.7716(5)	2.7608(5)	2.9778(4)
Bi⋯E [Å]	3.381(3)	3.424(3)	3.440(4)	3.2795(6)	3.2707(6)	3.3894(3)
	3.381(3)	3.424(3)	3.434(4)	3.3102(6)	3.2769(6)	3.3894(3)
intr. Bi⋯Bi [Å]	3.8515(8)	4.0355(8)	3.9613(8)	4.2085(8)	3.9675(5)	4.0847(4)
∠ E–Bi⋯E [°]	178.49(2)	171.21(6)	178.62(10)	178.09(2)	179.12(2)	175.259(6)
	178.49(2)	171.21(6)	174.62(8)	175.43(2)	177.74(2)	175.259(6)
∠ Bi–E–Bi [°]	94.84(14)	101.04(15)	98.54(10)	98.83(2)	91.69(2)	86.61(1)
∠ Bi–E⋯Bi [°]	112.72(9)	110.83(8)	112.1(1)	101.13(2)	109.24(2)	104.105(7)
	112.89(1)	105.51(1)	108.3(1)	108.31(3)	113.21(2)	103.265(7)
	112.72(9)	110.83(8)	112.0(1)	107.90(2)	110.03(2)	103.265(7)
	112.89(2)	105.51(2)	107.2(1)	108.54(2)	108.68(3)	104.104(7)
∠ Bi⋯E⋯Bi [°]	110.11(1)	121.33(1)	117.3(1)	128.13(2)	120.26(2)	142.06(1)

^(#) entspricht dem jeweiligen Molekül aus der asymmetrischen Einheit

Neben den intramolekularen Bi–E Bindungen werden für **7**, **8** und **9** auch intermolekulare Bi⋯E Wechselwirkungen beobachtet, die deutlich unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien liegen. Erstaunlicherweise nimmt die Differenz zwischen der Summe der Van-der-Waals-Radien und den gemessenen Bi⋯E Abständen ($\Delta\text{Bi}\cdots\text{E} = \sum_{\text{vdw}}[\text{Bi}\cdots\text{E}] - d[\text{Bi}\cdots\text{E}]$) mit zunehmender Ordnungszahl des Chalkogens ($\Delta\text{Bi}\cdots\text{S} = 0.43 - 0.49$ Å; $\Delta\text{Bi}\cdots\text{Se} = 0.66 - 0.70$ Å; $\Delta\text{Bi}\cdots\text{Te} = 0.74$ Å) zu. Das bedeutet, dass die intermolekularen Wechselwirkungen

zwischen Bi und Te deutlich attraktiver als die zwischen Bi und S sind. Die intermolekularen Bi \cdots E Wechselwirkungen treten in den erwähnten literaturbekannten Verbindungen E(BiMes₂)₂ und E[Bi(CH[SiMe₃]₂)₂]₂ aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Liganden nicht auf.

Die Bi Atome von **7**, **8** und **9** sind von je zwei Chalkogenatomen umgeben, wobei die E–Bi \cdots E Winkel für die charakterisierten Verbindung mit 171 – 179° annähernd linear sind. Im Gegensatz dazu koordinieren die Chalkogenatome jeweils vier Bismutatome. Die daraus resultierende Koordinationsumgebung kann am besten durch ein verzerrtes Tetraeder beschrieben werden, wobei die Verzerrung mit zunehmender Größe des Chalkogenatoms zunimmt (siehe Abbildung 30).

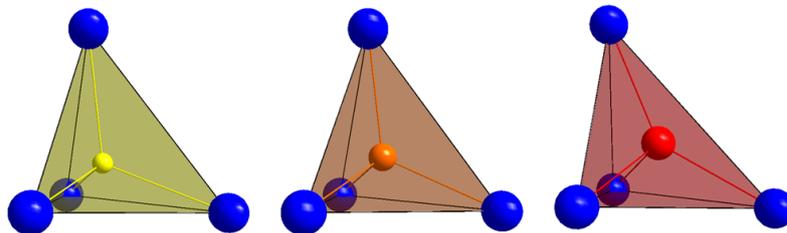


Abbildung 30: Tetraederumgebung des Chalkogens von 7, 8 und 9 (H und C Atome sind übersichtshalber entfernt worden)..

Die Verzerrung kommt durch die kleinen Bi–E–Bi und die großen Bi \cdots E \cdots Bi Winkel am Chalkogenatom zustande. Dieser Effekt wird vermutlich durch den steigenden p-Charakter der Bindungselektronen und durch den steigenden s-Charakter des freien Elektronenpaares am Chalkogenatom hervorgerufen. Diese Änderung der Bindungsverhältnisse nimmt ebenfalls mit der Ordnungszahl des Chalkogenatoms zu. Das daraus resultierende übergeordnete Strukturmotiv entspricht der Struktur von Adamantan (siehe Abbildung 31).

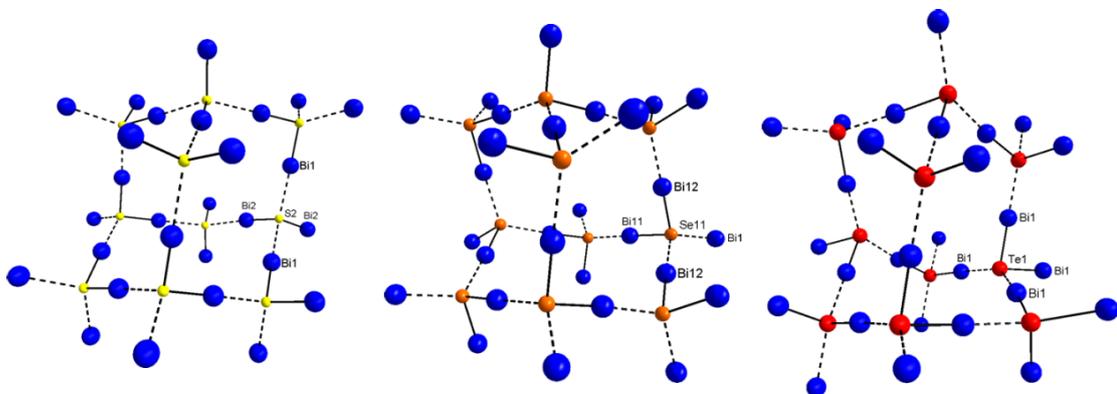


Abbildung 31: Festkörperstrukturen von 7, 8 und 9 (H und C Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Jedes Adamantangerüst wird durch zehn Chalkogenatome und zwölf Bismutatome konstruiert. Es ist gut erkennbar, dass sich die Verzerrung des Tetraeders auch auf die Adamantangerüste überträgt. Anstatt der beschriebenen Kettenstrukturen für Bis-(dialkylstibanyl)chalkogenane, bilden die Bis(diethylbismutanyl)chalkogenane dreidimensionale Netzwerke aus.

3.1.3 Trialkylchalkogenostiborane

Die erste Dokumentation von Trialkylchalkogenostiboranen des Typs R_3SbE ($E = O, S, Se$) geht auf das Jahr 1850 zurück. Dabei beschreiben *Carl Jakob Löwig und Eduard Schweizer* die Reaktion des Triethylstibans mit elementarem Schwefel:

„Bringt man Stibäthyl und Schwefel unter Wasser zusammen, so findet die Verbindung sogleich unter Wärmeentwicklung statt, erhitzt man das Ganze, gießt man die wässrige Lösung vom überschüssigen Schwefel ab und verdunstet man dieselbe, so erhält man das Schwefelstibäthyl in Kristallen. ... Das Schwefelstibäthyl ist die schönste Stibäthylverbindung, welche wir bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatten. Getrocknet erscheint dasselbe als eine sehr voluminöse, silberglänzende Krystallmasse von unangenehmen, schwach mercaptanähnlichem, lang anhaltendem Geruch und von bitterm, schwach an Schwefelkalium erinnernden Geschmack.“^[88]

Weiter konnten *Löwig und Schweizer* die analoge Selen-Verbindung herstellen. Bei der Synthese des Et_3SbE ($E = S, Se$) handelt es sich um eine Redoxreaktion, bei der das Sb von +III auf +V oxidiert und E von ± 0 auf -II reduziert wird. 57 Jahre nach der Entdeckung des Et_3SbS wurde auch erstmals Me_3SbS durch *Hantzsch et al.* synthetisiert.^[89] In den 1950er Jahren berichteten *Lile und Menzies* über die erfolgreiche Synthese des Triphenylthiostiborans Ph_3SbS , das sie durch das Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Triphenylantimondibromid erhielten.^[90] Ph_3SbS ist das einzige strukturell charakterisierte Triorganylthiostiboran, während es bis heute kein strukturell charakterisiertes Selenostiboran gibt.^[91]

Die Stiborane Et_3SbS (**10**) und Et_3SbSe (**11**) wurden durch Umsetzung von $SbEt_3$ mit dem entsprechenden Chalkogen synthetisiert.

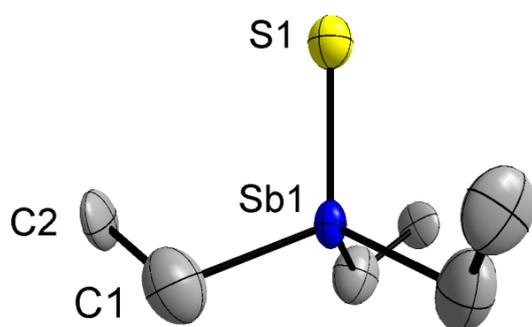


Abbildung 32: Einkristallstruktur von **10**
(Thermalellipsoide sind mit 50%
Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind
übersichtshalber entfernt worden).

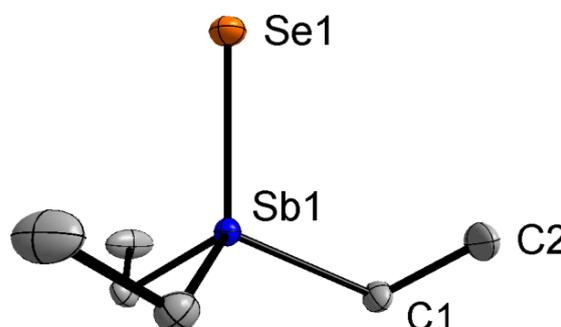


Abbildung 33: Einkristallstruktur von **11**
(Thermalellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit
angegeben; H Atome sind übersichtshalber entfernt
worden).

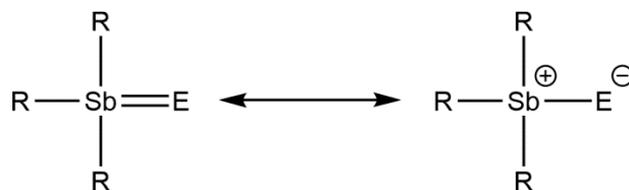
Kristalle von **10** wurden als Zersetzungsprodukt bei dem Laser-gestützten Zonenschmelzverfahren von **3** erhalten, Kristalle der Verbindung **11** wurden durch langsames Abkühlen einer THF-Lösung von Et_3SbSe erhalten. Die Abbildungen 32 und 33 zeigen die Molekülstrukturen von **10** und **11**. Die Verbindung **10** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P31c$ und die Verbindung **11** in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3mc$. Die C1 Atome von **11** sind über eine Spiegelebene mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 fehlgeordnet. Die zentralen Strukturparameter werden in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Die zentralen Strukturparameter von **10** und **11**.

	10	11
Sb–E [Å]	2.381(7)	2.4062(8)
Sb–C [Å]	2.130(13)	2.142(4)
\sphericalangle C–Sb–C [°]	107.8(5)	106.58(14)
\sphericalangle C–Sb–E [°]	111.1(5)	112.23(13)
Sb \cdots E [Å]	3.956(9)	4.1227(11)
\sphericalangle E–Sb \cdots E [°]	180	180

Die gemessenen Sb–C Bindungslängen für **10** und **11** entsprechen in etwa denen in Sb_2Et_4 (**1a**) (Sb–C 2.170 Å), $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**3**) (Sb–C 2.14 Å) und Ph_3SbS (Sb–C 2.097(3), 2.098(2), 2.099(3) Å)^[91]. Die Sb–S Bindungslänge von **10** ist mit 2.381 Å vergleichbar oder kürzer als die von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**3**) (Sb–S 2.429(5), 2.462(7) Å), $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Sb–S 2.38 Å)^[92] und $\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-}i\text{-Pr-}2,4,6)$ (Sb–S 2.418(2), 2.420(2), 2.438(2) Å)^[93], jedoch ist sie deutlich länger als die im Ph_3SbS (Sb–S 2.244(1) Å)^[91].

Analog zu der von *Wittig et al.* beschriebenen Ylid-Ylen-Mesomerie^[94] kann man für Trialkylchalkogenostiborane folgende Grenzstrukturen formulieren:



E = S, Se; R = Alkyl, Aryl

Schema 2: Mesomere Grenzstrukturen von R_3SbE .

Pebler et al. begründete die kürzeste je gemessene Sb–S Bindungslänge (2.244(1) Å im Ph_3SbS) durch den hohen kovalenten Charakter der Sb=S Doppelbindung, bei der die Doppelbindung durch eine $d_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ Bindung ausgebildet wird. Im Fall des Me_3SbS errechnete *Otera et al.* eine formale positive Ladung von +0.67 für das Sb Zentrum, sodass die Bindung

eher als semi-polar mit Doppelbindungsanteilen beschrieben werden sollte.^[95] Die Summe der Kovalenzradien beträgt für Sb–S 2.43 Å und für Sb=S 2.27 Å. Dementsprechend befindet sich die Sb–S Bindung in **10** zwischen einer Sb–S und einer Sb=S Bindung. Die Bindungswinkel C–Sb–C und C–Sb–E am vierfach-gebundenen Sb von **10** sind im Vergleich zu dem idealen Tetraederwinkel von 109.47° nur unwesentlich größer bzw. kleiner (Differenz zum Tetraederwinkel: C–Sb–C = 1.7°, C–Sb–S = 1.6°). Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenylreste ist Ph₃SbS nicht so symmetrisch wie **10** und besitzt dementsprechend jeweils drei unterschiedliche Winkel (C–Sb–C 103.8(1), 106.7(1), 108.6(1)°; C–Sb–S 110.9(1), 112.2(1), 114.2(1)°)^[91].

Die Et₃SbS Moleküle liegen weitestgehend isoliert in der Kristallpackung vor (siehe Abbildung 34).

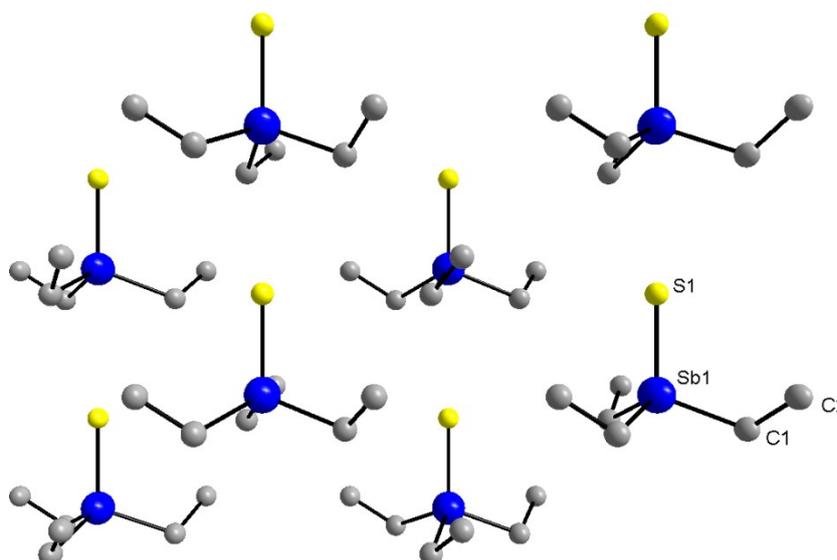


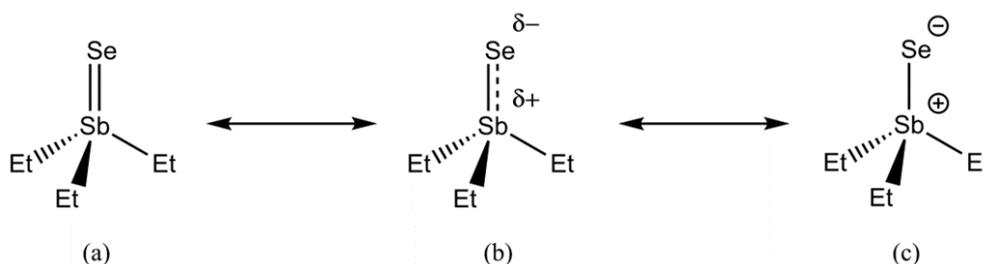
Abbildung 34: Packung der Et₃SbS Moleküle von **10** (Sicht entlang *y*; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Im Festkörper stapeln sich die Moleküle perfekt linear (S–Sb⋯S 180°) übereinander. Die beobachtete Anordnung erinnert stark an eine Kettenstruktur, die durch intermolekulare Wechselwirkungen E–Sb⋯E erzeugt wird. Jedoch liegt der Sb⋯S Abstand mit 3.955(6) Å über der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.86 Å)^[43].

Der Sb–Se Abstand in **11** mit 2.4062(8) Å ist der bis dato kürzeste gemessene Abstand zwischen Sb und Se. Die Summe der Kovalenzradien beträgt für Sb–Se 2.56 Å^[42] und für Sb=Se 2.40 Å^[96]. Vergleichbare Sb–Se Abstände sind für [(CHSiMe₃)₂SbSe]₂[W(CO)₅] (2.5574(6), 2.5586(6) Å)^[65], (MeSe)₃Sb (2.568(1) – 2.588(1) Å)^[97], [Sb₄Se₉]⁴⁺ (2.4232(9) – 2.5154(9) Å)^[98], 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃SbSe (2.4396(7) Å)^[99] und LSbSe (L = 2,6-bis[N-(2',6'-dimethylphenyl)ketimino]phenyl); 2.4329(5) Å)^[100] bekannt. Des Weiteren haben *Dostál et al.* eine theoretische Rechnung der Sb–Se Bindung in 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃SbSe

angefertigt.^[99] Die NBO-Rechnungen ergaben, dass es neben der Sb–Se σ -Bindung noch eine weitere starke π -Rückbindung vom Orbital des freien Elektronenpaars im Se in das leere p-Orbital vom Sb gibt. Dementsprechend befinden sich im Orbital des freien Elektronenpaars des Se 1.738 und im leeren Sb Orbital 0.513 Elektronen. Die errechnete Wiberg-Bindungsordnung ergab ein Wert von 1.409, was ziemlich genau zwischen den Werten der polarisierten Einfachbindung (Bindungsordnung = 1) und einer Doppelbindung (Bindungsordnung = 2) liegt. Folglich soll es sich um eine Bindung mit merklichem Doppelbindungscharakter handeln, bei der die Elektronendichte stark in Richtung des Se Atoms polarisiert ist.

Die entsprechenden graphischen Möglichkeiten, die Sb–Se Bindung in **11** zu beschreiben, werden in Schema 3 dargestellt.



Schema 3: Mesomere Grenzstrukturen von Et_3SbSe (**11**).

Obwohl die Länge der Sb–Se Bindung in **11** exakt mit den theoretischen Werten einer Sb=Se Bindung übereinstimmt, sollte in Analogie zu der Verbindung 2,6-(Me_2NCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SbSe}$ ^[99] gelten, dass es sich nicht um eine reine polarisierte Einfachbindung, aber auch nicht um eine echte Doppelbindung handelt. Daher sollte die Sb–Se Bindung über Partialladungen und einer kovalenten Bindung mit Doppelbindungscharakter, wie in Schema 3b dargestellt, beschrieben werden.

Im Vergleich zu **10** (C–Sb–C 107.8(5), C–Sb–E 111.1(5) $^\circ$) ist der C–Sb–C Bindungswinkel von **11** mit 106.58(14) $^\circ$ leicht kleiner und der C–Sb–E Winkel mit 112.23(13) $^\circ$ leicht aufgeweitet. Die Differenz zum Tetraederwinkel beträgt 2.89 und 2.65 $^\circ$. Diese Verzerrung kommt durch das etwas größere Selenatom und der damit verbundenen sehr kurzen Sb–Se Bindung zustande.

Die Et_3SbSe Moleküle liegen ebenfalls isoliert in der Kristallpackung vor (siehe Abbildung 35). Der kürzeste intermolekulare Sb \cdots Se Abstand beträgt 4.1227(10) Å und liegt damit 0.16 Å über der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.96 Å)^[43]. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass es in der Kristallpackung von **11** keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Sb und Se Atomen gibt. Diese Beobachtung und die Tatsache, dass die Moleküle annähernd tetraedrisch vorliegen, passen sehr gut zusammen. Würde man von einer

Wechselwirkung zwischen den Molekülen ausgehen, müsste das merkliche Auswirkungen auf die Molekülstruktur haben.

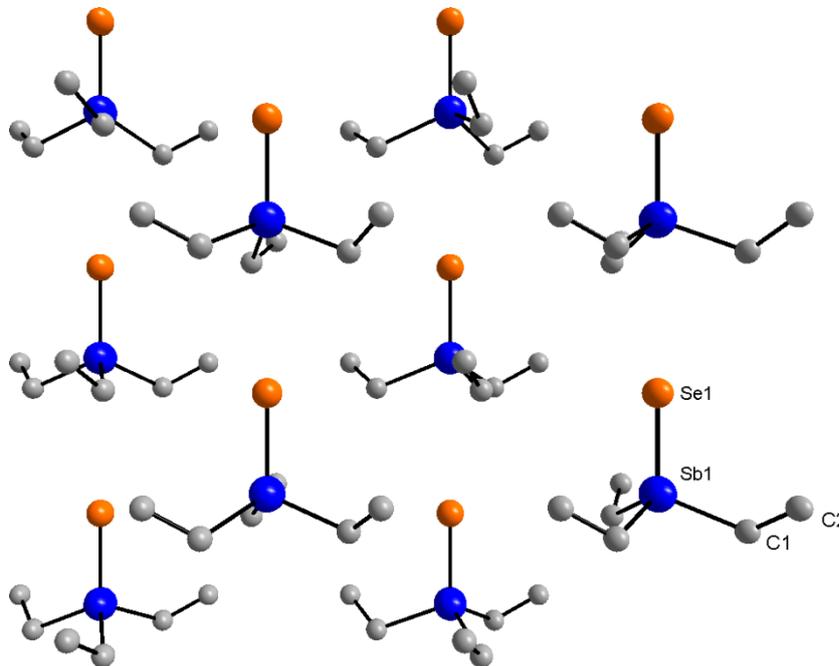


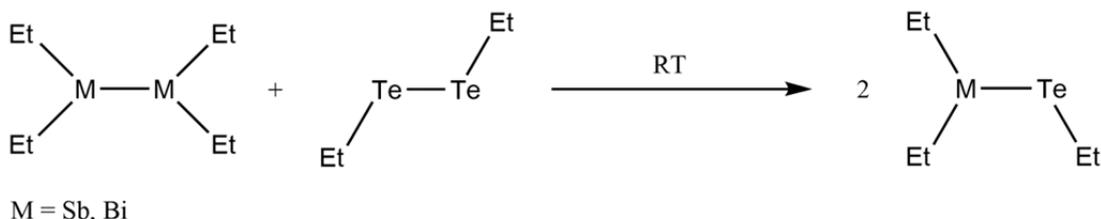
Abbildung 35: Packung der Et_3SbSe Moleküle von **11** (Sicht entlang y ; H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Bezogen auf **11** sollte sich die Molekülstruktur weg vom Tetraeder und hin zu einer trigonalen Bipyramide entwickeln. Dieser Effekt kann jedoch nicht in der Packung beobachtet werden. Der Winkel zwischen den Molekülen $\text{Se-Sb}\cdots\text{Se}$ beträgt 180° , sie sind also perfekt linear angeordnet.

Alle Versuche, das entsprechende Triethyltellurostiboran Et_3SbTe zu synthetisieren, scheiterten. Sowohl die Direktsynthese ($\text{SbEt}_3 + \text{Te}$) als auch mögliche Dehalosilylierungsreaktionen oder Salzeliminierungsreaktionen ($\text{Et}_3\text{SbBr}_2 + \text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ und $\text{Et}_3\text{SbBr}_2 + \text{TeLi}_2$) verliefen erfolglos. Gründe hierfür könnten in der verminderten Reaktivität des Tellurs und der Tendenz der schwereren Atome, keine Doppelbindungen auszubilden, liegen. Die einzige bekannte Sb=Te Bindung wurde von *Dostál et al.* im (2,6-bis(Dimethylaminomethyl)phenyl)telluro-Antimon(III) beobachtet. Allerdings handelte es sich dabei um Sb(III) mit einer kovalenten Bindung zum Liganden und einer „Doppelbindung“ zum Tellur. Außerdem wird das Sb über zwei dative Bindungen der Amin-Reste stabilisiert. Die Autoren beobachteten auch hier eher eine polarisierte Einfachbindung mit Doppelbindungscharakter.^[99]

3.1.4 Diethyl(ethyltelluro)stiban und -bismutan

Diethyl(ethyltelluro)stibane und -bismutane des Typs R_2MER ($M = Sb, Bi$; $E = S, Se, Te$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$) wurden erstmals 1983 von *Breunig et al.* publiziert.^[86] Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von M_2R_4 mit dem entsprechenden Diorganyldichalkogen E_2R_2 . Im Gegensatz zu den Reaktionen der leichteren Gruppe-V Homologen P_2Me_4 und As_2Me_4 mit Te_2Me_2 ^[101] erfolgt die Dismutation bei RT quantitativ (siehe Schema 4).



Schema 4: Synthese von Et_2MTeEt_2 .

Bei dieser Redoxreaktion wird M von +II auf +III oxidiert und Te von +I auf ± 0 reduziert. Die Dialkyl(alkyltelluro)stibane und -bismutane liegen bei RT als orange/rote Flüssigkeiten mit niedrigen Schmelzpunkten vor, weshalb ihre Kristallstrukturen bis heute unbekannt sind. Die einzigen Verbindungen, die röntgenkristallographisch untersucht wurden, sind $Ph_2BiTePh$ ^[102] und das kürzlich publizierte $[o-C_6H_4(CH=NC_6H_3(i-Pr)_2-2,6)]_2Bi(TePh)$ ^[76]. Das Diethyl(ethyltelluro)stiban $Et_2SbTeEt$ (**12**) und das Diethyl(ethyltelluro)bismutan Et_2BiTe (**13**) wurden über leicht modifizierte Literaturmethoden^[103,104] mittels Umsetzung von Sb_2Et_4 bzw. Bi_2Et_4 mit Te_2Et_2 synthetisiert. Einkristalle von **12** und **13** konnten über die *in situ* Kristallisationstechnik gewonnen werden. Die Einkristallstrukturen sind in den Abbildungen 36 und 37 dargestellt.

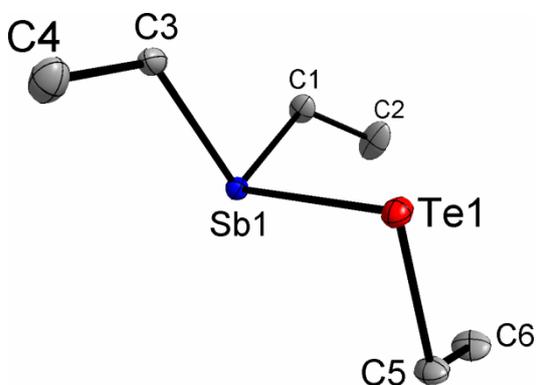


Abbildung 36: Einkristallstruktur von **12**
(Thermalellipsoide sind mit 50%
Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind
übersichtshalber entfernt worden).

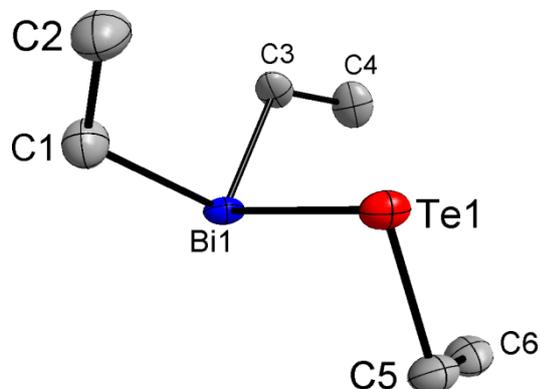


Abbildung 37: Einkristallstruktur von **13**
(Thermalellipsoide sind mit 50%
Wahrscheinlichkeit angegeben; H Atome sind
übersichtshalber entfernt worden).

Aus den Molekülstrukturen ist ersichtlich, dass die Ethylreste in beiden Verbindungen antiperiplanar zueinander stehen. In Tabelle 10 werden die zentralen Strukturparameter von **12** und **13** zusammengefasst.

Tabelle 10: Zentrale Strukturparameter von **12** und **13**

	12	13
M–Te [Å]	2.7834(4)	2.9116(5)
M··Te [Å]	3.5598(4)	3.6217(6)
M–C [Å]	2.176(3)	2.244(8)
	2.178(3)	2.282(9)
Te–C [Å]	2.163(3)	2.168(7)
∠ M–Te··M [°]	160.50(1)	110.04(1)
∠ Te–M··Te [°]	160.50(1)	173.19(1)
∠ C–M–C [°]	92.93(12)	96.6(4)
∠ C–M–Te [°]	99.98(12)	91.3(3)
	93.09(10)	94.4(2)
∠ C–Te–Sb [°]	94.94(11)	92.9(2)

Die Sb–Te Bindungslänge in **12** stimmt sehr gut mit der Summe der Kovalenzradien (2.76 Å)^[42] und mit den ermittelten Abständen in Te(SbEt₂)₂ (**5**) (2.783(1) und 2.770(1) Å) und Te(SbMe₂)₂ (**6**) (2.791(1) und 2.762(1) Å) überein. Ähnliche Beobachtungen können für den Bi–Te Abstand in **13** gemacht werden ($\sum_{\text{Kov}} \text{Bi–Te} = 2.87 \text{ Å}$), wobei dort die Bi–Te Bindung kürzer ist als die in Te(BiEt₂)₂ (**9**) (2.9778(4) Å).

Die M–C Bindungslängen können sowohl für **12** mit den oben beschriebenen Verbindungen (**1**, **3**, **5**, **6**, **10** und **11**) und der Summe der Kovalenzradien Sb–C von 2.15 Å^[42] als auch für **13** mit den Verbindungen **2**, **7**, **8** und **9** und der Summe der Kovalenzradien Bi–C von 2.26 Å^[22] sehr gut verglichen werden.

Für beide Verbindungen **12** und **13** lassen sich auch intermolekulare M··Te Wechselwirkungen beobachten (siehe Abbildungen 38 und 39), die deutlich unter $\sum_{\text{vdw}} \text{M··Te}$ (Sb–Te = 4.12 Å; Bi–Te = 4.13 Å) liegen.

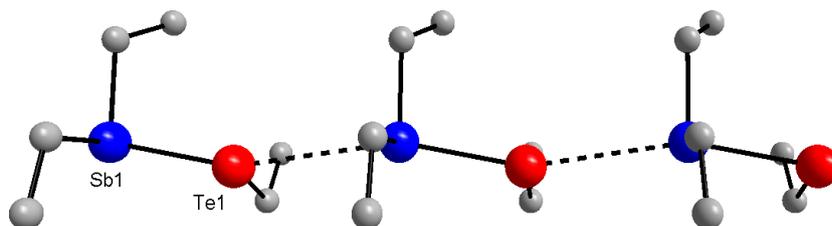


Abbildung 38: Intermolekulare Wechselwirkungen von **12** (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

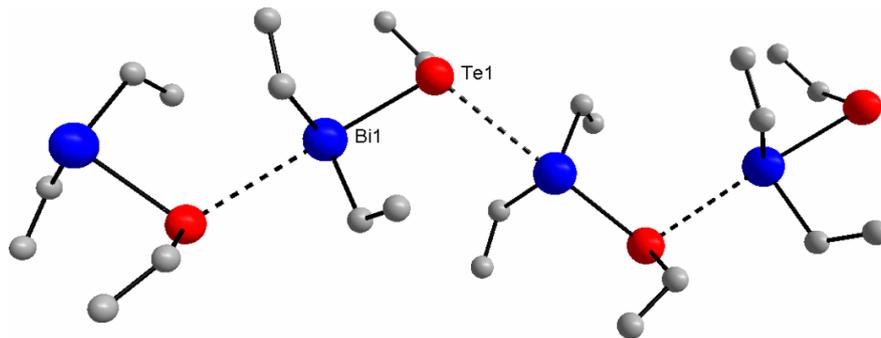


Abbildung 39: Intermolekulare Wechselwirkungen von **13** (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden).

Für **12** sind die intermolekularen Sb \cdots Te Wechselwirkungen vergleichbar mit denen aus **5** (3.718(1) Å) und **6** (3.625(1) Å). Im Gegensatz dazu sind die ermittelten Bi \cdots Te Abstände in **13** deutlich größer als die im Te(BiEt₂)₂ (**9**) (3.3894(3) Å). Die M–Te–M und Te–M–Te Winkel von **12** (160.50(1)° und 160.50(1)°) unterscheiden sich stark von denen in **13** (110.04(1)° und 173.19(1)°). Die daraus resultierende Struktur für **12** entspricht einer leicht gezackten linearen Kette, bei der die Winkel am Sb und Te mit 160.50(1)° gleich sind. Demgegenüber besitzt die Kettenstruktur von **13** eine ausgeprägte Zickzack-Form. Innerhalb der Kette ist das Bi Atom annähernd linear von zwei Te Atomen umgeben. Das Te Atom ist ebenfalls von zwei Bi Atomen umgeben, besitzt aber nur einen sehr flachen Bi–Te–Bi Winkel von 110°. Dementsprechend besetzen die Te Atome die Eckpositionen und die Bi Atome die Zwischenpositionen in der Zickzack-Kette.

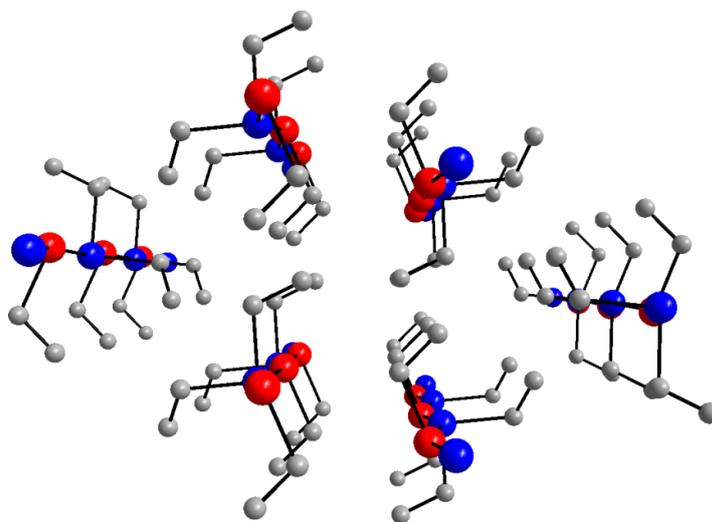


Abbildung 40: Kristallpackung von **12** (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden; Sicht entlang der a -Achse).

Die Kristallpackung von **12** (siehe Abbildung 40) wird durch die parallel verlaufenden Ketten aufgespannt. Aufgrund der sterischen Abschirmung der Ethylreste werden zwischen

den Ketten keinen attraktiven Wechselwirkungen ausgebildet. Der kürzeste Abstand der Schweratome zwischen den Ketten beträgt ca. 5.1 Å. Für das $\text{Ph}_2\text{SbS}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)^{[105]}$ und das $\text{Ph}_2\text{SbS}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})^{[106]}$ werden keine Kettenstrukturen ermittelt, jedoch dimerisiert das $\text{Ph}_2\text{SbS}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})$ über intermolekulare $\text{Sb}\cdots\text{Sb}$ Kontakte.

Für die Kristallpackung von **13** (siehe Abbildung 41) werden ähnliche Beobachtungen wie in **12** gemacht.

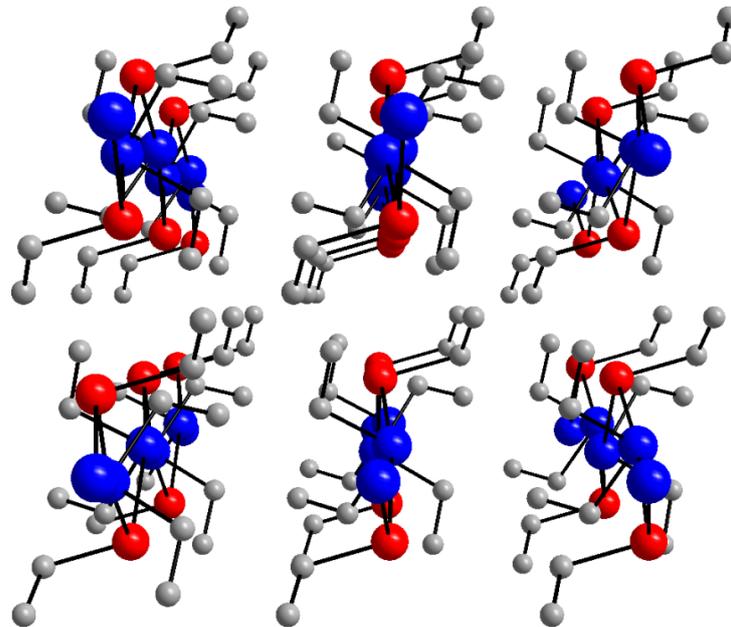


Abbildung 41: Kristallpackung von **13** (H Atome sind übersichtshalber entfernt worden; Sicht entlang der *c*-Achse).

Hier beträgt der Abstand zwischen den Te Atomen zweier Zickzack-Ketten 4.3 Å ($\sum_{\text{vdw}} \text{Te}\cdots\text{Te} = 4.12 \text{ Å}$). *Briand et al.* konnten eine ähnliche Zickzack-Kettenanordnung für das Ph_2BiSPh nachweisen. Gleichzeitig stellten sie auch fest, dass $\text{Ph}_2\text{BiS}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ und $\text{Ph}_2\text{BiSePh}^{[102]}$ keine intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen.^[107] Weiter führten die Autoren DFT-Rechnungen durch, um die intermolekularen Bi–E (E = O, S, Se) Wechselwirkungen näher zu untersuchen. Rechnungen der Grenzorbitale des MO von Ph_2BiSPh zeigten, dass es sich vermutlich um eine LUMO (σ^* -Orbital der Bi[6p]-S[3p] Bindung, Elektronenakzeptororbital) und HOMO-1 (S[3p], freies Elektronenpaar, Elektronendonatororbital) Wechselwirkung handelt. Im Fall des $\text{Ph}_2\text{BiS}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ behindert der sterisch anspruchsvollere Rest die Überlappung der Orbitale. Weiterhin konnten *Briand et al.* die Mulliken Atomladungen (q) für Ph_2BiSPh , $\text{Ph}_2\text{BiS}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ und Ph_2BiSePh berechnen, wobei für alle Verbindungen das Bi Atom eine positive Ladung ($q = 0.63 - 0.66$) und das Chalkogen E Atom eine negative Ladung (E = S, $q = -0.20$; Se, $q = -0.31$) hat. Die Differenz der Mulliken Ladungen deutet auf das Vorhandensein einer elektrostatischen Anziehung zwischen dem Bi und dem entsprechenden Chalkogen hin.

Dennoch weist das Ph_2BiSePh keine intermolekularen Bi–Se Kontakte auf. In Anbetracht der Literaturergebnisse ermöglichen erst die kleinen Ethylreste die Überlappung der $\text{Sb}\cdots\text{Te}$ Orbitale in **12** und $\text{Bi}\cdots\text{Te}$ Orbitale in **13** und damit die Ausbildung der intermolekularen Wechselwirkungen.

Um den Grund für die stark unterschiedlichen $\text{M–Te}\cdots\text{M}$ Winkel in den Kettenstrukturen von **12** ($160.50(1)^\circ$) und **13** ($110.04(1)^\circ$) zu untersuchen, wurden DFT+D3 Rechnungen für ein dimeres System durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei benachbarte Moleküle der linearen Kette von **12** ausgewählt und als Ausgangsstruktur für die geometrische Optimierung benutzt. Analog wurde dies im Fall der Zickzack-Struktur von **13** durchgeführt. Die Stabilisierungsenergien der Dimere wurden aus den Differenzen zwischen der Energie des optimierten Dimers und der Energie des optimierten Monomers berechnet. Demnach beträgt die Stabilisierungsenergie für das Et_2SbTeEt -Dimer -45.0 kJ/mol, die für das Et_2BiTeEt -Dimer -53.8 kJ/mol. Das lineare Et_2SbTeEt -Dimer ist 2.2 kJ/mol stabiler als das entsprechende Zickzack- Et_2SbTeEt -Dimer (-42.8 kJ/mol), was zu einer leichten intrinsischen Bevorzugung der linearen Anordnung führt. Im Gegensatz dazu ist die Zickzack-Anordnung des Et_2BiTeEt -Dimers 7 kJ/mol stabiler als die lineare Et_2BiTeEt -Dimer (-46.8 kJ/mol). Die geometrisch unterschiedlichen Anordnungen der Kettenstrukturen lassen vermuten, dass es sich bei den intermolekularen $\text{M}\cdots\text{Te}$ Wechselwirkungen um verschiedene Orbitalbeteiligungen handelt. Dementsprechend wurden für beide Spezies Et_2SbTeEt und Et_2BiTeEt die HOMOs und LUMOs berechnet. Sowohl für das Et_2SbTeEt als auch für das Et_2BiTeEt entspricht dabei das HOMO dem freien Elektronenpaar am Tellur (5p-Orbital) mit der Orbitalenergie von -474.7 kJ/mol (Et_2SbTeEt) bzw. -464.9 kJ/mol (Et_2BiTeEt). Das LUMO stellt in beiden Fällen eine antibindende Linearkombination von einem 5p-Orbital des Tellurs mit dem 5p-Orbital des Antimons bzw. mit dem 6p-Orbital des Bismuts dar (siehe Abbildung 42 und Abbildung 43). Die dazugehörigen Orbitalenergien sind mit -193.6 kJ/mol (Et_2SbTeEt) and -196.5 kJ/mol (Et_2BiTeEt) sehr ähnlich.

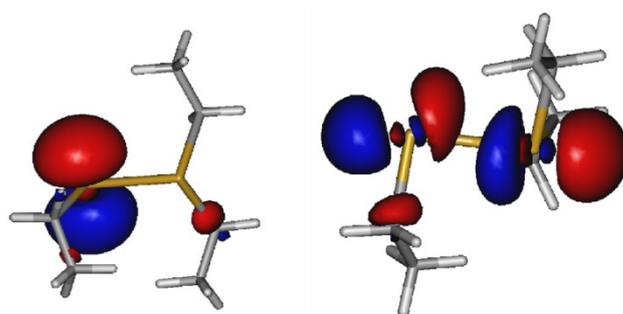


Abbildung 42: HOMO (links) und LUMO (rechts) von Et_2SbTeEt .

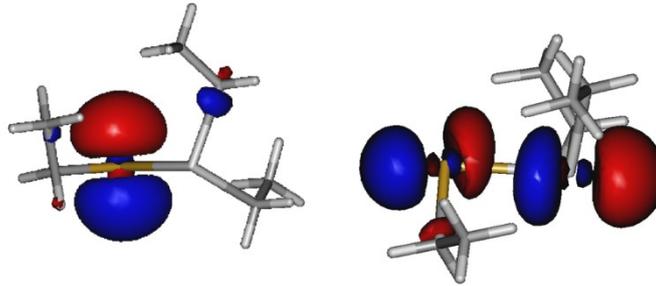


Abbildung 43: HOMO (links) und LUMO (rechts) von Et_2BiTeEt .

Weiterhin wurden natürliche Populationsanalysen (NPA, engl. natural population analysis) der Moleküle durchgeführt, um Aussagen über die Partialladungen am Tellur und am Gruppe-V-Metall treffen zu können. Die Ergebnisse der Populationsanalysen zeigen keine großen Unterschiede zwischen den Werten in Et_2SbTeEt (Sb: 0.718 e; Te: -0.027 e) und in Et_2BiTeEt (Bi: 0.719 e; Te: 0.025 e).

Die strukturellen Unterschiede der Dimere können demnach nicht durch verschiedene HOMO-LUMO Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten Molekülen und auch nicht durch verschieden große elektrostatische Wechselwirkungen in **12** und **13** erklärt werden. Vielmehr handelt es sich vermutlich um Kristallpackungseffekte wobei zahlreiche Faktoren wie z.B. auch die Einflüsse der Ethylgruppen, eine Rolle spielen.

Abschließend soll zu diesem Kapitel eine kurze Zusammenfassung erfolgen. Es konnten mit den Bis(dialkylstibanyl)- und Bis(dialkylbismutanyl)chalkogenanen, den Trialkylchalkogenostiboranen, sowie mit den Diethyl(ethyltelluro)stibanen und -bismutanen drei Precursorklassen synthetisiert werden, die ausnahmslos relativ niedrige Zerfallstemperaturen aufweisen. Das Gruppe 15 zu Gruppe 16 Elementverhältnis in den Precursoren variiert dabei von 1:1 bis 2:1.

3.2 Partikelsynthesen

3.2.1 Bismut-Nanopartikel

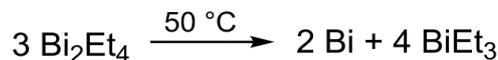
Sphärische Bismut-Nanopartikel wurden in den letzten Jahren, wegen ihrer Fähigkeit als Katalysator im *solution-liquid-solid* (SLS) Wachstum zu fungieren, intensiv untersucht. *Buhro et al.* zeigte, dass die Bismutpartikel als Katalysatorpartikel dienen, an denen verschiedene Halbleitermaterialien Nanowires ausbilden können.^[108] Außerdem ist Bismut ein Halbmetall mit besonderen elektronischen Transporteigenschaften, die durch eine sehr kleine effektive Ladungsträgermasse^[109], eine lange mittlere freie Weglänge der Ladungsträger^[110] und eine sehr große Fermiwellenlänge^[111], zustande kommen. Besonders die kleine effektive Elektronenmasse macht Bismut zu einem idealen Material für *Quanten-Confinement-Effekte*. Zusätzlich wurden für nanoskaliges Bismut erhöhte thermoelektrische Eigenschaften vorhergesagt.^[109,112]

Typischerweise werden bei Nanopartikelsynthesen von Metallen mit niedrigen Schmelzpunkten wie z.B. Bismut (Smp.: 273.15 °C) meist sphärische Nanokristalle gebildet, da in vielen lösungsbasierten Partikelsynthesen hohe Temperaturen benötigt werden, die über dem Schmelzpunkt des Bismuts liegen.^[113] Folglich können nicht-sphärische Bismutnanokristalle nur bei Temperaturen synthetisiert werden, die weit unterhalb des Schmelzpunkts des Bulkmaterials liegen. Anisotrop gewachsene Nanowires oder Nanoröhren konnten bisher über die hydrothermale Reduktion, den Polyolprozess und durch Templatsynthesen wie z.B. Elektrodenabscheidungen oder Gasphasenabscheidungen in ein poröses Al₂O₃-Templat synthetisiert werden.^[114] Des Weiteren konnten annähernd monodisperse dreieckige Bi Nanoplättchen über eine einfache Thermalsynthese hergestellt werden.^[115] *Buhro et al.* zeigte, dass *capping agents* wie NaN(SiMe₃)₂ und Polyvinylpyrrolidon (PVP) einen entscheidenden Einfluss auf die Größe und Form der Bismutpartikel während der Synthese haben.^[116,117] Zusätzlich konnten auch Nanoscheiben über eine lösungsmittelfreie Synthese hergestellt werden.^[118] Im Gegensatz dazu ist die Synthese pseudokubischer Bismut-Nanopartikel weitestgehend unbekannt. Das ist ein bemerkenswerter Kontrast zu den sehr gut untersuchten Synthesen von Nanokuben der fcc Metalle wie Ag, Au, Pd und Pt.^[12,119–121] *Wang et al.* gelang die bisher einzig bekannte Synthese von Bi Nanokuben, deren Kantenlängen 60 – 80 nm betragen. Die Synthese erfolgte über einen Polyolprozess, bei dem das molare Verhältnis von PVP und Bi äußerst wichtig war.^[122]

Bismuttrialkyle BiR₃ sind thermisch äußerst stabil und thermolysieren typischerweise erst bei Temperaturen $T > 200$ °C. Diese Tatsache limitiert die Eignung, in Partikelsynthesen als molekularer Precursor für isotrope (bspw. Kuben) und anisotrope (z.B. Nanowire und

Nanoröhren) Bismut-Nanopartikel zu dienen. Aufgrund der limitierten Eignung mussten alternative Precursoren für die Partikelsynthesen entwickelt werden. Einer der populärsten Precursoren ist das von *Buhro et al.* eingesetzte Bismuttrisilylamid $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. Das Bismuttriamid besitzt eine vergleichsweise schwache Bi–N Bindung und kann für die Synthese von sphärischen Bi-Nanopartikel mit unterschiedlichen, aber kontrollierbaren Durchmessern bei 200 °C genutzt werden. Die Bi Sphären wurden dann *in situ* als Katalysatorpartikel im SLS Prozess benutzt, bei dem die Durchmesser der Nanowire, –röhren und –bänder durch den Durchmesser der Bi Initiatorpartikel kontrolliert wurden.^[123] Zuletzt konnten *Ma et al.* Bismut-Nanopartikel über einen Polyolprozess bei 80 °C synthetisieren, jedoch waren die Bismut-Partikel nicht monodispers und wiesen keine spezifischen Morphologien auf.^[124]

In dieser Studie wird die form- und gröbenselektive Bismut-Nanopartikelsynthese mittels Thermolyse der niedervalenten Organobismutverbindung Bi_2Et_4 (**2**) bei niedrigen Temperaturen untersucht. Über das Tetraethylbismutan Bi_2Et_4 (**2**) ist bekannt, dass es schon bei niedrigen Temperaturen eine Disproportionierungsreaktion zum elementaren Bi und dem entsprechenden Bismuttriethyl BiEt_3 eingeht (siehe Schema 5).



Schema 5: Disproportionierungsreaktion von Bi_2Et_4 .

Aufgrund der schwachen Bi–Bi Bindung ist es möglich, elementares Bismut bei weitaus niedrigeren Temperaturen zu synthetisieren, ohne ein weiteres Reduktionsmittel hinzu zu geben. Eine DSC-Messung von **2** (siehe Abbildung 44) zeigt, dass die Disproportionierung ab ca. 59 °C erfolgt.

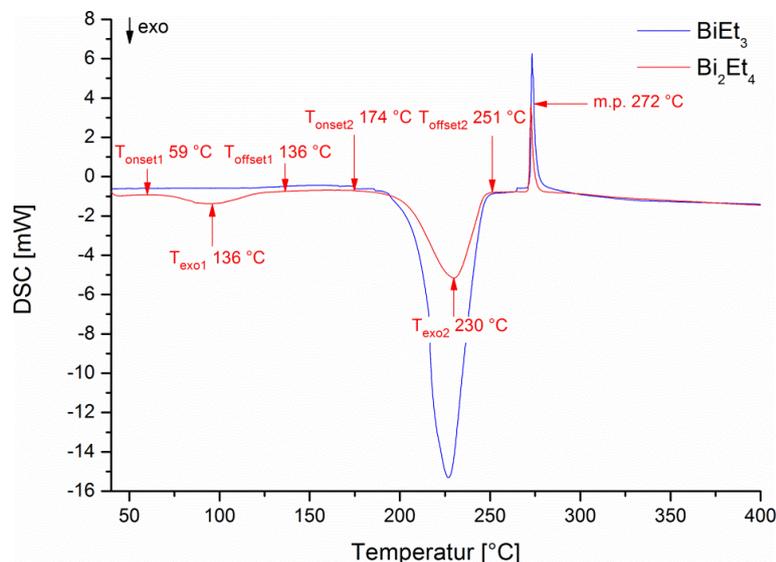


Abbildung 44: DSC von Bi_2Et_4 (rote Kurve) und zum Vergleich eine DSC von BiEt_3 (blaue Kurve).

Nach der Thermolyse von Bi_2Et_4 , beginnt die Zersetzung von BiEt_3 ab $174\text{ }^\circ\text{C}$. Auch kann der Schmelzpunkt des entstehenden elementaren Bismuts bei $272\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Da die Zersetzung von Bi_2Et_4 in Lösung schon früher eintritt, wurden die folgenden Thermolysen zunächst bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ über 4 h durchgeführt, bei denen am Ende der thermischen Zersetzung eine schwarze Lösung gebildet wurde. Die daraus resultierende schwarze Lösung wurde nun erneut bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h thermolysiert, um das entstandene BiEt_3 weiter zu zersetzen. Bei dieser Zersetzung entstand ein schwarzer Niederschlag, der durch Zentrifugation (2000 rpm) abgetrennt wurde und anschließend mit CHCl_3 gewaschen wurde. EDX Messungen und eine XRD Studie (siehe Abbildung 45) des Niederschlags zeigen, dass es sich bei dem Niederschlag um reine kristalline Bismut Partikel handelt. Alle Reflexe im XRD können dem rhomboedrischen Bismut zugeordnet werden.

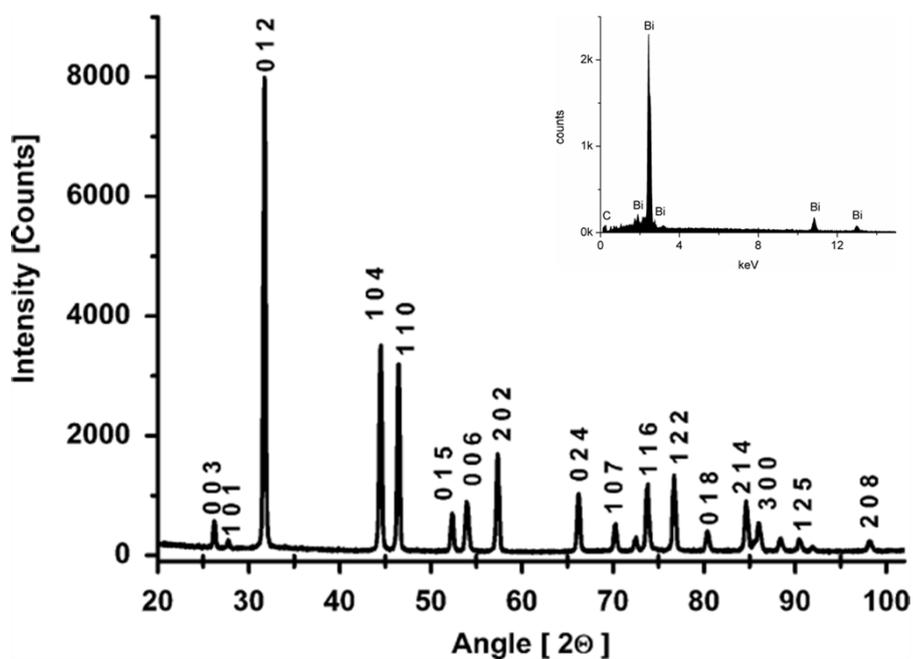


Abbildung 45: XRD (Cu K_α Strahlung) und EDX vom schwarzen Niederschlag, der bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ geformt wird; die stärksten Reflexe sind indiziert; die Gitterparameter von der Rietveldverfeinerung: $a = 4.5460(1)\text{ \AA}$, $c = 11.8629(4)\text{ \AA}$, Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166).

REM Aufnahmen des Niederschlags (Abbildung 46) zeigen deutlich die Bildung einer Mischung von großen Bi Würfeln und Bi Oktaedern mit Kantenlängen von 200 bis 300 nm.

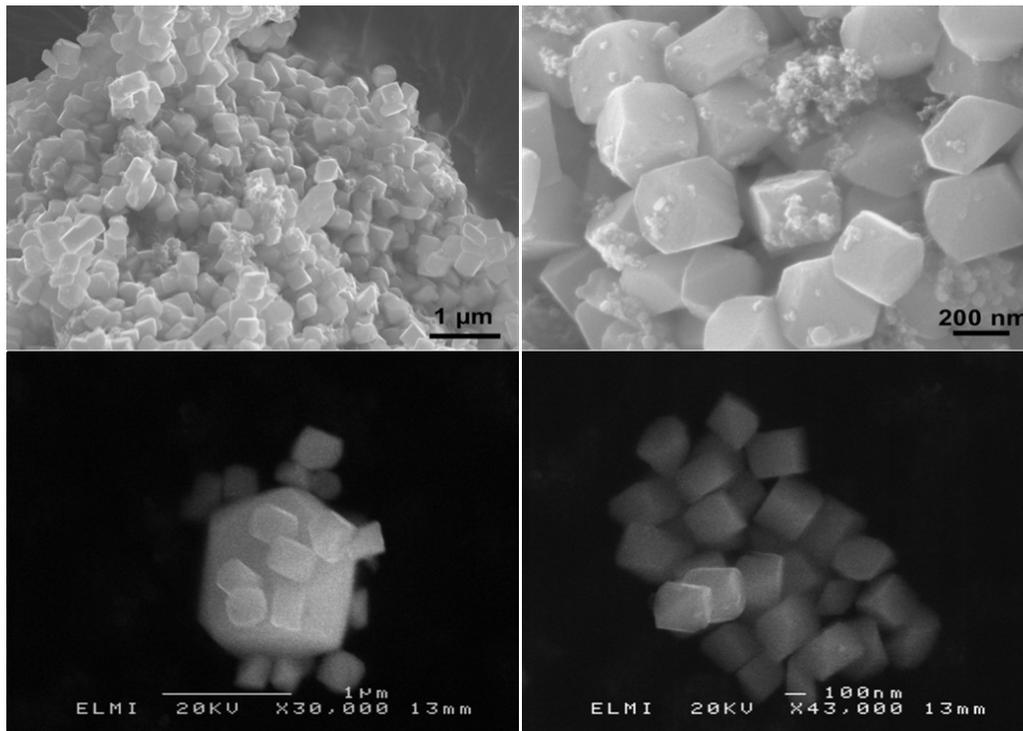


Abbildung 46: REM Aufnahmen des schwarzen Niederschlags, der bei 170 °C gebildet wurde.

Diese Beobachtungen konnten durch TEM Analysen (Abbildung 47) bestätigt werden. Bei den Analysen wird deutlich, dass es sich neben den Bi Würfeln und Oktaedern auch um gekappte Oktaeder handelt. Leider sind die Bismut-Partikel zu groß für HRTEM Aufnahmen.

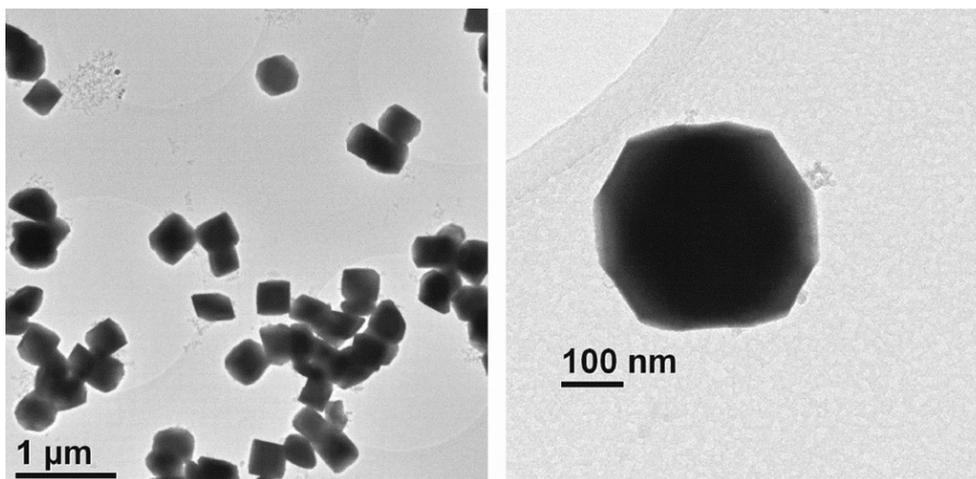


Abbildung 47: TEM Aufnahmen des schwarzen Niederschlags, geformt bei 170 °C.

Die schwarze Dispersion, die nach dem Abzentrifugieren des schwarzen Niederschlags noch übrig bleibt, beinhaltet kleine kolloidal gelöste Bi Nanowürfel. Diese konnten ebenfalls nach Zugabe von Methanol durch Zentrifugation (6000 rpm) und wiederholtem Waschen mit

CHCl_3 isoliert werden. Eine TEM Analyse dieser Partikel zeigt, dass es sich um nahezu monodisperse Bi Nanowürfel mit Kantenlängen von ca. 25 nm handelt (siehe Abbildung 48).

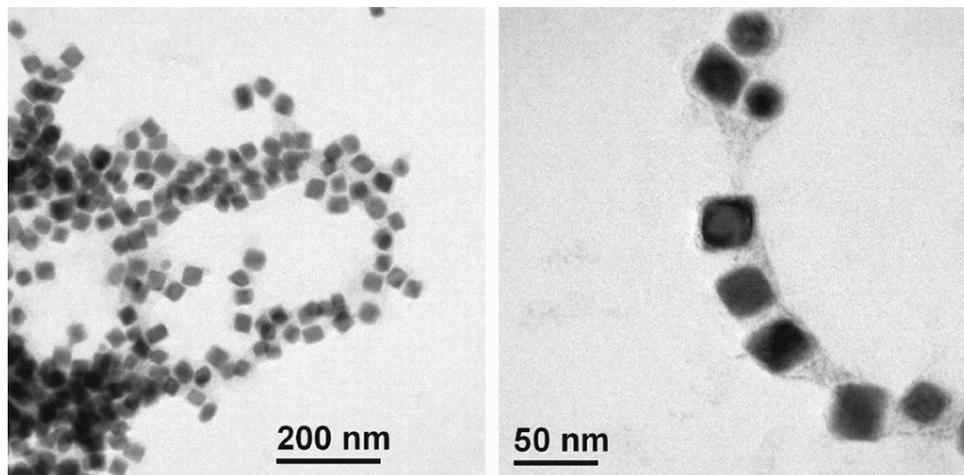


Abbildung 48: TEM Aufnahmen der Bi Nanowürfel, geformt bei 170 °C.

Bismut ist ein nicht-fcc Metall, welches typischerweise in der rhomboedrischen (trigonalen) Raumgruppe $R\bar{3}m$ (PDF: 05-0519) kristallisiert. Neben dem rhomboedrischen Kristallgitter kann Bismut auch in einem kubisch raumzentrierten Gitter (bcc) kristallisieren, jedoch ist dies eine Hochdruckphase des Bismuts.^[125] Um auszuschließen, dass es sich bei den Nanowürfeln um bcc-Bismut handelt, wurden zahlreiche SAED (selected area electron diffraction) Messungen an den Würfeln vorgenommen (Abbildung 49).

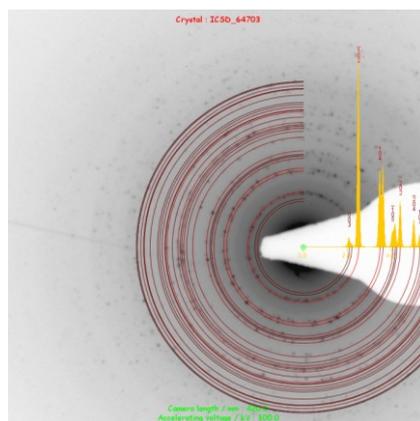


Abbildung 49: SAED Messung der Bi Nanowürfel, mit Projektion der Beugungskreise für rhomboedrisches Bismut.

Demnach handelt es sich auch bei den Nanowürfeln um das rhomboedrische Kristallsystem. Weiterhin zeigen HRTEM Aufnahmen eindeutig, dass die Bi Nanowürfel zwar eine kubische Form besitzen, aber dennoch im rhomboedrischen Gitter kristallisieren (siehe Abbildung 50).

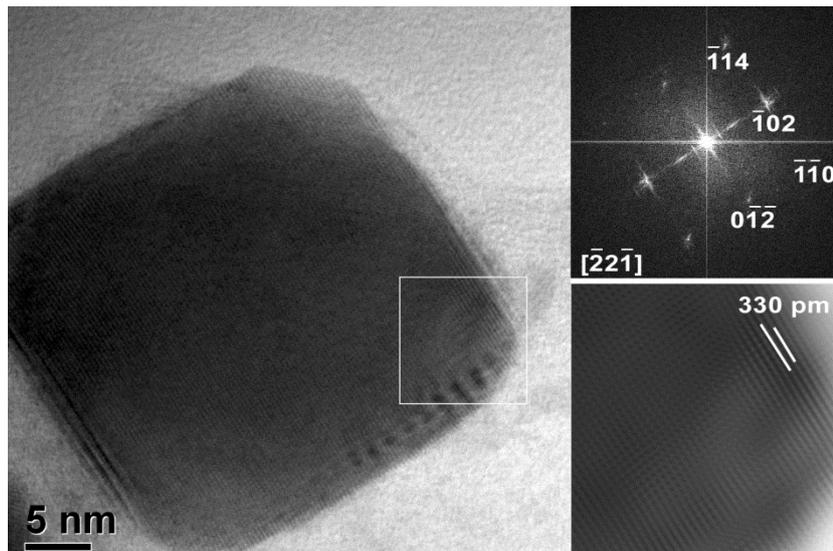


Abbildung 50: HRTEM Aufnahmen der Bi Nanowürfel in $[241]$ Zonenachsenorientierung, mit indizierter Fouriertransformation (oben rechts) und dem Bragg-gefiltertem Bild aus der markierten Fläche mit der pseudokubischen Symmetrie (unten rechts).

Anhand der hier abgebildeten HRTEM Aufnahmen ist gut ersichtlich, dass die Nanowürfel an den Ecken gekappt sind. Die d -Abstände des Power Spektrums (FFT) mit 330 pm stimmen sehr gut mit den bekannten Werten für kristallines rhomboedrisches Bismut überein und zeigen weiterhin, dass es sich um einkristalline Bismut-Nanopartikel handelt. Die Indizierung des FFT Spektrums belegt eine $[241]$ Zonenachsenorientierung, die ebenfalls charakteristisch für rhomboedrisches Bismut ist. Der gemessene Winkel zwischen den $\langle 10\bar{2} \rangle$ und den $\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$ Gitterebenen ist mit 87.5° etwas kleiner als der ideale Winkel von 90° .

Die Bismut Nanokristalle werden durch $\{012\}$ -Facetten aufgespannt, deren Ebenen fast senkrecht zu einander stehen (interplanarer Winkel 87.6° , berechnet von ICSD-64703). So kann die auf den ersten Blick kubische Morphologie erklärt werden. Das rhomboedrische Gitter von Bismut ist dem kubischen Gitter sehr ähnlich, da sich die Winkel der rhomboedrischen Einheitszelle mit 57.23° (ICSD-616526) und der kubischen Einheitszelle mit 60° (bezogen auf eine hexagonale R Darstellung) nur gering unterscheiden. Um die Beziehungen zwischen dem kubischen, rhomboedrischen und hexagonalen Gitter zu verdeutlichen, können auch die c/a -Verhältnisse einer hexagonalen R Darstellung des kubischen Systems (siehe auch Gurlo *et al.*^[126]) verglichen werden (siehe Abbildung 51).

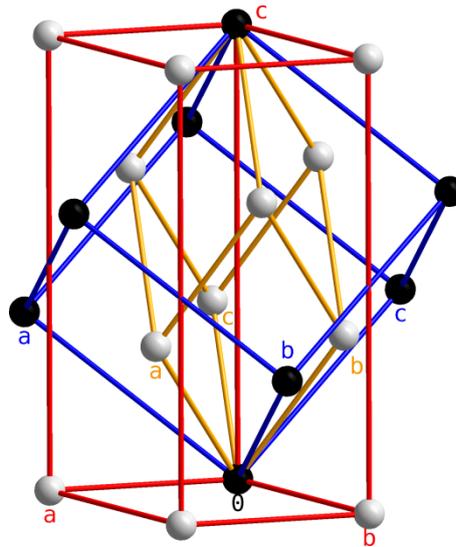


Abbildung 51: Beziehung zwischen den unterschiedlichen Gittertypen (blau: kubisch F, gelb: rhomboedrisch, rot: hexagonal R, grau: flächenzentrierte Gitterpunkte).

Das c/a -Verhältnis ist für eine hexagonale R Darstellung eines kubischen F Gitters ungefähr 2.449 (Länge der Raumdiagonalen des Würfels geteilt durch die Hälfte der Flächendiagonalen, siehe Abbildung 51), während das Verhältnis für Bismut 2.6 ist.

Die bevorzugte Ausbildung von $\{012\}$ -Facetten deutet darauf hin, dass die *capping agents* PVP* und/oder $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ eine starke Bindung zu eben diesen Flächen ausbilden, wodurch diese dann bevorzugt anwachsen. Für kleine Bismut-Nanopartikel (4 – 10 nm) ist bekannt, dass der interne Druck, erzeugt durch die Nanokristalloberfläche bei sinkender Nanokristallgröße, steigt.^[117,127] Dementsprechend wäre es auch möglich, zunächst eine kubische Bi Phase zu bilden, die dann bei steigender Partikelgröße und sinkendem Oberflächendruck in eine rhomboedrische Phase übergeht. Die experimentellen Beugungsdaten geben, wie oben erwähnt, aber keine Hinweise auf die anfängliche Bildung einer kubischen Bi Phase.

Die finale Form eines Nanokristalls wird entweder durch das Verhältnis der Wachstumsraten oder durch das Verhältnis der Gitterenergie der jeweiligen Kristallflächen bestimmt. Da Kristallflächen mit einer hohen translatorischen Wachstumsgeschwindigkeit während des Partikelwachstums verschwinden, bildet sich ein Kristall gebunden aus den Facetten mit der langsameren Wachstumsgeschwindigkeit. Im Fall der synthetisierten Bismut-Pseudowürfel sind die $\{014\}$ -Facetten sehr viel kleiner als die $\{012\}$ -Facetten. Dementsprechend ist die bevorzugte Wachstumsrichtung $\langle 014 \rangle$.

Um den Wachstumsmechanismus der Bismut-Pseudokuben besser zu verstehen, wurden zahlreiche Thermolysen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Zunächst soll die erste Stufe der Thermolyse untersucht werden. Dazu wurde **2** bei 50 °C und für 4 h in DIPB mit PVP und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ thermolysiert. Die daraus resultierende schwarze Dispersion

wurde mit MeOH versetzt, wobei ein schwarzer Feststoff ausfiel. Dieser wurde mehrfach mit CHCl_3 gewaschen und mittels TEM analysiert (siehe Abbildung 52).

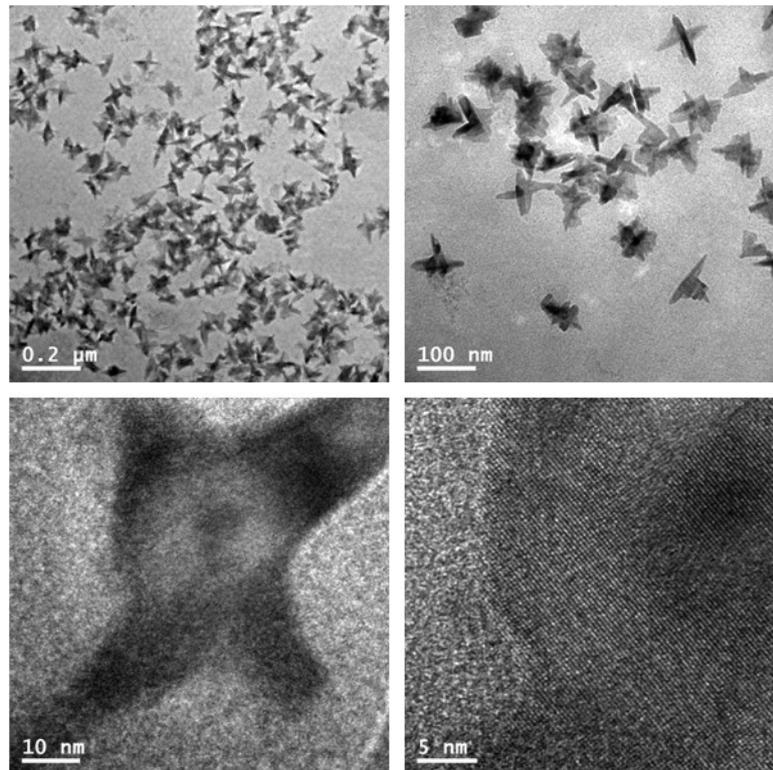


Abbildung 52: Bismut-Nanopartikel bei 50 °C.

Die hier dargestellten TEM Aufnahmen zeigen sternförmige Bi Nanokristalle mit einem Kerndurchmesser von ca. 25 nm. Das Ergebnis der Röntgenstrahlenbeugung deckt sich mit dem von rhomboedrischem Bismut. Auch die d-Abstände mit 323 pm stimmen mit denen aus der $\{012\}$ Gitterebene des rhomboedrischen Bismuts überein. Dennoch konnten bei 50 °C keine pseudokubischen Bismut-Partikel beobachtet werden. Dementsprechend müssen sich die Bi Nanopseudokuben in der zweiten Stufe der Thermolyse bilden.

Die in der Synthese der Pseudokuben benutzte Temperatur von 170 °C reicht aus, um auch das *in situ* gebildete BiEt_3 zu zersetzen. Um den Einfluss des BiEt_3 auf das Partikelwachstum zu untersuchen, wurde das Bi_2Et_4 in eine, auf 100 °C erhitzte Lösung von PVP und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in DIPB gespritzt und für 4 h gerührt (*hot-injection-Methode*). Bei dieser Temperatur sollte sich BiEt_3 nicht zersetzen. Nach 4 h hatte sich ein schwarzer Feststoff gebildet, der dann abzentrifugiert und aufgereinigt wurde. Die überstehende gelbe klare Lösung enthielt diesmal keine kolloidal gelösten Bismut-Partikel. Der schwarze Niederschlag bestand aus ca. 200 nm großen Bismutkristallen (siehe Abbildung 53).

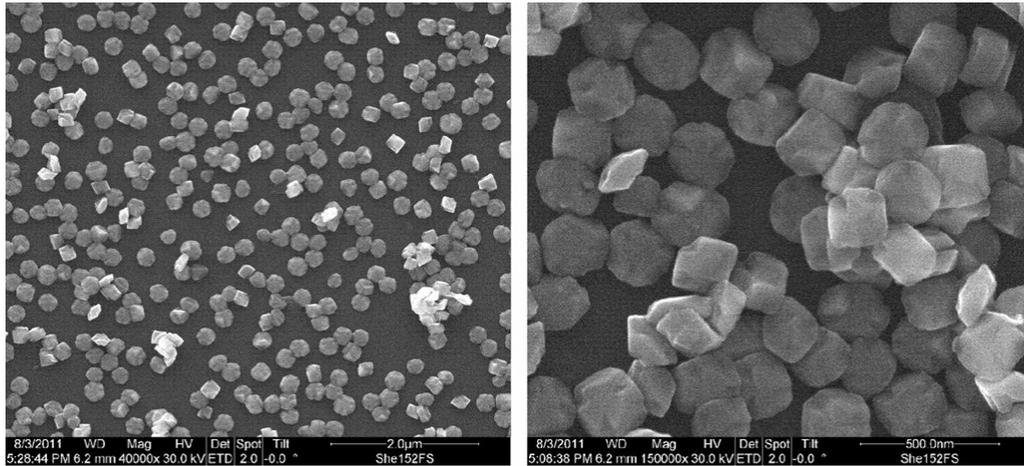


Abbildung 53: REM Aufnahmen der Bismut-Partikel aus der Thermolyse von Bi_2Et_4 bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in der Gegenwart von PVP* und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ nach 4 h.

Folglich muss die Thermolyse des BiEt_3 in der zweiten Stufe erfolgen, um pseudokubische Bismut-Nanopartikel zu synthetisieren. Um auszuschließen, dass sich die Nanopseudokuben allein durch die Zersetzung des *in situ* entstehenden BiEt_3 bilden, wurde ein weiterer Kontrollversuch durchgeführt. Dazu wurde frisch synthetisiertes BiEt_3 in DIPB mit PVP und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h thermolysiert. Die dabei entstandenen Partikel wurden mittels TEM charakterisiert (Abbildung 54).

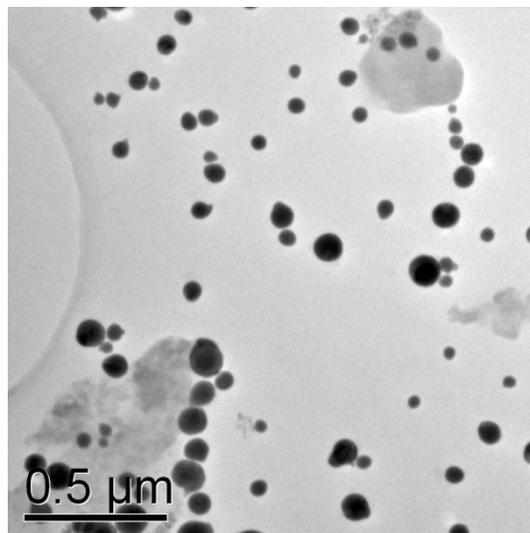


Abbildung 54: TEM Aufnahmen der Partikel, geformt bei der Thermolyse von BiEt_3 bei $170\text{ }^\circ\text{C}$.

Es wurden nur sphärische Partikel mit einer polydispersen Verteilung erhalten. Es wäre auch denkbar, dass die stufenweise und langsame Thermolyse für die Synthese der Bi Pseudokuben nicht notwendig ist. Dementsprechend könnte auch eine Thermolyse nanoskalige Pseudokuben liefern, bei der das Bi_2Et_4 in eine $170\text{ }^\circ\text{C}$ heiße Lösung, bestehend aus PVP und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in DIPB, gespritzt wird. Nach der thermischen Zersetzung konnte

wieder ein schwarzer Niederschlag (siehe Abbildung 55), jedoch keine kolloidale Lösung beobachtet werden.

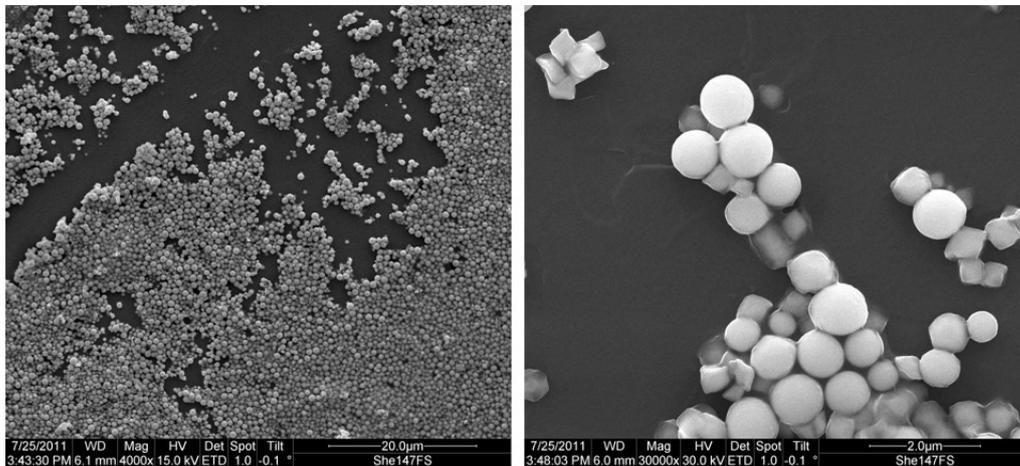


Abbildung 55: REM Aufnahmen der Bismut-Partikel aus der Thermolyse von Bi_2Et_4 bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in der Gegenwart von PVP* und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ nach 12 h.

Bei der Thermolyse wurde eine Mischung aus großen sphärischen und pseudokubischen Bismutkristalliten erzeugt. Entsprechend der oben beschriebenen Thermolysen, ist es für die Synthese der Bi Nanopseudokuben absolut notwendig, Bi_2Et_4 sowohl langsam als auch zweistufig bei 50 und $170\text{ }^\circ\text{C}$ zu thermolysieren.

Um nun den Einfluss der *capping agents* PVP und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ auf die Größe und die Form der Bismut-Partikel zu untersuchen, wurden zahlreiche Thermolysen ohne *capping agents* und mit einem der beiden *capping agents* durchgeführt. Bei der thermischen Zersetzung von Bi_2Et_4 in DIPB ohne *capping agent* bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h entstand eine schwarze Dispersion und ein schwarzer Feststoff. Der Feststoff wurde mit MeOH und mit CHCl_3 gewaschen. REM Bilder dieses Feststoffs (siehe Abbildung 56) zeigen größere Agglomerate von Bismut-Nanopartikeln.

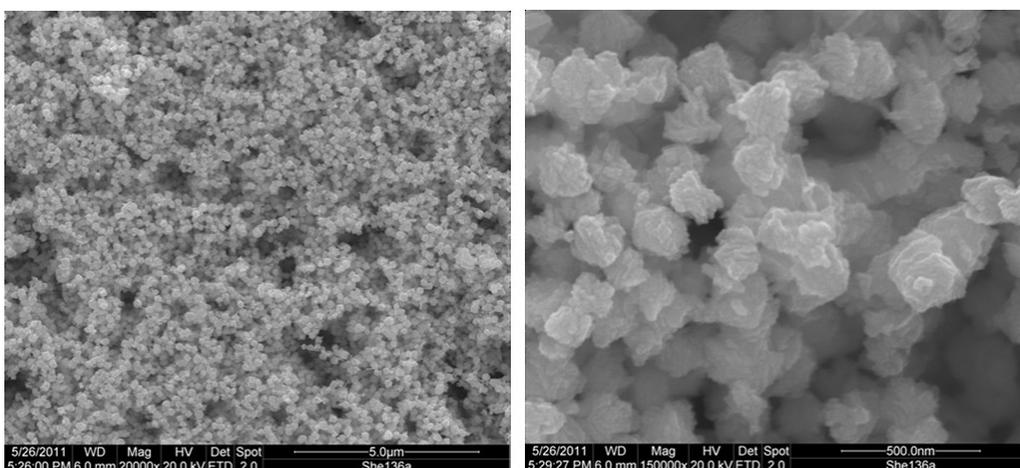


Abbildung 56: Bismut-Partikel bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB ohne *capping agents*.

Die verbleibende schwarze Dispersion wurde anschließend für 12 h auf 170 °C erhitzt. Dabei fiel erneut ein schwarzer Feststoff aus, der wie oben beschrieben, aufgereinigt wurde. REM Bilder dieses Feststoffs zeigen deutlich die Bildung unterschiedlich großer und unförmiger Bi Kristalle, die zudem agglomeriert sind (siehe Abbildung 57).

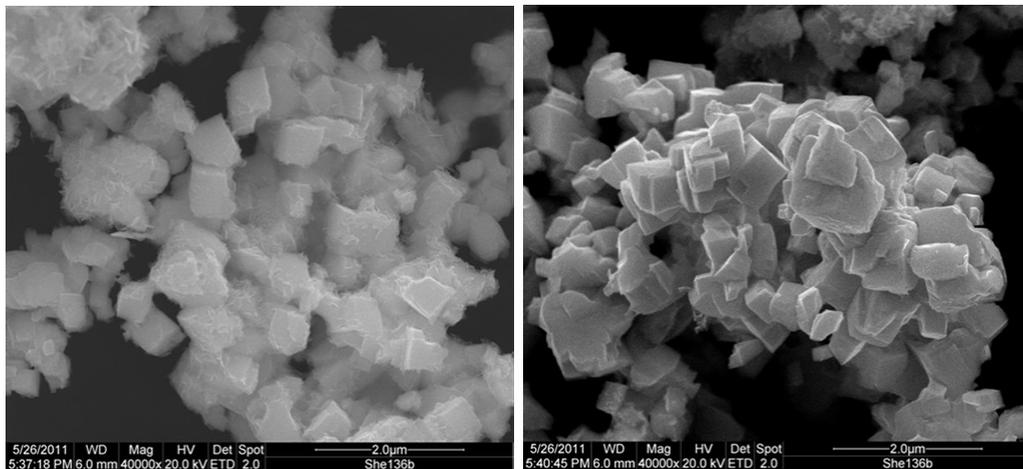


Abbildung 57: Bismut-Partikel bei 70 °C in DIPB ohne *capping agents*.

In der Abwesenheit geeigneter *capping agents* wurden nur große und meist agglomerierte Partikel gebildet. Dies geschieht vermutlich durch den Ostwaldreifungsprozess, da während des Wachstums keine oberflächenaktive Substanzen an die Kristalloberflächen koordiniert sind. Die nächste Thermolyse sollte den Einfluss von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ verdeutlichen. Dabei wurden Bi_2Et_4 in DIPB und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ für 4 h bei 50 °C erhitzt. Es formte sich ein schwarzer Feststoff, der abzentrifugiert und gewaschen wurde. REM Bilder von diesem Feststoff zeigen die darin enthaltenen Bismut-Partikel (Abbildung 58).

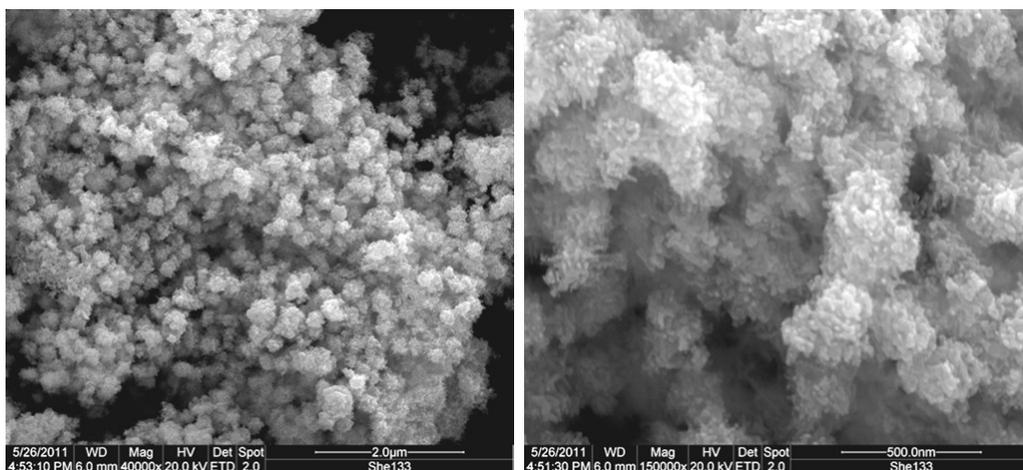


Abbildung 58: Bismut-Partikel, gebildet bei 50 °C in DIPB in Gegenwart von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die resultierenden Bismut-Partikel waren stark agglomeriert und fielen daher aus der Lösung aus. Zudem waren noch Reste des *capping agents* $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in den Agglomeraten vorhanden, die trotz mehrmaligem Waschen nicht zu entfernen waren.

Zuletzt sollte der Einfluss von PVP untersucht werden. Diesmal wurde Bi_2Et_4 ebenfalls bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h, aber in einer DIPB/PVP Lösung thermolysiert. Die schwarze Lösung wurde anschließend weiter erhitzt. Ab $70\text{ }^\circ\text{C}$ war nur noch ein schwarzer Feststoff und keine schwarze kolloidale Lösung mehr zu beobachten. Dieser Feststoff bestand aus großen verwachsenen und agglomerierten Bi Kristallen (siehe Abbildung 59)

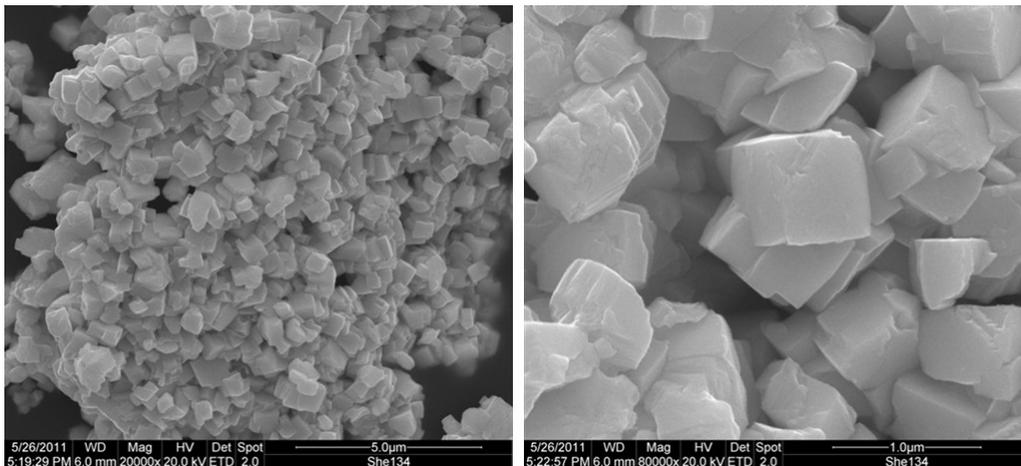


Abbildung 59: Bismut-Partikel, gebildet bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB in Gegenwart von PVP*.

Den oben beschriebenen Thermolysen zufolge, ist es für die Synthese monodisperser und nanoskaliger Bi Pseudokuben zwingend erforderlich, sowohl PVP als auch $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ als *capping agents* einzusetzen.

Anschließend wird nun ein möglicher Wachstumsmechanismus für die Synthese der Bi Nanopseudokuben entwickelt. Wie generell angenommen, wird die Bildung von Nanopartikeln aus molekularen Precursoren nach dem *LaMer*-Modell, über die Nukleation und das eigentliche Partikelwachstum, erklärt.^[128] Es ist bekannt, dass die Form der kristallinen Nukleationskeime ausschlaggebend für das form- und gröÙenselektive Wachstum von Nanopartikeln ist. So bilden einkristalline Keime von fcc-Elementen *Wulff'sche Polyeder* (gekappte Oktaeder), die über $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Facetten gebunden sind.^[129] Daraus resultiert eine fast sphärische Form, die das energetisch günstigste Oberfläche/Volumen Verhältnis mit der geringsten freien Energie darstellt. Unter thermodynamischer Kontrolle würden diese Polyeder weiter zu Oktaedern, Kuboktaedern oder Würfeln anwachsen, abhängig von den relativen Energien der $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Facetten.^[130] Folglich bildet ein Nanopartikel genau die Facetten aus, die die niedrigste Oberflächenenergie besitzen. Da die Winkel im rhomboedrigen Bismut (57.23°) und die im kubischflächenzentrierten Kristall (60°) bezogen auf ein hexagonales Gitter annähernd

gleich sind, können die hier ermittelten Ergebnisse auf das theoretische Wachstumsmodell für fcc-Kristalle in erster Näherung übertragen werden. Demnach entsprechen die $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ - Richtungen im fcc-Gitter den $\langle 012 \rangle$ -, $\langle 014 \rangle$ - und $\langle 001 \rangle$ -Richtungen im hexagonalen R Gitter. Die fast rechtwinklige Form von Bulk Bismut Einkristallen, die aus Bismutschmelzen gewonnen werden, verdeutlichen diesen Vergleich. Eine weitere Formkontrolle kann im kinetisch kontrollierten Wachstumsprozess anhand des bevorzugten Wachstums von kristallographischen Flächen des Nanokristalls erzielt werden. *Capping agents* haben einen kinetischen Einfluss auf das Wachstum der unterschiedlichen Kristallflächen, indem sie chemische Wechselwirkungen mit den entsprechenden Flächen eingehen.^[119] Dadurch, dass die Wechselwirkungen je nach Kristallfläche des Nukleationskeims unterschiedlich stark sind, verändert sich auch die freie Gibbsenergie der Oberflächen, was wiederum in unterschiedlichen Wachstumsraten resultiert. Von PVP ist bspw. bekannt, dass die Moleküle bevorzugt an die $\{100\}$ -Facetten von fcc-Metallen wie Ag und Pd koordinieren, sodass zusätzliche Metallatome an andere Facetten koordinieren.^[131] Im Fall von einkristallinen fcc-Nukleationskeimen, welche nur $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Facetten besitzen, würde das Wachstum in $\langle 111 \rangle$ erfolgen. Dementsprechend bilden sich kubische Nanopartikel, die nur noch aus $\{100\}$ -Facetten bestehen.^[121,132] Während das beschriebene Kristallwachstum für fcc-Metalle wie z.B. Au oder Pt über Jahre intensiv untersucht wurde, ist der Wachstumsmechanismus für nicht-fcc-Metalle wie hier Bi ziemlich unbekannt.

In den hier vorgestellten Experimenten wird angenommen, dass sich der Precursor Bi_2Et_4 bei der relativ tiefen Temperatur von $50\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zersetzt und dadurch Bi Kristallkeime bildet. Die eingesetzten *capping agents* (PVP und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) sollten eine unterschiedliche Affinität zu den verschieden ausgebildeten Facetten des Keims besitzen. *Wang und Poudel* berichteten kürzlich ebenfalls von einer Bi (Pseudo)kubensynthese mit Kantenlängen von 70 nm , in Gegenwart von PVP.^[122] Nach ihren Studien dient PVP nicht nur als Stabilisationsmittel gegen Agglomeration, sondern auch als *capping agent* zur Formkontrolle während des Kristallwachstums. PVP soll das Kristallwachstum durch die Adsorption auf die Bi Kristallfacetten, genauer durch Ausbildung einer O–Bi Bindung, beeinflussen. Die daraus resultierenden Pseudokuben besitzen d-Abstände von 0.32 nm , was auf eine Stabilisierung der $\{012\}$ -Facetten hindeutet. Leider gibt es bis heute keine Zahlenwerte für die Bindungsstärke von PVP zu unterschiedlichen Bi Kristallflächen, mit deren Hilfe die Bi Pseudokubenbildung erklärt werden könnte.

Im Gegensatz zu dem Wachstumsmechanismus von Pseudokuben eines nicht-fcc-Metalls ist das Wachstum für nanoskalige Metalloxid-Pseudokuben besser untersucht. *Wang und Gao* publizierten die Bildung von pseudokubischem Fe_2O_3 , welche ebenfalls durch $\{012\}$ -Facetten gebunden sind. Die Pseudokuben bilden bevorzugt die $\{012\}$ -Facetten des Hämatits aus, weil die Oberflächenenergie der $\{012\}$ -Facetten günstiger als die der $\{014\}$ - und $\{110\}$ -

Facetten ist.^[133] Weiterhin konnten *Xie et al.* annähernd monodisperse V_2O_3 Pseudokuben (hexagonal R) mit Kantenlängen von 10 nm synthetisieren, die ebenfalls über {012}-Facetten verbunden sind.^[134] Basierend auf einer kristallographischen Betrachtung argumentieren sie, dass die Ausbildung der {012}-Facetten bevorzugt ist, weil sie im Vergleich zu den {014}- und {110}-Facetten eine höhere Netzebenenendichte besitzen und somit im Wachstumsprozess besser zugänglich sind. Zusätzlich konnten *Gurlo et al.* das Pseudokubenwachstum durch strukturelle Analogien zwischen den hexagonalen R {012}- und den kubischen {100}-Facetten erklären.^[126] Da das Wachstum des kubischen Gitters typischerweise in der Maximierung der {100}-Facetten und damit in der Ausbildung von kubischen Partikeln resultiert, sollten sich beim thermodynamisch kontrollierten Wachstum im hexagonalen R Gitter die {012}-Facetten und damit auch pseudokubische Partikel bevorzugt bilden.

Des Weiteren ist es auch möglich, die Bildung pseudokubischer Bismut-Nanopartikel über einen kinetisch kontrollierten Wachstumsmechanismus zu erklären. Dazu bedient man sich der eben erwähnten strukturellen Analogie zwischen den hexagonalen R {012}- und den kubischen {100}-Facetten. Wie bekannt, bindet PVP bevorzugt an {100}-Facetten im kubischen und an {012}-Facetten im hexagonalen R Gitter. Dementsprechend sollten sich in Gegenwart von PVP also unter kinetischer Wachstumskontrolle Partikel mit maximaler Anzahl an {012}-Facetten bilden. Das entspricht beim hexagonalen R Bismut genau den beschriebenen Bi Pseudokuben. Da sich die oben gezeigten Bi Nanopseudokuben jedoch nur in Gegenwart beider *capping agents* (PVP und $NaN(SiMe_3)_2$) bilden, muss man hier eher von einem kinetisch kontrolliertem als von einem thermodynamisch kontrolliertem Wachstum ausgehen.

Die spezifische Rolle von $NaN(SiMe_3)_2$ im Kristallwachstum ist jedoch weiterhin unklar. *Buhro et al.* spekulierten, dass $NaN(SiMe_3)_2$ einen kontrollierenden Einfluss auf die Nukleation von Bismutkeimen hat. Die Gegenwart von $NaN(SiMe_3)_2$ während der Thermolyse hat dabei zwei beobachtbare Effekte. Zum Einen werden mehr Bismutkeime gebildet, zum Anderen besitzen diese einen kleineren Durchmesser. Diese kleineren Partikel bilden dann die Basis größerer Aggregate. Die Autoren spekulierten zudem, dass die $[N(SiMe_3)_2]^-$ Reste bevorzugt an {001}-Facetten der Bismutkeime koordinieren und damit ein anisotropes Wachstum hin zu Nanowires initiieren.^[117] In dem hier vorgestellten Fall konnten jedoch keine Bi Nanowires beobachtet werden. Fakt ist aber, dass $NaN(SiMe_3)_2$ für die Bildung von Nanopseudokuben essentiell ist. Ohne diesen *capping agent* werden nur große verwachsene Agglomerate gebildet. Die Tatsache, dass sich die Bi Nanopseudokuben nur in Gegenwart beider *capping agents* ausbilden, macht es schwierig, die spezifischen Rollen der einzelnen *capping agents* genauer zu untersuchen. Hier sind auch in Zukunft noch detaillierte Studien erforderlich, um den Wachstumsprozess final aufzuklären.

3.2.2 Antimonchalkogenide

3.2.2.1 Antimontellurid

Antimontellurid (Sb_2Te_3) gehört zu den Schichtableitern mit Tetradymitstruktur und stellt neben den dotierten Tetradymitderivaten einen vielversprechenden Kandidaten für thermoelektrische Anwendungen aufgrund seiner sehr guten zT Werte nahe Raumtemperatur (300 – 500 K) dar.^[20,135] Daher findet sich Bulk Sb_2Te_3 in zahlreichen technischen Anwendungen wie z.B. in TE-Generatoren oder Peltierkühlern, in der CCD Technologie und in Infrarot-Sensoren wieder.^[136] Des Weiteren ist noch mit einer zunehmenden Steigerung der aktuellen zT Werte durch den Einsatz von nanostrukturiertem Sb_2Te_3 zu rechnen,^[137,138] weil dadurch die Streuung der Phononen an den Grenzflächen zunimmt und somit die thermische Leitfähigkeit abnimmt.^[139] Ist die Größe der Nanostruktur kleiner als die mittlere freie Weglänge eines Phonons, aber größer als die mittlere freie Weglänge eines Elektrons, ist es möglich, den Quotienten σ/κ des zT Werts deutlich zu erhöhen.

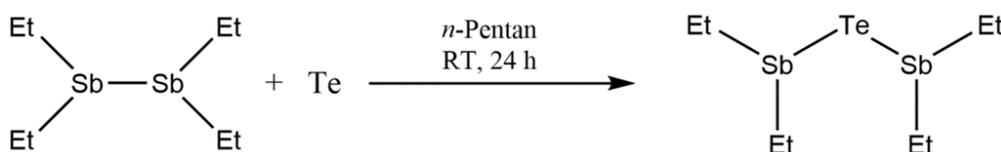
Form- und größendefinierte Antimontelluridpartikel können sowohl über Gasphasenprozesse wie z.B. über die chemische Gasphasenabscheidung^[140,141] und das Gasphasentransportwachstum^[142] als auch über lösungsbasierte Ansätze wie dem Hydrothermalprozess^[143,144] und einem mikrowellentechnischen Prozess^[145] synthetisiert werden. Partikel, die auf diese Weisen synthetisiert wurden, zeigen in der Regel einen erhöhten Wert für den Seebeckkoeffizienten und verglichen mit dem Bulkmaterial zeigen sie eine reduzierte thermische Leitfähigkeit.^[142,146,147] Außerdem konnten kürzlich neuartige thermoelektrische Materialien auf Basis von Sb_2Te_3 synthetisiert werden, wobei z.B. für heterostrukturiertes $\text{Ag}_x\text{Te}_y\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, ein Powerfaktor ($\alpha^2 \cdot \sigma$) von ca. $2 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ erreicht werden konnte.^[148]

Thermolyse von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$

Ziel dieser Studie war die formkontrollierte Synthese von annähernd monodispersen Sb_2Te_3 Nanoplättchen durch die Thermolyse des *Single-Source-Precursors* $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (**5**) in Lösung. Mit Ausnahme der von *Kim und Gupta* parallel zu diesen Studien durchgeführten Synthese von Sb_2Te_3 Nanopartikeln über den *Single-Source-Precursor* Ph_2SbTeR (R = Et, Ph),^[149] stellt die hier vorgestellte Synthese, die erste und einzige Herstellung von Sb_2Te_3 Nanopartikeln durch thermische Zersetzung eines *Single-Source-Precursors* in Lösung dar. Bei der Thermolyse von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (**5**) wird intrinsisch in einer stöchiometrischen Zerfallsreaktion Sb_2Te_3 gebildet, was zu stöchiometrisch zusammengesetztem Sb_2Te_3 mit geringen Defektkonzentrationen (*antisite* Defekt) führen sollte und demzufolge zu einem guten Seebeck-Koeffizienten und damit guten zT -Werten führen sollte. Weitere Doping-

oder Reduktionszusätze werden daher nicht benötigt. Die Nanopartikelsynthesen wurden in Gegenwart von PVP* als *capping agent* durchgeführt, dessen Einfluss auf das form- und größenselective Wachstum von Sb_2Te_3 Nanoplättchen detailliert untersucht wurde. Im weiteren Verlauf werden die gemessenen thermoelektrischen Eigenschaften der Sb_2Te_3 Nanoplättchen vorgestellt. Dabei wird gezeigt, dass der Seebeck-Koeffizient durch die Synthese von hochstöchiometrischen Sb_2Te_3 erheblich gesteigert, die Wärmeleitung durch die Nanostrukturierung gesenkt und die elektrische Leitfähigkeit durch die Synthese von sehr reinem Sb_2Te_3 erhöht werden kann.

Wie oben beschrieben, wird **5** durch die Insertionsreaktion von elementarem Tellur in die Sb–Sb Bindung des Sb_2Et_4 synthetisiert (siehe Schema 6).



Schema 6: Synthese von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Verbindungen des Typs $\text{E}(\text{SbR}_2)_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ab einer bestimmten Temperatur zu Sb_2E_3 und SbR_3 reagieren.^[68] Erstaunlicherweise wurde diese Eigenschaft dieser Substanzklasse nie benutzt, um nanoskalige Gruppe V/VI Materialien zu erzeugen. Um die thermischen Eigenschaften von **5** zu ermitteln, wurde zunächst eine DSC Messung vorgenommen (siehe Abbildung 60).

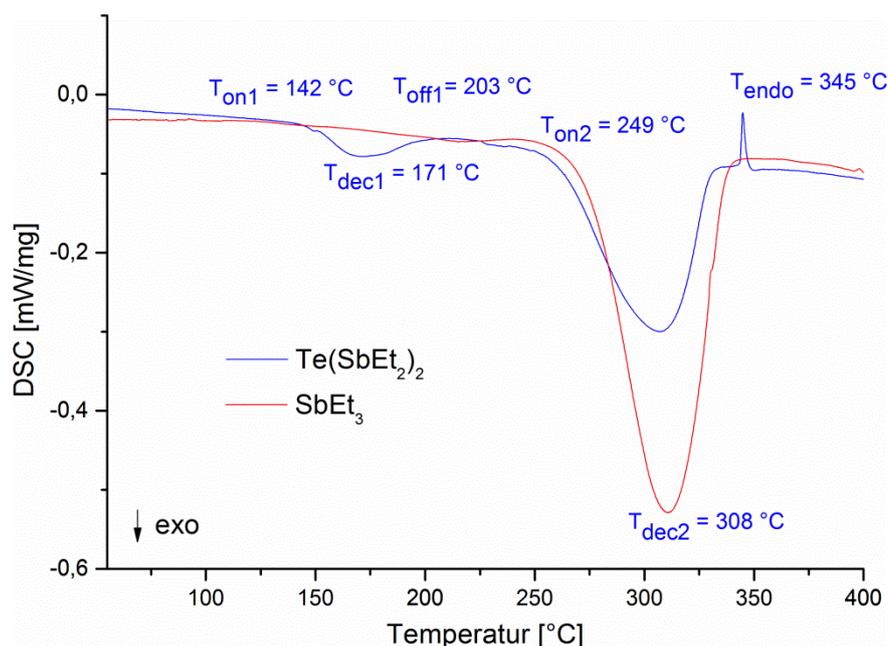


Abbildung 60: DSC von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (blaue Kurve) und zum Vergleich eine DSC von SbEt_3 (rote Kurve).

Die DSC Messung zeigt deutlich den Beginn der Thermolyse von **5** ab ca. 140 °C. Im weiteren Verlauf wird die Thermolyse von SbEt₃ ab ca. 250 °C und ein weiterer unbekannter Peak bei 345 °C beobachtet.

Um diese Ergebnisse experimentell zu verifizieren, wurden 0.2 g **5** in einer verschlossenen Glasampulle auf 170 °C erhitzt. Dabei verfärbte sich zunächst die rot/orange Flüssigkeit schwarz und im Anschluss daran entstanden ein schwarzer Feststoff und eine farblose Flüssigkeit. Ein ¹H NMR Spektrum der farblosen Flüssigkeit beweist, dass sich SbEt₃ gebildet hat. Von dem schwarzen Feststoff wurde ein XRD aufgenommen, das eindeutig die Bildung von Sb₂Te₃ belegt. REM Aufnahmen dieser Partikel zeigen die Bildung von stark verwachsenen Sb₂Te₃ Plättchen (siehe Abbildung 61).

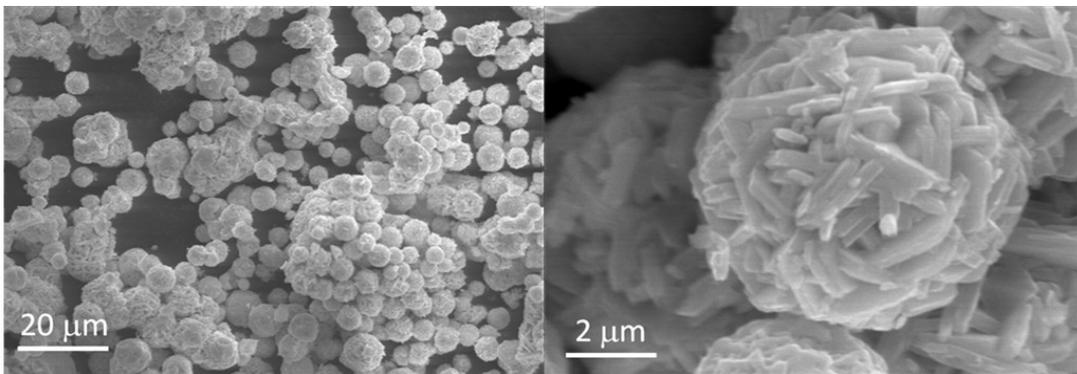
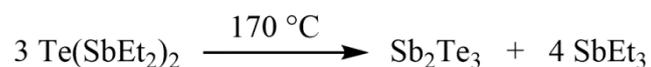


Abbildung 61: REM Aufnahmen der Partikel, die bei der Thermolyse von **5 in einer Glassampulle bei 170 °C entstehen.**

Entsprechend der experimentellen Ergebnisse kann nun eine stöchiometrische Reaktionsgleichung der Thermolyse von **5** (Schema 7) aufgestellt werden.



Schema 7: Thermolysereaktion von **5.**

Um die starken Verwachsungen der Partikel zu reduzieren, wurde die Thermolyse in DIPB mit 10 Wt% PVP* wiederholt. Innerhalb von 10 h bildete sich eine schwarze Suspension, von der ein schwarzer Feststoff durch Zugabe von MeOH und anschließender Zentrifugation abgetrennt werden konnte. Die resultierenden Partikel wurden zunächst mittels REM charakterisiert (Abbildung 62).

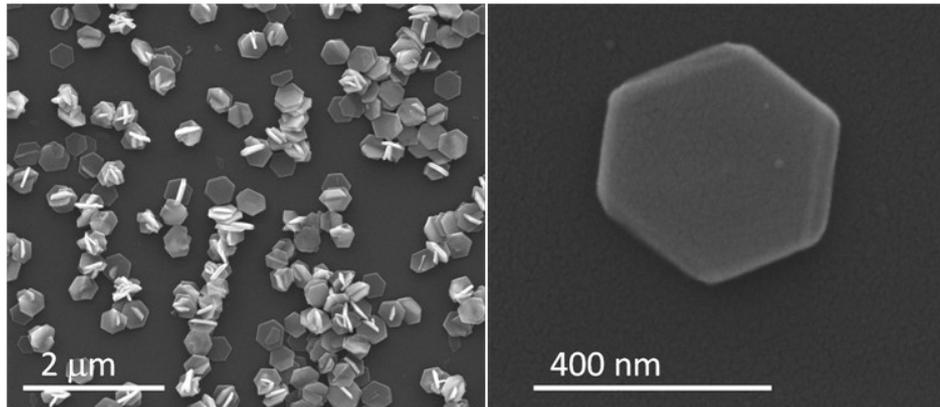


Abbildung 62: Hexagonale Sb_2Te_3 Plättchen, synthetisiert bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und PVP*.

Die abgebildeten hexagonalen Sb_2Te_3 Nanoplättchen besitzen einen Durchmesser von ungefähr 400 nm und eine Dicke von 35 nm . Des Weiteren wurden EDX Messungen und XRD aufgenommen (siehe Abbildung 63).

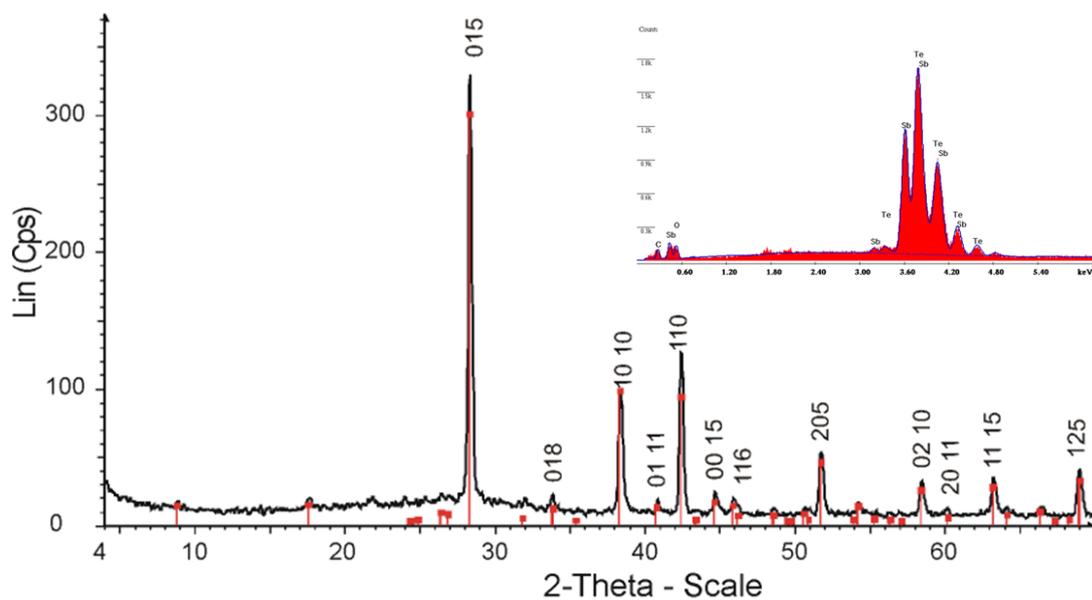


Abbildung 63: XRD und EDX der hexagonalen Sb_2Te_3 Plättchen.

Das Röntgendiffraktogramm bestätigt eindeutig die Bildung einer reinen kristallinen Sb_2Te_3 Phase. Alle Reflexe passen sehr gut zu denen von rhomboedrischem Sb_2Te_3 (PDF: 15-874). Die EDX Messungen (Sb: $42\text{ At}\%$, Te: $58\text{ At}\%$) weisen auf eine leicht erhöhte Sb Konzentration hin. TEM Untersuchungen der Sb_2Te_3 Plättchen bestätigen die Bildung von einkristallinem Sb_2Te_3 (Abbildung 64).

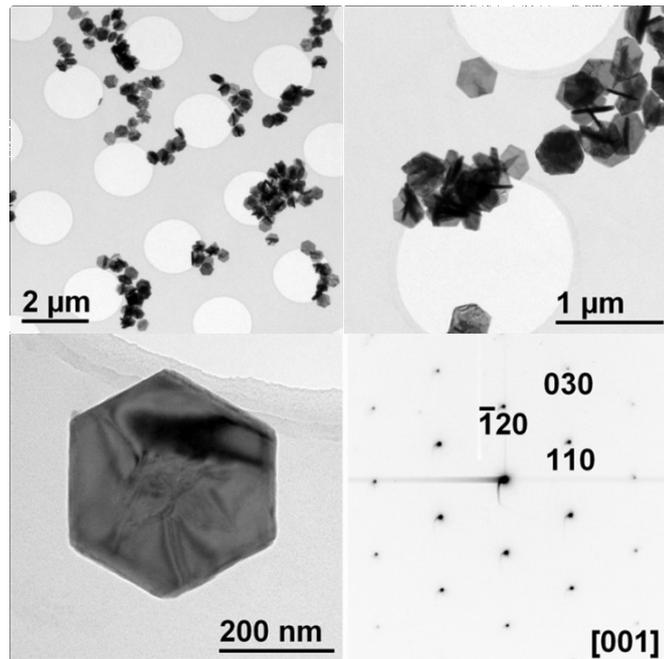


Abbildung 64: TEM Aufnahmen der hexagonalen Sb_2Te_3 Nanoplättchen und SAED Abbildung.

Weiterhin wurde eine DSC Messung der hexagonalen Plättchen gemacht, die ebenfalls auf das Vorhandensein einer einzigen reinen Sb_2Te_3 Phase hindeutet (Abbildung 65).

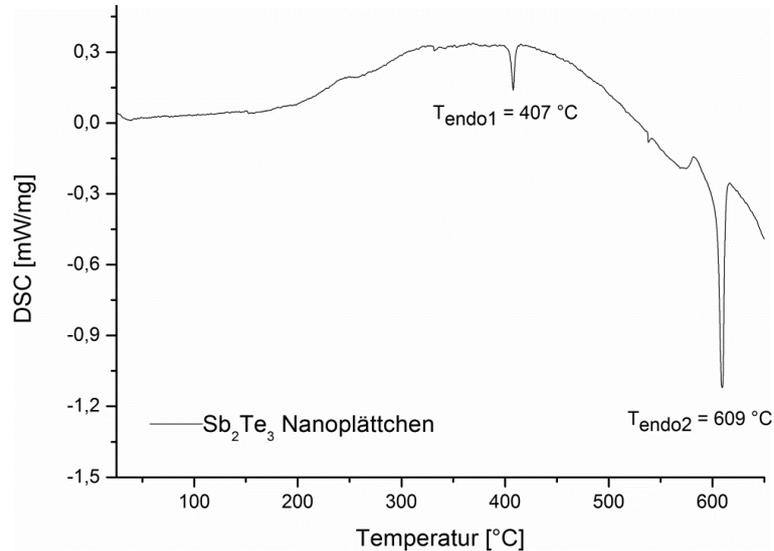


Abbildung 65: DSC Messung der hexagonalen Sb_2Te_3 Plättchen.

Bei der Messung wurden zwei endotherme Signale aufgenommen. Der Peak bei 609 °C passt ungefähr zu dem Schmelzpunkt von Bulk Sb_2Te_3 mit 620 °C.^[150] Der zweite endotherme Peak befindet sich bei 407 °C. Zhang *et al.* publizierte für größere hexagonale Sb_2Te_3 Plättchen einen ähnlichen Wert von 419.7 °C. Diesem Wert haben die Autoren dem Schmelzpunkt der Sb_2Te_3 Plättchen zugeordnet, wobei sie von einem Nanoskalierungseffekt ausgingen.^[147] Jedoch ist es mehr als fraglich, ob dieser Effekt bei Partikeln mit einem

Durchmesser von ca. 2 μm und einer Dicke von 78 nm auftreten könnte. Dementsprechend bleibt der Ursprung des endothermen Peaks bei 407 $^{\circ}\text{C}$ weiterhin unklar. Sicher ist, dass dieser endotherme Peak nicht auf mögliche Zersetzungsreaktionen von eingesetzten *capping agents* zurückzuführen ist, da diese als exotherme Peaks erscheinen sollten. Inwieweit kleine Phasenänderungen/Kristallisationsphänomene hierfür verantwortlich sind müssen weitere Studien zeigen.

Darüber hinaus wurden kürzlich von *O'Brien et al.* ebenfalls hexagonale Sb_2Te_3 Nanoplättchen mit einem Durchmesser von 100 – 200 nm synthetisiert.^[140] Die Partikelherstellung erfolgte über ein AACVD Verfahren (aerosol assisted chemical vapor deposition) mit Hilfe des *Single-Source-Precursors* $\text{Sb}[(\text{TeP-}i\text{-Pr}_2)_2\text{N}]_3$, aber bei signifikant höheren Temperaturen von 375 – 475 $^{\circ}\text{C}$. Eine weitere Möglichkeit hexagonale Sb_2Te_3 Plättchen zu erzeugen, stellt die Solvothermalsyntheseroute dar, bei der SbCl_3 mit elementarem Tellur in Gegenwart von NaBH_4 und CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) bei 200 $^{\circ}\text{C}$ umgesetzt wird.^[144] Die Kantenlänge der so synthetisierten Partikel variiert jedoch stark von 200 nm – 2 μm . *Chen et al.* führten eine glukosebasierte Solvothermalsynthese durch, bei der die Synthesetemperatur auf 140 $^{\circ}\text{C}$ gesenkt werden konnte. Die dabei erhaltene Form- und Größenverteilung variiert aber ebenfalls sehr stark.^[151] Um die Bildung der hexagonalen Sb_2Te_3 Plättchen zu erklären, muss die Festkörperstruktur von Sb_2Te_3 herangezogen werden (Abbildung 66).

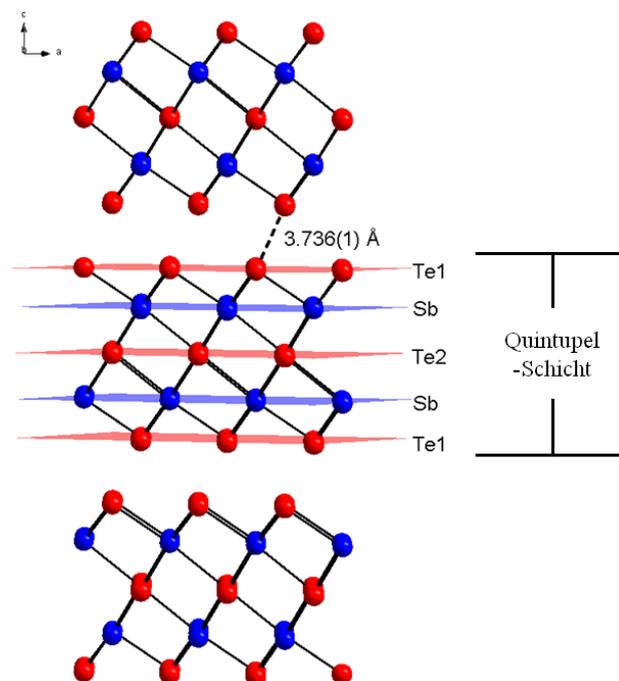


Abbildung 66: Tetradymitstruktur vom rhomboedrischen Sb_2Te_3 (entsprechend PDF: 15-874; Sicht ungefähr entlang der *b*-Achse).

Sb_2Te_3 kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166) und bildet innerhalb der Kristallstruktur Quintupel-Schichten aus. Diese Quintupel-Schichten bestehen wiederum aus Ebenen, die durch die entsprechenden Atomlagen (Te1, Sb, Te2, Sb, Te1) über die a - und b -Achse aufgespannt werden. Zwischen den Quintupel-Schichten entlang der c -Achse befindet sich das sogenannte *Van-der-Waals-gap*, also eine Lücke, in der sich Te1–Te1#1 Van-der-Waals-Wechselwirkungen (Te1–Te1#1: 3.736(1) Å) ausbilden.

Sowohl *Wang und Fang* als auch *Buhro et al.* untersuchten den Wachstumsmechanismus für das isostrukturelle Bi_2Te_3 , welches ebenfalls hexagonale Nanoplättchen bildet, genauer. Die Partikelsynthesen erfolgten bei verschiedenen Temperaturen über *Dual-Source-Precursor* Routen in hochsiedenen organischen Lösungsmitteln.^[152] Sie kamen zu dem Ergebnis, dass das Wachstum beginnend bei plättchenförmigen Bi_2Te_3 Kristallkeimen entlang der a - und b -Achse bevorzugt ist, und damit auch größere Wachstumsraten besitzen. *Capping agents*, die während des Wachstums auf eben diesen Flächen koordinieren, sollten die Wachstumsrate in Richtung a - und b -Achse noch steigern. Zusätzlich beobachteten die Autoren, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung einheitlicher Bi_2Te_3 Nanoplättchen hat. Während bei niedrigen Temperaturen sehr dünne, aber polydisperse Nanoplättchen gebildet werden, entstehen bei höheren Temperaturen dickere, jedoch annähernd monodisperse hexagonale Nanoplättchen.

In der hier gezeigten Synthese von hexagonalen Sb_2Te_3 Nanoplättchen wurde in einem Temperaturbereich von 140 – 200 °C kein Einfluss auf die Größe oder Form der Partikel festgestellt. Doch hat die Konzentration des PVP* einen sehr starken Einfluss auf die resultierende Partikelgröße (siehe Abbildung 67).

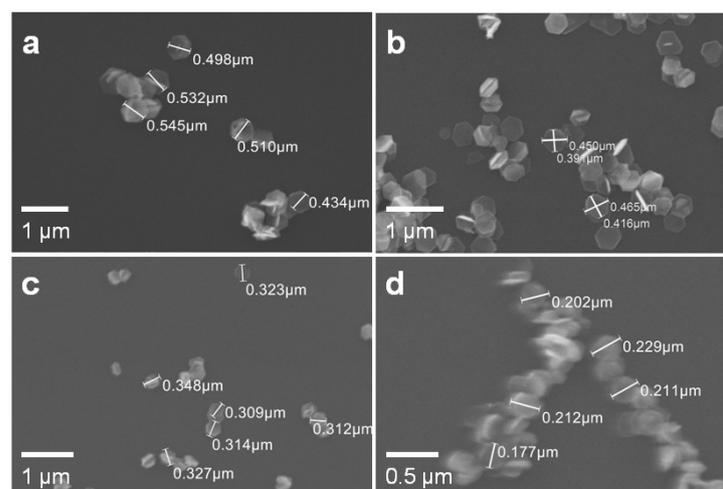


Abbildung 67: REM Aufnahmen der Sb_2Te_3 Hexagone, gebildet bei PVP* Konzentrationen von 3 Wt% (a), 10 Wt% (b), 20 Wt% (c) und 50 Wt% (d).

Mit steigender PVP* Konzentration (3, 10, 20 und 50 Wt%) nimmt der mittlere Durchmesser der hexagonalen Plättchen von ca. 500 nm auf ca. 200 nm ab. Da der Energiegewinn durch

Bildung einer kovalenten Bindung größer als der durch Bildung einer Van-der-Waals-Wechselwirkung ist, erfolgt das Wachstum auch hier bevorzugt in *a*- und *b*-Richtung. Aufgrund der Monodispersität der Hexagone kann man bei dieser Synthese außerdem von einer schnellen Nukleation und einem langsamen Partikelwachstum ausgehen.^[153]

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind kurz in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Einflüsse der verschiedenen Reaktionsparameter auf die Sb_2Te_3 -Partikelsynthesen.

	Einfluss auf das Thermolyseprodukt
Einsatz von DIPB + PVP*	kristalline hexagonale Sb_2Te_3 -Nanoplättchen, verhindert Agglomeration und Aggregation
Reaktionstemperatur (140 – 200 °C)	kein Einfluss auf die Partikelform oder -größe
Reaktionszeit	Reaktion nach 60 min vollständig
PVP*-Konzentration (3 – 50Wt%)	Abnahme des Partikeldurchmessers mit steigender PVP*-Konzentration (d = 500 → 200 nm)

Um das Potential der Sb_2Te_3 Nanoplättchen (synthetisiert mit 10 Wt% PVP*) zu demonstrieren, als thermoelektrisches Material zu fungieren, wurden einige kalt-gepresste Pellets hergestellt und charakterisiert. Diese Pellets wurden entweder zusätzlich einem anschließenden Tempersschritt unterzogen oder ungetempert vermessen. Alle Transporteigenschaften wurden in Pressrichtung des Pellets gemessen. Die kalt-gepressten Pellets hatten vor dem Temperprozess eine Dichte von 5.6 g/cm^3 und nach dem Tempern bei 350 °C hatten sie eine Dichte von 5.75 g/cm^3 . Diese Werte entsprechen 85% bzw. 87% der Bulkdichte von Sb_2Te_3 mit 6.57 g/cm^3 . Diese relativ hohe Porosität und die beim Pressen erzielte bevorzugte Orientierung der Nanoplättchen im ungetemperten Pellet sind in Abbildung 68 als REM Aufnahmen der Oberfläche und des Pelletquerschnitts abgebildet.

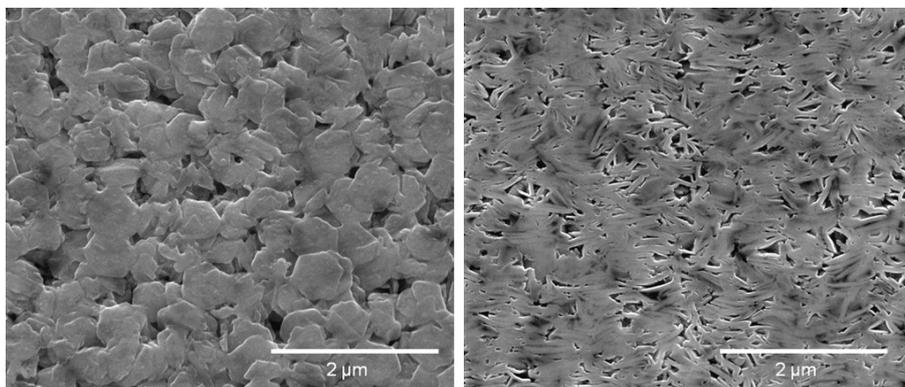


Abbildung 68: REM Aufnahmen der Sb_2Te_3 Hexagone im ungetemperten Pellet, mit Sicht auf die Oberfläche des Pellets (links) und mit Sicht auf den Querschnitt (rechts).

Da die bevorzugte Orientierung der Nanohexagone senkrecht zur Pressrichtung verläuft, kann man davon ausgehen, dass die Messung der Transporteigenschaften in die kristallographische c -Richtung erfolgt. Die resultierenden Messergebnisse werden für das getemperte und das thermisch unbehandelte Pellet in Abbildung 69 dargestellt.

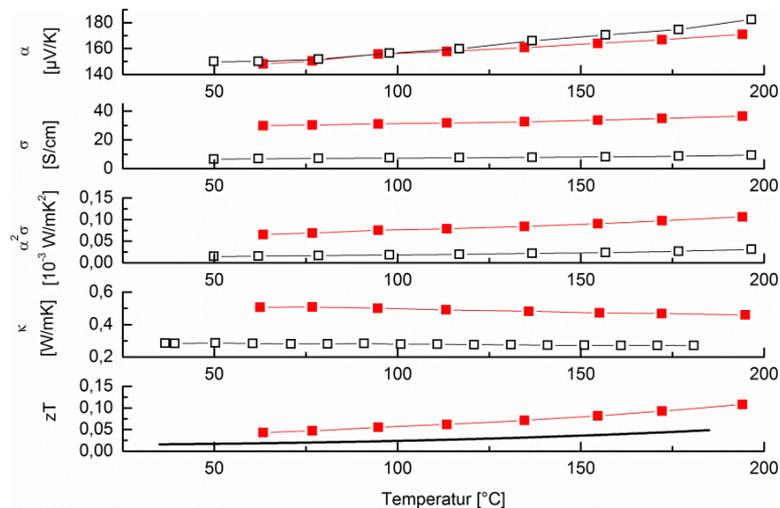


Abbildung 69: Charakterisierung der thermoelektrischen Transporteigenschaften der kalt-gepressten Pellets zwischen 25 und 200 °C (ungetempertes Pellet in schwarz; getempertes Pellet rot, hier wurden wiederholte Messungen durchgeführt, der Übersicht halber wir nur die dritte Messreihe abgebildet).

Der Seebeckkoeffizient α erreicht Werte zwischen 145 und 170 $\mu\text{V/K}$, welche nahezu identische für alle Messungen und unabhängig von der Temperatur der Probe sind. Das positive Vorzeichen des Seebeckkoeffizienten zeigt eindeutig, dass es sich bei dem Material um einen intrinsischen p-Halbleiter handelt. Bezogen auf die thermoelektrischen Eigenschaften ist der Seebeckkoeffizient der einzige Wert, der ausschließlich abhängig von der Materialchemie ist. Dementsprechend sind die ermittelten hohen Werte für α unabhängig von der Größe und Form der Sb_2Te_3 Nanoplättchen. Vielmehr resultieren die Werte aus der Reinheit der Sb_2Te_3 Kristalle, die nur sehr leicht tellurdefizitär sind. Die unterstöchiometrische Tellurkonzentration im Sb_2Te_3 ist das Resultat der Ausbildung des sogenannten *Sb-antisite* Defekts. Dabei besetzen Sb Atome Gitterplätze des Tellurs im Sb_2Te_3 Kristall, was einer Sb Dotierung des Antimontellurids entspricht. Einkristalline Sb_2Te_3 Referenzmaterialien besitzen Seebeckkoeffizienten von ca. 80 – 90 $\mu\text{V/K}$ ^[154], die deutlich niedriger als die hier vorgestellten Werte sind. Der Grund dafür liegt in dem elektronischen Einfluss der *antisite* Defektkonzentration im Sb_2Te_3 . Der *antisite* Defekt ist ein intrinsischer Effekt im Sb_2Te_3 Kristallwachstum und schwer vermeidbar. Kürzlich berichteten *Borca-Tasciuc und Ramanath* von einer mikrowelleninduzierten *Dual-Source-Precursor* Synthese für Sb_2Te_3 Nanoplättchen, bei der die Dotierung mit Schwefel zu einer niedrigeren *Sb-antisite* Defektkonzentration und einem höheren Seebeckkoeffizienten

fürte.^[155] Obwohl in der hier vorgelegten Studie keine Schwefeldotierung vorgenommen wurde, zeigt die Literaturstudie ganz eindeutig, wie wichtig das Einstellen der richtigen Stöchiometrie der Sb_2Te_3 Kristalle ist. Durch die Thermolyse des *Single-Source-Precursors* $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ werden sehr reine Nanohexagone gewonnen, sodass das Zuführen von Dotierungssubstanzen wie Schwefel während der Synthese nicht nötig ist. Ähnlich hohe Seebeckkoeffizienten wurden vor Kurzem für elektrochemisch abgeschiedene Sb_2Te_3 Dünnschichten erzielt.^[156]

Obwohl die Seebeckkoeffizienten für die Sb_2Te_3 Pellets sehr hoch sind, werden für die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ nur relativ niedrige Werte gemessen. Für die thermisch unbehandelte Probe steigen die Werte von 6 auf 9 S/cm. Für das getemperte Pellet steigen die Werte von 30 auf 36 S/cm. Die Tatsache, dass die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, kann ein Hinweis auf mögliche „hopping“ Prozesse sein. Der „hopping“ Prozess bezeichnet die Wanderung von positiven Ladungsträgern („Löchern“) hin zu einer angelegten Kathode, an der die Löcher anschließend mit Elektronen des externen Stromkreises rekombinieren. Da der Seebeckkoeffizient nach dem Tempern konstant bleibt, die elektrische Leitfähigkeit aber zunimmt, kann ausgeschlossen werden, dass durch das Tempern zusätzliche Ladungsträger aktiviert werden. Jedoch ist es ein Beweis dafür, dass die Nanopartikel untereinander im Kontakt stehen und elektrische Ladungsträger austauschen. Typischerweise sollte ein ideales thermoelektrisches Material eine Dichte von annähernd 100% haben, da mit steigender Porosität die Mobilität der elektrischen Ladungsträger sinkt. *Mehta et al.* konnte zeigen, dass für kalt-gepresste und gesinterte Pellets von Sb_2Te_3 Nanoplättchen mit einer Dichte von ungefähr 92%, zT Werte von 0.7 erreicht werden können.^[155]

Die thermische Leitfähigkeit κ wies für das ungetemperte Pellet sehr niedrige Werte von 0.29 bis 0.27 W/m·K auf, während für das gesinterte Pellet Werte von 0.51 bis 0.46 W/m·K gemessen wurden. Einkristallines Sb_2Te_3 besitzt eine thermische Leitfähigkeit von 1.6 W/m·K entlang der kristallographischen c -Achse bei RT.^[140] Demnach wurde die thermische Leitfähigkeit deutlich durch die Nanoskalierung der Kristallite und die Porosität im Pellet gesenkt. Die von *Mehta et al.* vorgestellten Sb_2Te_3 Pellets besaßen eine thermische Leitfähigkeit von ungefähr 1.36 W/m·K.^[155] Durch die Anwendung des Wiedemann-Franz Gesetzes $\kappa_e = L\sigma T$ (mit $L = 1.66 \times 10^{-8} \text{ W}/(\Omega\text{K}^2)$ und $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$) konnten der elektronische Anteil κ_e und der phononische Anteil κ_L des Wärmetransports voneinander separiert werden. Der phononische Anteil κ_L der thermisch unbehandelten Probe betrug 0.28 – 0.26 W/m·K. Für die gesinterte Probe wurden Werte von 0.48 – 0.42 W/m·K errechnet. Die Literaturreferenz von *Mehta et al.* hatte einen phononischen Anteil an der thermischen Leitfähigkeit von ungefähr 0.35 W/m·K.^[155] Die Autoren begründeten diesen kleinen Wert zum einen durch ein vorgenommenes Schwefeldotierung, und zum anderen durch die

temperaturunabhängige Phononenbeugung an Grenzflächen der Nanoplättchen und der Poren. Da in dieser Studie ein Schwefeldoping nicht vorgenommen wurde, kann man davon ausgehen, dass hier ebenfalls eine Phononenbeugung für die niedrige thermische Leitfähigkeit verantwortlich war.

Der ermittelte *figure of merit* zT beträgt für die ungetemperte Probe 0.08 bei 180 °C und für das getemperte Pellet 0.11 bei 195 °C.

Eine weitere Steigerung des zT -Werts konnte durch einen Sinterprozess im Vakuum realisiert werden. Durch diese Veränderung im Temperprozess konnten höchstwahrscheinlich Verunreinigungen (z.B. der in der Partikelsynthese eingesetzte *capping agent*) entfernt werden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit des Pellets erheblich gesteigert wurde. Die dabei erzielten Werte werden graphisch in Abbildung 70 dargestellt.^[157]

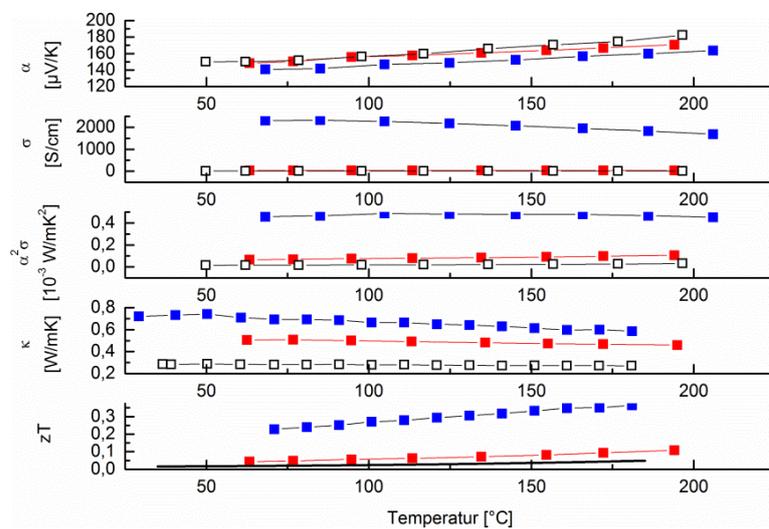


Abbildung 70: Charakterisierung der thermoelektrischen Transporteigenschaften der kalt-gepressten Pellets zwischen 20 und 205 °C (ungetempertes Pellet in schwarz; bei Normaldruck getempertes Pellet rot, im Vakuum getempertes Pellet blau).

Die Dichte des Pellets, das im Vakuum (ca. 10^{-4} mbar) gesintert wurde, beträgt 5.744 g/cm^3 und entspricht damit ungefähr 89% der Bulk Sb_2Te_3 -Dichte. Der Seebeckkoeffizient α des im Vakuum getemperten Pellets mit $140 - 163 \text{ } \mu\text{V/K}$ entspricht in etwa denen des einfach kalt-gepressten und des unter Normaldruck getemperten Pellets. Die weitere Verdichtung resultiert aber in einer stark gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit σ mit $2.25 \cdot 10^3 - 1.6 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$. Verglichen mit dem bei Normaldruck getemperten Pellet ist die elektrische Leitfähigkeit um fast das Hundertfache gesteigert. Dies geschieht aufgrund der Entfernung von Verunreinigungen und der damit verbundenen Steigerung der Mobilität der Ladungsträger. Im Gegensatz dazu erhöht sich die thermische Leitfähigkeit κ nur um ca. $0.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, auf $0.72 - 0.59 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Der daraus resultierende zT Wert beträgt für das im

Vakuum getemperte Pellet 0.36 bei 180 °C und ist damit dreimal so hoch wie der zT Wert für das bei Normaldruck getemperte Pellet.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Precursor $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ hervorragend geeignet ist, um ein stöchiometrisch hochdefiniertes Sb_2Te_3 , mit einem sehr hohen Seebeck-Koeffizienten zu synthetisieren. Von Nachteil war jedoch die geringe elektrische Leitfähigkeit, hervorgerufen durch Verunreinigungen aus der Partikelsynthese, weil der *capping agent* nicht komplett von den Partikeln zu entfernen ist. Dementsprechend wurde eine Partikelsynthese benötigt, in der keine schwer entfernbaren *capping agents* benötigt werden. Ein möglicher Ansatz könnte sein, die Partikelsynthesen in ionischen Flüssigkeiten durchzuführen. Dadurch sollte es möglich sein ein nanostrukturiertes Material, ohne Verunreinigungen durch *capping agents*, innerhalb weniger Minuten mittels Mikrowelle zu synthetisieren, da diese leichter von der Partikeloberfläche zu entfernen sind.

Diese Studien wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Anja Verena Mudring und mit der Arbeitsgruppe von Dr. Gabi Schierning im Rahmen des SMILE Projekts durchgeführt. Dabei wurde der Precursor $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ in einer Mikrowellensynthese in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten (C_4mimBr) thermolysiert. Dadurch soll ein Material synthetisiert werden, das sowohl einen sehr hohen Seebeck-Koeffizienten als auch eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit besitzt. In dem letzten Schritt soll die Pressmethode dahingehend optimiert werden, dass das kompaktierte thermoelektrische Material eine gewisse Porosität aufweist, wodurch die thermische Leitfähigkeit optimiert werden soll. Erste thermoelektrische Messungen an den Materialien, die in ionischen Flüssigkeiten synthetisiert wurden, ergeben einen zT -Wert von 1.5 bei ungefähr 300 °C.

Thermolyse von Et_2SbTeEt

Nachdem $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ als geeigneter *Single-Source-Precursor* identifiziert war, sollten alternative *Single-Source-Precursoren* hinsichtlich der Bildung von Sb_2Te_3 Nanopartikeln untersucht werden. Das Diethyl(ethyltelluro)stiban Et_2SbTeEt (**12**) erschien dabei ein vielversprechender Precursor zu sein. **12** wurde erstmals von *Dickson et al.* als *Single-Source-Precursor* zur Synthese von Sb_2Te_3 Schichten in einem MOCVD Prozess eingesetzt.^[104] Die Autoren verwendeten den Precursor bei Temperaturen von 200 – 400 °C in Gegenwart von H_2 , wobei sie jedoch nur einen antimonreichen $\text{Sb}_{1.6}\text{Te}$ Film erhielten. Ihre Untersuchungen zum Zersetzungsmechanismus von Et_2SbTeEt (**12**) zeigten, dass sich der Precursor oberhalb von 100 °C zersetzt. $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen belegten eindeutig, dass sich neben einem Feststoff auch SbEt_3 , $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$, TeEt_2 und Te_2Et_2 bildeten. Eine in dieser

Studie durchgeführte DSC Analyse zeigt das thermochemische Verhalten von **12** (siehe Abbildung 71).

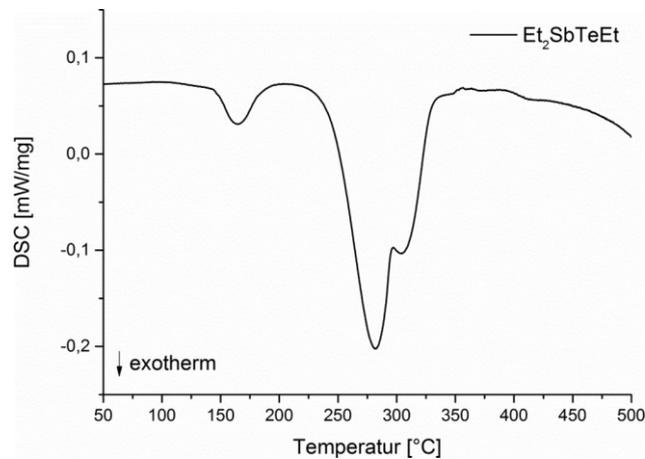


Abbildung 71: DSC Analyse von Et_2SbTeEt (**12**).

Die Verbindung **12** zersetzt sich ab einer Temperatur von 137 °C. Im weiteren Verlauf der DSC zersetzen sich zunächst das *in situ* gebildete TeEt_2 und danach das SbEt_3 . Das Vorhandensein von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ und Te_2Et_2 kann in der DSC nicht aufgeklärt werden, da beide Verbindungen ab ca. 130 °C thermolysieren und damit unter dem exothermen Signal für die Zersetzung von Et_2SbTeEt liegen. Dickson *et al.* postulierte einen radikalischen Zerfallsmechanismus, in dem sich sowohl $\text{SbEt}_2\cdot$ als auch $\text{TeEt}\cdot$ Radikale bilden.^[104] Durch die Bildung von $\text{SbEt}_2\cdot$ und $\text{TeEt}\cdot$ Radikalen lässt sich die große Anzahl an gebildeten Nebenprodukten erklären und zeigt gleichzeitig, dass es nicht möglich ist, eine einfache stöchiometrische Zerfallsreaktion wie im Falle des $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ zu formulieren.

Um Sb_2Te_3 Partikel aus **12** in Lösung zu synthetisieren, sollte die Zersetzungstemperatur deutlich unterhalb der Thermolysetemperaturen der *in situ* gebildeten TeEt_2 und SbEt_3 liegen. Dementsprechend erfolgte die Thermolyse von Et_2SbTeEt in Gegenwart von 3 Wt% PVP* in DIPB bei 160 °C. Die daraus resultierenden Sb_2Te_3 Partikel werden in Abbildung 72 dargestellt.

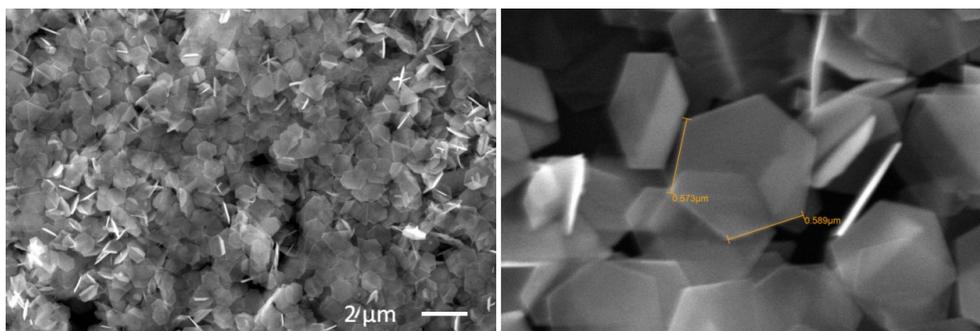


Abbildung 72: REM Aufnahmen der hexagonalen Sb_2Te_3 Nanoplättchen, gebildet durch die Thermolyse von Et_2SbTeEt in DIPB in Gegenwart von 3 Wt% PVP* bei 160 °C.

Die REM Aufnahmen zeigen deutlich, dass sich wie bei der Thermolyse von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ annähernd monodisperse hexagonale Sb_2Te_3 Nanoplättchen bilden. Diese besitzen einen Durchmesser von ca. $1.1 \mu\text{m}$, Kantenlängen zwischen $500 - 600 \text{ nm}$ und eine Dicke von $< 30 \text{ nm}$. Des Weiteren wurden EDX Messungen an den Hexagonen vorgenommen, die ein Sb/Te Atomverhältnis von 43/57 At% ergeben, das gut mit dem der vorher beschriebenen Sb_2Te_3 Nanoplättchen übereinstimmt. Das XRD der Nanohexagone bestätigt ebenfalls die phasenreine Bildung von kristallinem Sb_2Te_3 (siehe Abbildung 73). Alle hier gemessenen Reflexe können eindeutig den Reflexen von rhomboedrischem Sb_2Te_3 (PDF: 15-874) zugeordnet werden.

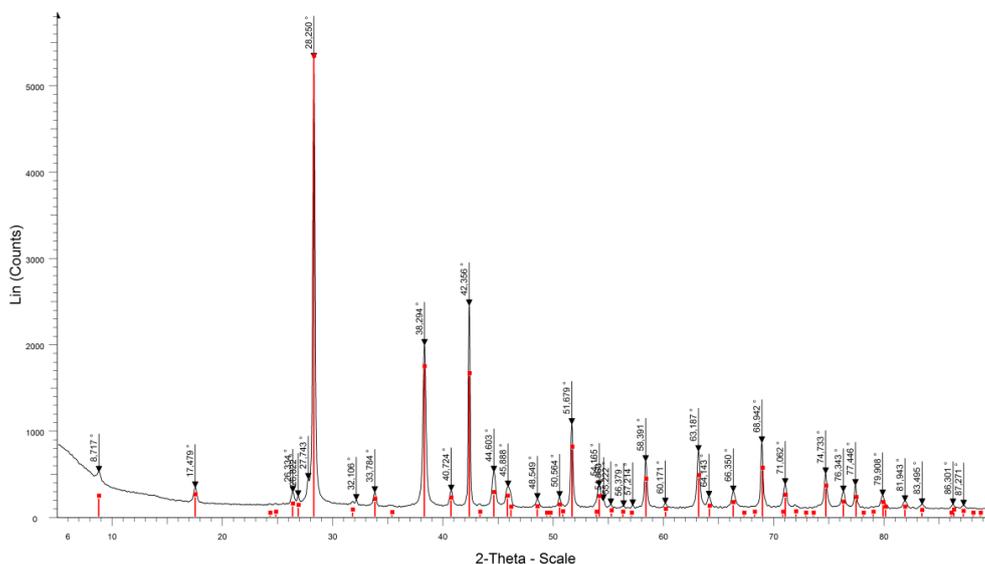


Abbildung 73: XRD der hexagonalen Sb_2Te_3 Nanoplättchen, gebildet durch die Thermolyse von Et_2SbTeEt in DIPB in Gegenwart von 3 Wt% PVP* bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Verglichen mit den oben beschriebenen hexagonalen Sb_2Te_3 Nanoplättchen ($\varnothing \approx 500 \text{ nm}$) aus der $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ Thermolyse, sind die nun erzeugten Hexagone im Durchmesser $\varnothing \approx 1.1 \mu\text{m}$ fast doppelt so groß. Da sowohl die PVP* Konzentrationen als auch die Temperaturen in beiden Synthesen beibehalten wurden, muss der Größenunterschied auf Unterschiede in den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Precursoren und/oder auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Nanoplättchen zurückzuführen sein. Weil in beiden Fällen annähernd monodisperse Partikelverteilungen erhalten wurden, sollten auch die Nukelationsgeschwindigkeiten relativ hoch sein. Da aber die hexagonalen Sb_2Te_3 Plättchen, generiert durch die Thermolyse von Et_2SbTeEt , ungefähr doppelt so groß sind, ist hier ein langsames Kristallwachstum wahrscheinlicher.

Kürzlich berichteten *Kim et al.* von einer Sb_2Te_3 Nanoplättchen Synthese, bei der sie den *Single-Source-Precursor* Ph_2SbTeR ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) bei $250 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ in Oleylamin thermolysierten. Sie erhielten dabei hexagonale Sb_2Te_3 Plättchen mit Kantenlängen von 0.4

– 2 μm und Dicken von ungefähr 20 – 50 nm.^[149] Erstaunlicherweise entsteht in der Thermolyse von Ph_2SbTeEt bei 250 °C auch Sb_2Te als Nebenprodukt, das aber durch eine Temperaturerhöhung auf 300 °C wieder verschwindet. Im Gegensatz dazu wird bei der thermischen Zersetzung von Ph_2SbTePh phasenreines Sb_2Te_3 bei 250 °C gebildet. Daraus schlossen die Autoren, dass sich der ethylsubstituierte Precursor Ph_2SbTeEt schlechter zur Synthese von Sb_2Te_3 Nanopartikeln eignet. In der hier vorgenommenen Studie wurde kein mehrphasiges System erhalten, obwohl Ethylreste sowohl am Sb als auch am Te verwendet wurden. Dementsprechend handelt es sich vermutlich um ein Problem der Temperaturwahl. Da sowohl *Dickson* als auch *Kim* bei Temperaturen von über 250 °C thermolysiert haben, ist es nicht ausgeschlossen, dass sich auch die entsprechenden Antimontrialkyle SbR_3 zersetzt haben. Demnach sollten sich tatsächlich Sb-reiche Sb_2Te Phasen bilden. Um diesen Effekt zu vermeiden, ist es notwendig, weit unterhalb der Zersetzungstemperatur des entsprechenden SbR_3 zu thermolysieren.

3.2.2.2 Antimonsulfid und -selenid

Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 gehören zu den Gruppe V-VI Halbleitern, die aufgrund ihrer Photosensibilität und elektrischen Eigenschaften sehr interessant für Anwendungen in der Photovoltaik^[158,159] und als thermoelektrisches Material^[138,160] sind. Wie Sb_2Te_3 gehören sie zu den Schichthalbleitern, die aber im Gegensatz zum rhomboedrischen Antimontellurid in dem orthorhombischen Gitter *Pnma* (62) kristallisieren. In der Literatur finden sich zahlreiche Synthesemethoden von nanoskaligem Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 wie z.B. die Synthese von Sb_2E_3 -Dünnschichten über ALD^[161] und AACVD^[162] und die Synthese eindimensionaler Sb_2E_3 -Nanowires über den Polyolprozess^[163], die Solvothermalroute^[164] oder die gasinduzierte Reduktionsmethode^[165]. Zuletzt wurde zudem von Synthesen nanoskaliger Sb_2E_3 -Materialien berichtet, die über Thermolysereaktionen von *Single-Source-Precursoren* hergestellt wurden.^[93,159,162,166] Bei den eingesetzten *Single-Source-Precursoren* handelt es sich um Antimon(III)xanthogenate des Typs $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COR})_3$, -dithiocarbamate des Typs $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$, -dithiophosphate des Typs $\text{Sb}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)_3$, -diselenophosphate des Typs $\text{Sb}(\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2)_3$, um das Antimontrichlorid/Thioacetamid-Addukt $\text{Sb}(\text{III})(\text{thioacetamid})_2\text{Cl}_3$ sowie um Antimonthiolatkomplexe des Typs $\text{Sb}(\text{SR})_3$ und Antimonselenolatkomplexe des Typs $\text{Sb}(\text{SeR})_3$.

In dieser Studie soll die Eignung zwei neuer Klassen von *Single-Source-Precursoren*, nämlich die Klasse der Trialkylchalkogenostiborane R_3SbE ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{E} = \text{S}$, Se) und die Klasse der Bis(dialkylstibanyl)chalkogenane $\text{E}(\text{SbR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{E} = \text{S}$, Se), zur nass-chemischen Synthese von nanoskaligem Sb_2E_3 untersucht werden. Dazu wurden die

Precursoren R_3SbE bzw. $E(SbR_2)_2$ in DIPB oder OA bei niedrigen Temperaturen thermolysiert und der entstehende Feststoff wurde mit MeOH und $CHCl_3$ aufgereinigt.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden thermische Analysen der Precursoren mittels DSC unternommen, um die jeweiligen Zersetzungstemperaturen der einzelnen Precursoren zu ermitteln. Die dabei gemessenen Thermodatens sind graphisch in Abbildung 74 dargestellt. Et_3SbS und Et_3SbSe sind weiße Feststoffe, die bei einer Temperatur von ca. $130\text{ }^\circ\text{C}$ schmelzen und gelbe Flüssigkeiten bilden. Nach dem Schmelzprozesses beginnt der Precursor sich zu zersetzen, wobei zunächst ein roter und bei höheren Temperaturen ein schwarzer Feststoff gebildet wird.

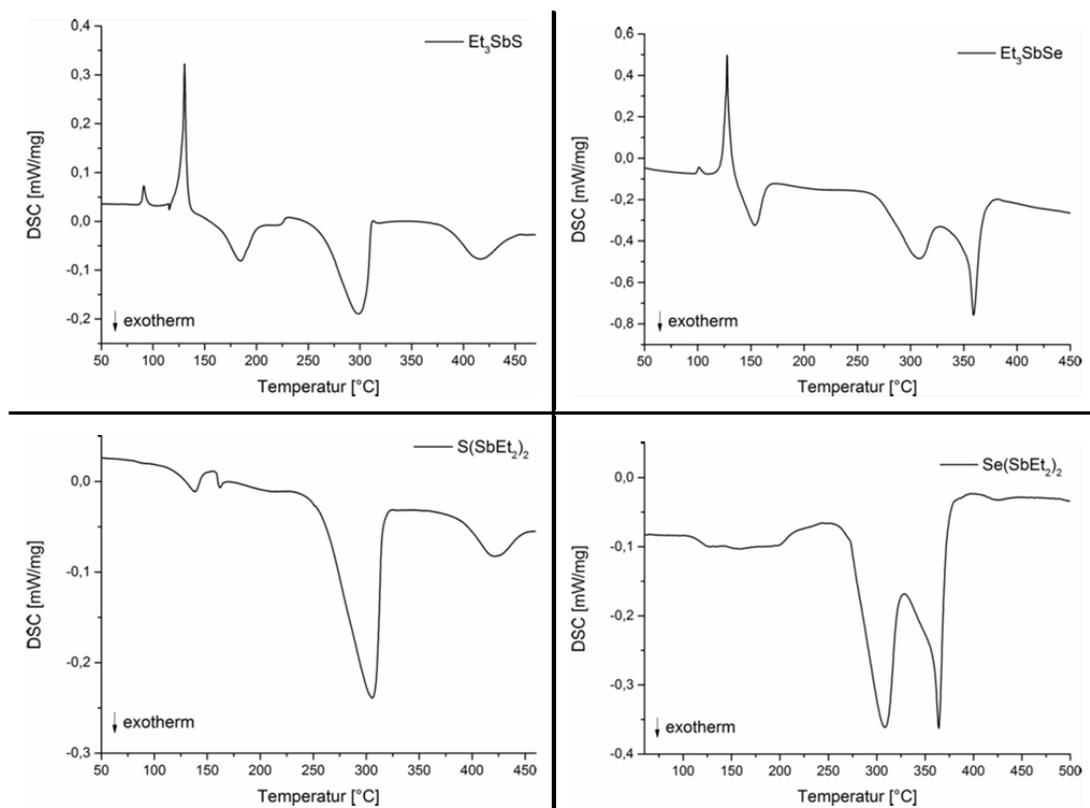


Abbildung 74: Darstellung der DSC Analysen von Et_3SbS (oben links), von Et_3SbSe (oben rechts), von $S(SbEt_2)_2$ (unten links) und von $Se(SbEt_2)_2$ (unten rechts).

Aus den DSC Darstellungen ist weiterhin ersichtlich, dass sich bei der Thermolyse ebenfalls $SbEt_3$ bildet, das sich ab ca. $250\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Im Verlauf der Messung kann noch ein weiterer exothermer Prozess beobachtet werden. Bei diesem exothermen Signal handelt es sich um die thermische Zersetzung von SEt_2 (ab $360\text{ }^\circ\text{C}$) bzw. $SeEt_2$ (ab $330\text{ }^\circ\text{C}$). Eine NMR Untersuchung, bei der Et_3SbS bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ thermolysiert wurde, bestätigt zwar die Bildung von $SbEt_3$ und SEt_2 , zeigt aber auch, dass sich zudem noch mindestens drei weitere Zersetzungsprodukte mit S–Et Funktionen bildeten, die leider nicht identifiziert werden konnten.

Im Gegensatz zu den Triethylchalkogenostiboranen liegen die Bis(diethylstibanyl)-chalkogenane $S(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ als gelbliche Flüssigkeiten vor. Die Thermolyse dieser Precursoren beginnt schon ab ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ und liegt damit ungefähr $30\text{ }^\circ\text{C}$ niedriger als die Zersetzungstemperatur der Triethylchalkogenostiborane. Außerdem werden wieder exotherme Signale für die Thermolyse von SbEt_3 und SEt_2 bzw. SeEt_2 erfasst. Vorausgehende Studien von *Breunig et al.* zeigten, dass sich Verbindungen des Typs $S(\text{SbR}_2)_2$ schon bei RT zersetzen und das entsprechende SbR_3 und Sb_2S_3 bilden.^[68] Die DSC und NMR Studien der potentiellen Precursoren zeigen deutlich, dass es sich bei den Thermolysereaktionen um komplexere Zerfallsmechanismen handelt. Da es z.B. in den NMR Studien keine Hinweise für die Bildung von Ethen gibt, ist eine mögliche β -H-Eliminierung unwahrscheinlich. Vermutlich handelt es sich hier vielmehr um einen radikalischen Zerfallsmechanismus, bei dem mehrere Zerfallsprodukte gebildet werden. Aus den DSC Messungen wird deutlich, dass sich die Precursoren ab einer Temperatur von ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ (für $\text{E}(\text{SbEt}_2)_2$) bzw. $130\text{ }^\circ\text{C}$ (für Et_3SbE) zersetzen.

Thermolyse von $S(\text{SbEt}_2)_2$ und Et_3SbS

Für die Partikelsynthesen wurde zunächst Et_3SbS vorgelegt und mit DIPB und PVP* versetzt. Da die Löslichkeit des Precursors in DIPB nicht gut ist, bildet sich eine gelbe/orange Suspension, die dann für 14 h bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Am Ende der Reaktion hat sich rote Suspension gebildet, die mit MeOH versetzt wurde, wobei ein roter Feststoff ausfiel, der mehrfach mit CHCl_3 gewaschen wurde. XRD Messungen zeigten, dass dieser rote Feststoff amorph ist. Nachdem die rote Reaktionslösung für weitere 4 h auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, färbt sie sich anschließend innerhalb von wenigen Minuten schwarz (siehe Abbildung 75).

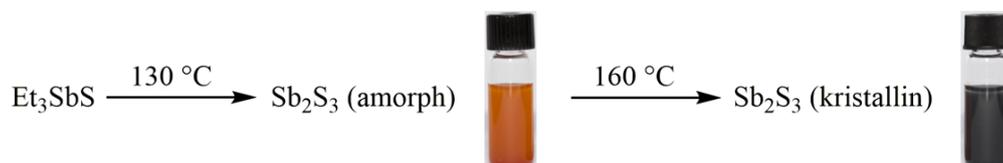


Abbildung 75: Sb_2S_3 Synthese durch die Thermolyse von Et_3SbS in DIPB erst für 14 h bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ und dann für 4 h bei $160\text{ }^\circ\text{C}$. Gezeigt sind hier Fotografien der Dispersionen der erhaltenen Feststoffe in CHCl_3 .

Im Gegensatz zu der Synthese bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ wird bei einer Temperatur von $160\text{ }^\circ\text{C}$ kristallines schwarzes Sb_2S_3 gebildet. Die Kristallinität kann durch eine XRD Messung (siehe Abbildung 76) bestätigt werden. Die gemessenen Reflexe stimmen mit denen vom orthorhombischen Sb_2S_3 (PDF: 42-1393) überein.

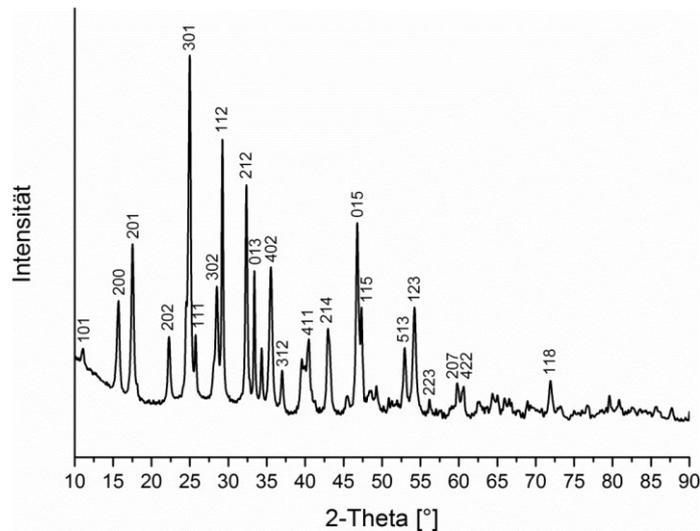


Abbildung 76: XRD der kristallinen Sb_2S_3 Partikel, synthetisiert bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und PVP*.

In der Synthese von Sb_2S_3 kann der amorph-zu-kristallin Phasenwechsel (rot/schwarz) optisch sehr gut beobachtet werden. Diese charakteristische Farbänderung entspricht der Kristallisation des Sb_2S_3 und tritt in dieser Studie ab einer Temperatur von ca. $140\text{ }^\circ\text{C}$ ein. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich amorphes Bulk- Sb_2S_3 ab einer Temperatur von $160\text{ }^\circ\text{C}$ in schwarzes kristallines Sb_2S_3 umwandelt.^[167] Tiekink und White synthetisierten Sb_2S_3 Partikel durch die Thermolyse verschiedener *Single-Source-Precursoren* in Wasser und Ethylenglykol bei $120\text{ }^\circ\text{C}$, $160\text{ }^\circ\text{C}$ und $200\text{ }^\circ\text{C}$.^[162] Die Autoren beobachteten ebenfalls die charakteristische Farbveränderung für die Kristallisation von Sb_2S_3 , jedoch erst bei einer Temperatur von ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$. Im Gegensatz dazu konnten Wang *et al.* kristallines Sb_2S_3 durch einen Hydrothermalprozess mit $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$, CTAB und Thioacetamid schon ab Temperaturen von $160\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugen, obwohl Synthesen bei $155\text{ }^\circ\text{C}$ nur amorphes rotes Sb_2S_3 liefern.^[168] In der Publikation von Son *et al.*, in der SbCl_3 und elementarer S in Oleylamin umgesetzt wurden, wird von der Synthese kristalliner Sb_2S_3 Nanodrähte ab $175\text{ }^\circ\text{C}$ berichtet.^[169] Diese Beobachtungen zeigen, dass sowohl die Precursoren als auch die Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Kristallinität und Kristallisationstemperatur von Sb_2S_3 haben.

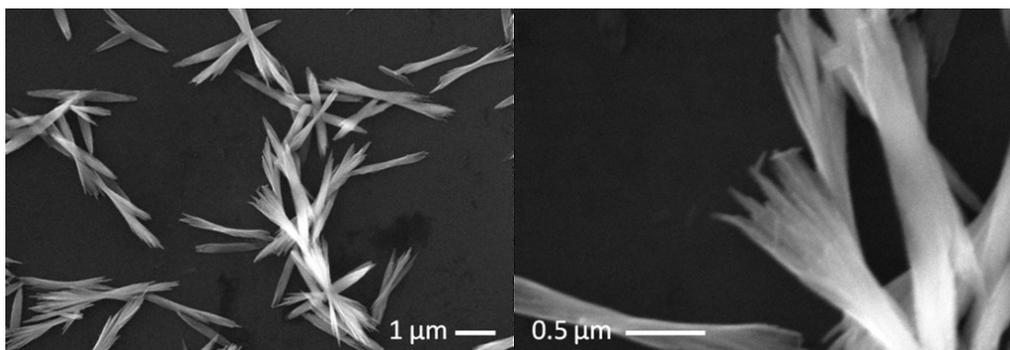


Abbildung 77: REM Bilder der kristallinen Sb_2S_3 Partikel, synthetisiert bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und PVP*.

Die REM Aufnahmen in Abbildung 77 zeigen die kristallinen Sb_2S_3 Partikel, die bei der Thermolyse von Et_3SbS in DIPB in Gegenwart von PVP^* bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ entstanden. Die Form der Partikel lässt sich am besten als in der Mitte verknüpfte Bündel beschreiben, die an den Enden ausfransen. Bei genauerer Betrachtung ist ersichtlich, dass es sich bei den Fransen um Nanodrähte handelt, die einen Durchmesser von ca. 30 nm haben. Die Nanobündel sind $1 - 4\text{ }\mu\text{m}$ lang und in der Mitte etwa $100 - 300\text{ nm}$ dick. EDX Messungen an den Nanobündeln ergeben ein leicht erhöhtes $\text{Sb}:\text{S}$ -Verhältnis von $42:58\text{ At}\%$.

In der folgenden Sb_2S_3 Partikelsynthese wurde der Precursor direkt für 14 h bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und in Gegenwart von PVP^* thermolysiert. Auch hier konnte zunächst eine rote Suspension beobachtet werden, die sich ab ungefähr $140\text{ }^\circ\text{C}$ schwarz färbte. Nach der Aufarbeitung wurde ein schwarzer Feststoff erhalten, dessen Kristallinität und chemische Zusammensetzung mittels XRD bestätigt und der als Sb_2S_3 identifiziert werden konnte. REM Aufnahmen dieser Sb_2S_3 Partikel sind in Abbildung 78 dargestellt.

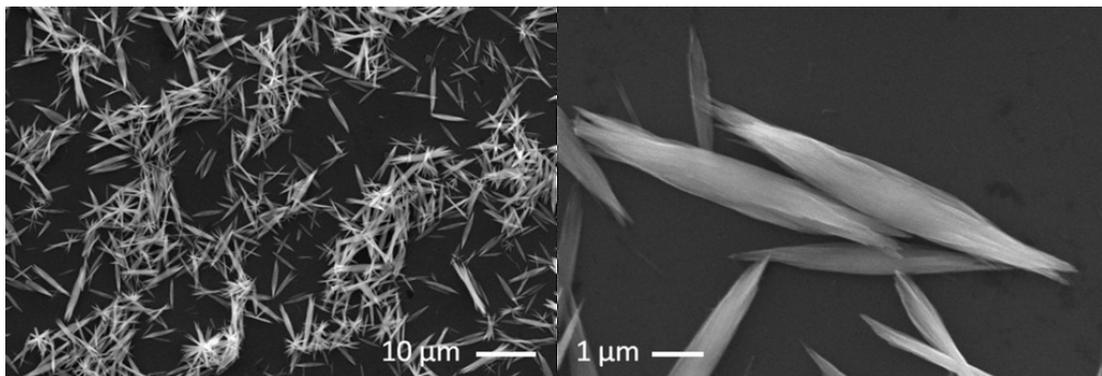


Abbildung 78: REM Bilder der kristallinen Sb_2S_3 Partikel, synthetisiert bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und PVP^* .

Verglichen mit den Partikeln, die bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert wurden, haben die hier abgebildeten Partikel die gleiche Nanobündelstruktur, sind aber bis zu $10\text{ }\mu\text{m}$ lang und mit bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ deutlich dicker. Dennoch sind auch hier einzelne sehr dünne Stränge mit einem Durchmesser von ca. $30 - 40\text{ nm}$ an den Enden der Bündel erkennbar. EDX Messungen der Bündel ergaben die gleiche chemische Zusammensetzung wie bei der Thermolyse zuvor.

Um den Einfluss des *capping agents* PVP^* auf die Partikelsynthese zu untersuchen, wurde eine weitere Thermolyse bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB, aber ohne PVP^* durchgeführt. Die REM Aufnahmen des schwarzen Feststoffs aus dieser Reaktion sind in Abbildung 79 dargestellt.

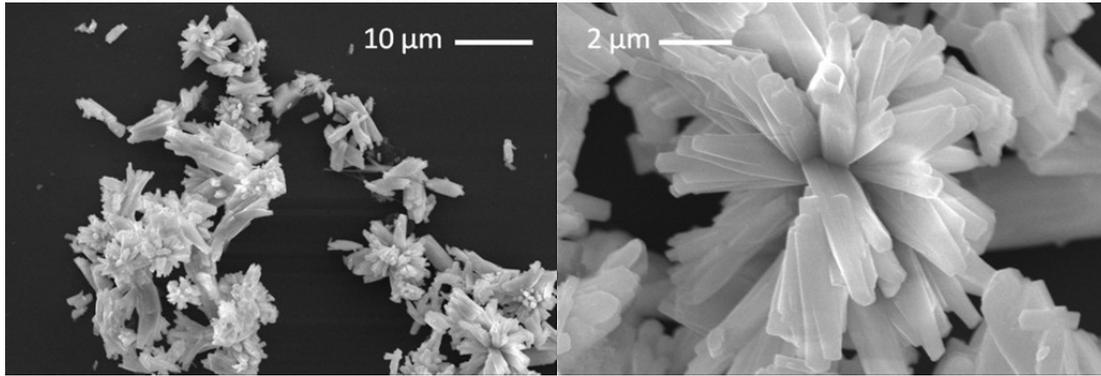


Abbildung 79: REM Bilder der kristallinen Sb_2S_3 Partikel, synthetisiert bei 170 °C in DIPB ohne PVP*.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Form dieser Partikel unregelmäßiger als die Form der zuvor gezeigten Sb_2S_3 Partikeln ist. Neben den Bündelstrukturen bilden sich jetzt vermehrt Blütenstrukturen aus, deren Stränge im Zentrum der Blüte zusammengewachsen sind. Die einzelnen Stränge sind bis zu 700 nm dick und damit deutlich dicker als die oben beobachteten Nanodrähte. EDX und XRD Messungen bestätigen wie zuvor, dass es sich bei dem schwarzen Pulver um kristallines Sb_2S_3 mit leicht erhöhtem Sb-Gehalt handelt.

Wird die Thermolysereaktion von Et_3SbS nicht mit DIPB, sondern in Oleylamin durchgeführt, kann bis zu einer Temperatur von 170 °C keine schwarze kristalline Sb_2S_3 Phase beobachtet werden. Die Reaktionslösung färbt sich zwar wie in DIPB rot, bleibt aber auch bei höheren Temperaturen rot. Der resultierende rote Feststoff ist laut XRD amorph, die EDX Messungen ergeben hingegen aber wieder ein Sb:S-Verhältnis von 42:58 At%. REM Aufnahmen zeigen wie erwartet keine definierten Partikelstrukturen, sondern einen amorphen Feststoff (Abbildung 80).

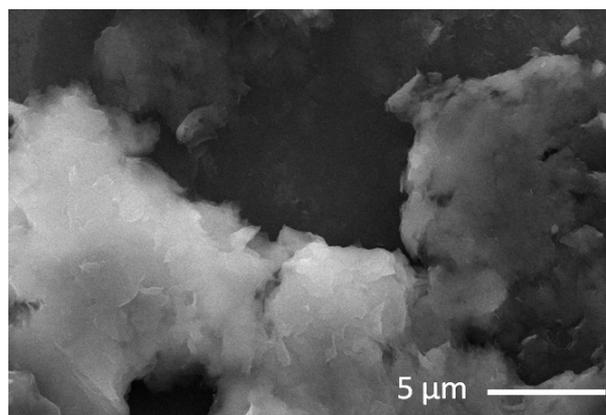


Abbildung 80: REM Aufnahme des amorphen Sb_2S_3 , synthetisiert bei 160 °C in Oleylamin.

Die Beobachtung, dass sich in Oleylamin bei Temperaturen von 170 °C kein kristallines Sb_2S_3 bildet, ist überraschend, da selbst bei der thermischen Zersetzung des Et_3SbS ohne Lösungsmittel eine schwarze kristalline Phase ab ca. 150 °C entsteht. Das bedeutet, dass das

Oleylamin die Kristallisation der Sb_2S_3 Partikel behindert, indem es die Kristallisationstemperatur heraufsetzt.

Wie schon oben erwähnt, sollte sich auch $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ als Precursor für die Synthese von Sb_2S_3 Partikeln bei niedrigen Temperaturen eignen. Im Gegensatz zum Et_3SbS zersetzt sich $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ schon bei Temperaturen von ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ und besitzt sehr gute Lösungseigenschaften. $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ bildet mit DIPB und PVP* eine blassgelbe Lösung, die beim Erhitzen erst ab ca. $140\text{ }^\circ\text{C}$ eine schwarze Dispersion hervorbringt. Diese beobachtete Kristallisationstemperatur stimmt mit der von Et_3SbS sehr gut überein. Im weiteren Verlauf wird die schwarze Dispersion dann mit MeOH versetzt, wobei sofort ein schwarzer Feststoff entsteht. Dieser kann durch mehrmaliges Dispergieren in CHCl_3 und Zentrifugieren aufgereinigt werden. Das Röntgendiffraktogramm des Feststoffs bestätigt die phasenreine Bildung von orthorhombischem Sb_2S_3 (PDF: 42-1393). REM Aufnahmen des schwarzen Feststoffs sind in Abbildung 81 dargestellt. Die EDX Analyse des Feststoffs ergab mit $\text{Sb}:\text{S} = 43:57\text{ At}\%$ eine leicht erhöhte Sb Konzentration.

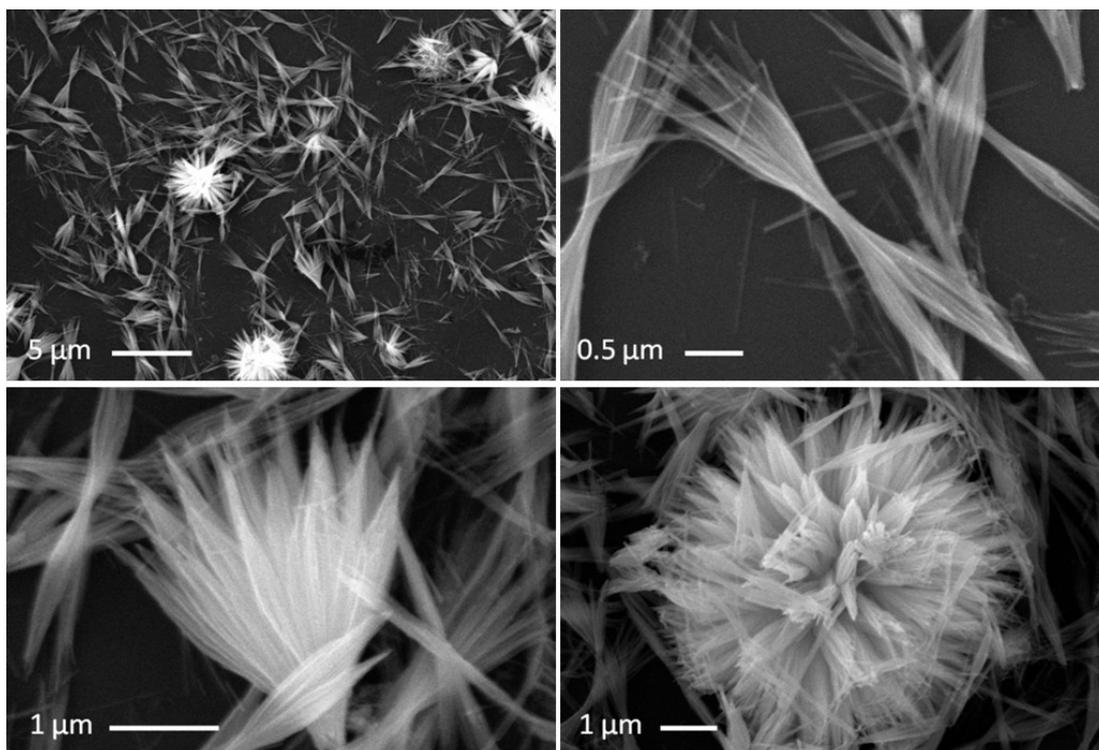


Abbildung 81: REM Bilder der kristallinen Sb_2S_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und PVP*. Oben rechts: Nanobündel und einzelne Nanodrähte; Unten links: halbiertes Nanobündel; Unten rechts: blütenartige Partikelstruktur.

Wie schon bei den Partikeln aus der Thermolyse von Et_3SbS in DIPB in Gegenwart von PVP* bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich hier ebenfalls Nanobündel, die jedoch mit Längen von bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ deutlich kürzer sind. Auch sind sie in der Mitte schmaler ($d < 150\text{ nm}$) und weisen an den Enden eine geringere Strangdichte auf. Der Durchmesser der Stränge ist mit $20 - 25\text{ nm}$

ebenfalls signifikant kleiner. Neben den Nanobündeln können aber noch einzelne Nanodrähte, halbierte Nanobündel und blumenartige Partikel beobachtet werden. Auffällig bei den Nanobündeln, den halben Nanobündeln und bei den blumenartigen Partikeln ist, dass alle Partikel dieselben dünnen Stränge ausbilden und von einem bestimmten Punkt aus wachsen. In den Nanobündeln stellt dieser Punkt die Mitte der Bündel dar, von der aus das Strangwachstum nach links und rechts erfolgt. Die Stränge der halbierten Nanobündel wachsen hingegen von der verjüngten Stelle der Partikel aus nur in eine Richtung. Stellt man sich die blütenartigen Partikel als Kugel vor, so geht das Wachstum vom Zentrum der Kugel aus. Um die Wachstumsrichtung der einzelnen Stränge zu bestimmen, wurden TEM Untersuchungen vorgenommen (siehe Abbildung 82). Diese belegten eindeutig, dass die einzelnen Stränge in $[001]$ Richtung, also in c -Richtung wachsen. Das FFT Abbild und das Elektronenbeugungsdiffraktogramm bestätigen zudem die Einkristallinität der Sb_2S_3 Stränge.

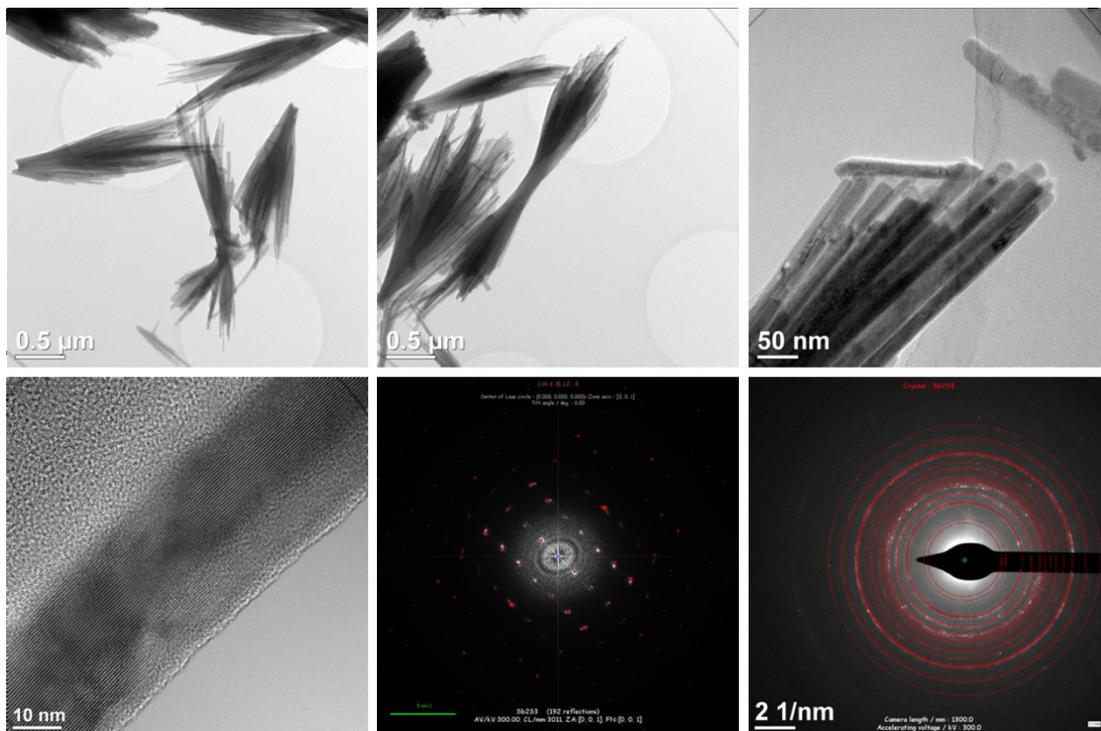


Abbildung 82: TEM Aufnahmen der Sb_2S_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ bei 170°C in DIPB und PVP*. Unten mittig: FFT Abbildung; Unten rechts: Elektronenbeugungsdiffraktogramm.

Diese Ergebnisse sind konsistent mit den zuvor durchgeführten Untersuchungen von *Wang et al.*, die ebenfalls bündelähnliche Strukturen beobachteten.^[168] Eine Erklärung für die Bildung der Sb_2S_3 Nanobündel kann ein von *Chen et al.* postulierter Mechanismus liefern.^[170] Sie beobachteten bei der Hydrothermalsynthese von $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$ und Thioacetamid in Gegenwart von PVP bei 180°C ebenfalls Sb_2S_3 Bündel, die Stränge enthielten und die in $[001]$ wuchsen. Die Autoren gingen davon aus, dass kurz nach der

Bildung der Kristallkeime PVP Moleküle bevorzugt an die (010) Kristallflächen der Keime koordinieren und damit ein anisotropes Wachstum zu Nanostäbchen in [001] Richtung fördern. Diese Nanostäbchen aggregieren dann zu den hier beobachteten Nanobündeln. Dieser Mechanismus erklärt auch die Bildung der großen Partikel in Abwesenheit von PVP* bei der Thermolyse von Et_3SbS in DIPB. Da keine Polymermoleküle an die Kristalloberflächen der Kristallkeime koordinieren, wird das Kristallwachstum auch nicht kinetisch kontrolliert bzw. gehemmt. Das Wachstum verläuft dennoch anisotrop in die [001] Richtung. Des Weiteren kommt es zu einer stärkeren Aggregation und Agglomeration der zunächst gebildeten Stäbchen. Das Resultat sind größere und dickere Sb_2S_3 Partikel, die vermehrt die blütenartige Form annehmen.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind kurz in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Einflüsse der verschiedenen Reaktionsparameter auf die Sb_2S_3 -Partikelsynthesen.

	Einfluss auf das Thermolyseprodukt
Einsatz von DIPB + PVP* (Et_3SbS)	Sb_2S_3 -Nanobündel, bis zu 10 μm lang und Fransen mit $d = 30 - 40 \text{ nm}$
Einsatz von DIPB + PVP* ($\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$)	Sb_2S_3 -Nanobündel, bis zu 5 μm lang und Fransen mit $d = 20 - 25 \text{ nm}$, zudem blütenartige Partikel
Reaktionstemperatur (DIPB)	$T < 140 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ rotes amorphes Sb_2S_3 $T > 140 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ schwarzes kristallines Sb_2S_3
Reaktionstemperatur (OA)	$T < 170 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ rotes amorphes Sb_2S_3
Reaktionszeit	Reaktion nach 60 min vollständig

Thermolyse von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ und Et_3SbSe

Im folgenden Abschnitt wird die Eignung der *Single-Source-Precursoren* Et_3SbSe und $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ zur Synthese von Sb_2Se_3 Partikeln untersucht. Die Zersetzungsreaktion von Et_3SbSe verläuft laut $^1\text{H-NMR}$ ähnlich zu der Thermolyse von Et_3SbS , wobei neben SbEt_3 und SeEt_2 noch weitere unidentifizierte Nebenprodukte entstehen. Die erste Thermolyse erfolgte bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ für 14 h in DIPB und in Gegenwart von PVP*. Der Precursor verhielt sich nahezu identisch wie das Et_3SbS , und begann ab ca. $140 \text{ }^\circ\text{C}$, eine schwarze Suspension zu bilden. Durch Fällen mit MeOH konnte ein schwarzer Feststoff erhalten werden, der anschließend mehrmals mit CHCl_3 gewaschen wurde. Das Röntgendiffraktogramm des Pulvers (siehe Abbildung 83) zeigt neben den erwarteten Reflexen für orthorhombisches Sb_2Se_3 , auch Reflexe für elementares rhomboedrisches Sb.

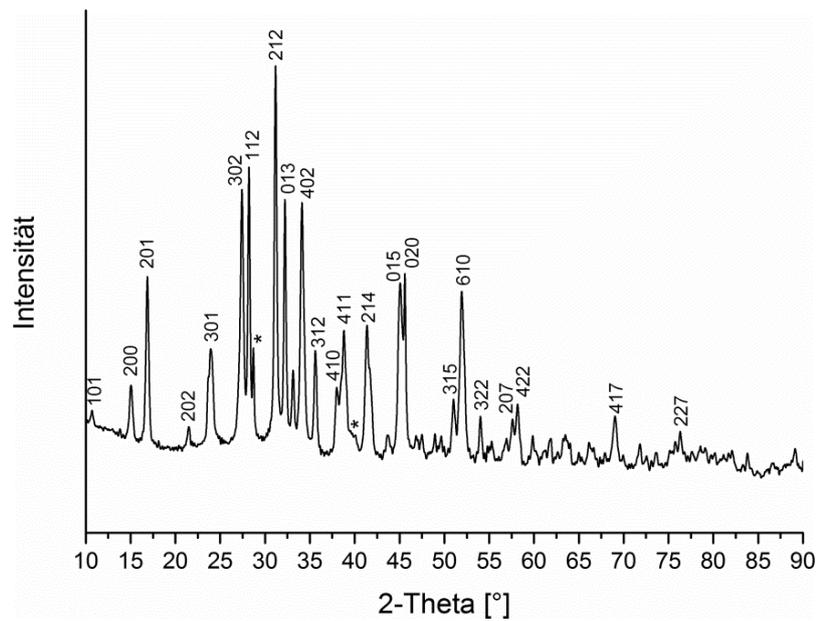


Abbildung 83: XRD des schwarzen Feststoffs aus der Thermolyse von Et_3SbSe in $\text{DIPB} + \text{PVP}^*$ bei 170 °C .
Indizierte Reflexe für Sb_2Se_3 (PDF-Nr. 01-075-1462); *-markierte Reflexe für Sb (PDF-Nr. 35-732).

REM Aufnahmen desselben Feststoffs sind in Abbildung 84 dargestellt.

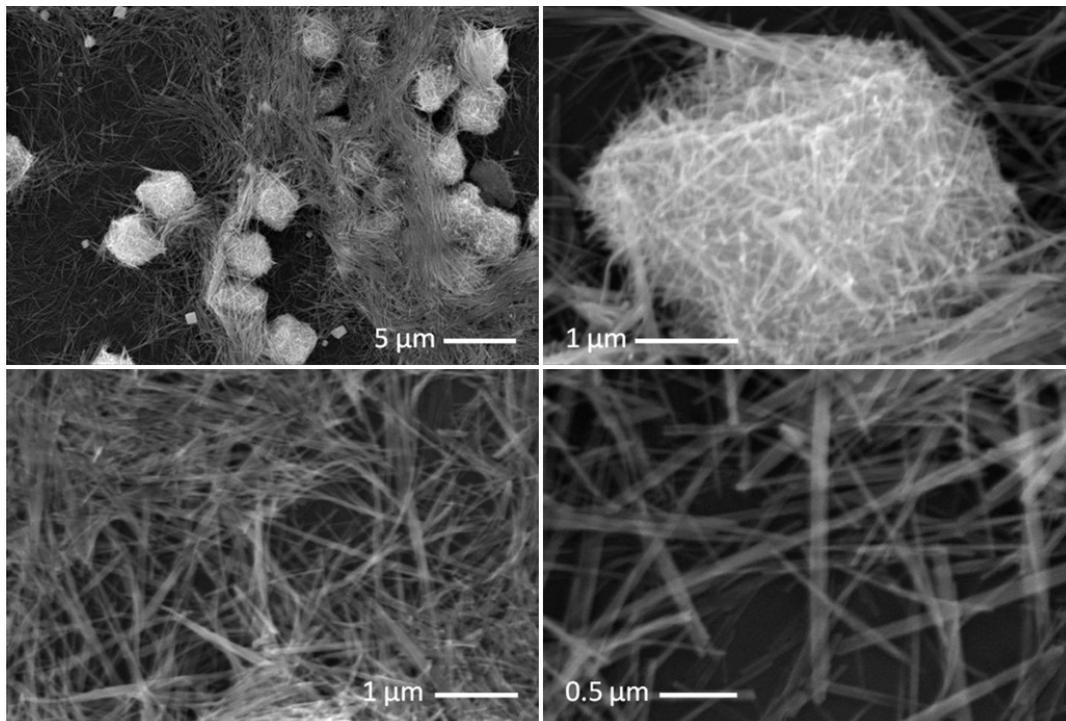


Abbildung 84: REM Bilder der kristallinen Sb_2Se_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von Et_3SbSe bei 170 °C in DIPB und PVP^* . Oben rechts: Agglomerat; Unten: einzelne Nanodrähte.

In den REM Aufnahmen können einzelne Nanodrähte, agglomerierte Nanodrähte und würfelförmige Partikel beobachtet werden. EDX Messungen ergaben, dass es sich bei den

einzelnen und den agglomerierten Nanodrähte um Sb_2Se_3 handelt, wobei die Agglomerate einen erhöhten Se Anteil mit $\text{Sb}:\text{Se} = 34:66 \text{ At}\%$ aufweisen. Dahingegen bestehen die würfelförmigen Partikel aus Sb. Die einzelnen Nanodrähte sind bis zu $5 \mu\text{m}$ lang und besitzen Durchmesser von $20 - 100 \text{ nm}$. Die Agglomerate sind ca. $4 \mu\text{m}$ im Durchmesser und die einzelnen agglomerierten Nanodrähte haben einen Durchmesser von $< 20 \text{ nm}$. Die größten würfelförmigen Sb Partikel haben Kantenlängen von ungefähr 600 nm . Dass sich elementares Sb bildet, ist ein überraschend. Eine mögliche Sb Quelle könnte das *in situ* gebildete SbEt_3 sein, das sich aber erst ab Temperaturen von ca. $240 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Da die Thermolyse bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte, dürfte sich das SbEt_3 nicht zersetzen, zumal die Thermolysen von Et_3SbS , $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ oder $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ auch *in situ* SbEt_3 generieren, aber kein elementares Sb bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ bilden. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, wurde die Thermolyse ein weiteres Mal bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Im XRD des schwarzen Feststoffs kann wieder neben den Reflexen von Sb_2Se_3 auch der größte Reflex für Sb beobachtet werden. Die REM Aufnahmen zeigen keine würfelförmigen Sb Partikel (siehe Abbildung 85).

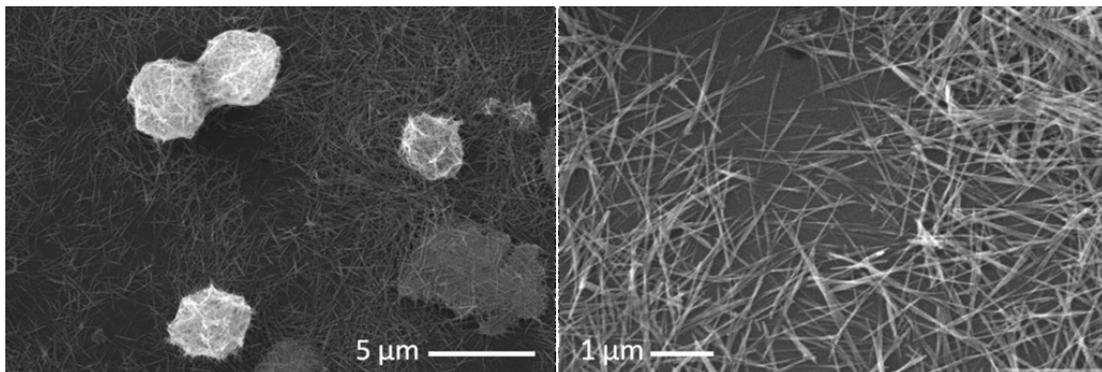


Abbildung 85: REM Bilder der kristallinen Sb_2Se_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von Et_3SbSe bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und PVP*.

Es bilden sich wieder einzelne Nanodrähte und die schon beobachteten Agglomerate. Die Durchmesser der einzelnen Drähte sind mit $20 - 60 \text{ nm}$ etwas schmaler als die der Partikel synthetisiert bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Die EDX Messungen der Drähte (Sb_2Se_3) und Agglomerate (Se reiches Sb_2Se_3) sind identisch mit den Partikeln, die bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert wurden. Zudem ist ersichtlich, dass Sb_2Se_3 im Gegensatz zum isostrukturellen Sb_2S_3 bei gleicher Reaktionsführung und gleicher Precursorklasse keine Nanobündel oder blütenartige Partikel bildet. Diese Analogie wurde zuvor von Wang^[168] und Xu^[170] beobachtet.

Auch eine weitere Thermolyse bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB ohne PVP* lieferte vergleichbare Ergebnisse. Das XRD deutet wieder auf das Vorhandensein von kleinen Mengen Sb hin, obwohl REM Aufnahmen (Abbildung 86) keine heterogene Partikelverteilung aufweisen.

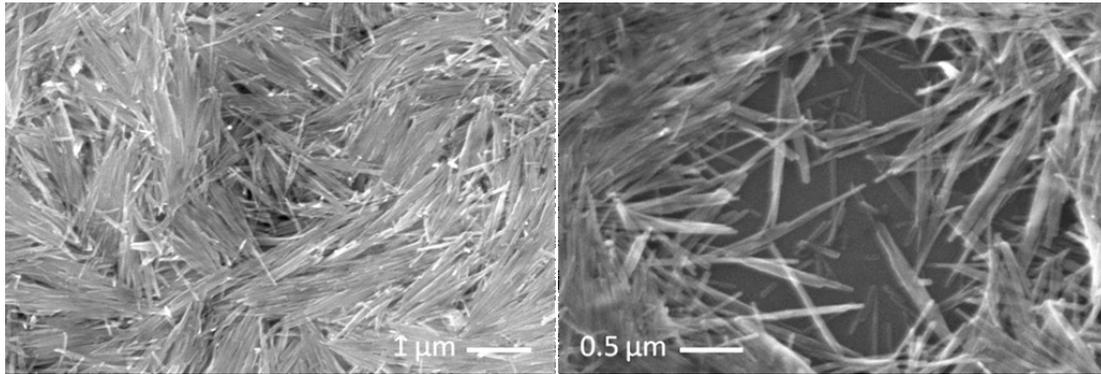


Abbildung 86: REM Bilder der kristallinen Sb_2Se_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von Et_3SbSe bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB ohne PVP^{*}.

Diesmal werden wieder Sb_2Se_3 Drähte und aber auch kürzere Stäbchen beobachtet. Diese besitzen Durchmesser von $20 - 130\text{ nm}$ und unterschiedliche Längen. Auch kann bei vielen Drähten und Stäbchen eine parallele Agglomeration mehrerer Partikel beobachtet werden. Diese Agglomeration lassen die Drähte unförmig erscheinen.

Eine Variation des Lösungsmittels in der Thermolyse von Et_3SbSe liefert überraschenderweise phasenreines Sb_2Se_3 . Anstelle von DIPB wurde nun Oleylamin verwendet. Die gemessenen Reflexe in den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen (siehe Abbildung 87) stimmen mit denen des Sb_2Se_3 (PDF-Nr. 01-075-1462) überein.

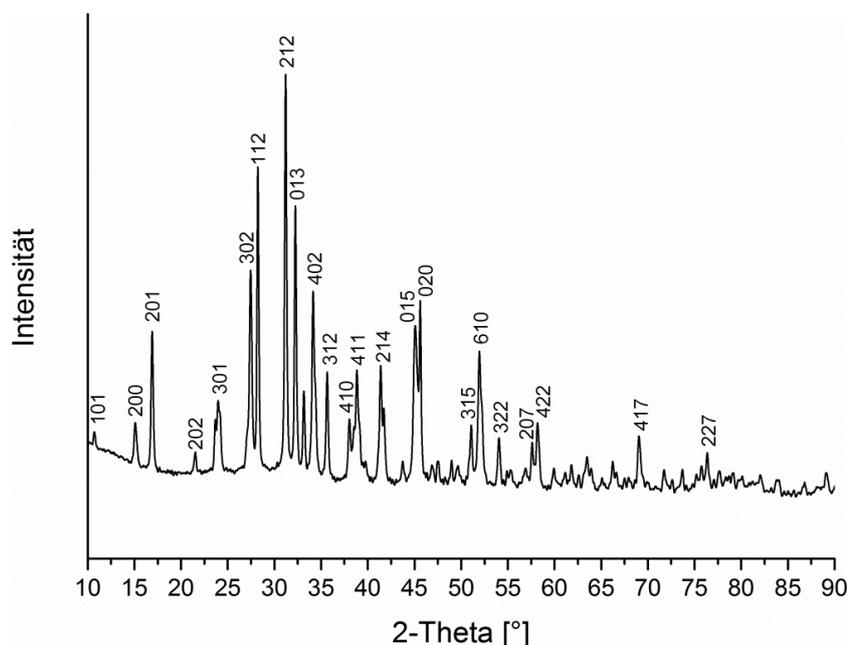


Abbildung 87: XRD des schwarzen Feststoffs aus der Thermolyse von Et_3SbSe in Oleylamin bei $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Diese Beobachtung ist sehr interessant, da es bei dem Einsatz von Oleylamin in der Thermolyse von Et_3SbS bis $170\text{ }^\circ\text{C}$ nicht möglich war, kristalline Partikel zu synthetisieren. Die REM Aufnahmen der phasenreinen Sb_2Se_3 Partikel (Abbildung 88) zeigen, dass sich

ebenfalls Drähte gebildet haben, die aber im Vergleich zu den vorherigen Drähten relativ groß sind.

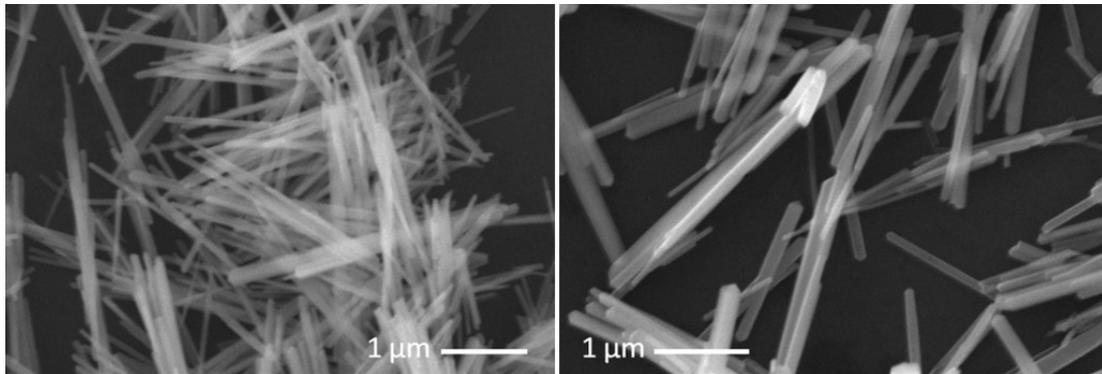


Abbildung 88: REM Bilder der kristallinen Sb_2Se_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von Et_3SbSe bei 150 °C (links) und bei 170 °C (rechts) in Oleylamin.

Die Durchmesser der abgebildeten Drähte belaufen sich auf 50 – 200 nm, doch ist keiner von ihnen länger als 5 µm. EDX Messungen beider Proben ergeben mit $\text{Sb}:\text{Se} = 41:59 \text{ At}\%$ dasselbe Ergebnis. Der Temperaturunterschied von 20 °C hat scheinbar weder Einfluss auf Zusammensetzung, die Form noch auf die Größe der Partikel. In der Literatur wird häufig von 1D Sb_2Se_3 -Nanodrähten berichtet. Die kleinsten bisher in Lösung hergestellten Nanodrähte haben einen Durchmesser von 30 – 50 nm und wurden durch einen Polyolprozess synthetisiert.^[165] Die Wachstumsrichtung ist wie im Falle der Sb_2S_3 Nanowire die [001] Richtung.

Dass bei den Thermolysen von Et_3SbSe in DIPB und PVP* stets zusätzliches elementares Sb gefunden wurde, wohingegen bei den Thermolysen in Oleylamin phasenreines Sb_2Se_3 erhalten wurde, lässt Rückschlüsse auf die mögliche Sb Quelle zu. Da die Temperatur in den entsprechenden Thermolysen identisch war, ist eine thermische Zersetzung von SbEt_3 oder eines Intermediates nicht wahrscheinlich. In Oleylamin werden Nanodrähte mit größeren Durchmessern ($d > 50 \text{ nm}$) gebildet. Die Zusammensetzung ist laut EDX über die komplette Probe hinweg dieselbe. Auffällig bei den Thermolysen in DIPB ist, dass teils sehr kleine Nanodrähte ($d < 20 \text{ nm}$) gebildet werden, die dann agglomerieren. Diese Agglomerate weisen einen Selenüberschuss von bis zu 8 At% auf. EDX Messungen an Übersichtsaufnahmen zeigen jedoch keinen Antimonüberschuss in der Probe. Eine mögliche Sb Quelle könnten demnach die agglomerierten antimondefizitären Nanodrähte sein. Da die Gibbs-Energie mit sinkendem Durchmesser der Partikel wächst, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Partikel während der Synthese der Ostwaldreifung unterliegen. In diesem Fall sollten sich aber größere Sb_2Se_3 Drähte statt der beobachteten Antimonpartikel und selenreichen Sb_2Se_3 Partikel bilden. Folglich ist sinnvoller, von einer Dispropor-

tionierungsreaktion der kleinen Sb_2Se_3 Drähte zu sprechen, bei der formal Sb^{3+} auf Sb^0 reduziert und Se^{2-} auf Se^0 oxidiert wird.

Bei dem Einsatz des Precursors $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ ist wieder ersichtlich, dass seine Löslichkeit erheblich besser ist als die des Et_3SbSe . Sowohl in DIPB als auch in Oleylamin entstanden hellgelbe Lösungen, die sich ab ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ erst rotbraun und ab ungefähr $140\text{ }^\circ\text{C}$ schwarz färbten. $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen der thermischen Zersetzung des Precursors zeigten, dass bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ SbEt_3 als einziges lösliches Produkt gebildet wird. Die Thermolysereaktionen wurden analog zu denen von Et_3SbSe in $\text{DIPB} + \text{PVP}^*$ und Oleylamin durchgeführt.

Die erste Partikelsynthese wurde in $\text{DIPB} + \text{PVP}^*$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Reaktionszeit von 14 h durchgeführt. Die resultierende schwarze Dispersion wurde mit MeOH versetzt, wobei ein schwarzer Feststoff ausfiel, der mehrmals mit CHCl_3 aufgereinigt wurde.

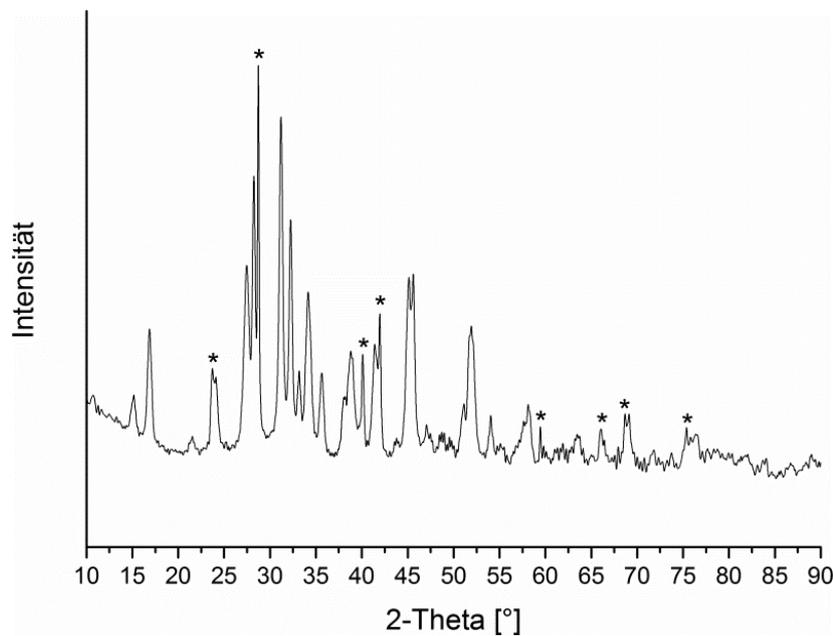


Abbildung 89: XRD des Sb_2Se_3 (PDF-Nr. 01-075-1462) aus der Thermolyse von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ in $\text{DIPB} + \text{PVP}^*$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$. *-markierte Reflexe für Sb (PDF-Nr. 35-732).

Das XRD dieses Feststoffs (Abbildung 89) ist vergleichbar mit dem auf analogem Weg thermolysierten Et_3SbSe . Neben Sb_2Se_3 wurde auch wieder elementares Sb gemessen. Die TEM Aufnahmen zeigen sehr dünne Nanodrähte bzw. Nanostäbchen (siehe Abbildung 90).

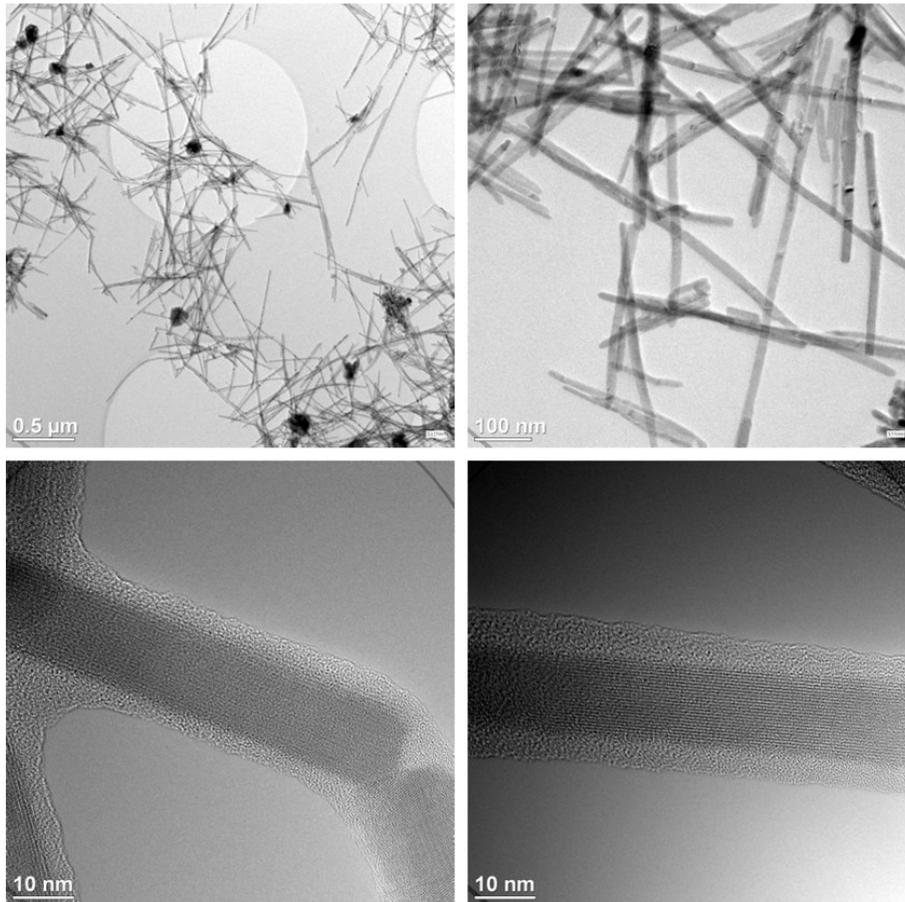


Abbildung 90: TEM Bilder der kristallinen Sb_2Se_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB und PVP*.

Diese Stäbchen sind mit $15 - 25\text{ nm}$ erheblich dünner und mit maximal $1\text{ }\mu\text{m}$ deutlich kürzer als die Nanodrähte aus der vergleichbaren Thermolyse von Et_3SbSe . Einige dieser Nanostäbchen sind parallel angeordnet bzw. agglomeriert. Es ist deutlich ersichtlich, dass die einzelnen Nanostäbchen kristallin, aber von einer ca. $2 - 5\text{ nm}$ dicken amorphen Hülle überzogen sind. In den TEM Aufnahmen (oben links) können ebenfalls größere kompakte Partikel beobachtet werden, die laut EDX Messung hauptsächlich aus Sb bestehen. Die EDX Analysen an zahlreichen Stäbchen ergeben für Sb Konzentrationen von $28 - 38\text{ At}\%$, wohingegen für Se Konzentrationen von $62 - 72\text{ At}\%$ gemessen werden. Die d-Abstände für den kristallinen Kern der Stäbchen stimmen mit denen für orthorhombisches Sb_2Se_3 überein, obwohl SAED Messungen nicht sehr gut zu phasenreinem Sb_2Se_3 passen. Diese Ergebnisse ähneln sehr den zuvor erhaltenen Ergebnissen für die Nanodrähte aus den Thermolysen von Et_3SbSe in DIPB und PVP*. Auch hier konnten sowohl Se reiche Stäbchen und Drähte als auch Sb Partikel beobachtet werden. Diese Beobachtung spricht wieder für eine Disproportionierungsreaktion der Stäbchen. Dass die Se reichen Stäbchen eine amorphe Hülle besitzen, ist äußerst interessant. Leider konnte die chemische Zusammensetzung dieser Hülle nicht exakt bestimmt werden. Bestünde die Hülle aus amorphem Selen, würde sich die

Frage stellen, wann diese Hülle entstanden ist. Eine Möglichkeit ist, dass die Hülle nach der Synthese der eigentlichen kristallinen Stäbchen aufgewachsen ist. Die zweite Möglichkeit wäre, dass zunächst kristalline Sb_2Se_3 Stäbchen gebildet wurden, aus deren äußeren Schicht Sb heraus diffundiert ist und so eine amorphe Se reiche Hülle übrig blieb. Die diffundierten Sb Atome könnten dann aggregieren und zu den beobachteten Sb Partikeln anwachsen.

Thermolysen von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ in DIPB + PVP* bei 150 °C liefern nahezu identische Ergebnisse. Werden die Thermolysen in Oleylamin durchgeführt, entsteht im Gegensatz zu den analogen Thermolysen von Et_3SbSe neben Sb_2Se_3 auch elementares Sb. Diese Beobachtung lässt sich anhand des gemessenen XRD machen. Die REM Aufnahmen dieser Probe sind in Abbildung 91 dargestellt.

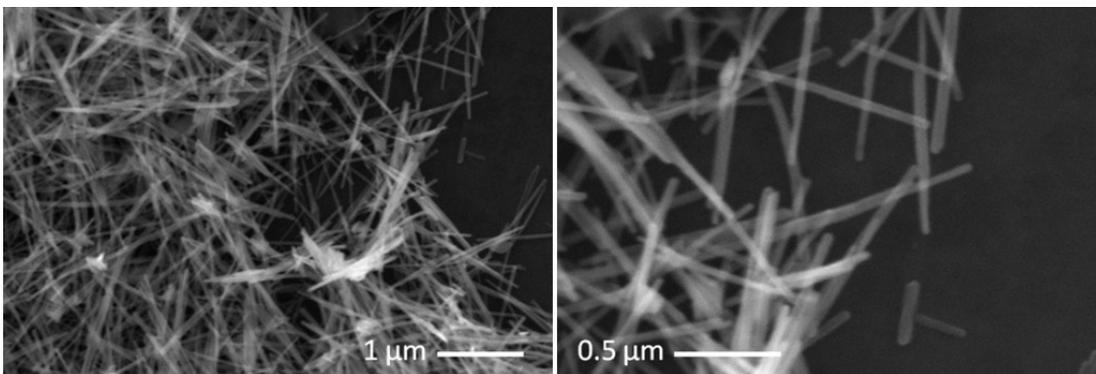


Abbildung 91: REM Bilder der kristallinen Sb_2Se_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ bei 170 °C in Oleylamin.

Im Vergleich zu den Thermolysen von Et_3SbSe in Oleylamin sind die nun synthetisierten Partikel mit Durchmessern von ca. 20 – 70 nm signifikant kleiner. EDX Messungen großer Partikelansammlungen ergeben ein Sb:Se Verhältnis von 42:58 At%. Dennoch setzt sich der schon beobachtete Trend fort, dass Thermolysen des gleichen Precursors in Oleylamin größere Partikel als in DIPB + PVP* bilden. Der Grund dafür könnte ein kontrollierteres kinetisches Wachstum der Partikel in Gegenwart von PVP* sein. Da die hier gebildeten Sb_2Se_3 Partikel wieder sehr klein sind, kann auch hier erneut elementares Sb beobachtet werden. Bei der analogen Synthese von Et_3SbSe in Oleylamin konnte kein elementares Sb beobachtet werden, da die Partikel deutlich größer waren.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind kurz in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Einflüsse der verschiedenen Reaktionsparameter auf die Sb_2Se_3 -Partikelsynthesen.

	Einfluss auf das Thermolyseprodukt
Einsatz von DIPB + PVP* (Et_3SbSe)	Sb_2Se_3 -Nanostäbchen + Sb, bis zu 5 μm lang und mit $d = 20 - 100$ nm
Einsatz von DIPB + PVP* ($\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$)	Sb_2Se_3 -Nanostäbchen + Sb, bis zu 1 μm lang und mit $d = 15 - 25$ nm
Einsatz von OA (Et_3SbSe)	Sb_2Se_3 -Nanostäbchen (phasenrein), bis zu 5 μm lang und mit $d = 50 - 200$ nm
Einsatz von OA ($\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$)	Sb_2Se_3 -Nanostäbchen + Sb, bis zu 5 μm lang und mit $d = 20 - 70$ nm
Reaktionstemperatur	$T > 140$ °C \rightarrow schwarzes kristallines Sb_2Se_3
Reaktionszeit	Reaktion nach 60 min vollständig

3.2.3 Bismutchalkogenide

Die Bismutchalkogenide und Bismutchalkogenidverbindungsmaterialien gehören zu den am meisten erforschten Substanzen innerhalb der Gruppe der thermoelektrischen Materialien. Der Grund dafür liegt in dem intrinsisch hohen zT -Wert der Bulkmaterialien. So besitzt Bulk-Bi₂Te₃ einen sehr hohen $zT = 0.67$ bei 300 K.^[171] Das Interesse an Bismutchalkogeniden nahm innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte enorm zu, da *Hicks* und *Dresselhaus* mit Hilfe theoretischer Rechnungen postulierten, dass der Bulk- zT -Wert von Bi₂Te₃ um das 13-fache gesteigert werden könnte, wenn das Material zweidimensional als Dünnschicht vorliegen würde.^[172] Zwar konnte das Rekordpostulat bis heute nicht erreicht werden, aber die Ergebnisse von *Venkatasubramanian et al.*^[20], *Borca-Tasciuc* und *Ramanath*^[155] und zahlreicher Anderer zeigen, dass durch die Nanostrukturierung des Bi₂Te₃ der zT -Wert erheblich gesteigert werden kann.

Die Synthese dieser Bismutchalkogenidnanopartikel erfolgt überwiegend durch *Dual-Source-Precursor* Synthesen, nicht zuletzt da bis heute nur sehr wenige molekulare Bismutchalkogenid *Single-Source-Precursoren* bekannt sind. So wurden z.B. in Gasphasensynthesen Bi₂S₃- und Bi₂Se₃-Dünnschichten mit Hilfe des Precursors Bi[(EPR)₂NH]₃ (E = S, Se; R = Ph, *i*-Pr) erzeugt.^[173] Ein weiterer Precursor Bi(S₂CNEt₂)₃ wurde in einer Hydrothermalsynthese von Bi₂S₃ Nanostrukturen eingesetzt.^[174] Der einzig bekannte Bismutellurid-Precursor ist der Bismut Telluroetherkomplex [BiCl₃·Te(*n*-Bu)₂], mit dem in CVD Experimenten Bi₂Te₃ Schichten abgeschieden wurden.^[175]

Erstaunlicherweise wurden bisher keine Partikelsynthesen veröffentlicht, in denen Bis-(dialkylbismutanyl)chalkogenane als *Single-Source-Precursor* eingesetzt wurde. *Breunig et al.* berichteten in ihren Studien zu Bis(diorganyl(bismutanyl)chalkogenanen, dass sich die Verbindungen, analog zu den Bis(dialkylstibanyl)chalkogenanen, in das entsprechende Bismuttrioorganyl und Bi₂E₃ (E = S, Se, Te) zersetzen, ohne jedoch die gebildeten Materialien genauer zu untersuchen.^[87] In diesem Kapitel werden sowohl die Bis(diethylbismutanyl)chalkogenane (E = S, Se, Te) als auch das Diethyl(ethyltelluro)bismutan auf ihre Eignung hin untersucht, als *Single-Source-Precursor* in Bi₂E₃ Nanopartikelsynthesen zu fungieren.

Um thermische Informationen über die potentiellen Precursoren zu erhalten, wurden zunächst DSC Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 92). Für die Bis(diethylbismutanyl)chalkogenane ist deutlich erkennbar, dass sie sich beim Erhitzen ähnlich verhalten. So besitzen sie alle einen Schmelzpunkt zwischen 47 °C und 68 °C. Im Anschluss daran erfolgt die Thermolyse des jeweiligen Precursors bei 60 – 96 °C. Im späteren Verlauf der DSCs sind ebenfalls exotherme Signale für die Thermolyse von BiEt₃ (bei T > 170 °C) und dem jeweiligen Diethylchalkogenan (T_{dec}: SEt₂ = 370 °C; SeEt₂ = 325 °C; TeEt₂ =

225 °C) erkennbar. Die endothermen Peaks bei 273 °C identifizieren den Schmelzpunkt elementaren Bismuts, das vermutlich aus der Folgethermolysen des BiEt_3 stammt.

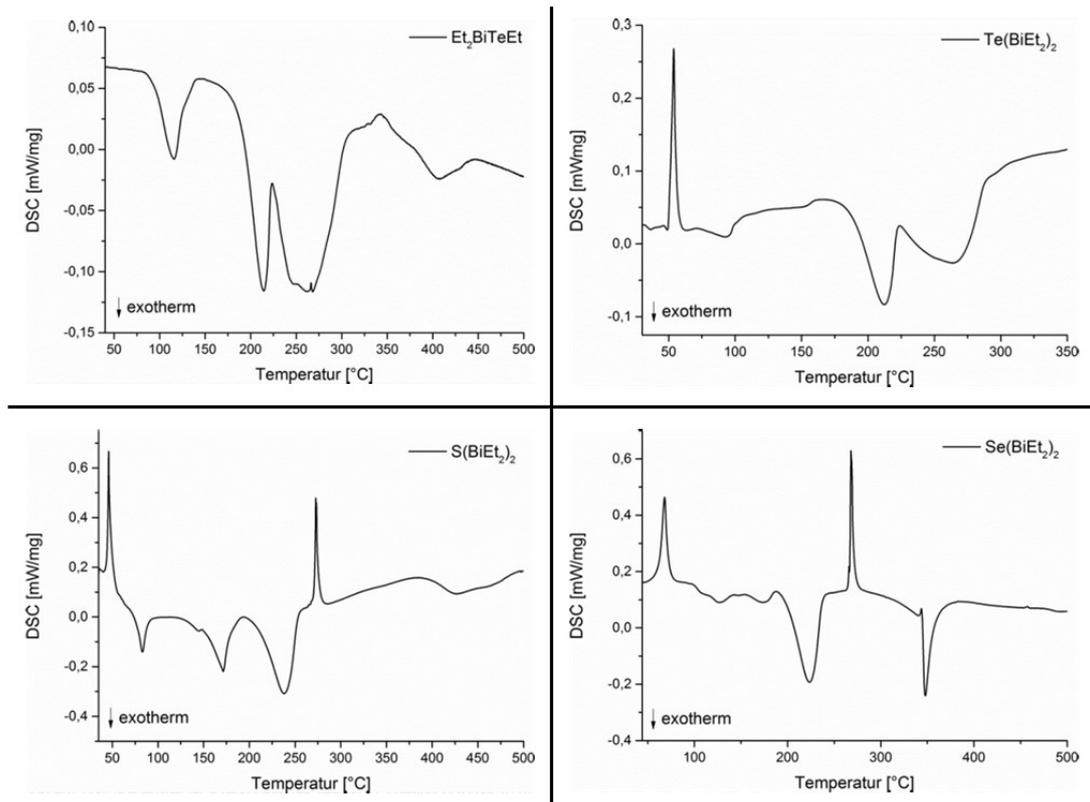


Abbildung 92: Darstellung der DSC Analysen von Et_2BiTeEt (oben links), von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ (oben rechts), von $\text{S}(\text{BiEt}_2)_2$ (unten links) und von $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$ (unten rechts).

Die DSC von Et_2BiTeEt weist eine große Ähnlichkeit zum $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ auf. Da es sich beim Et_2BiTeEt um ein Flüssigkeit handelt ist hier aber natürlich kein Precursorschmelzpunkt zu beobachten. Im Vergleich zu den entsprechenden Antimonhomologen, ist bei den Bis(diethylbismutanyl)chalkogenanen und dem Diethyl(ethyltelluro)bismutan eine höhere Thermolabilität des jeweiligen Precursors zu beobachten. So beträgt z.B. die Differenz der Thermolysstemperaturen zwischen $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ und $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ ca. 70 °C.

In Analogie zu den Sb_2Te_3 Partikelsynthesen, wurde bei den Bismutchalkogenidpartikelsynthesen der entsprechende Precursor vorgelegt, wahlweise PVP* als *capping agent* zugefügt und in DIPB oder OA gelöst. Anschließend wurden die verschiedenen Reaktionslösungen bei Temperaturen bis zu 170 °C thermolysiert.

Thermolysen von $E(\text{BiEt}_2)_2$ ($E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Die erste Thermolysereaktion von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ wurde in DIPB für 4 h bei 170°C durchgeführt. Bei dieser Reaktion ist gut ersichtlich, dass $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ deutlich thermolabiler als das Antimonhomologon $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ ist. Die rote Reaktionslösung beginnt sich augenscheinlich schon ab ca. 80°C zu zersetzen, wobei zunächst eine schwarze Dispersion entsteht. Nach dem Abkühlen der Reaktion werden eine klare farblose Lösung und metallisch glänzende, bis zu 1 mm große, Kugeln erhalten, wobei EDX Untersuchungen an diesen metallischen Kugeln gezeigt haben, dass es sich um elementares Bismut handelt (siehe Abbildung 93).

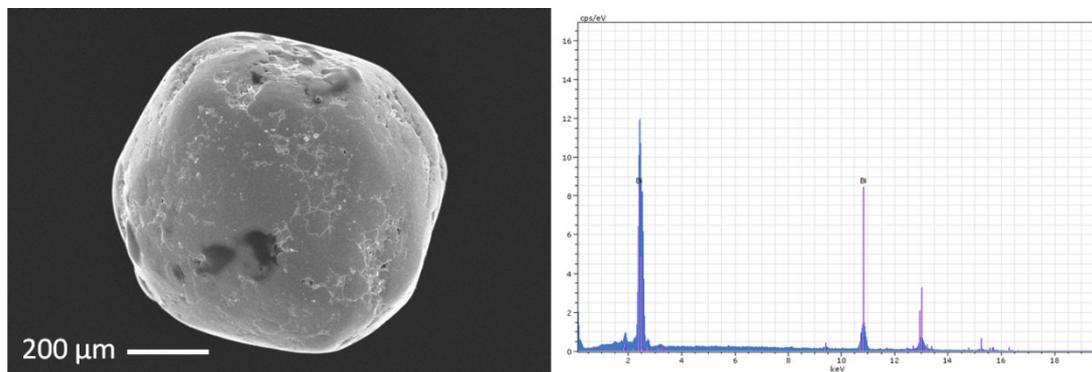


Abbildung 93: REM Bild und EDX Spektrum einer metallischen Kugel, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ bei 170°C in DIPB.

Dieses Ergebnis ist sehr überraschend, da man eigentlich davon ausgehen sollte, dass wenn sich $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ ähnlich zum $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ verhält, auch analog Bi_2Te_3 gebildet werden sollte. Eine mögliche Quelle des Bi könnte das *in situ* gebildete BiEt_3 sein. Laut DSC beginnt sich BiEt_3 ab ca. 170°C zu zersetzen. Dementsprechend sollte die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden. Um eine Folgethermolyse des BiEt_3 zu verhindern, wurde eine weitere Partikelsynthese bei 80°C für 14 h in DIPB durchgeführt. Diese verläuft auch augenscheinlich anders als die bei 170°C , da zum Ende der Thermolyse und nach Aufarbeitung mit CHCl_3 ein schwarzes Pulver erhalten wurde. Das XRD dieses Pulvers ist in Abbildung 94 dargestellt.

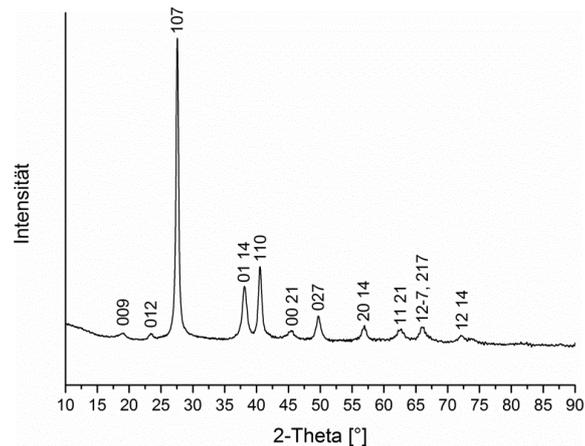


Abbildung 94: XRD des schwarzen Pulvers, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ bei 80 °C in DIPB. Indiziert für Bi_4Te_3 (PDF: 33-216).

Darin ist deutlich zu erkennen, dass der gebildete schwarze Feststoff nicht aus dem erwarteten Bi_2Te_3 sondern aus Bi_4Te_3 (Pilsenit) besteht. Desweiteren sind die Halbwertsbreiten der gemessenen Reflexe stark verbreitert. Diese Reflexverbreiterung wird durch kleine Nanopartikel erzeugt. Eine Rietveld-Rechnung ergab eine mittlere Kristallitgröße von ca. 20 nm. Entsprechende TEM Aufnahmen der Partikel sind in Abbildung 95 dargestellt.

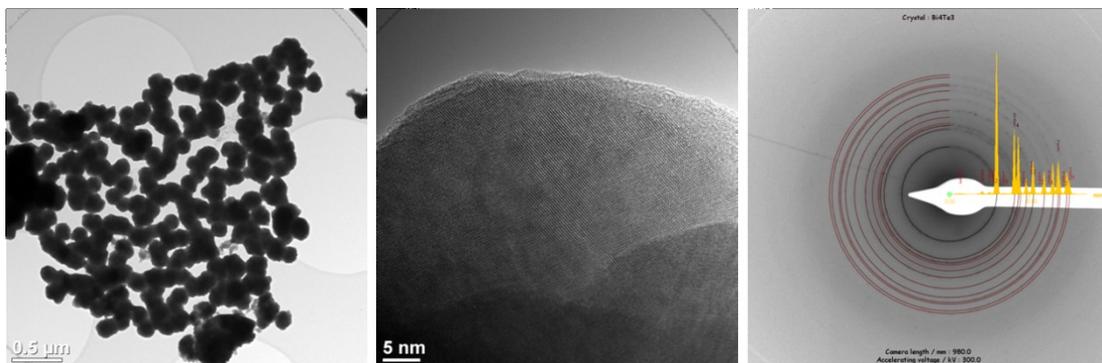


Abbildung 95: TEM Aufnahmen und SAED der Bi_4Te_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ bei 80 °C in DIPB.

Auf den TEM Bildern sind Partikel mit Durchmessern von ca. 200 nm zu erkennen. Diese Partikel sind bei näherer Betrachtung aber Agglomerate. Die Agglomerate sind aus 20 – 60 nm großen Einkristallen aufgebaut. Das Elektronendiffraktogramm zeigt eindeutig, dass es sich bei den Kristalliten um Bi_4Te_3 Partikel handelt. EDX Messungen der Partikel ergaben ein Bi/Te-Verhältnis von 56:44 At%, was sehr gut zu dem theoretischen Bi/Te-Verhältnis von 57:43 At% passt.

Um die Agglomeration der Bi_4Te_3 -Partikel zu verhindern wurde die gleiche Thermolyse-reaktion in Gegenwart von PVP* wiederholt. Die TEM Aufnahmen dieser Partikel sind in Abbildung 96 aufgeführt.

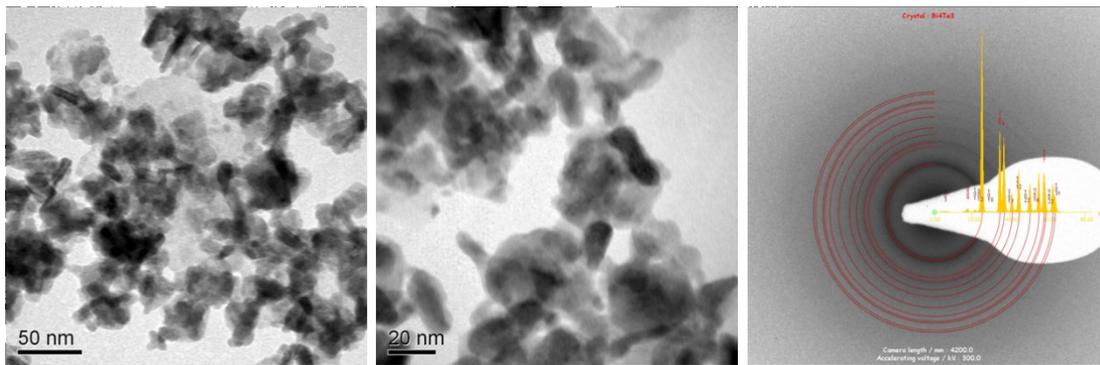


Abbildung 96: TEM Aufnahmen und SAED der Bi_4Te_3 Partikel, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ in DIPB + PVP*.

Wie aus den TEM Bildern hervorgeht liegen die Bi_4Te_3 Partikel tatsächlich nicht mehr so stark agglomeriert vor. Das SAED passt ebenfalls sehr gut zum kristallinen Bi_4Te_3 . Entsprechende EDX Messungen zeigen hingegen ein leicht zu niedriges Bi/Te-Verhältnis von 52:48 At%. Dennoch ist es schwierig aus den TEM Aufnahmen eine definierte Form der Partikel zu beschreiben, da die Einkristalle zum einen sehr klein und polydispers sind und zum anderen ungeordnet aggregiert auf dem Probenträger liegen. Jedoch scheinen manche Partikel eine Plättchenform zu besitzen.

Weitere durchgeführte Thermolysen bei Temperaturen von $100\text{ }^\circ\text{C}$ und $130\text{ }^\circ\text{C}$ zeigen zudem, dass sich neben Bi_4Te_3 auch elementares Bismut als zweite kristalline Phase ausbildet. Dies geschieht sowohl in DIPB und in OA als auch mit oder ohne PVP*. Beim Erhitzen von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Lösungsmittel wird z.B. ein schwarzer Feststoff gebildet, der laut EDX Messung ein Bi/Te-Verhältnis von ca. 92:8 At% besitzt. Das entsprechende XRD zeigt ebenfalls, dass sich ein zweiphasiges Gemisch aus elementarem Bi und Bi_4Te_3 gebildet hat.

Der Grund warum kein Bi_2Te_3 sondern Bi_4Te_3 oder $\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$ gebildet wird, kann bei den realisierten Thermolysetemperaturen von unter $130\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mit der *in situ* Thermolyse von BiEt_3 erklärt werden, da sich reines BiEt_3 erst ab ca. $170\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Die Tatsache, dass sogar bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ nur bismutreiche Produkte erhalten werden, legt die Vermutung nahe, dass es an den schwachen Bi–C und Bi–Te Bindungen im $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ und dem damit verbundenen Zersetzungsmechanismus des Precursors liegt. Kommt es im Verlauf der thermischen Zersetzung von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ zur Bildung von labilen Bi-Intermediaten und TeEt_2 , wird dem Reaktionssystem die Tellurquelle entzogen. Das liegt daran, weil TeEt_2 thermisch stabil und chemisch nicht reaktionsfreudig ist. Ein Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien von BiMe_3 (141 kJ/mol)^[176] und TeMe_2 (276 kJ/mol)^[177] zeigt ganz eindeutig, dass die Organobismutverbindung deutlich labiler ist als die Organotellurverbindung. Die Bi-Fragmente werden hingegen zum elementaren Bismut reduziert, was anschließend zu

Bismutkristalliten heranwächst. Dieser Effekt nimmt laut den hier erhaltenen Ergebnissen mit der Höhe der Reaktionstemperatur zu. Gestützt wird diese These durch Ergebnisse von *Breunig et al.*, die verschiedene Bis(dialkylbismutanyl)chalkogenane massenspektroskopisch untersucht und dabei festgestellt haben, dass sich viele verschiedene Fragmente detektieren lassen.^[67] Als Beispiel kann die massenspektroskopische Untersuchung von $\text{Te}(\text{BiMe}_2)_2$ herangezogen werden, in der neben Me_3Bi^+ auch Me_2Te^+ und MeTe^+ identifiziert werden konnten.^[87]

Desweiteren handelt es sich beim Bismuttellurid um eine Legierung die zahlreiche chemische Zusammensetzungen des Typs Bi_xTe_y annehmen kann. Der Einbau zusätzlichen Bismuts in das Bi_2Te_3 ist ohne großen Energieaufwand möglich. Dies ist zusätzlich ein möglicher Grund dafür, dass in den Partikelsynthesen immer das Bi reiche Bi_4Te_3 gebildet wird.

Die analogen Thermolysen von $\text{S}(\text{BiEt}_2)_2$ und $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$ liefern ähnliche Ergebnisse, dass auch sie jeweils die bismutreichen Zersetzungsprodukte bilden. Weiterhin werden in diesen Thermolysen aber auch Phasengemische von elementarem Bi und dem entsprechenden Bismutchalkogenid gebildet. Als Beispiel soll hier die Thermolyse von $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$ in DIPB bei 120 °C dienen. Im XRD (siehe Abbildung 97) ist deutlich erkennbar, dass sich neben einer Bi_xSe_y -Phase auch elementares Bismut gebildet hat. Das entstandene Bismutselenid stimmt mit keiner bekannten Bi_xSe_y -Phase exakt überein.

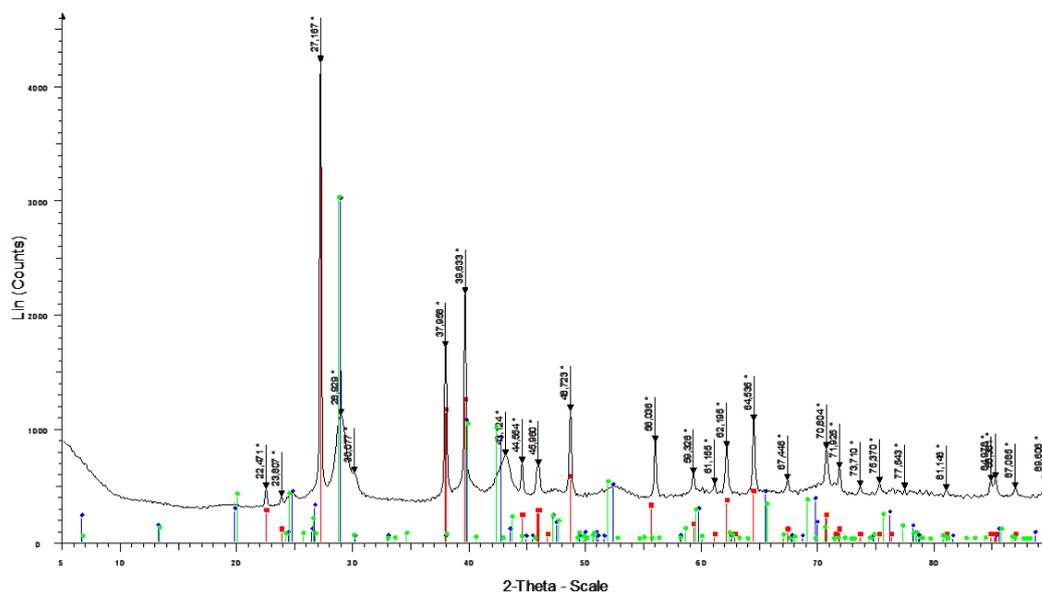


Abbildung 97: XRD des Feststoffs, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$ bei 100 °C in DIPB; grünes Referenzspektrum entspricht Bi_4Se_3 (PDF: 01-072-2065); blaues Referenzspektrum entspricht Bi_3Se_4 (PDF: 029-0245); rotes Referenzspektrum entspricht Bi (PDF: 044-1246).

Die gemachten REM Untersuchungen des Feststoffs zeigen unförmige Partikel mit unterschiedlichen Durchmessern. EDX Analysen ergaben ein Bi:Se-Verhältnis von 68:32 At% (siehe Abbildung 98).

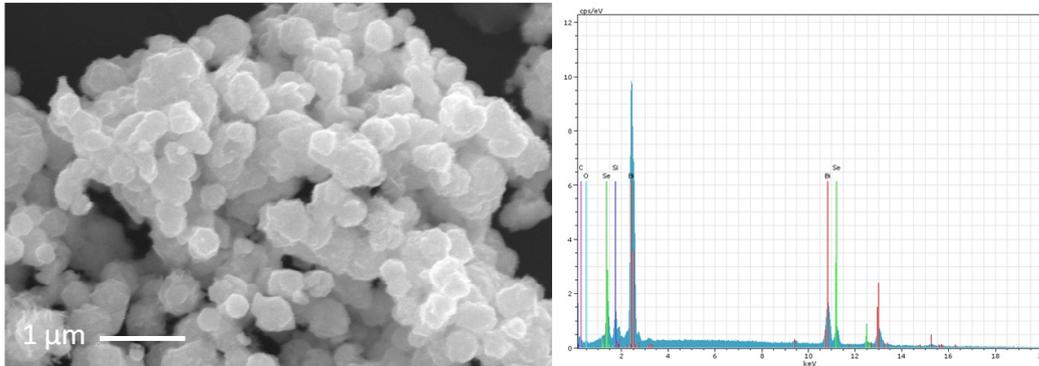


Abbildung 98: REM Bild und EDX Spektrum des Feststoffs, synthetisiert durch die Thermolyse von $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$ bei 120 °C in DIPB.

Die aufgeführten Ergebnisse haben gezeigt, dass es nur bei der Thermolyse von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ bei sehr niedrigen Temperaturen möglich ist phasenreines und stöchiometrisch definiertes Bi_4Te_3 zu erzeugen. Die Synthese eines Bismutchalkogenids des Typs Bi_2E_3 (E = S, Se, Te) konnte, obwohl in der Literatur postuliert, bei keiner Thermolysereaktion realisiert werden. Dies legt den Schluss nahe, dass die eingesetzten Bis(diethylbismutanyl)chalkogenane zu labil bzw. zu reaktiv sind, um phasenreines Bi_2E_3 in Lösungsthermolysen zu bilden.

Thermolyse von Et_2BiTeEt

Um das Problem des Bi-Überschusses zu adressieren, sollte im weiteren Verlauf ein *Single-Source-Precursor* mit einem geringeren Bi:Te-Verhältnis (2:1 in $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$) eingesetzt werden. Et_2BiTeEt weist ein Bi:Te Verhältnis von 1 auf und ist für diese Studien prädestiniert. Thermolysen von Et_2BiTeEt in DIPB bei 170 °C ergeben, wie im Falle der Thermolyse von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$, ausschließlich elementares Bismut als Produkt. Dementsprechend wurde eine weitere Thermolyse von Et_2BiTeEt in DIPB bei 80 °C durchgeführt. Diese Reaktion lieferte ein schwarzes Pulver als Produkt, das laut XRD am besten als Bi_2Te (PDF: 042-0540) beschrieben werden kann (siehe Abbildung 99).

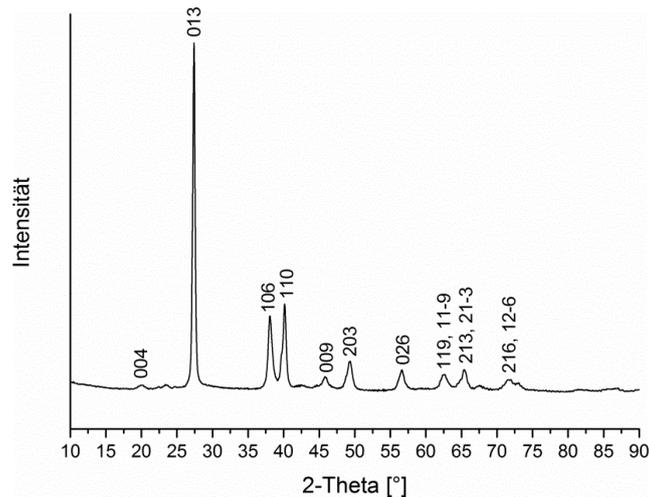


Abbildung 99: XRD des Bi_2Te_3 , synthetisiert durch die Thermolyse von Et_2BiTeEt bei 80 °C in DIPB.

Dieses Ergebnis ist überraschend, da die zuvor durchgeführten Thermolysen von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ bei 80 °C das Bismutellurid Bi_4Te_3 als Produkt lieferte. In Anbetracht der Tatsache, dass das Bi:Te-Verhältnis im Et_2BiTeEt 1:1 und das im $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ 2:1 ist, sollte man davon ausgehen, dass das gebildete Produkt aus der Thermolyse von Et_2BiTeEt bismutärmer als das Produkt aus Thermolyse von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ sein sollte.

REM und EDX Analysen bestätigen aber weitestgehend die Bildung von Bi_2Te_3 (siehe Abbildung 100). Das gefundene Bi:Te-Verhältnis des Thermolyseprodukts beträgt laut EDX 68:32 At%, was sehr gut zum theoretischen Wert von Bi_2Te_3 passt.

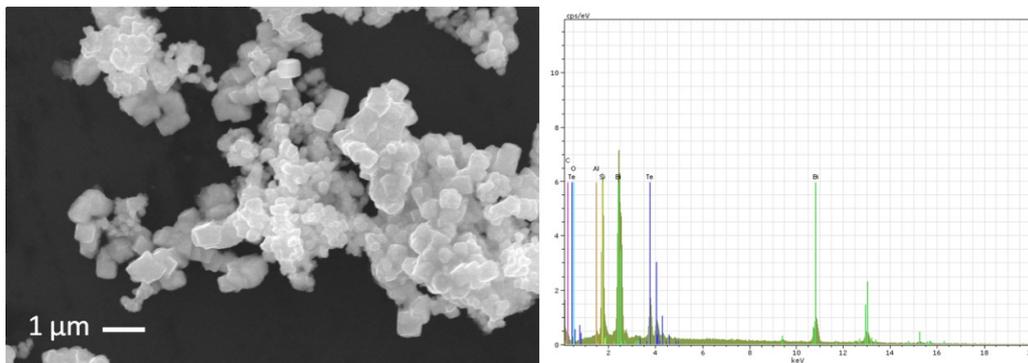


Abbildung 100: REM Bild und EDX Spektrum der Bi_2Te_3 , synthetisiert durch die Thermolyse von Et_2BiTeEt bei 80 °C in DIPB.

Auf den REM Aufnahmen sind verschieden große teils würfelförmige Partikel zu erkennen. Diese erinnern stark an die weiter oben durch die Thermolyse von Bi_2Te_4 synthetisierten Bi-Partikel.

Die Bildung von Bi_2Te_3 kann auch hier am besten dadurch erklärt werden, dass sich während der Thermolyse eine oder mehrere stabile Tellurspezies bilden und somit dem Reaktions-

system nicht mehr zur Verfügung stehen. Dementsprechend wird weniger Tellur ins Bismuttelluridgitter eingebaut und ein tellurarmes Bismuttellurid gebildet.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind kurz in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Einflüsse der verschiedenen Reaktionstemperaturen auf die Bi_xE_y -Partikelsynthesen.

Precursor	Reaktionstemperatur	Thermolyseprodukt
alle	170 °C	elementares Bismut
$\text{S}(\text{BiEt}_2)_2$	80 °C	$\text{Bi}_x\text{S}_y + \text{Bi}$
$\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$	80 °C	$\text{Bi}_x\text{Se}_y + \text{Bi}$
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	80 °C	Bi_4Te_3
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	100 – 130 °C	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
Et_2BiTeEt	80 °C	Bi_2Te
Et_2BiTeEt	100 °C	$\text{Bi}_2\text{Te} + \text{Bi}$

3.2.4 Ternäre Gruppe V/VI Materialien

In letzten Teil dieser Arbeiten sollte die Möglichkeit zur Synthese ternärer Gruppe V/VI Materialien untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Precursoren aus der Klasse der Bis(diethylstibanyl)chalkogenane eingesetzt.

Einzeln thermolysiert wurden mit diesen Precursoren ($S(SbEt_2)_2$, $Se(SbEt_2)_2$ und $Te(SbEt_2)_2$) phasenreine binäre Gruppe V/VI Nanopartikel synthetisiert. Da sie alle zu einer Precursorklasse gehören und ähnliche Thermolyseeigenschaften besitzen, könnte es durch die gemeinsame co-Thermolyse von zwei Precursoren möglich sein, ternäre Gruppe V/VI Partikel zu synthetisieren. Dementsprechend wurden zwei Precursoren in DIPB mit PVP* gegeben und für 4 h bei 170 °C thermolysiert. Bei der ersten Synthese wurden 60 mg (0.15 μmol) $S(SbEt_2)_2$ und 60 mg (0.14 μmol) $Se(SbEt_2)_2$ eingesetzt. Das Produkt der Thermolyse lag nach der Aufarbeitung als schwarzes Pulver vor.

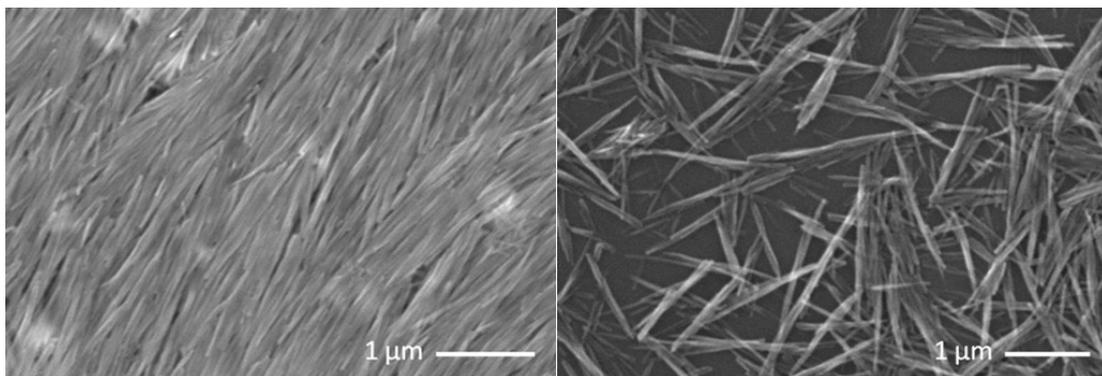


Abbildung 101: REM Bilder der kristallinen $Sb_2S_xSe_y$ Partikel synthetisiert durch die co-Thermolyse von $S(SbEt_2)_2$ und $Se(SbEt_2)_2$ bei 170 °C in DIPB und PVP*.

Wie aus Abbildung 101 ersichtlich, bilden sich bis zu 2 μm lange stäbchenförmige Partikel. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da sowohl die Thermolyse von $S(SbEt_2)_2$ als auch die Thermolyse von $Se(SbEt_2)_2$ stäbchen- oder drahtförmige Partikel liefert. EDX Messungen an partikelreichen Stellen ergeben ein Sb:S:Se-Verhältnis von 42:28:30 At%. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Verhältnis der eingesetzten Precursoren von 1:1 überein, lässt aber keine Rückschlüsse auf die Homogenität der Probe zu. Es wäre denkbar, dass sich beide Precursoren heterogen zersetzt haben. In diesem Fall würden sich Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 anstatt der ternären Verbindung $Sb_2S_xSe_y$ bilden. Aufklärung kann hier das Röntgendiffraktogramm der Partikel liefern.

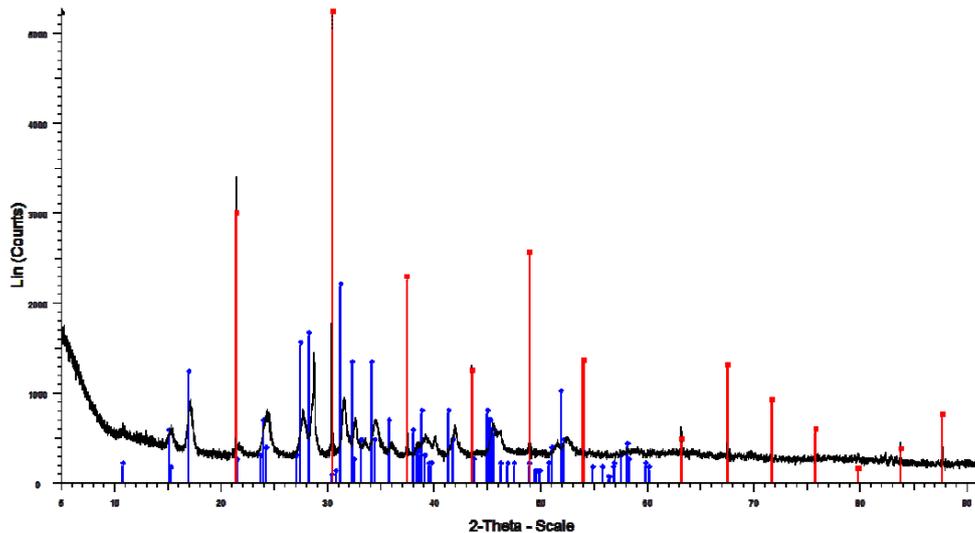


Abbildung 102: XRD des schwarzen Feststoffs aus der Thermolyse von $S(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ in DIPB + PVP* bei 170 °C. Rot: Reflexe für LaB_6 (PDF-Nr. 00-034-0427); Blau: Reflexe für orthorhombisches Sb_2Se_3 (PDF-Nr. 00-015-0861).

Aus dem Diffraktogramm wird deutlich, dass es sich bei dem Feststoff um ein einphasiges System handelt. Aufgrund der geringen Größe der Partikel sind die Reflexe stark verbreitert. Weiterhin fällt auf, dass die gemessenen Reflexe weder mit Sb_2Se_3 noch mit Sb_2S_3 (zwecks besserer Übersicht nicht im XRD abgebildet) übereinstimmen. Beide Verbindungen sind isostrukturell und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (62). Da der Atomradius von Schwefel ($r = 100 \text{ pm}$) um 15 pm kleiner ist als der von Selen ($r = 115 \text{ pm}$), ist auch die Elementarzelle von Sb_2S_3 ($V = 488.2 \text{ \AA}^3$) kleiner als die von Sb_2Se_3 ($V = 546.1 \text{ \AA}^3$). Das führt dazu, dass die Reflexe von Sb_2S_3 bei höheren 2θ -Winkeln gemessen werden. Die hier aufgenommenen Reflexe befinden sich zwischen denen von Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 . Dementsprechend muss es sich um ein ternäres Material $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$ handeln, dessen Gitterparameter der Elementarzelle, abhängig von der S/Se-Substitution, zwischen denen von Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 liegen. Indem die Gitterparameter der kristallinen Probe ermittelt werden, kann mit Hilfe der Rietveld-Methode eine quantitative Aussage über die S/Se-Substitution gemacht werden (siehe Abbildung 103). Das ternäre Material $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$ besitzt demnach eine Zelle mit $a = 11.538 (2) \text{ \AA}$, $b = 11.702 (3) \text{ \AA}$, $c = 3.907 (1) \text{ \AA}$ und $V = 527.5 (2) \text{ \AA}^3$. Die daraus errechnete S/Se-Substitution beläuft sich auf ein S:Se-Verhältnis von 48.3%:51.7%. Dieses Ergebnis passt gut zu dem S:Se-Verhältnis 52%:48%, dass durch die EDX-Messungen erhalten wurde.

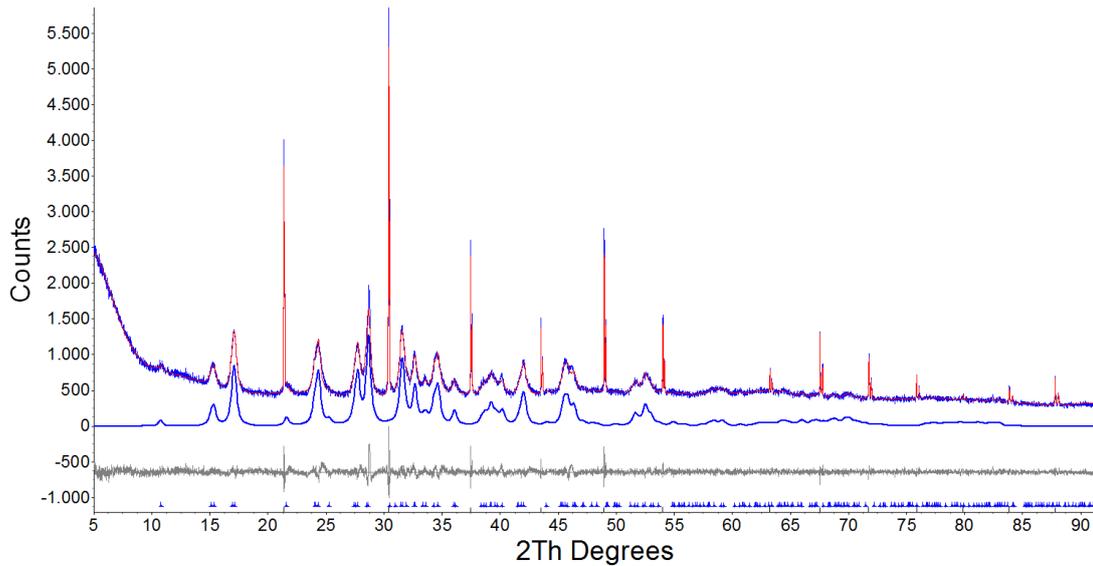


Abbildung 103: XRD des schwarzen Feststoffs aus der Thermolyse von $S(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ in DIPB + PVP* bei 170 °C. Oben: Diffraktogramm von $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$ + LaB_6 -Standard. Mitte: Diffraktogramm von $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$. Unten: Differenzdiffraktogramm.

TEM Messungen dieser Probe zeigen deutlich die Stäbchenform des ternären Materials (siehe Abbildung 104).

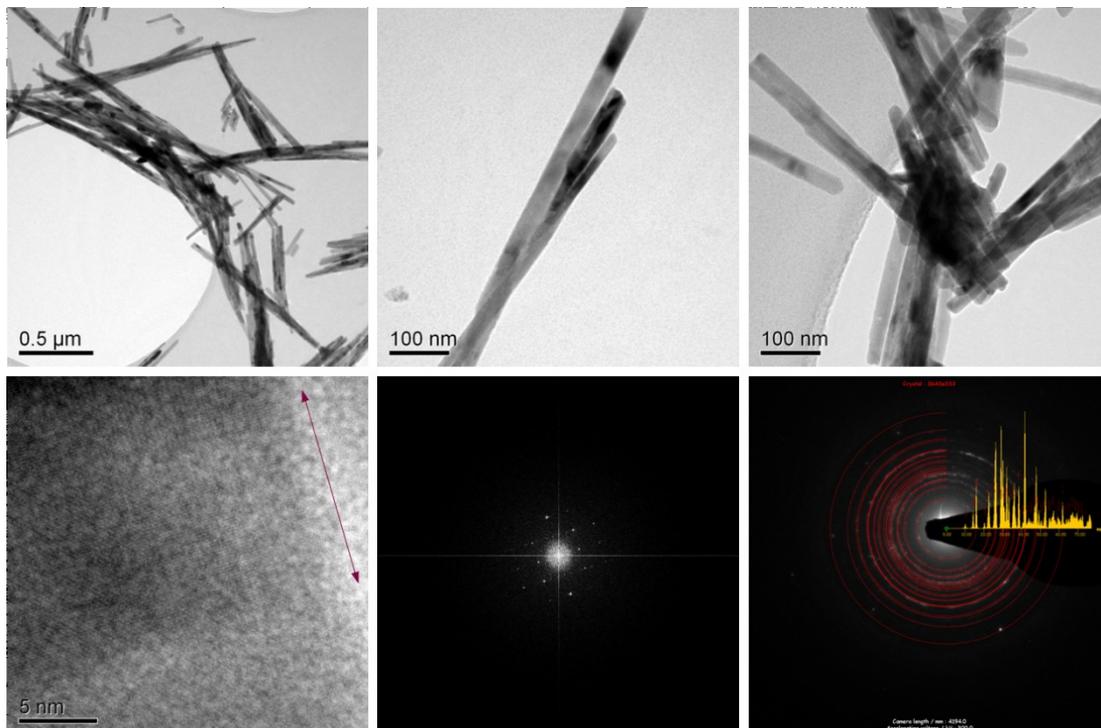


Abbildung 104: TEM Aufnahmen der $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$ Partikel. Unten links: HRTEM-Aufnahme in [100]-Orientierung. Unten mittig: FFT Abbildung; Unten rechts: Elektronenbeugungsdiffraktogramm.

Die Durchmesser der Stäbchen betragen 20 – 40 nm, wobei einige Partikel eine Agglomeration parallel zur Wachstumsrichtung aufweisen. Die Wachstumsrichtung der Partikel ist

entlang der b-Achse in [010] Richtung. Der ermittelte d-Wert für (010) beträgt 390 pm. Sowohl das Elektronenbeugungsdiffraktogramm als auch die FFT-Abbildung stimmen in guter Näherung mit einem simulierten Beugungsmuster von $\text{Sb}_4\text{S}_3\text{Se}_3$ überein.

Die co-Thermolyse von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$, sowie die co-Thermolyse von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ liefert jedoch, unter sonst gleichen Bedingungen, nicht die gewünschte phasenreine ternäre Verbindungen. Bei diesen Partikelsynthesen wurden laut XRD Gemische von Sb_2S_3 und Sb_2Te_3 bzw. Sb_2Se_3 und Sb_2Te_3 erhalten. Die Heterogenität kann man auch sehr gut anhand der gemachten REM Aufnahmen erkennen (siehe Abbildung 105).

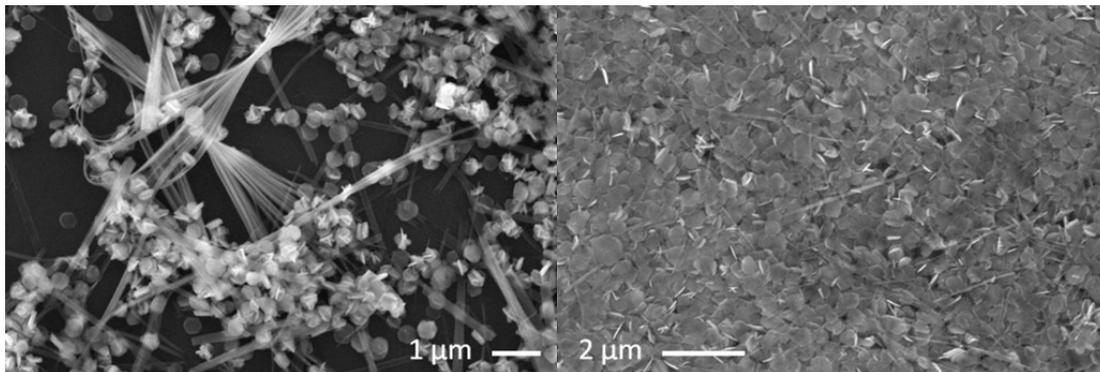


Abbildung 105: REM Aufnahmen der Partikel synthetisiert durch die co-Thermolyse von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (links) und von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (rechts).

In den REM Aufnahmen sind die hexagonalen Sb_2Te_3 Plättchen und die Sb_2S_3 Bündel bzw. die hexagonalen Sb_2Te_3 Plättchen und die Sb_2Se_3 Stäbchen deutlich erkennbar.

Die Bildung eines heterogenen Gemisches ist dahingehend bemerkenswert, weil bei der oben beschriebenen co-Thermolyse von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ und $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ ein ternäres homogenes System erhalten wurde. Die möglichen Gründe für das Entstehen eines heterogenen Gemisches bei 170 °C könnten in den unterschiedlichen Atomradien von S ($r = 100$ pm) und Te ($r = 140$ pm) bzw. Se ($r = 115$ pm) und Te ($r = 140$ pm) und damit verbunden in den unterschiedlichen Kristallsystemen von Sb_2S_3 (orthorhombisch), Sb_2Se_3 (orthorhombisch) und Sb_2Te_3 (rhomboedrisch) liegen. Demnach ist es für dieses Reaktionssystem aus thermodynamischer Sicht günstiger Sb_2Te_3 Plättchen und Sb_2S_3 Bündel bzw. Sb_2Te_3 Plättchen und Sb_2Se_3 Stäbchen auszubilden, als das entsprechende ternäre System. Diese Annahme trifft jedoch nicht auf die Bildung des ternären Systems $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$ zu, da das Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 isostrukturell sind und die Atomradien von S und Se sich nicht stark voneinander unterscheiden. Folglich ist die Bildung des ternären $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$ mit einem geringeren Energieaufwand verbunden als die Bildung von $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Te}_y$ bzw. $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{Te}_y$. Weitere wichtige Einflüsse könnten auch die unterschiedlichen Thermolysegeschwindigkeiten, die Thermolysemechanismen und die Kristallwachstumsmechanismen haben.

3.2.5 Germaniumtellurid

Die nanoskalierten Metallchalkogenide erregten in den letzten Jahren großes Interesse, aufgrund der Möglichkeit, sie als Bestandteil in zahlreichen technischen Anwendungen wie z.B. in Solarzellen, LEDs, Lithiumionenbatterien und thermoelektrischen Geräten einzusetzen.^[178] Sowohl Germaniumtellurid (GeTe) als auch auf GeTe- basierte Materialien wie Germaniumantimonitellurid ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GST) gelten als vielversprechendes *phase-change-material* (PCM).^[179] GST Verbindungen kristallisieren typischerweise entweder in einer metastabilen kubischflächenzentrierten (cF) oder in einer stabileren rhomboedrischen (hR) bzw. hexagonalen (hP) Phase. Für viele Verbindungen aus dieser Materialklasse werden häufig reversible amorph-kristallin Phasenwechsel beobachtet, die entweder thermisch oder elektrisch induziert werden können.^[11,180] Während des Phasenwechsels ändert sich die Leitfähigkeit und der Reflexionsgrad des GeTe beträchtlich, wodurch sie sehr interessant für die Anwendung als *phase-change random access memory* (PCRAM) wie z.B. CDs oder DVDs werden.^[181] Der Grund für den ferroelektrischen Phasenwechsel des GeTe ist der strukturelle Unterschied zwischen dem Kochsalzgitter und dem rhomboedrischen Gitter. Diese symmetriebrechende strukturelle Verzerrung tritt bei ca. 350 °C auf.^[182] Weiterhin ist für GeTe bekannt, dass es thermoelektrische Eigenschaften besitzt.^[183]

Nanoskalierte GeTe Partikel sind für den Einsatz als PCM sehr interessant, da durch die Reduzierung der Größe, physikalische Eigenschaften wie z.B. Schmelzpunkte oder Kristalleigenschaften beeinflusst werden können.^[184] Um GeTe Nanopartikel zu erzeugen, müssen geeignete Precursoren für eine größen- und formselektive Partikelsynthese eingesetzt werden. Das große Interesse an GeTe Nanopartikeln hat auch die Precursorforschung vorangetrieben, sodass inzwischen einige geeignete Precursoren und generelle Synthesemethoden bekannt sind.^[185] So wurden tellurangereicherte GeTe Nanowire in hochsiedenen Lösungsmitteln in Gegenwart von Bismut-Nanopartikeln über den SLS-Mechanismus^[186] und stöchiometrische GeTe Nanowire in der Gasphase über den VLS-Mechanismus^[187] synthetisiert. Auch wurden nasschemische Syntheserouten für GeTe Nanopartikel mit definierter Form, Kristallinität und Größe entwickelt. Die Reaktion von GeI_2 mit TOPTe in der Gegenwart von TOP, TOPO und Dodecylthiol bei 250 °C resultiert bspw. in amorphen GeTe Nanopartikeln mit Durchmessern von 1.7 – 5 nm.^[188] Bei den GeTe Nanopartikeln wurde eine starke Beziehung zwischen der Nanopartikelgröße und der Kristallisationstemperatur beobachtet, wobei die Kristallisationstemperatur mit sinkender Partikelgröße zunimmt. Bulk GeTe kristallisiert ab einer Temperatur von ca. 170 °C^[189], 1.8 nm große Partikel hingegen kristallisieren erst ab 240 °C.^[188] Die Autoren begründeten diesen Effekt dadurch, dass sehr kleine amorphe GeTe Nanopartikel ($d < 6$ nm) niedrigere Oberflächenenergien als gleichgroße kristalline Partikel besitzen. Kristalline GeTe Nano-

partikel konnten durch die Reaktion von $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit TOPTe in 1-Octadecen bei 200 °C und in Gegenwart von Oleylamin und Dodecylthiol synthetisiert werden. In der Abwesenheit von Dodecylthiol werden unterhalb von 170 °C nur amorphe Partikel gebildet.^[189] *Alivisatos et al.* berichteten kürzlich von GeTe Nanopartikelsynthesen, bei denen die Größen der Partikel variabel einstellbar waren.^[190] Dies gelang durch den Einsatz von Germaniumprecursoren verschiedener Reaktivitäten. Die Reaktion von $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit TOPTe in 1-Dodecylthiol in Gegenwart von TOP bei 250 °C lieferte GeTe Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 9 nm. Durch Zugabe von Oleylamin wächst der mittlere Durchmesser Partikel auf 17 nm an.^[191] Der Einsatz des weniger Reaktiven Precursors GeCl_2 ·Dioxan liefert bei 180 °C, aber sonst gleicher Reaktionsführung, Partikel mit einem Durchmesser von ca. 100 nm. Eine weitere Syntheseroute ermöglicht es, mikroskalige GeTe Oktaeder zu produzieren.^[192] Dies geschieht durch die Reaktion von GePh_2 und TOPTe in superkritischem Hexan bei 460 °C und 13.6 MPa. Des Weiteren berichteten die Autoren von der Bildung von Te Nanowires, die senkrecht auf den exponierten {111}-Facetten des GeTe Oktaeders wachsen. Im Gegensatz dazu konnten kubische GeTe Partikel mit Kantenlängen von ca. 1 µm durch Umsetzung von GeI_2 mit TOPTe und *tert*-Butylamin-Boran bei 180 °C synthetisiert werden.^[193] In dieser Reaktion wird zunächst GeI_2 auf Ge(0) reduziert und anschließend durch TOPTe oxidiert, sodass sich letztendlich GeTe und TOP bilden.

Während diese Syntheserouten allesamt TOPTe als Te Precursor nutzten, soll in dieser Studie der Einsatz eines alternativen Te Precursors zur Synthese von GeTe Partikeln untersucht werden. Bis(trialkylsilyl)tellurane des Typs $\text{Te}(\text{SiR}_3)_2$ wurden als sehr effiziente Te-Transferreagenzien beschrieben, die sich hervorragend zur Partikelsynthese von Metalltelluriden und zur Synthese metallorganischer Komplexe eignen.^[194] Zuletzt wurden sie in *atomic layer deposition* (ALD) Versuchen eingesetzt, um Te basierte Materialfilme wie z.B. Sb_2Te_3 zu erzeugen.^[195-197] Während diese Arbeit hier entstand, veröffentlichte *Kim et al.* die zeitabhängige Reaktion von GeCl_2 ·Dioxan mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in TOP/TOPO bei 250 °C, resultierend in GeTe Nanopartikeln mit unterschiedlicher Größe.^[198] Bei dieser Reaktion soll es sich laut Autoren um eine Ligandaustauschreaktion handeln, die bei kurzen Reaktionszeiten ($t < 10$ min) amorphe Pulver, und bei längeren Reaktionszeiten ($t = 30, 60$ min) annähernd monodisperse kubische GeTe Partikel mit Kantenlängen von 350 nm liefert. Kurz darauf berichtete *Schaak et al.* von der polymerbasierten Synthese von oktaedrischen GeTe Partikeln.^[199]

Ich untersuchte im Rahmen dieser Arbeit die Reaktion von GeCl_2 ·Dioxan mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ohne weitere Zugabe von Reduktionsmitteln. Besonderes Augenmerk lag dabei auf den Einflüssen des Lösungsmittels, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur. Zusätzlich wird von der Einkristallstrukturlösung von α -GeTe berichtet.

Die Reaktion von $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in C_6D_6 wurde zunächst mittels ^1H und ^{13}C Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 106).

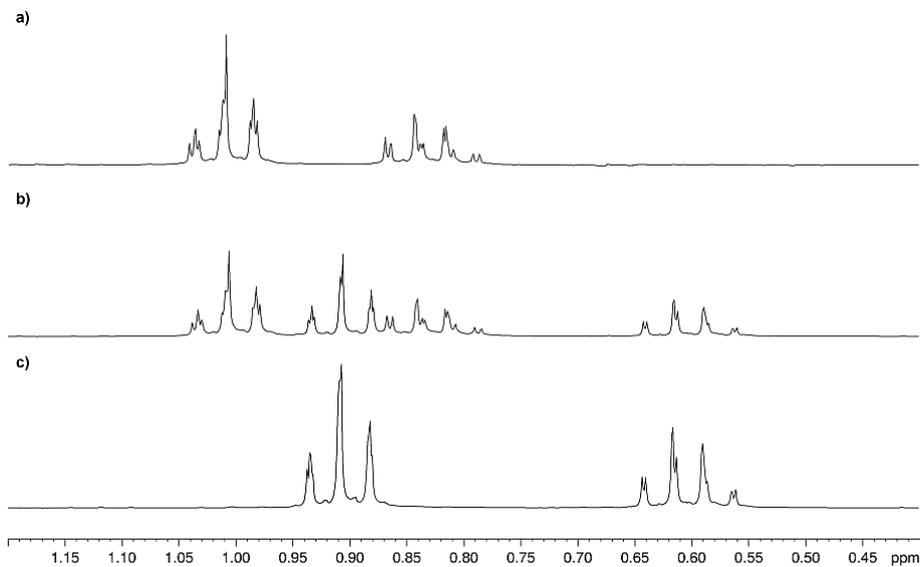
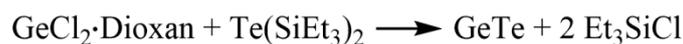


Abbildung 106: ^1H NMR von a) Et_3SiCl , b) der Reaktion von $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ und c) $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in C_6D_6 .

In dem NMR Versuch wird $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in C_6D_6 vorgelegt und anschließend mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ versetzt, wobei sich sofort GeTe bildet und als schwarzer Feststoff ausfällt. Das ^1H NMR Spektrum zeigt eindeutig, dass sich in dem Versuch bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ sofort Et_3SiCl bildet. Dieses Ergebnis spricht für eine GeTe Bildung unter Et_3SiCl Eliminierung in dem aprotischen Lösungsmittel C_6D_6 (siehe Schema 8).



Schema 8: Reaktionsgleichung von $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in C_6D_6 .

Leskelä et al. konnten ähnliche Beobachtungen bei den spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionen von $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ und Metallchloriden, wie z.B. SbCl_3 und $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ in ALD Experimenten machen.^[196,197,200]

Da die folgenden Reaktionen in Oleylamin durchgeführt wurden, muss die spektroskopische Untersuchung in Gegenwart von Oleylamin wiederholt werden. Für Oleylamin ist bekannt, dass es als *capping agent*, aber auch als Reduktionsmittel fungieren kann.^[201] *Alivisatos et al.* berichteten von Reaktionen der Ge-Precursoren $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ und $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit primären Aminen (Oleylamin) und Alkanthiolen (1-Dodecylthiol), in denen sich bei höheren Temperaturen $\text{Ge}(0)$ Nanopartikel bildeten.^[191] Dabei konnten sie zeigen, dass der $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ Komplex verglichen mit $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ eine niedrigere Reduktionsrate und

dadurch auch eine langsamere Nukleationsgeschwindigkeit der Ge Partikel besitzt. Daraus resultierend bilden sich größere Ge Partikel.

Die Reaktion von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in Oleylamin liefert im Gegensatz zu der in C_6D_6 keine Hinweise auf eine Et_3SiCl Eliminierung, da das $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ sofort mit dem Oleylamin reagiert (siehe Abbildung 107).

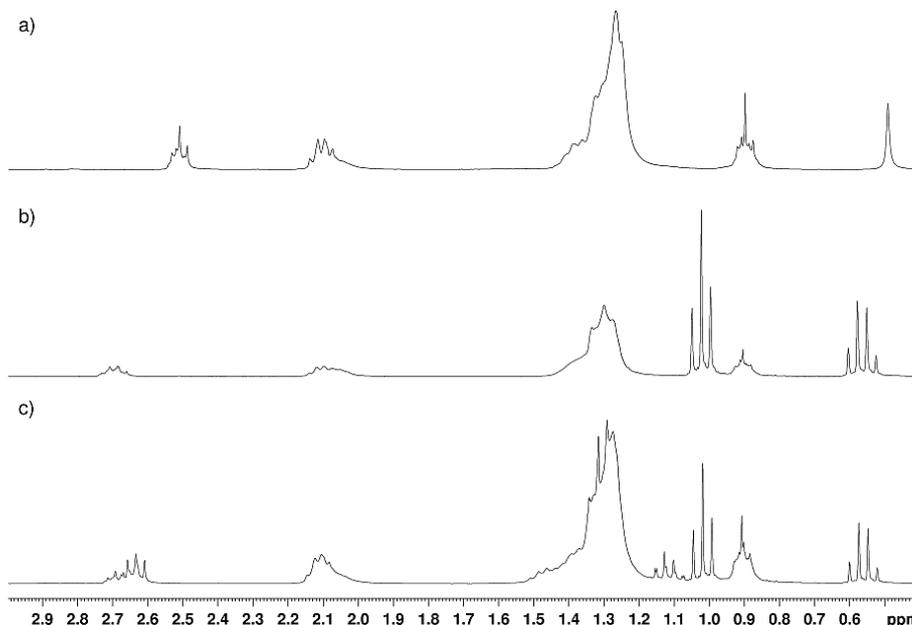


Abbildung 107: ^1H NMR von a) Oleylamin, b) OleyN(H)SiEt₃ und c) der Reaktion von Oleylamin mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in C_6D_6 .

Bei der Reaktion von $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ mit Oleylamin wird die Bildung eines Silylamins (OleyN(H)SiEt₃) und eine intensive Rotfärbung der Lösung beobachtet. Diese Rotfärbung ist charakteristisch für die Ausbildung von Tellurpolyanionen wie z.B. dem $[\text{Te}_4]^{2-}$.^[176] Gemäß dieser Resultate ist anzunehmen, dass zunächst *in situ* eine stark saure Te–H Spezies gebildet wird, die dann von einem Überschuss Oleylamin deprotoniert wird. Die so gebildeten Tellurpolyanionen reagieren anschließend mit dem $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ Komplex, unter Bildung von GeTe. Entsprechend dieser Resultate, ist die Annahme, dass Oleylamin nur als *capping agent* und Lösungsmittel fungiert, nicht haltbar. Vielmehr handelt es sich beim Oleylamin um einen zusätzlichen Reaktanten, der maßgeblich die gesamte Reaktion beeinflussen kann.

Für die folgenden Partikelsynthesen wurde $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst/suspendiert, auf 160 °C erhitzt und anschließend das $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ zugespritzt (*hot-injection* Methode). Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelbildung zu untersuchen, wurden zunächst das aprotische DIPB und das protische Oleylamin eingesetzt. REM Aufnahmen der synthetisierten Partikel sind in Abbildung 108 dargestellt.

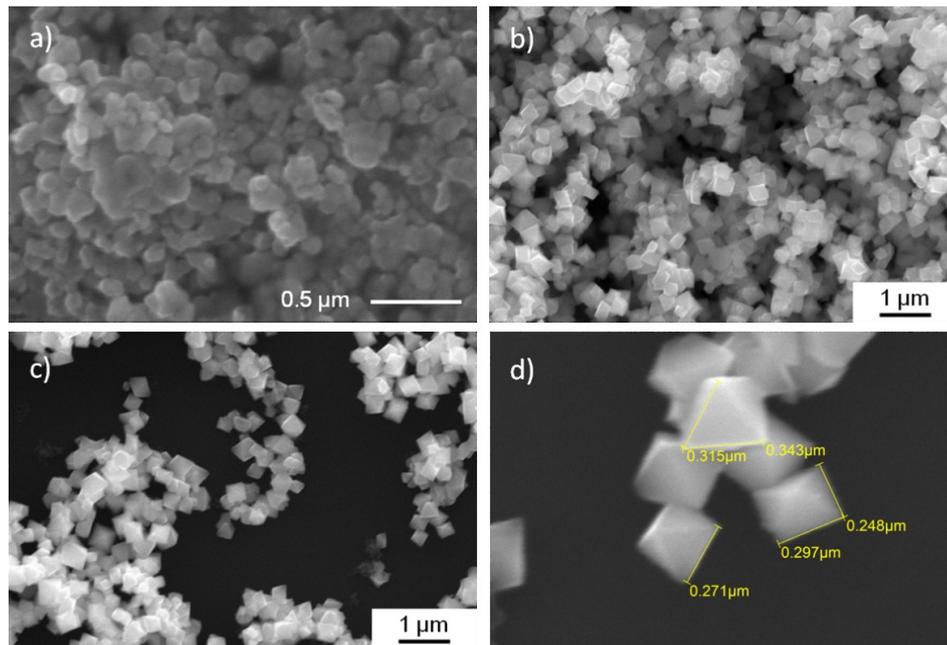


Abbildung 108: REM Aufnahmen der Partikel gebildet in a) DIPB und b-d) Oleylamin bei 160 °C.

Die GeTe Partikel, die in DIPB synthetisiert wurden, sind agglomeriert und amorph. Im Gegensatz dazu werden in Oleylamin oktaedrische GeTe Partikel gebildet. EDX Messungen beider Materialien ergeben annähernd ein Ge/Te Atomverhältnis von 1:1. Die oktaedrischen Partikel weisen laut REM Kantenlängen von 250 – 350 nm auf. Damit sind die Kantenlängen signifikant kürzer als die der zuvor erwähnten GeTe Oktaeder mit ca. 1 μm, die in superkritischem Hexan synthetisiert wurden.^[192] Noch größere GeTe Oktaeder wurden über einen *vapor transport process* synthetisiert, deren Kantenlängen mehrere μm lang sind.^[202] Die aktuellste Studie von *Schaak et al.* liefert oktaedrische GeTe Partikel mit Kantenlängen von ca. 100 nm.^[199] Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit TOPTe in Oleinsäure in Gegenwart von PVP* bei 230 °C.

TEM Untersuchungen der oktaedrischen GeTe Partikel (siehe Abbildung 109) bestätigen die Kantenlängen von ca. 300 nm.

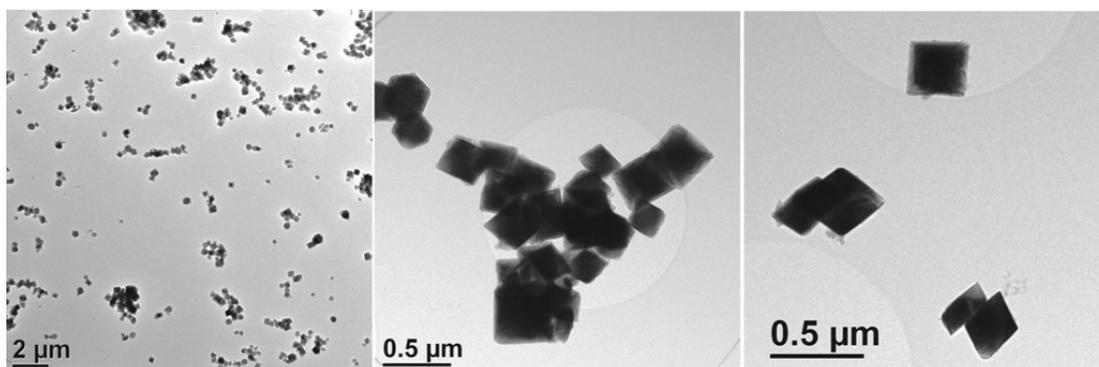


Abbildung 109: TEM Aufnahmen der GeTe Oktaeder, synthetisiert bei 160 °C.

Die chemische Zusammensetzung der Oktaeder wurde an 20 verschiedenen Kristallen mittels EDX ermittelt, wobei ein mittleres Atomverhältnis von Ge:Te mit 48(2):52(2) gemessen wurde. ED Beugungsmuster aus verschiedenen Zonenachsenorientierungen können allesamt für eine rhomboedrische Zelle indiziert werden, mit den Gitterparametern $a = 5.98 \text{ \AA}$ und $\alpha = 88.3^\circ$, welche sehr gut mit denen von α -GeTe übereinstimmen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit zur Kochsalzstruktur ist es aus kristallographischer Sicht passender, α -GeTe in einem rhomboedrischen Gitter mit der Raumgruppe $R3m$ (160) statt in einem hexagonalen Gitter zu beschreiben. Abbildung 110 zeigt die TEM Aufnahme und das entsprechende ED Beugungsmuster eines Oktaeders entlang der $[100]$ Zonenachse.

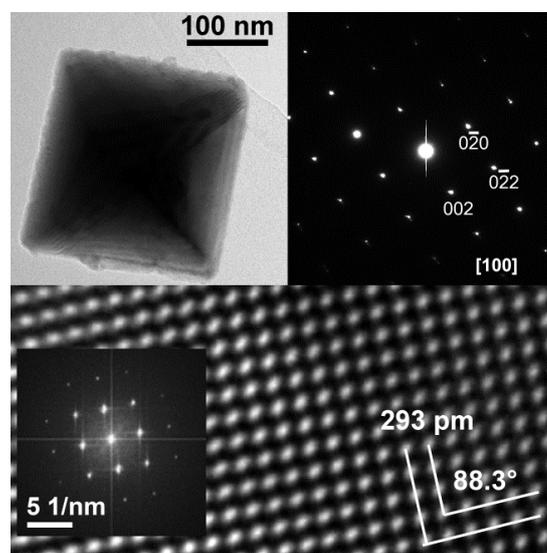


Abbildung 110: (Oben) TEM Aufnahme eines einzelnen GeTe Oktaeders und das entsprechende SAED in $[100]$ Orientierung. (Unten) HRTEM Aufnahme und die entsprechende Fouriertransformation.

Anhand der TEM Aufnahmen lässt sich erkennen, dass die Wachstumsrichtung der Oktaeder an ihren Spitzen in $\langle 100 \rangle$ Richtung und an ihren Ecken in $\langle 110 \rangle$ Richtung erfolgt. Die dreieckigen Facetten der Oktaeder sind in $\langle 111 \rangle$ Richtung orientiert (siehe Abbildung 111).

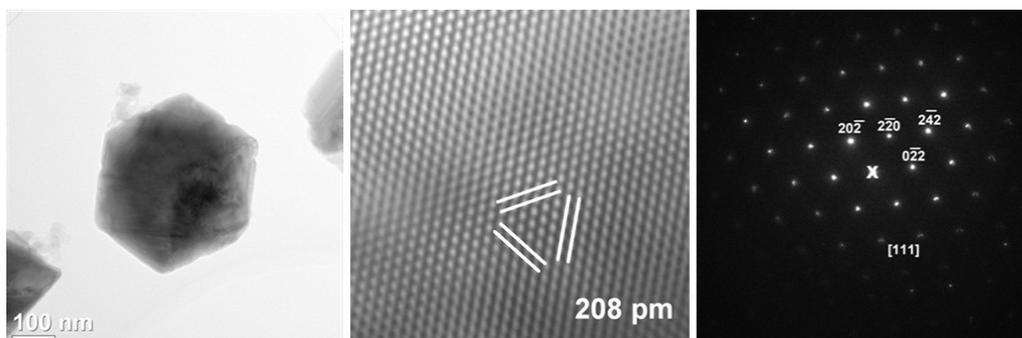


Abbildung 111: TEM Aufnahme eines GeTe Oktaeders (links), die entsprechende HRTEM Aufnahme einer Dreiecksfacette (Mitte) und das entsprechende SAED (rechts).

Der in der [100] Achse gemessene d-Wert mit 293 pm entspricht den Gitterabständen der {002} Netzebenen. Die in Richtung der [111] Achse ermittelten d-Werte mit 208 pm, stimmen mit den Abständen der {022} Netzebenen überein. Des Weiteren besitzen oktaedrische fcc Partikel die gleichen Wachstumsrichtungen wie die hier dargestellten Partikel. Die leichten Abweichungen zu der kubischen Symmetrie können durch den Winkel von 88.3° zwischen den {002} Ebenen erklärt werden.

Die Untersuchungen von *Kim et al.* liefern sehr ähnliche Ergebnisse für GeTe Oktaeder mit einer mittleren Kantenlänge von 337 nm.^[198] EDX Messungen dieser Partikel lieferten die chemische Zusammensetzung Ge:Te von 47:53 und 56.6:43.4. HRTEM Aufnahmen an den Oktaedern ergaben d-Werte von 222 pm für die {024} Netzebenen im hexagonalen R Gitter. Diese Untersuchungsergebnisse entsprechen unter Berücksichtigung der Standardabweichung für die ED Messung den {022} Ebenen im rhomboedrischen Gitter. Die von *Schaak et al.* synthetisierten GeTe Oktaeder weisen ebenfalls Dreiecksfacetten in $\langle 111 \rangle$ Richtung auf. In HRTEM Aufnahmen wurden d-Werte von 210 pm für die {022} Ebenen im rhomboedrischen Gitter ermittelt. Die chemische Zusammensetzung, mittels EDX Messungen erhalten, entspricht der von $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$.^[199]

Die TGA/DTA Analyse der bei 160 °C in Oleylamin synthetisierten GeTe Oktaeder (siehe Abbildung 112) weist ein endothermes Signal bei 716 °C auf.

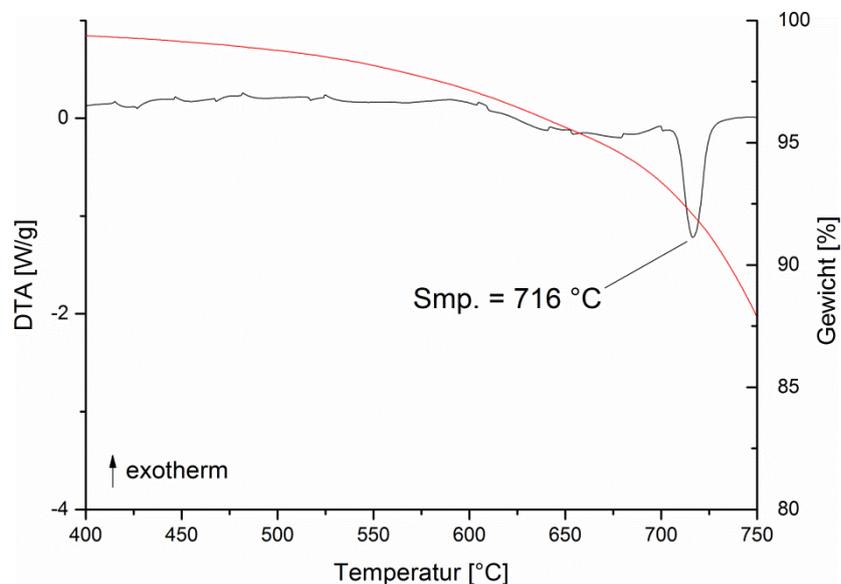


Abbildung 112: TGA/DTA der GeTe Oktaeder (schwarze Kurve: DTA, rote Kurve: TGA).

Kim et al. berichteten von einem endothermen Signal bei 721.8 °C, was dem hier gezeigten Signal sehr nahe kommt. Bei diesem Signal handelt es sich höchstwahrscheinlich um den Schmelzpunkt der GeTe Oktaeder, obwohl der Bulkmaterialschmelzpunkt mit 725 °C deutlich höher liegt. Die TGA zeigt weiterhin, dass die Probe bis 500 °C nur einen Gewichtsverlust von 1.2% aufweist, was ein guter Indikator für die Reinheit der GeTe

Partikel ist (geringe Oberflächenbelegung mit *capping agents*). Ab 600 °C nimmt der Gewichtsverlust durch den Beginn der Sublimation des GeTe deutlich zu. Eine DSC Messung (Abbildung 113) zeigt zudem ein endothermes Signal bei einer Temperatur von 386 °C.

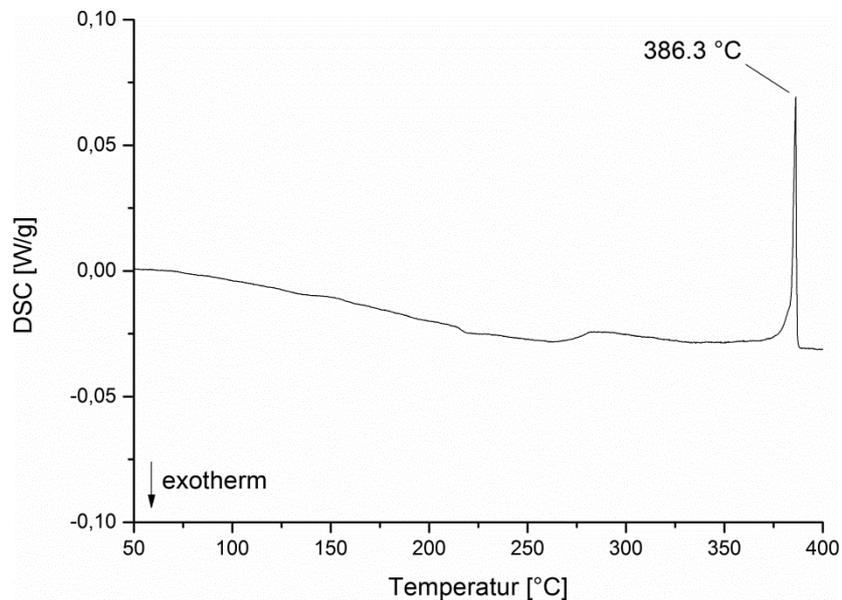


Abbildung 113: DSC Studie der GeTe Oktaeder.

Das gemessene Signal entspricht mit größter Wahrscheinlichkeit dem fest-fest Phasenwechsel des GeTe, welches zwischen den bekannten Literaturdaten von 350 °C^[182] und 402 °C^[203] liegt. Die Reflexe des Pulverröntgendiffraktogramms der GeTe Oktaeder stimmen ebenfalls mit denen für α -GeTe in der rhomboedrischen Raumgruppe $R3m$ überein (siehe Abbildung 114).

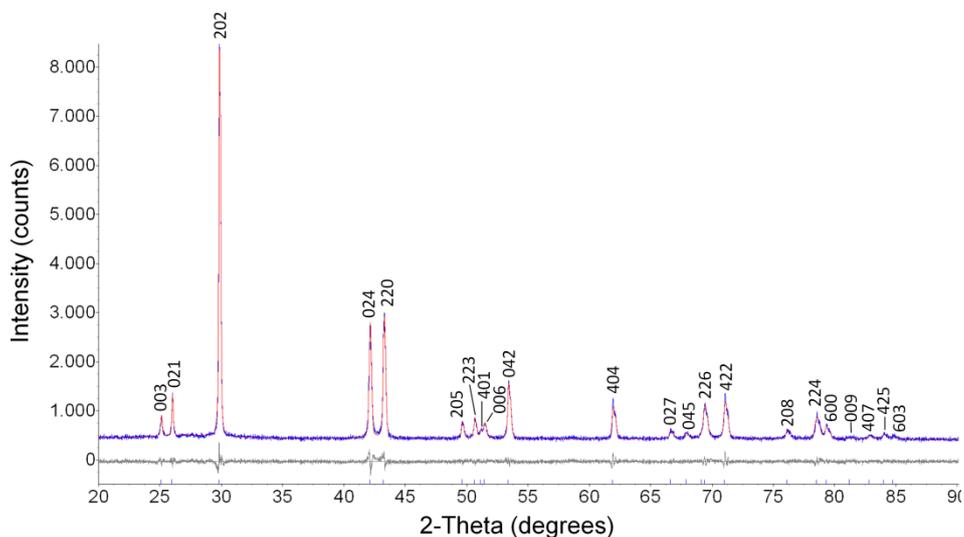


Abbildung 114: XRD der GeTe Oktaeder inklusive der Ergebnisse der Rietveldverfeinerung als Differenzplot ($R_{wp} = 5.02$).

Die kalkulierten Gitterparameter ($a = 8.3642(1) \text{ \AA}$, $c = 10.6524(3) \text{ \AA}$ und $V = 645.40(3) \text{ \AA}^3$) sind mit denen aus der TEM Untersuchung und den Literaturdaten (PDF 47-1079) nahezu identisch. Darüber hinaus stimmt die kalkulierte Zelldichte mit 6.18 g/cm^3 sehr gut mit der für Bulk-GeTe 6.14 g/cm^3 überein. Die über die Scherrer Gleichung errechnete Kristallitgröße beträgt 160 nm und ist kleiner als die beobachteten GeTe Oktaeder im TEM. Textureffekte konnten für die größten elf Reflexe nicht beobachtet werden. Um experimentelle Informationen über den Wachstumsmechanismus zu gewinnen, wurde eine Partikelsynthese von GeTe bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in Oleylamin durchgeführt. Die Abbildung 115 zeigt die REM Bilder für die Feststoffe, die nach 5, 15, 30, 60, 120 und 240 min erhalten wurden.

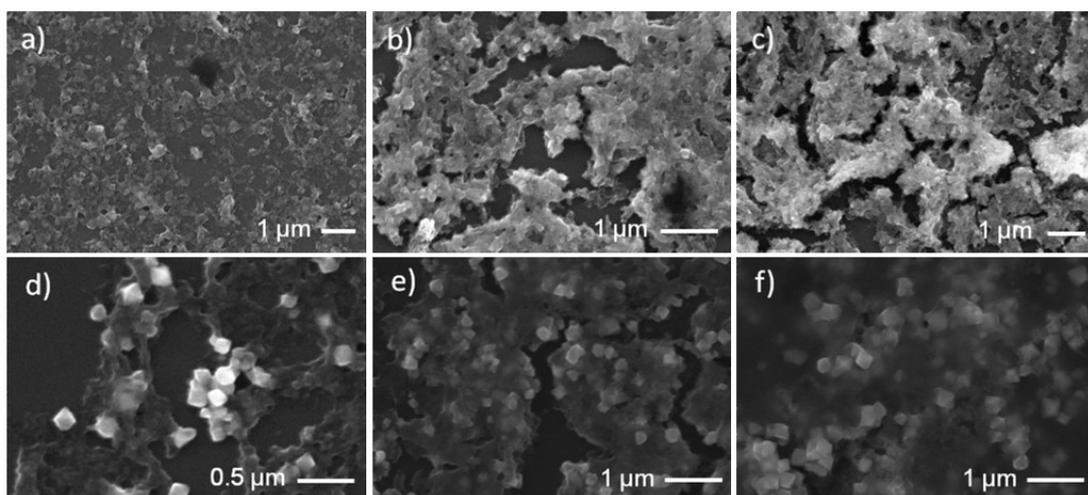


Abbildung 115: REM Aufnahmen der zeitabhängigen Synthese von GeTe Oktaedern bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in Oleylamin nach a) 5 min, b) 15 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 120 min und f) 240 min.

Wie aus der Abbildung ersichtlich können erste GeTe Oktaeder nach einer Reaktionszeit von 60 min beobachtet werden. Synthesen mit kürzeren Reaktionszeiten weisen kleinere GeTe Partikel mit undefinierter Form auf. Diese Erkenntnisse lassen auf einen thermodynamisch kontrollierten Ostwaldreifungsprozess schließen, bei dem sich zunächst eine große Zahl undefinierter kleiner Partikel bildet, die dann nach frühestens 30 min zu monodispersen größeren Partikeln mit oktaedrischer Morphologie anwachsen, um die freie Energie im Partikel zu abzusenken. Die Bildung einer großen Zahl dieser Kristallkeime setzt eine schnelle Reaktion von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ voraus. Diese Annahme konnte durch vorgenommene NMR Studien bestätigt werden.

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Kristallwachstum zu klären, wurden die Partikelsynthesen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Die GeTe Synthese bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ lieferte zwar GeTe Partikel, jedoch hatten diese keine definierte Größe oder Form. Die eigentliche Oktaederbildung kann erst ab einer Temperatur von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden (siehe Abbildung 116).

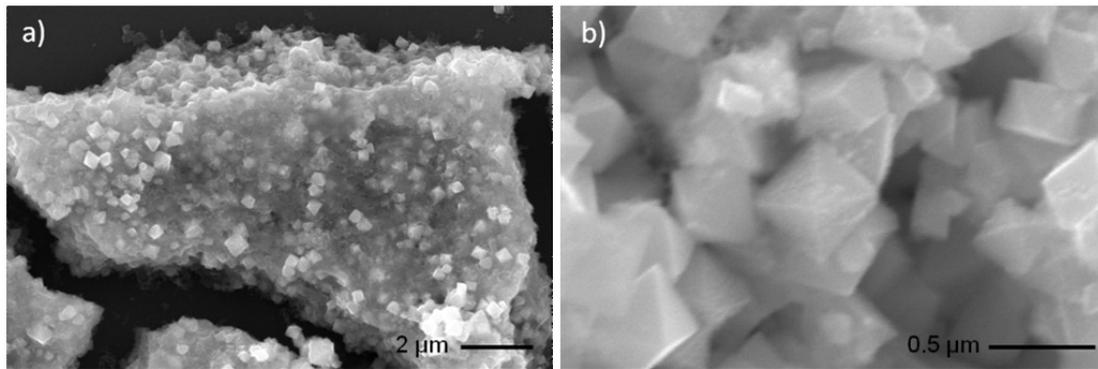


Abbildung 116: REM Aufnahmen der GeTe Partikelsynthesen bei a) 140 °C und b) 150 °C.

Die XRD Untersuchungen zeigten weiterhin, dass sich kristalline GeTe Partikel erst ab einer Temperatur von 140 °C bilden. Diese Resultate stimmen in etwa mit den Literaturdaten überein, die die Kristallisationstemperatur von GeTe Dünnschichten bei 145 °C^[204,205] und vom Bulk-GeTe bei ungefähr 180 °C^[206] beobachteten.

Alle bis hierhin beschriebenen GeTe Partikelsynthesen wurden mit einem 20%igen Überschuss an GeCl₂-Dioxan durchgeführt. Wird die Te(SiEt₃)₂ Konzentration gesteigert, erhält man laut XRD Studie neben dem α-GeTe auch kristallines Tellur (Abbildung 117).

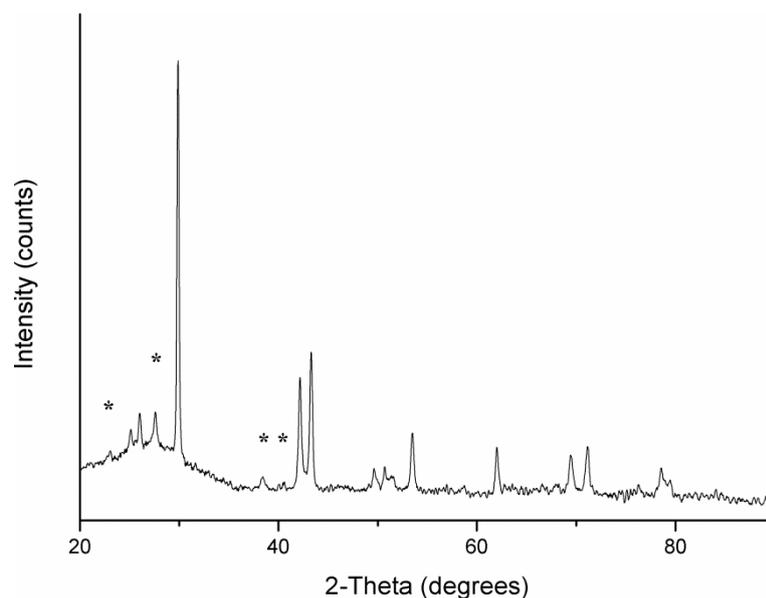


Abbildung 117: XRD der GeTe Partikel bei erhöhter Te(SiEt₃)₂ Konzentration. Mit (*)-markierte Reflexe gehören zum trigonalen Tellur (P3₁21 (152), PDF: 36-1452).

TEM Untersuchungen der Probe bestätigen, dass sich neben den schon beobachteten oktaedrischen GeTe Partikeln auch Tellurnanowires gebildet haben (siehe Abbildung 118a und b). Diese Nanowire (Te@GeTe) wachsen nahezu senkrecht an den Dreiecksfacetten der GeTe Oktaeder und sind von unterschiedlicher Länge.

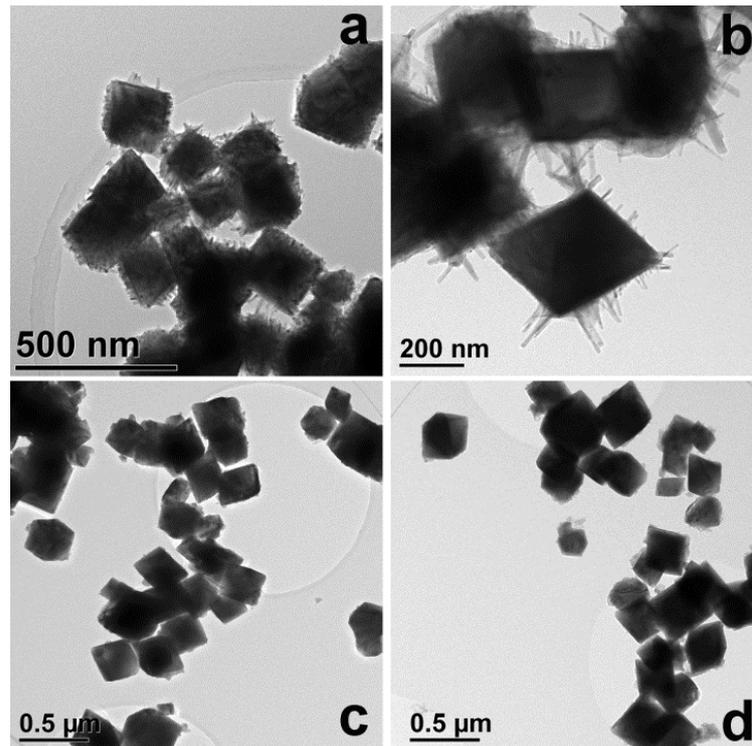
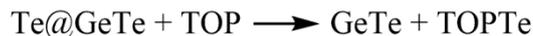


Abbildung 118: TEM Aufnahmen der GeTe Partikel bei erhöhter $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ Konzentration. a-b) Te@GeTe Partikel; c-d) nach der Aufarbeitung mit TOP.

Te@GeTe Partikel wurden ebenfalls von *Korgel et al.* beobachtet, die durch die Reaktion von GePh_2 mit TOPTe in superkritischem Hexan bei $460\text{ }^\circ\text{C}$ in der Gegenwart von Oktanol, Oleinsäure oder Isopren synthetisiert wurden.^[192] In Gegenwart von Hexadecylthiol wurde das Wachstum von Te auf GeTe hingegen unterbunden. Die Autoren erklärten das Te@GeTe -Wachstum damit, dass sich zunächst GeTe Oktaeder bilden, an deren Facetten dann das epitaktische Wachstum der Tellurnanowire erfolgt. Obwohl die Rolle der zugefügten *capping agents* nicht eindeutig geklärt werden konnte, gingen die Autoren davon aus, dass die *capping agents* einen Einfluss auf die Zersetzungskinetik der Ge und Te Precursoren haben und darüber hinaus die Kristalloberflächenzusammensetzung der GeTe Partikel verändern bzw. die Oberflächenreaktionen durch Koordination/Passivierung beeinflusst.

In der hier vorgestellten Arbeit wird eine simple Methode zum Entfernen der Te Nanowires vorgestellt. Dabei werden die isolierten Te@GeTe Partikeln in Gegenwart von TOP für 1 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend mit CHCl_3 gewaschen. Wie aus Abbildung 118 c und d ersichtlich, wurden selektiv die Te Nanowire durch Reduktion mit TOP von den GeTe Oktaedern entfernt. Als Produkte entstanden TOPTe, das durch das Waschen mit CHCl_3 entfernt wird, und die aufgereinigten GeTe Oktaeder (Schema 9).



Schema 9: Reaktion von TOP mit Te@GeTe.

Als nächstes soll die spezifische Rolle des Lösungsmittels in der Reaktion näher untersucht werden. Dazu wurde die Reaktion von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ jeweils in Hexadecylamin (HDA), Di-*n*-octylamin (DOA), Tri-*n*-octylamin (TOA) und 1-Hexadecylthiol (HDT) durchgeführt. GeTe Oktaeder wurden, unter sonst gleichen Bedingungen, nur in Hexadecylamin und Di-*n*-octylamin gebildet (siehe Abbildung 119). Im Gegensatz dazu bildet sich in Tri-*n*-octylamin und 1-Hexadecylthiol bevorzugt elementares Tellur.

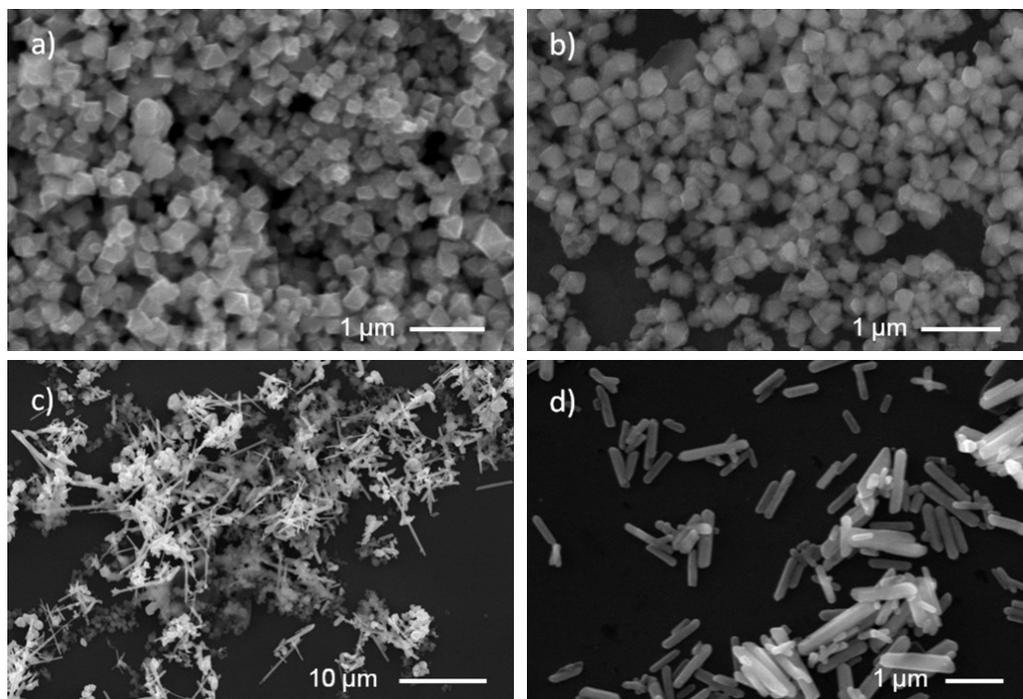


Abbildung 119: REM Aufnahmen der Partikel, synthetisiert in a) Hexadecylamin (GeTe), b) Di-*n*-octylamin (GeTe), c) Tri-*n*-octylamin (Te + GeTe) und d) 1-Hexadecylthiol (Te).

Besonders die selektive Bildung der Te Stäbchen in 1-Hexadecylthiol ist sehr überraschend, da *Milliron et al.* von einer GeTe Nanopartikelsynthese berichteten, die nur in Gegenwart des Homologen Dodecanthiol erfolgte.^[188] Durch Zugabe von 1-Hexadecylthiol konnten *Korgel et al.* die zusätzliche Ausbildung von Te Nanodrähten auf GeTe Oktaedern verhindern.^[192] In Tri-*n*-octylamin wird hingegen ein Gemisch aus GeTe und Te Partikeln erzeugt. Diese Resultate zeigen, dass die selektive Synthese von GeTe Partikeln nur in primären (Oleylamin und Hexadecylamin) oder sekundären Aminen (Di-*n*-octylamin) erfolgen kann. Dementsprechend ist es in dieser Synthese absolut notwendig, ein koordinierendes, aber auch gleichzeitig protisches Amin als Lösungsmittel einzusetzen.

Wie schon oben erwähnt, dient Bulk GeTe aufgrund der einfachen Zusammensetzung und Struktur des GeTe seit längerer Zeit als Prototyp für *phase change materials*.^[205,207] Amorphes GeTe ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.8 eV und einem spezifischen elektrischen Widerstand von $10^3 \Omega\text{cm}$, wobei sich diese Werte drastisch durch die Kristallisation ändern (0.1 eV und $10^{-4} \Omega\text{cm}$). Folglich wurde die Struktur für GeTe in der Vergangenheit intensiv untersucht. Danach beginnt Bulk-GeTe ab ca. 180 °C zu kristallisieren, wobei sich zunächst das rhomboedrische α -GeTe bildet, welches dann einen fest-fest Phasenwechsel zu dem symmetrischeren β -GeTe (NaCl-Struktur) vollzieht. Diese Hochtemperaturphase beginnt sich zwischen 350 – 400 °C auszubilden und ist erst ab 400 °C stabil.^[203,205] Beim Abkühlen des β -GeTe entsteht eine Verzerrung entlang der drei Achsen, sodass das Kristallsystem einen Phasenwechsel zurück vom kubischen und hin zum rhomboedrischen Gitter unternimmt. Leider widersprechen sich die bisher publizierten Strukturen hinsichtlich der Zelle und der Gitterparameter. Für die rhomboedrische Struktur wurden z.B. Strukturösungen in der azentrischen Raumgruppe $R3m$ (hexagonal) mit Gitterparametern von $a = 4.2 \text{ \AA}$ und $c = 10.7 \text{ \AA}$ publiziert.^[208,209] Es gibt auch Berichte über eine viermal so große Einheitszelle mit doppelter a -Achse ($a = 8.3 \text{ \AA}$ und $c = 10.7 \text{ \AA}$)^[210], die sowohl in der zentrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ ^[211], als auch in der azentrischen Raumgruppe $R3m$ ^[209] gelöst wurde.

Um diese Widersprüche aufzuklären, wurden in dieser Studie GeTe Einkristalle von den zuvor hergestellten oktaedrischen GeTe Partikel synthetisiert. Dies geschah durch Sublimation der GeTe Partikel bei 650 °C und 10^{-3} mbar in einer verschlossenen Quarzglasampulle. Die erhaltenen Einkristalle sind annähernd perfekt oktaedrisch und besitzen Kantenlängen von ca. 200 μm (siehe Abbildung 120).

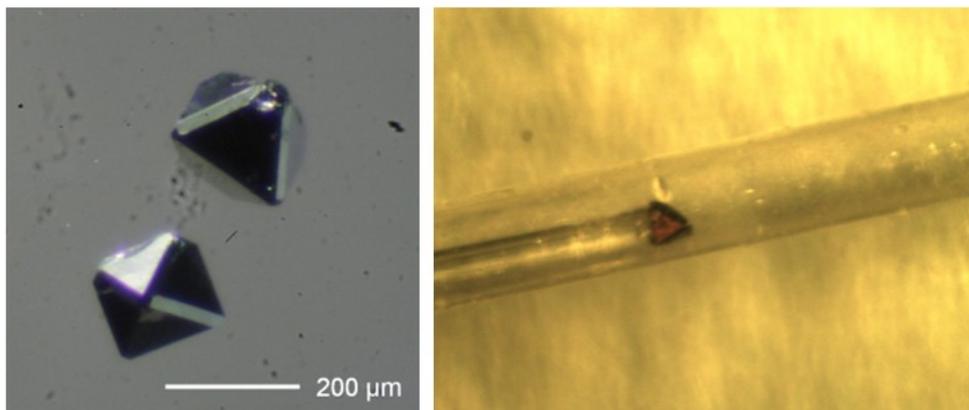


Abbildung 120: Fotografien der GeTe Einkristalle, die durch langsame Sublimation erhalten wurden (links) und der Einkristall, der für die Einkristallstrukturanalyse verwendet wurde (rechts).

Die Einkristallstrukturanalysen bei tiefen Temperaturen und bei RT bestätigen das Vorhandensein der größeren Zelle mit $a = 8.471(5) \text{ \AA}$ und $c = 10.392(6) \text{ \AA}$ mit einem c/a

Verhältnis von 1.226 und einem Volumen von $V = 645.8(7) \text{ \AA}^3$ bei $80(2) \text{ K}$ und $a = 8.396(2) \text{ \AA}$ und $c = 10.637(3) \text{ \AA}$ mit einem c/a Verhältnis von 1.267 und dem Volumen von $V = 649.43(2) \text{ \AA}^3$ bei $298(2) \text{ K}$. Da für die Zelle mit der halb so großen a -Achse nur sehr schwache Reflexe aufgenommen werden, muss diese ausgeschlossen werden. Der Versuch, eine Strukturlösung für diese Zelle zu unternehmen, schlägt fehl, da die Lösung instabil ist. Außerdem passt ein errechnetes Pulverdiffraktogramm für α -GeTe mit der kleineren Einheitszelle, nicht mit dem tatsächlich gemessenen XRD (Abbildung 114) überein.

Demgegenüber ist eine Strukturlösung für die größere Einheitszelle in der azentrischen Raumgruppe $R3m$ und in der zentrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ möglich. Jedoch sind sowohl die R -Werte als auch die Qualität der Strukturlösung als Inversionszwilling für die azentrische Raumgruppe deutlich besser. Ein Vergleich der anisotropen Verschiebungsparameter beider Raumgruppen (siehe Abbildung 121) zeigt deutlich, dass die Darstellung in der azentrischen Raumgruppe $R3m$ α -GeTe besser beschreibt.

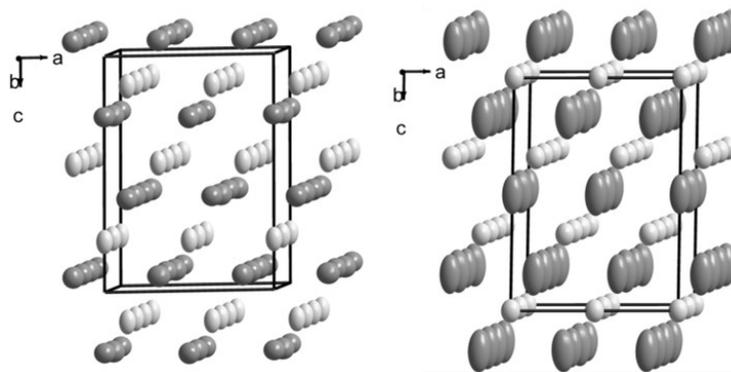


Abbildung 121: Darstellung der Strukturlösung von α -GeTe mit $a = 8.396(2) \text{ \AA}$ und $c = 10.637(3) \text{ \AA}$ in $R3m$ (links) und $R\bar{3}m$ (rechts) (die Thermal ellipsoide sind mit 90% Wahrscheinlichkeit angegeben).

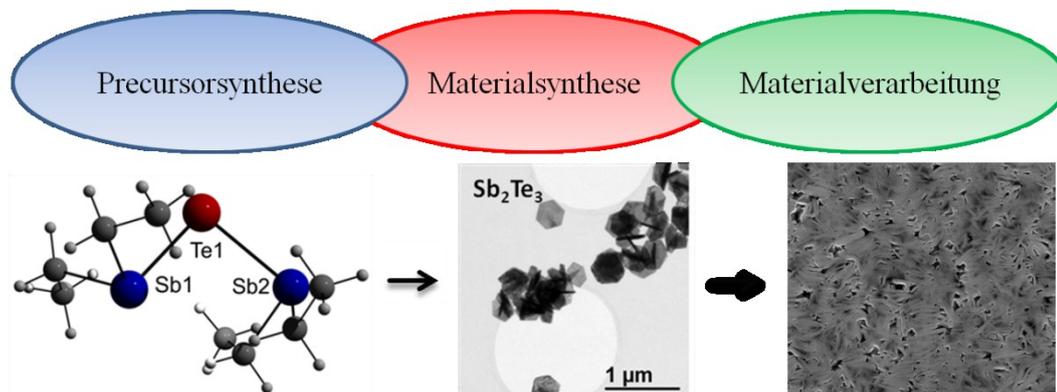
Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind kurz in zusammengefasst.

Tabelle 15: Einflüsse der verschiedenen Reaktionsparameter auf die GeTe-Partikelsynthesen

	Einfluss auf das Thermolyseprodukt
Reaktionszeit	ab 60 min GeTe-Oktaeder
Reaktionstemperatur	ab $140 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallines GeTe
DIPB	amorphes GeTe
primäre und sekundäre Amine	GeTe-Oktaeder
tertiäre Amine	GeTe-Oktaeder + Te-Stäbchen
HDT	Te-Stäbchen

4. Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war zum einen die Synthese und strukturelle Charakterisierung von metallorganischen Precursoren und zum anderen deren Eignung zur nasschemischen Synthese nanoskaliger thermoelektrischer Materialien und Halbleiter zu untersuchen.

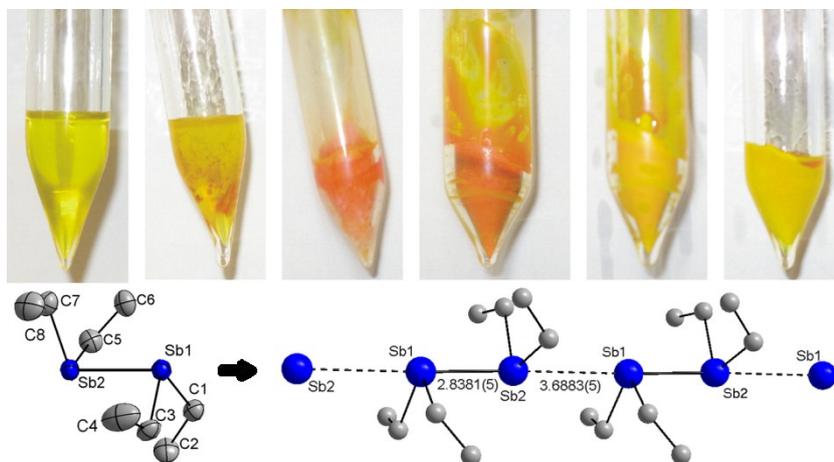


4.1 Precursorsynthesen und -charakterisierung

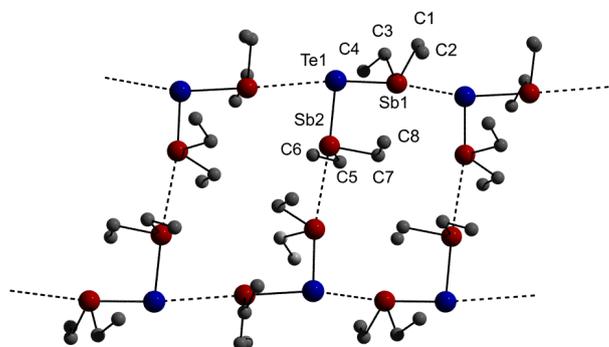
In dieser Arbeit konnten erstmals, mithilfe der lasergestützten *in situ* Kristallisationstechnik, Einkristallstrukturen von metallorganischen Gruppe-V- und Gruppe-V/VI-Verbindungen mit kleinen organischen Resten gemessen werden. Die Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen Resten wie Ethyl- oder Methylgruppen ermöglichte die Betrachtung von interessanten und unbekanntem intermolekularen Wechselwirkungen und die daraus resultierenden Packungseffekte im Kristallgitter.

So lieferten die Messungen der Kristallstrukturen von Sb_2Et_4 (**1**) und Bi_2Et_4 (**2**) überraschenderweise unterschiedliche Ergebnisse. Sb_2Et_4 (**1**) bildet durch intermolekulare Wechselwirkungen lineare Ketten, während Bi_2Et_4 (**2**) keine intermolekularen Bi---Bi Wechselwirkungen im Festkörper zeigt. Dadurch konnte erstmalig und entgegen bisheriger Literaturergebnisse gezeigt werden, dass analog substituierte Distibane und Dibismutane nicht isostrukturell sein müssen. Des Weiteren konnten zwei unterschiedliche Kristallstrukturen für das thermochrome Sb_2Et_4 (**1a** und **1b**) gemessen werden. Die Strukturlösungen der gelben und roten kristallinen Phase ergaben zwar zwei unterschiedliche Kristallgitter, innerhalb dieser Kristallgitter wurden aber in beiden Fällen nahezu identische intermolekulare Sb–Sb-Wechselwirkungen beobachtet. Durch Beobachtung konnte bewiesen werden, dass nicht das alleinige Vorhandensein von intermolekularen Wechselwirkungen für die Thermochromie des Sb_2Et_4 verantwortlich sein können. Aufgrund dieser Ergebnisse kann

die Erklärung für den Ursprung der bathochromen Verschiebung thermochromer Verbindungen nicht vollständig sein.

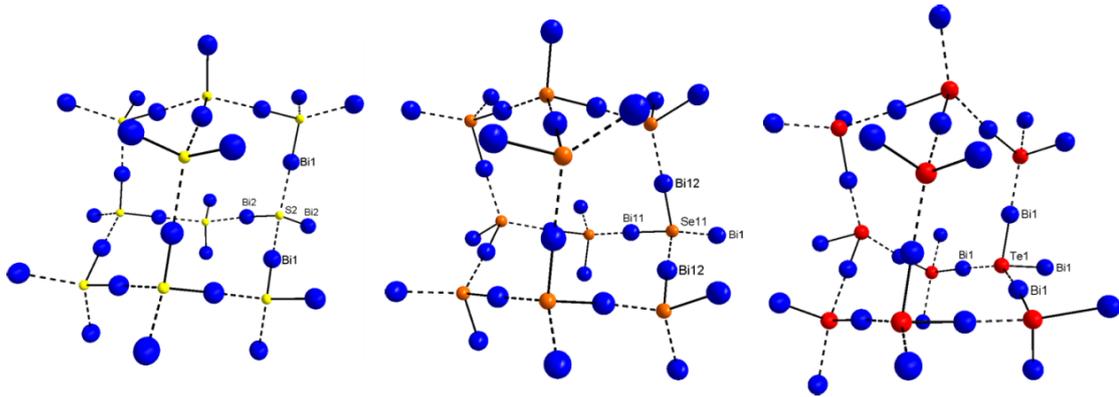


Des Weiteren wurden die thermolabilen Chalkogeninsertionsprodukte des Sb_2Et_4 und Bi_2Et_4 synthetisiert und röntgenkristallographisch untersucht. Die Kristallstrukturen der Bis(dialkylstibanyl)chalkogenane $\text{E}(\text{SbR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{E} = \text{S}$ (**3**), Te (**5**); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{E} = \text{Te}$ (**6**)) wiesen sehr interessante Packungsbilder auf. Während in der Kristallpackung des $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**3**) nur intermolekulare $\text{Sb}-\text{S}$ -Wechselwirkungen zu beobachten waren, traten in den Kristallpackungen von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (**5**) und $\text{Te}(\text{SbMe}_2)_2$ (**6**) zusätzlich intermolekulare $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Wechselwirkungen auf. Dies führte dazu, dass das $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**3**) eine Zickzack-Kettenstruktur ausbildete, die Verbindungen $\text{Te}(\text{SbR}_2)_2$ (**5** und **6**) hingegen die charakteristische Leiterstruktur. Weiterhin konnten unterschiedliche Bindungsumgebungen für S und Te beobachtet werden, wobei S einen trigonal planaren 2+1 Koordinationsmodus und Te einen T-förmigen 2+1 Koordinationsmodus, unabhängig vom Alkylrest, einging. Alle Versuche $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ (**4**) zu kristallisieren schlugen leider fehl.

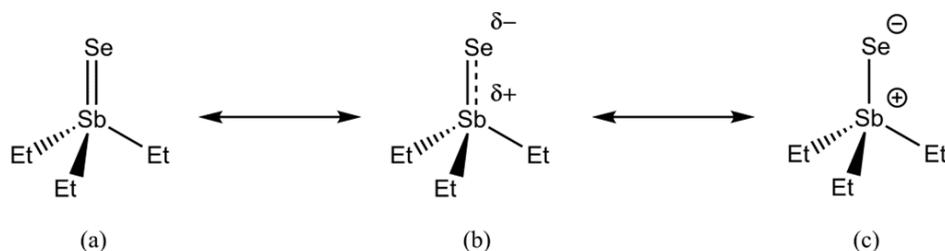


Die Bis(diethylbismutanyl)chalkogenane $\text{E}(\text{BiEt}_2)_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**7**), Se (**8**), Te (**9**)) unterscheiden sich allein schon dahingehend von ihren Antimonhomologen, indem sie Feststoffe und keine

Flüssigkeiten bilden. Im Vergleich zu den Bis(dialkylstibanyl)chalkogenanen bildeten die Verbindungen $E(\text{BiEt}_2)_2$ ($E = \text{S}$ (**7**), Se (**8**), Te (**9**)) keine Ketten- oder Leiterstrukturen, sondern dreidimensionale Netzwerke. Das übergeordnete Strukturmotiv konnte als verzerrtes Adamantangerüst identifiziert werden, wobei die Bi-Atome annähernd linear und die Chalkogenatome verzerrt tetraedrisch vorlagen. Die Verzerrung der Tetraeder und damit die Verzerrung des Adamantangerüsts nahm mit steigender Ordnungszahl des Chalkogens zu.



Für die langbekannten Trialkylchalkogenostiborane Et_3SbS (**10**) und Et_3SbSe (**11**) konnten ebenfalls Kristallstrukturen bestimmt und die Molekülstrukturen charakterisiert werden. Auffällig daran waren das Fehlen intermolekularer Wechselwirkungen in der Kristallpackung, die tetraedrische Koordination des Sb-Atoms und die Bindungsordnung der Sb–E-Bindung, die am besten als polarisierte kovalente Bindung mit Doppelbindungscharakter beschrieben werden sollte. Zudem wurde die kürzeste jemals gemessene Sb–Se-Bindung mit $2.4062(8) \text{ \AA}$ im Et_3SbSe Molekül (**11**) ermittelt, was auf einen vergleichsweise hohen π -Bindungsanteil hindeutet.



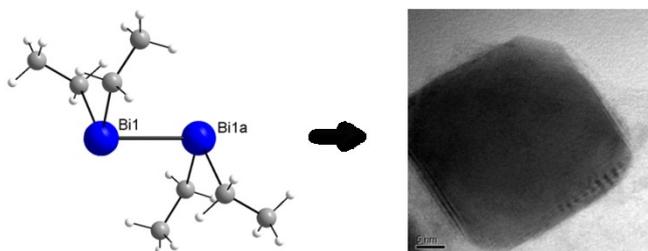
Zuletzt wurden die Diethyl(ethyltelluro)stibane und -bismutane Et_2SbTeEt (**12**) und Et_2BiTeEt (**13**) synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert. Interessant war hier vor allem die unterschiedliche Te-Koordinationsumgebung. Während im Et_2SbTeEt (**12**) ein fast linearer $\text{M}-\text{Te}\cdots\text{M}$ Winkel von $160.50(1)^\circ$ beobachtet wurde, ist der $\text{M}-\text{Te}\cdots\text{M}$ Winkel im Et_2BiTeEt (**13**) mit $110.04(1)^\circ$ deutlich unterschiedlich. Zwar bildeten beide

Moleküle über intermolekulare Wechselwirkungen Kettenstrukturen, die im Et₂BiTeEt (**13**) konnte jedoch besser als Zickzack-Kette beschrieben werden.

4.2 Partikelsynthesen

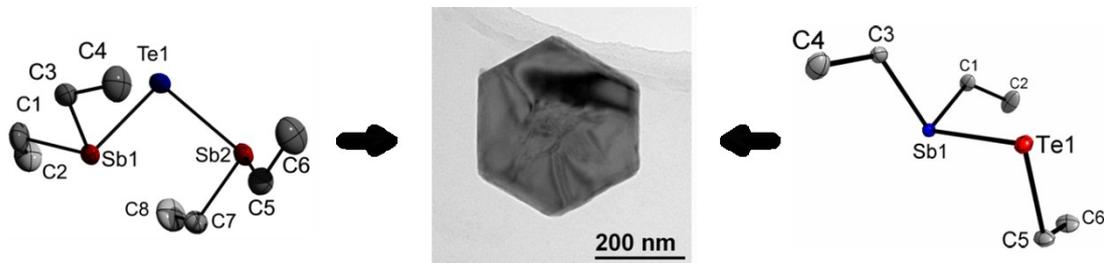
In diesem Teil der Arbeit wurden die zuvor synthetisierten metallorganischen Precursoren in nasschemischen Nanopartikelsynthesen thermolysiert. Zu diesem Zweck wurden geeignete Synthesemethoden entwickelt, die innerhalb einer Glovebox durchführbar waren, um eine mögliche Oxidation der Precursoren durch Luftsauerstoff zu verhindern. Die Thermolysen selber fanden in hochsiedenden Lösungsmitteln wie DIPB und OA in Gegenwart geeigneter *capping agents* statt. Auf diese Art und Weise konnten Bismut-, Gruppe V/VI-, ternäre Gruppe V/VI- und GeTe-Nanopartikel generiert werden. Desweiteren konnten thermische Daten aller Precursoren mithilfe von DSC-Messungen aufgenommen werden.

Im ersten Teil dieses Kapitels konnten einkristalline und annähernd monodisperse 25 nm große Bismut Pseudokuben synthetisiert werden. Dies gelang durch die kontrollierte Thermolyse des Precursors Bi₂Et₄ (**2**) in der Gegenwart von Na[N(SiMe₃)₂] und PVP. Dies war die erste bekannte Thermolyse eines niedervalenten Organobismut-Precursors. Der gemeinsame Einsatz der *capping agents* Na[N(SiMe₃)₂] und PVP waren unabdingbar für die Nanopartikelsynthese, da sie sowohl zur Größen- und Formkontrolle als auch zur Stabilisierung der Kolloide in Lösung nötig waren. Die größeren pseudokubischen Bi-Partikel entstanden in einer Folgethermolyse des *in situ* generierten BiEt₃ bei 170 °C, indem die neu entstanden Bi-Atome auf den Facetten der Bi-Nanopseudokuben aufwuchsen.

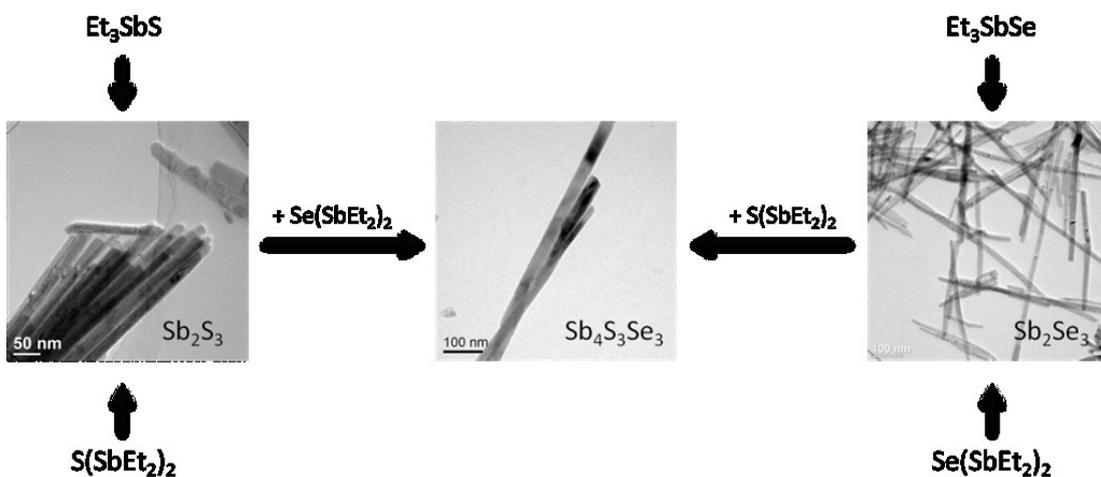


Im Anschluss daran konnten sehr dünne ($d < 30$ nm) und einkristalline hexagonale Sb₂Te₃ Nanoplättchen durch die Thermolyse der *Single-Source-Precursoren* Te(SbEt₂)₂ (**5**) und Et₂SbTeEt (**12**) synthetisiert werden. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die Benutzung von PVP* entscheidend für die Synthese nicht-agglomerierter und gröbenselektiver Nanoplättchen ist. Die thermoelektrische Charakterisierung eines kaltgepressten Pellets zeigte, dass der Seebeckkoeffizient mit 150 μV/K bei Raumtemperatur einen sehr guten

Startpunkt für weitere thermoelektrische Untersuchungen lieferte, da die Precursoren Sb_2Te_3 mit einem sehr niedrigen *antisite* Defekt generierten.



Analoge Nanopartikelsynthesen konnten ebenfalls mit den *Single-Source-Precursoren* $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**3**), $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ (**4**), Et_3SbS (**10**) und Et_3SbSe (**11**) erfolgreich durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass die Thermolysen bevorzugt Sb_2S_3 -Nanobündel und Sb_2Se_3 -Nanostäbchen bzw. Nanodrähte lieferten. Der Durchmesser der gebildeten einkristallinen Nanodrähte belief sich auf Werte $d < 20$ nm, wobei sie einige μm lang waren. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die co-Thermolyse von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**3**) und $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ (**4**) den Zugang zu ternären $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_y$ ermöglicht, wohingegen weitere co-Thermolysen sowohl von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**3**) und $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (**5**) als auch von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$ (**4**) und $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ (**5**) Phasengemische erzeugten.



Die Ergebnisse aus den Thermolysen von $\text{E}(\text{BiEt}_2)_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (**7**), Se (**8**), Te (**9**)) und Et_2BiTeEt (**13**) waren dahingehend überraschend, dass in keiner Synthese das erwartete Bi_2E_3 gebildet wurde. Anstatt dessen konnten die Bismutchalkogenide Bi_4Te_3 und Bi_2Te synthetisiert werden. Die einkristallinen Bi_4Te_3 -Partikel waren zwar sehr klein (20 – 60 nm), besaßen aber keine definierte Morphologie.

Abschließend wurde die Synthese von GeTe-Oktaedern durch die Reaktion von GeCl_2 -Dioxan mit $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ bei Temperaturen von 160 °C durchgeführt. Die Ergebnisse

zeigten wie wichtig die Wahl der richtigen Lösungsmittels war. Die Partikelsynthese gelang ausschließlich in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen wie z.B. Oleylamin. Die Rolle der Amine beschränkte sich aber nicht nur auf die eines Lösungsmittels, sondern nahm zudem die eines *capping agents* und Reaktanten ein. Die Anwesenheit eines protischen Lösungsmittels war demnach zwingend notwendig für die Bildung von größen- und formselektiven GeTe-Oktaedern. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich während der Reaktion gebildetes Te auf den GeTe-Oktaedern, durch Reaktion mit TOP wieder entfernt werden konnten.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Anmerkungen

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit vieler eingesetzter Stoffe gegenüber Wasser und Sauerstoff wurden alle präparativen Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Das Argon (5.0, Fa. *Air Liquide*) wurde zuvor über eine Trocknungsanlage, bestehend aus Phosphorpentoxid, Molsieb (4 Å) und einem BTS-Katalysator (Fa. *BASF*), geleitet. Die Arbeiten wurden generell mittels Schlenktechnik oder innerhalb einer Glovebox durchgeführt. Um eine Kondensation von Wasser an den Glaswänden der Apparaturen zu verhindern, wurden sie heiß (140 °C) zusammengesetzt, evakuiert, ausgeheizt und mit Argon geflutet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorab durch geeignete Verfahren (NaK-Legierung, Destillieren, etc.) getrocknet und entgast. Zum Überführen von Flüssigkeiten wurden je nach Bedarf Einwegspritzen oder Umfüllkanülen verwendet. Um Feststoffe einzuwiegen, wurden zwei Gloveboxen (Fa. *MBraun* und Fa. *GS*) verwendet.

5.2 Analysemethoden

5.2.1 Röntgendiffraktometrie^[212]

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) beschreibt allgemein die Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Strukturen. Diese Messmethode dient zur Charakterisierung und Identifizierung von kristallinen Materialien. Man unterscheidet zwischen der Pulver- und Einkristallröntgendiffraktometrie, bei denen die physikalischen Grundlagen jedoch dieselben sind.

Per Definition spricht man von einem Kristall, wenn die Atome in einem Festkörper eine Fernordnung in alle drei Raumrichtung aufweisen. Das kleinste sich wiederholende Motiv kann durch die Richtung und Länge von drei Basisvektoren (a , b und c) sowie den Winkeln (α , β und γ) zwischen ihnen beschrieben werden. Diese Einheit wird auch Elementarzelle genannt und spannt durch das Aneinanderreihen weiterer Elementarzellen ein Translationsgitter auf. Drei Punkte innerhalb dieses Translationsgitters spannen immer eine sogenannte Netzebene auf. Parallel verlaufende Ebenen werden auch als Netzebenen-schar bezeichnet, die durch den Netzebenenabstand d voneinander entfernt sind. Die geometrischen Koordinaten des Kristallgitters können am besten im reziproken Raum durch die ganzzahligen Miller-Indizes hkl ausgedrückt werden.

Trifft nun monochromatische Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ in einem definierten Winkel θ auf einen Kristall, kommt es zur Interferenz. Diese kann entweder konstruktiv oder destruktiv sein. Es gilt, dass der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel sein muss. Die Beugung des Röntgenstrahls erfolgt jeweils an der Elektronenhülle der Atome.

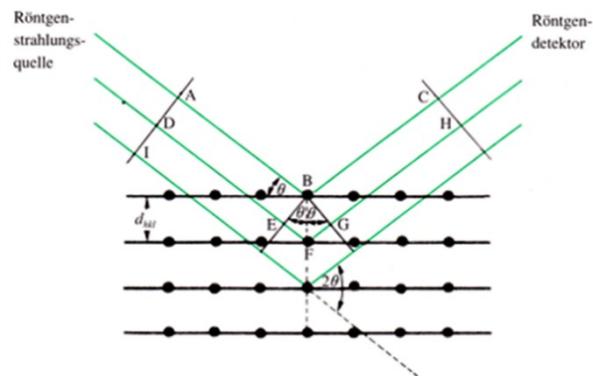


Abbildung 122: Konstruktive Interferenz an Netzebenen.

Aufgrund der Beugung der Röntgenstrahlen an den tieferen Netzebenen sind die Weglängen beider Strahlen unterschiedlich. Es kommt nur dann zu einer konstruktiven Interferenz, wenn die zusätzliche Wegstrecke des an der tieferen Netzebene reflektierten Strahls ein ganzzahliges Vielfaches n von λ beträgt. Diese Gesetzmäßigkeit wurde 1912 von *William Lawrance Bragg* und *William Henry Bragg* entdeckt und durch die gleichnamige *Bragg-Gleichung* ausgedrückt

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Bei Kenntnis des Kristallsystems, genauer bei Kenntnis der Gitterkonstanten a , b und c der jeweiligen Elementarzelle, können mit Hilfe der *Bragg-Gleichung* die d -Werte für jede Netzebene hkl errechnet werden. Dabei muss d in Beziehung mit a , b und c gebracht werden. So gilt bspw. für das orthorhombische Kristallsystem folgende Formel.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Die Kombination beider Gleichungen führt zur *quadratischen Form der Bragg-Gleichung*.

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

Diese Gleichung ermöglicht es, bei experimentell aufgenommenen 2θ -Winkeln und bekannten hkl Indizes, die Gitterkonstanten und damit die Elementarzelle zu bestimmen.

Durch die Vielzahl der Reflexionen an verschiedenen Netzebenen entsteht ein Beugungsmuster. Im Fall von polykristalliner Materialien (Pulver) kann nun die Strahlungsintensität I gegen die 2θ -Winkel aufgetragen werden, was zu einem eindimensionalen Diffraktogramm führt. In dem Diffraktogramm entsprechen die jeweiligen Peaks den aufgenommenen Reflexen. Dieses aufgenommene Diffraktogramm kann zur Identifizierung mit schon bekannten Diffraktogrammen verglichen werden, da die 2θ -Winkel der Reflexe charakteristisch für die jeweilige Verbindung sind. Die Intensität kann jedoch, z.B. durch Textureffekte der Kristallite, variieren.

Das Beugungsmuster von Einkristallen unterscheidet sich dahingehend von Pulverdiffraktogrammen, dass es nur diskrete Beugungsreflexe beinhaltet. Die Strahlungsintensität I setzt sich aus den Streubeiträgen aller Atome der Elementarzelle zusammen, die dann aus der Fouriertransformation des Strukturfaktors F_{hkl} berechnet werden kann, wobei I proportional zum Quadrat des Betrags von F ist. Folglich ist eine direkte Bestimmung der Strukturfaktoren aus der Intensität nicht möglich, da die Phaseninformation der Streuwelle verloren gehen würde. Jede Atomsorte besitzt ein spezifisches Streuvermögen, das abhängig von der Ordnungszahl Z ist. Je stärker sich zwei benachbarte Atome in ihrer Ordnungszahl unterscheiden, desto leichter sind die Atomsorten voneinander zu unterscheiden. Durch Summation der Strukturfaktoren kann eine räumliche Darstellung der Elektronendichteverteilungen in der Elementarzelle erstellt werden. Werden die verschiedenen Elektronendichten Atomen zugeordnet, kann ein vorläufiges Strukturmodell erstellt werden. Diese vorläufige Strukturlösung muss einer Strukturverfeinerung unterzogen werden, um eine genaue Atomlage anzugeben und um die thermische Bewegung der Atome durch anisotrope Temperaturfaktoren zu beschreiben. Die Güte der Strukturverfeinerung wird mit Hilfe des R -Werts ausgedrückt. Umso niedriger der R -Wert ist, desto besser ist die Strukturverfeinerung gelungen. Die endgültige Strukturlösung liefert wichtige Strukturparameter wie Bindungslängen und -winkel. Darüber hinaus erhält man Informationen, mit denen z.B. Aussagen über Hybridisierung, Konfirmation oder intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper gemacht werden können.

5.2.2 Elektronenmikroskopie^[213]

Elektronenmikroskope werden benötigt, um Objekte im Mikro- oder Nanometerbereich abzubilden. Im Unterschied zum Lichtmikroskop, wird im Elektronenmikroskop ein Elektronenstrahl generiert, der auf das abzubildende Objekt gerichtet wird. Der große Vorteil

gegenüber den Lichtmikroskopen ist, dass die Elektronenwellenlänge sehr viel kleiner als die von sichtbarem Licht ist. Das führt dazu, dass Auflösungen von unter 0.1 nm erreicht werden können. Zu den wichtigsten Elektronenmikroskoptypen gehören das Rasterelektronenmikroskop (REM) und das Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Der Aufbau eines Elektronenmikroskop kann allgemein für beide Typen erläutert werden.

Als Elektronenquelle dient eine sogenannte Elektronenkanone, die als Kathode fungiert. Dabei handelt es sich um ein Wolfram- oder LaB₆-Filament bzw. um eine Feldemissionskathode. Unterhalb der Kathode befindet sich eine ringförmige Anode. Da das Mikroskop im Hochvakuum betrieben wird, können durch das Anlegen einer hohen Spannung Elektronen aus der Kathode heraus in Richtung Anode beschleunigt werden. Der in der Elektronenkanone erzeugte Strahl wird als Primärelektronenstrahl (PE) bezeichnet. Je höher die angelegte Beschleunigungsspannung ist, desto energiereicher sind die Elektronen. Auf dem Weg durch das Mikroskop wird der PE an diversen elektromagnetischen oder elektrostatischen Linsen und Blenden vorbeigeführt, die die Ausrichtung des PE ablenken sollen. Zuletzt trifft der PE auf die zu betrachtende Probe. An dieser Stelle unterscheiden sich die Funktionsweisen von REM und TEM.

Im REM wird der PE rasterförmig über die Probe geführt, um die Topografie abzubilden. Durch das Auftreffen des PE auf die Probenoberfläche kommt es zu diversen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Strahls und den Atomen oder Elektronen der Probe. Neben Sekundärelektronen (SE) und rückgestreute Elektronen (BSE) entstehen auch Auger-Elektronen und Röntgenstrahlung als Sekundärprodukte. Zur Ermittlung der Topografie werden hauptsächlich SE detektiert. SE besitzen eine Energie von wenigen eV und werden durch unelastische Stöße der Elektronen des PE mit den Leitungsbandelektronen des Materials der Probe erzeugt. Der so entstehende Wechselwirkungsbereich kann am besten birnenförmig dargestellt werden.

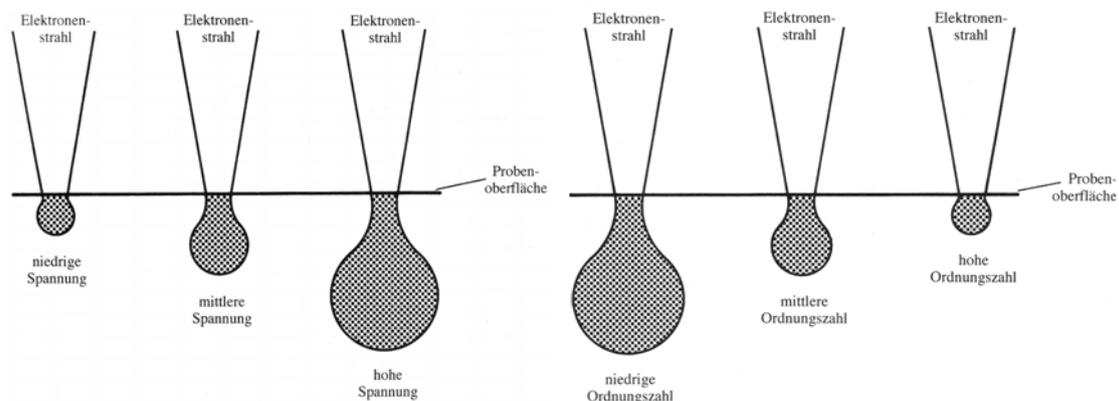


Abbildung 123: Wechselwirkungsbereich in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung

Abbildung 124: Wechselwirkungsbereich in Abhängigkeit der Ordnungszahl des Materials.

Die Ausdehnung des Wechselwirkungsbereichs ist abhängig von der Beschleunigungsspannung des PE und der Ordnungszahl des Probenmaterials. Die detektierbaren SE stammen aus den obersten Schichten der Oberfläche, die nur wenige nm tief reichen. Die tieferliegenden SE treten nicht aus der Probe aus und werden auch nicht detektiert. So ist es möglich, die Topografie der Probe zu betrachten. Diese Bilder verfügen über eine hohe Tiefenschärfe.

Die übrigen Sekundärprodukte dienen zur Charakterisierung der Probe. Das wichtigste Sekundärprodukt ist die entstehende Röntgenstrahlung, die für jede Atomsorte charakteristisch ist. Die Messung der charakteristischen Röntgenstrahlung wird als energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet. Der Ursprung der Röntgenstrahlung liegt in der unelastischen Streuung von Elektronen (siehe Abbildung 125).

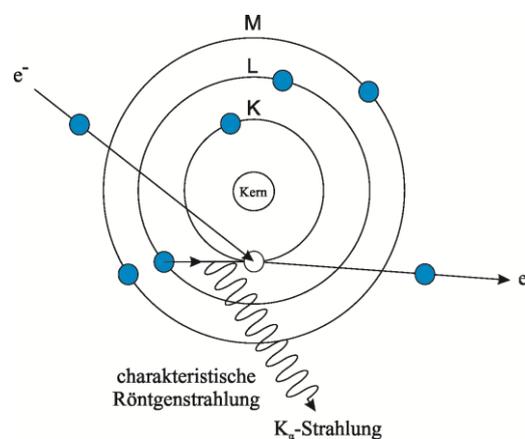


Abbildung 125: Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung.^[15]

In diesem Beispiel wird die unelastische Streuung eines eintreffendes Elektrons aus dem PE mit einem in einer tiefen Schale befindlichen Elektron aus einem Atom der Probe dargestellt. Der Stoß des energiereichen Elektrons beschleunigt das andere Elektron aus der K-Schale des Atoms. Die Energie, mit der das Elektron auf ein anderes auftreffen muss, um dieses aus der Atomshale zu beschleunigen, wird kritische Anregungsenergie genannt. Die entstehende Elektronenlücke wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale, hier L-Schale, geschlossen. Die dabei frei werdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Durch die Detektion der Röntgenstrahlung kann ein eindimensionales Spektrum aufgenommen werden. Da sowohl die Lage als auch die Flächenintegrale charakteristisch für die entsprechende Atomsorte sind, kann das EDX-Spektrum qualitativ und quantitativ ausgewertet werden. Diese Messmethode funktioniert sehr gut für Atome mit großen Ordnungszahlen. An der unteren Detektionsgrenze liegt der Kohlenstoff.

Im Gegensatz zum REM werden die Proben beim TEM von dem Primärelektronenstrahl durchleuchtet. Dazu bedarf es einer viel höheren Beschleunigungsspannung. Während beim REM die maximale Beschleunigungsspannung bei 30 kV liegt, kann sie beim TEM 1 MV

und mehr betragen. Üblicherweise werden Spannungen von 200 – 400 kV angelegt. Bei diesen Spannungen liegt die Elektronenwellenlänge bei ca. 2 pm, was das Durchstrahlen der Probe erst ermöglicht. Beim TEM werden Elektronen detektiert, die von den Elektronen aus den Atomen der Probe elastisch gestreut wurden. Dementsprechend befindet sich hier der Detektor unterhalb der Probe. Neben der Beschleunigungsspannung sind aber auch die Dicke der Probe und die Ordnungszahl des Atoms, aus dem die Probe besteht, von großer Bedeutung. Ab einer bestimmten Dicke ist es nicht mehr möglich, die Probe zu durchstrahlen. Ähnlich verhält es sich mit der Ordnungszahl. Je schwerer die Atome sind, desto dünner muss die Probe sein. Für gute TEM Aufnahmen muss die Probe in aller Regel vorher mittels verschiedener, teils aufwendiger Methoden präpariert werden. Ist eine Probe geeignet, kann das TEM im hochauflösenden Modus (HRTEM), Auflösungen von bis zu 0.05 nm erzielen. Diese hohe Auflösung ist geeignet, um bspw. Netzebenenabstände in kristallinen Proben zu messen. Anders als beim REM, kann beim TEM keine Topografie der Probe beobachtet werden, da sie keine Tiefenschärfe besitzen. Die Kontraste entsprechen nur dem Transmissionsgrad des aufgenommenen Objekts. Dabei gilt, je dunkler das Bild ist, desto dichter ist das Objekt. Neben den Aufnahmen von Transmissionsabbildungen können im TEM auch Elektronenbeugungsaufnahmen (ED) an kristallinen Proben gemacht werden. Dabei handelt es sich um eine Methode ähnlich der Röntgendiffraktometrie, jedoch ist bei der ED eine direkte Strukturlösung nicht möglich, da alle Phaseninformationen der Elektronenwelle verloren gehen. Dennoch können mit der ED wichtige kristallographische Informationen über Winkel, Abstände und Indizierung, aber auch Informationen über die chemische Zusammensetzung und Homogenität gewonnen werden.

5.3 Analytik

5.3.1 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -Spektren wurden mittels eines DMX 300 Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen (300 MHz für ^1H -NMR). Als Auswertungssoftware wurde das Programm Topspin 3.0 verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind jeweils in ppm und die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Bei Verwendung von Benzol- d_6 diente das Signal bei $\delta = 7.154$ ppm als interner Standard. In THF- d_8 aufgenommene Spektren wurden auf $\delta = 3.580$ ppm referenziert. Es gelten die üblichen Abkürzungen für die Multiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breites Signal.

5.3.2 Schmelzpunkteanalyse

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Schmelzpunktbestimmungsgeräts der Firma *Büchi* gemessen. Die Messung erfolgte in geschlossenen Kapillarröhrchen, um möglicher Oxidation vorzubeugen.

5.3.3 Dynamische Differenz Kalorimetrie

DSC-Messungen wurden mit den Geräten DSC 200 PC und DSC 204 der Firma *Netzsch* durchgeführt. Als Proben Tiegel wurden verschraubbare und druckstabile Gold- oder Edeltstahl Tiegel verwendet, die in einer Glovebox (Fa. *GS*) befüllt und verschraubt wurden. Die Auswertung und die graphische Darstellung der Messdaten erfolgte über das Programm OriginPro 9.

5.3.4 Thermogravimetrische Analysen

TGA/DTA-Messungen wurden mittels eines thermomechanischen Analysegeräts TGA/DTA 1 (Fa. *Mettler Toledo*) durchgeführt. Die Auswertung und Bearbeitung der Messkurven erfolgte über das Programm STAR^e Software. Die Messungen wurden alle in Aluminiumoxidtiegeln und unter Schutzgasatmosphäre einer Glovebox (Fa. *MBraun*) durchgeführt.

5.3.5 Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffratogramme wurden auf einem Röntgendiffraktometer D8 Advance (Cu K α -Strahlung) der Firma *Bruker* sowie auf einem Panalytical Empyrean (Cu K α -Strahlung) der Firma *Panalytical* aufgenommen. Alle Messungen wurden in Reflexion (Bragg-Bretano-Geometrie) und bei Raumtemperatur von Dipl.-Ing. Jürgen Gündel-Graber durchgeführt.

5.3.6 Einkristalldiffraktometrie

Die Messung der Daten erfolgte sowohl auf einem SMART APEX II CCD-Diffraktometer (Fa. *Siemens*) als auch auf einem D8 KAPPA series II APEX II (Fa. *Bruker*). Die Kristallstrukturanalyse und die Lösung der Datensätze wurden von Dipl. Ing. Dieter Bläser

oder Dr. Christoph Wölper durchgeführt. Zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet. Geometrische Berechnungen für die Diskussion der Strukturparameter und Erstellung der Abbildungen der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond. Absorptionskorrekturen wurden semiempirisch auf Basis von äquivalenten Reflexen nach dem Multiscanverfahren durchgeführt (Softwarepaket APEX II). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome wurden auf geometrisch idealisierte Lagen gesetzt und per Reiter-Modell verfeinert. Methyleinheiten wurden als starre Gruppen verfeinert.

5.3.7 Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie

Die Probenpräparation erfolgte je nach Beschaffenheit der Substanz entweder durch Aufbringen eines Pulvers auf ein selbsthaftendes Kohlenstoffpellet oder durch Auftropfen und Abdampfen einer Dispersion auf einem Siliciumwafer oder Kupfernetz. REM/TEM-Aufnahmen wurden mit Hilfe folgender Geräte gemacht:

Firma	Gerät	Spezifikation
<i>JEOL</i>	JSM-6510	W-Kathode, EDX (<i>Bruker</i>)
<i>JEOL</i>	JSM-6400F	FE-Kathode, EDX (<i>Noran Voyager</i>)
<i>FEI</i>	ESEM Quanta 400 FEG	FE-Kathode, EDX (<i>EDAX</i>)
<i>Zeiss</i>	Leo Supra55	FE-Kathode, EDX (<i>Bruker</i>)
<i>Phillips</i>	CM30 T	LaB ₆ -Kathode, EDX (<i>Noran Voyager</i>)
<i>Phillips</i>	CM300UT-FEG	FE-Kathode, EDX (<i>ThermoScientific</i>)

5.4 Eingesetzte Chemikalien

Antimontrichlorid	Cl ₃ Sb	Acros
Bismuttrichlorid	BiCl ₃	ABCR
Schwefel	S	ABCR
Selen	Se	ABCR
Tellur	Te	Sigma-Aldrich
Magnesium	Mg	Acros
1,2-Dichloroethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	Acros
Bromethan	C ₂ H ₅ Br	Acros
Ammoniak	H ₃ N	Air Liquide

Lithiumtriethylhydridoborat	$C_6H_{16}BLi$	ABCR
Triethylchlorosilan	$C_6H_{15}ClSi$	ABCR
1,3-Diisopropylbenzol	$C_{12}H_{18}$	Sigma-Aldrich
Oleylamin	$C_{18}H_{37}N$	Acros
Octylamin	$C_8H_{19}N$	Acros
Di-n-octylamin	$C_{16}H_{35}N$	Acros
Tri-n-octylamin	$C_{24}H_{51}N$	Acros
Tri-n-octylphosphin	$C_{24}H_{51}P$	Sigma-Aldrich
Hexadecylamin	$C_{16}H_{35}N$	Acros
1-Hexadecylthiol	$C_{16}H_{34}S$	Sigma-Aldrich
Germaniumdichlorid Dioxan Komplex	$C_4H_8Cl_2GeO_2$	ABCR
Poly(1-vinylpyrrolidon)-graft-(1- hexadecen) [Antaron V-216]	-	ISP

5.5 Precursorsynthesen

5.5.1 Synthese von Triethylstiban^[214]



15.99 g (0.66 mol) Mg-Späne werden in einem 1 L-Dreihalskolben vorgelegt und über einen Tropftrichter mit Et₂O versetzt. Anschließend wird der Tropftrichter mit 71.66 g (0.66 mol) EtBr und Et₂O befüllt. Zum Starten der Reaktion wird eine kleine Menge EtBr zum Mg zugetropft. Bei beginnender Trübung wird das restliche EtBr zugetropft und die Reaktion für 14 h bei RT gerührt. Danach wird 50.00 g (0.22 mol) SbCl₃ über einen Pulverschlenk zugegeben und weitere 3h gerührt. Anschließend wird der Ether bei vermindertem Druck (200 mbar) entfernt und das Produkt destillativ abgetrennt (Badtemp.: 90 °C, Druck: 14 mbar, Kopftemp.: 50 °C). Es wird eine klare farblose Flüssigkeit gewonnen. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 1.20 (m, 15 H, CH₂-CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 6.27 (CH₂), 12.15 (CH₃). DSC (Heizrate 2 K/min): 243 – 346 °C (exotherm, Thermolyse SbEt₃).

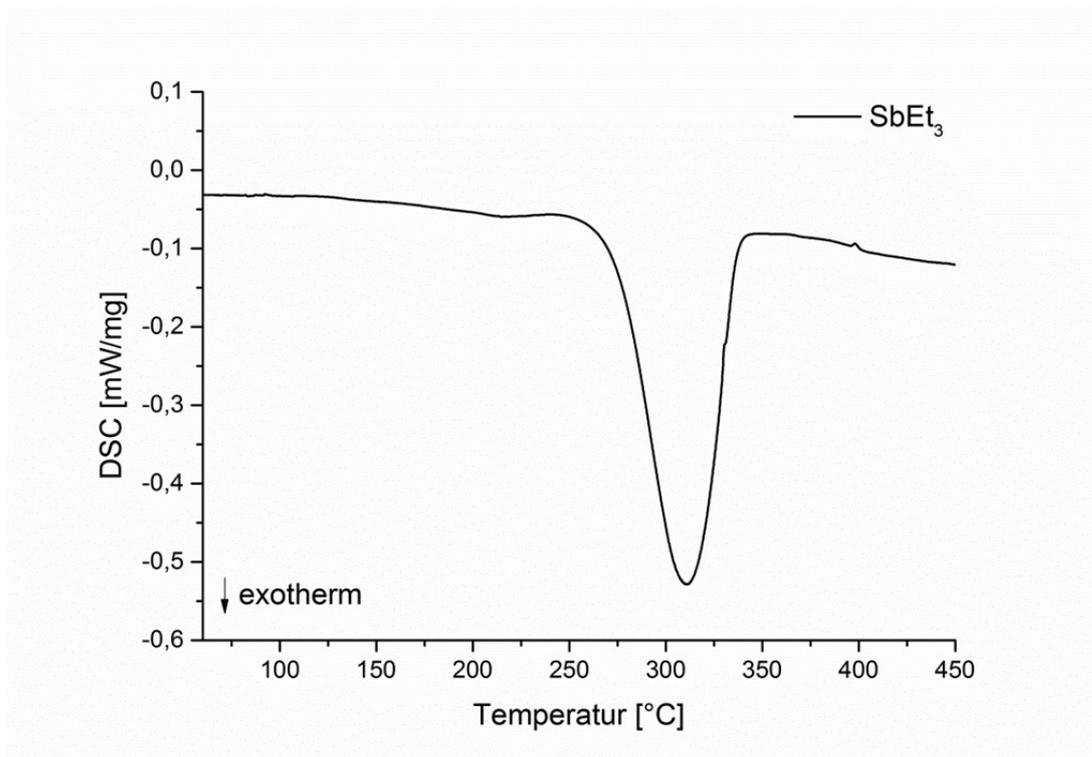


Abbildung 126: DSC von SbEt₃.

5.5.2 Synthese von Tetraethyldistiban (1)^[54]



In einen 500 mL-Dreihalskolben werden zunächst 6.60 g (287.15 mmol) Natrium vorgelegt und anschließend bei -50 °C ca. 250 mL NH_3 einkondensiert. Zu der so entstandenen blauen Lösung werden 30 g (143.58 mmol) SbEt_3 langsam zugetropft, sodass sich die Lösung blutrot färbt. Nun wird die Lösung über weitere 5 h bei ca. -40 °C gerührt und anschließend mit 14.21 g (143.58 mmol) 1,2-Dichlorethan versetzt. Dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten, die Lösung färbt sich gelb und ein Feststoff fällt aus. Diese Suspension wird bei RT über Nacht gerührt, wobei NH_3 verdampft. Der Rückstand wird nun mit *n*-Pentan aufgenommen, über eine P4-Fritte filtriert und mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wird bei -20 °C im Vollvakuum entfernt und das Rohprodukt destillativ aufgereinigt (Badtemp.: 100 °C , Druck: 2×10^{-3} mbar, Kopftemp.: 61 °C). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.34$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.80$ Hz, 12 H, CH_3), 1.64 (m, 8 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.49$ (CH_2), 15.21 (CH_3). DSC (Heizrate 2 K/min): $131 - 202\text{ °C}$ (exotherm, Thermolyse Sb_2Et_4), $242 - 339\text{ °C}$ (exotherm, Thermolyse SbEt_3).

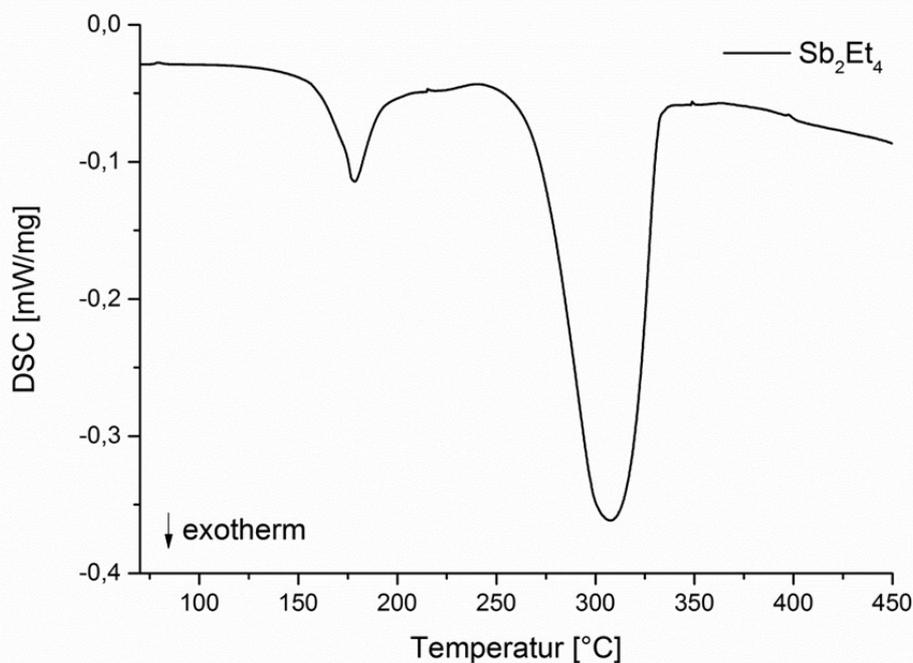
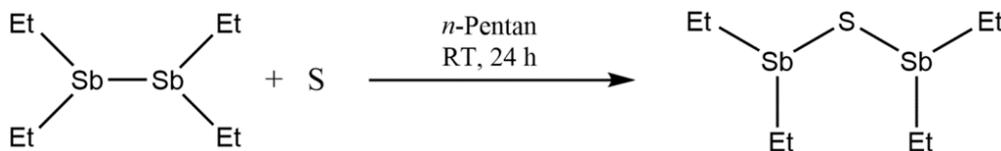


Abbildung 127: DSC von Sb_2Et_4 .

5.5.3 Synthese von Bis(diethylstibanyl)sulfan (**3**)^[68]



Zunächst wird in einem 25 mL-Schlenkkolben 0.30 g (9.20 mmol) Schwefel vorgelegt. Anschließend werden ca. 15 mL *n*-Pentan und 3.00 g (8.34 mmol) Sb_2Et_4 hinzugegeben. Die Suspension wird unter Lichtausschluss bei RT für 24 h gerührt und anschließend über eine P4-Fritte mit Celite filtriert, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird nun im Vollvakuum entfernt. Das Produkt liegt als hellgelbe klare Flüssigkeit vor. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.30$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, 12 H, CH_3), 1.36 – 1.49 (m, 4 H, CH_2), 1.50 – 1.65 (m, 4 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 11.30$ (CH_2), 15.49 (CH_3). DSC (Heizrate 2 K/min): 95 – 149 °C (exotherm, Thermolyse $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$), 155 – 165 °C (exotherm, unbekannt), 232 – 325 °C (exotherm, Thermolyse SbEt_3), 360 – 457 °C (exotherm, Thermolyse SEt_2).

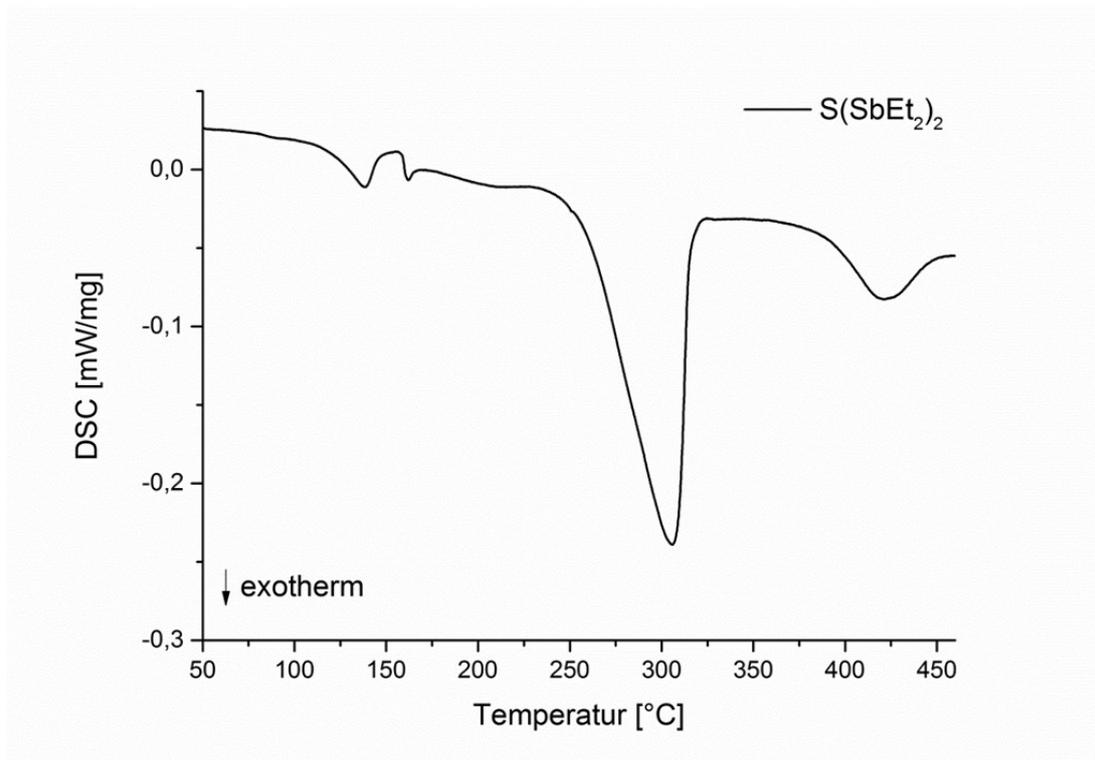
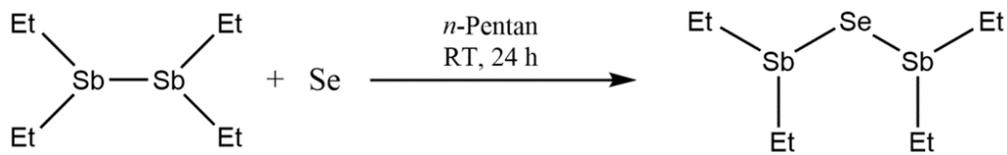


Abbildung 128: DSC von $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$.

5.5.4 Synthese von Bis(diethylstibanyl)selan (4)^[69]



Zunächst wird in einem 25 mL-Schlenkkolben 0.73 g (9.20 mmol) Selen vorgelegt. Anschließend werden ca. 15 mL *n*-Pentan und 3.00 g (8.34 mmol) Sb_2Et_4 hinzugegeben. Die Suspension wird unter Lichtausschluss bei RT für 24 h gerührt und anschließend über eine P4-Fritte mit Celite filtriert, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird nun im Vollvakuum entfernt. Das Produkt liegt als gelbe klare Flüssigkeit vor. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.30$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, 12 H, CH_3), 1.42 – 1.58 (m, 4 H, CH_2), 1.58 – 1.75 (m, 4 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 12.18$ (CH_2), 12.87 (CH_3). DSC (Heizrate 4 K/min): 100 – 213 °C (exotherm, Thermolyse $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$), 249 – 328 °C (exotherm, Thermolyse SbEt_3), 328 – 386 °C (exotherm, Thermolyse SeEt_2).

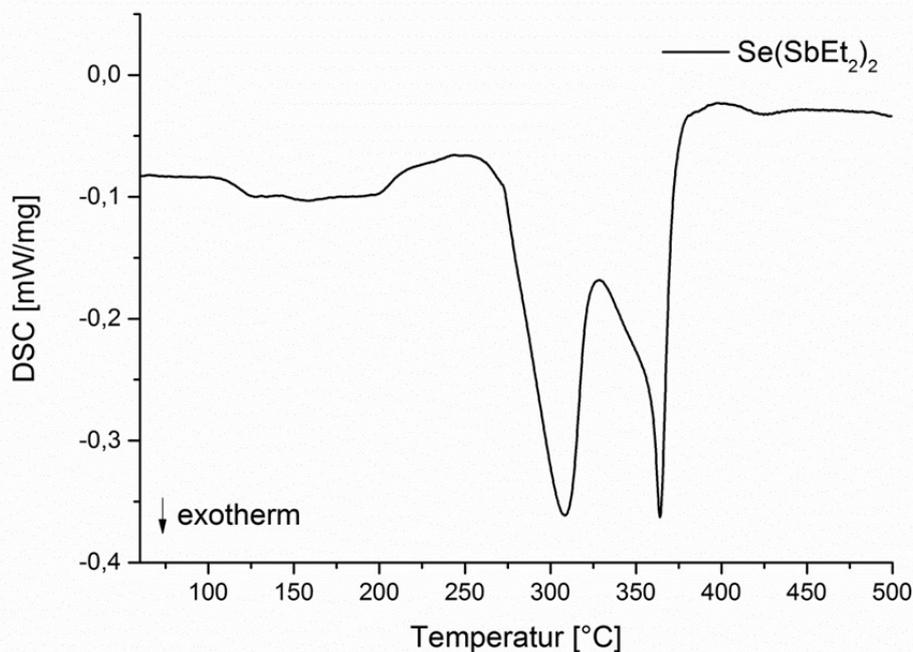
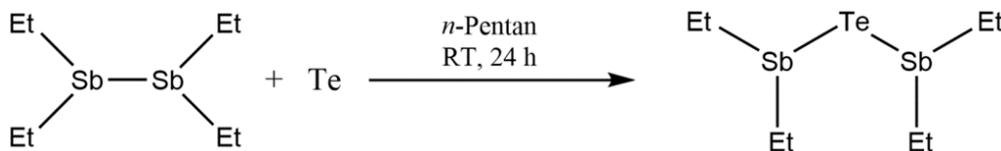


Abbildung 129: DSC von $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$.

5.5.5 Synthese von Bis(diethylstibanyl)telluran (5)^[69]



Zunächst wird in einen 25 mL-Schlenkkolben 1.17 g (9.20 mmol) Tellur vorgelegt. Anschließend werden ca. 15 mL *n*-Pentan und 3.00 g (8.34 mmol) Sb_2Et_4 hinzugegeben. Die Suspension wird unter Lichtausschluss bei RT für 24 h gerührt und anschließend über eine P4-Fritte mit Celite filtriert, wobei eine orange Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vollvakuum entfernt. Das Produkt liegt als rote klare Flüssigkeit vor. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.31$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, 12 H, CH_3), 1.54 – 1.65 (m, 4 H, CH_2), 1.72 – 1.84 (m, 4 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 8.11$ (CH_2), 13.97 (CH_3). DSC (Heizrate 2 K/min): 142 – 200 °C (exotherm, Thermolyse $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$), 249 – 336 °C (exotherm, Thermolyse SbEt_3), 345 °C (endotherm, unbekannt).

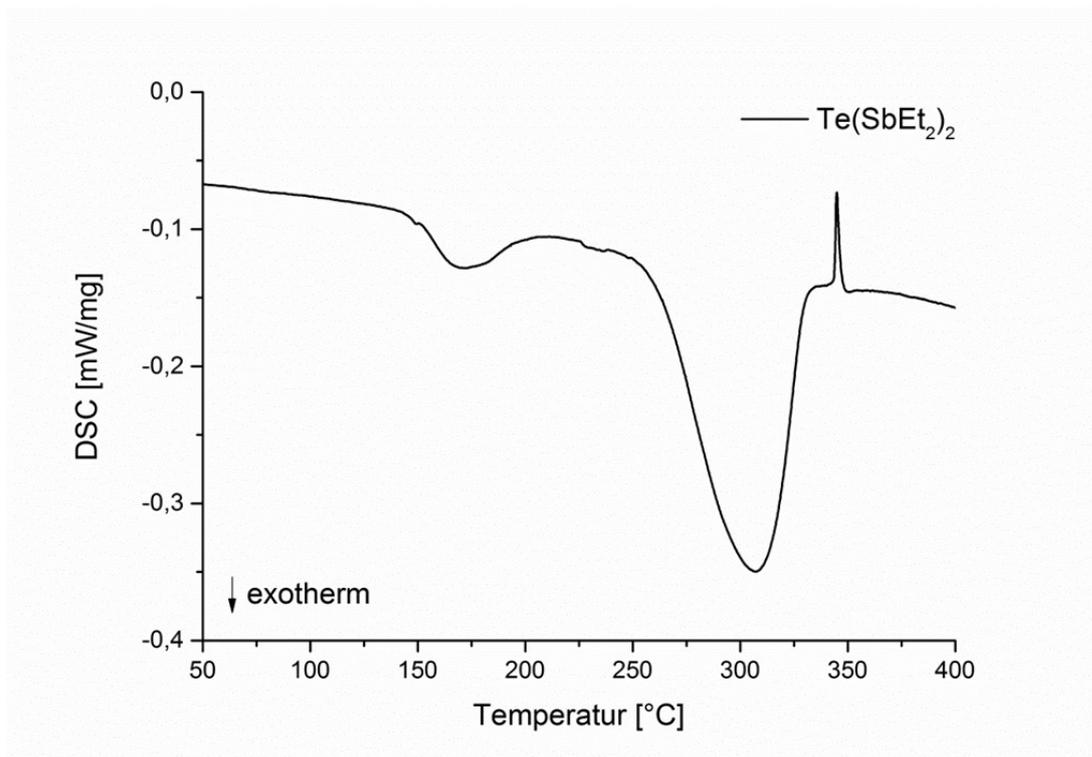
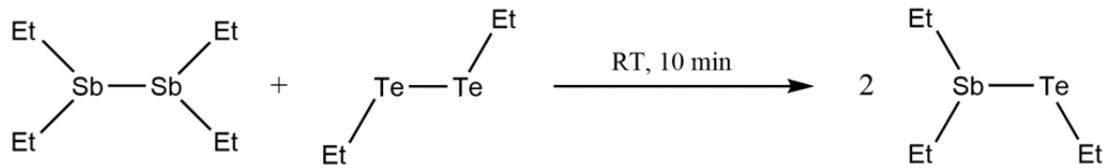


Abbildung 130: DSC von $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$.

5.5.6 Synthese von Diethyl(ethyltelluro)stiban (12)^[104]



Die Synthese erfolgt in der Glovebox ohne Lösungsmittel. Es werden zunächst in einem Schnappdeckelglaschen 2.00 g (5.56 mmol) Sb_2Et_4 vorgelegt. Anschließend werden 1.74 g (5.56 mmol) Te_2Et_2 unter Rühren zugetropft. Nach 10 min ist die Reaktion beendet und es wird eine rot/orange Flüssigkeit erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.30$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.72$ Hz, 6 H, $\text{Sb-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.41 – 1.55 (m, 2 H, $\text{Sb-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.54 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.52$ Hz, 3 H, $\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.60 – 1.74 (m, 2 H, $\text{Sb-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.56 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.60$ Hz, 2 H, $\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = -10.97$ ($\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$), 5.26 ($\text{Sb-CH}_2\text{-CH}_3$), 13.50 ($\text{Sb-CH}_2\text{-CH}_3$), 20.97 ($\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$). DSC (Heizrate 2 K/min): 137 – 197 °C (exotherm, Thermolyse Et_2SbTeEt), 220 – 297 °C (exotherm, Thermolyse TeEt_2), 297 – 328 °C (exotherm, Thermolyse SbEt_3).

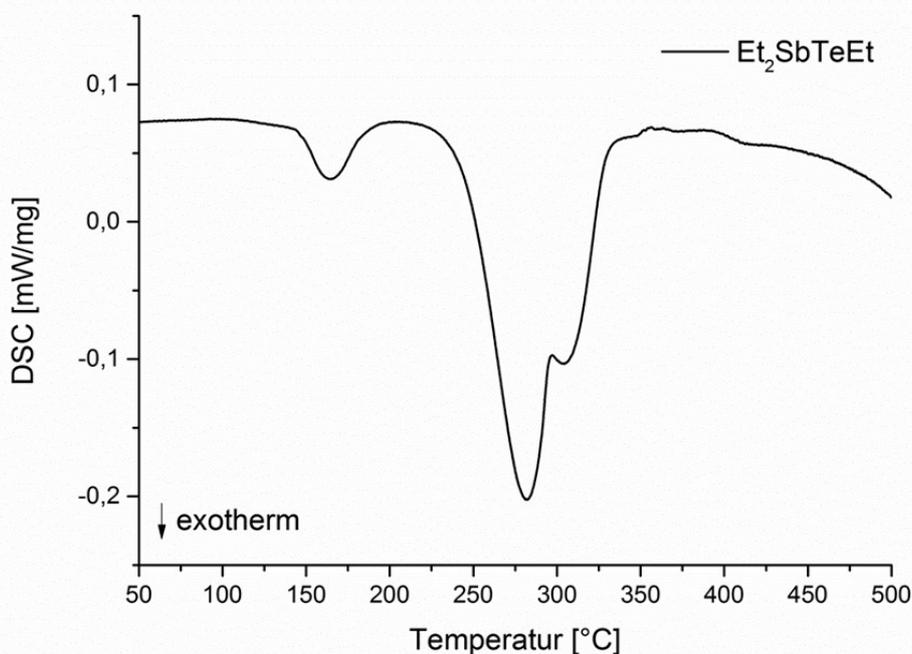
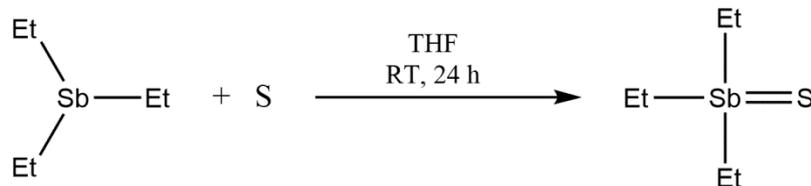


Abbildung 131: DSC von Et_2SbTeEt .

5.5.7 Synthese von Triethylthiostiboran (10)^[215]



In einem 250 mL Dreihalskolben werden 1.60 g (50 mmol) frisch sublimierter Schwefel vorgelegt und mit 150 mL THF versetzt. Anschließend werden 10 g (47.86 mmol) SbEt_3 über einen Tropftrichter hinzugegeben und für 24 h bei RT gerührt. Um überschüssigen Schwefel zu entfernen, wird die Reaktionslösung über eine P4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vollvakuum entfernt, wobei das Produkt als feiner weißer Feststoff zurückbleibt. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.01$ (t (br), 9 H, CH_3), 1.23 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.43$ Hz, 6 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 8.57$ (CH_2), 13.40 (CH_3). DSC (Heizrate 2 K/min): 91 °C (endotherm, unbekannt), 130 °C (endotherm, Smp. Et_3SbS) 136 – 206 °C (exotherm, Thermolyse Et_3SbS), 234 – 313 °C (exotherm, Thermolyse SbEt_3), 362 – 454 °C (exotherm, Thermolyse SEt_2).

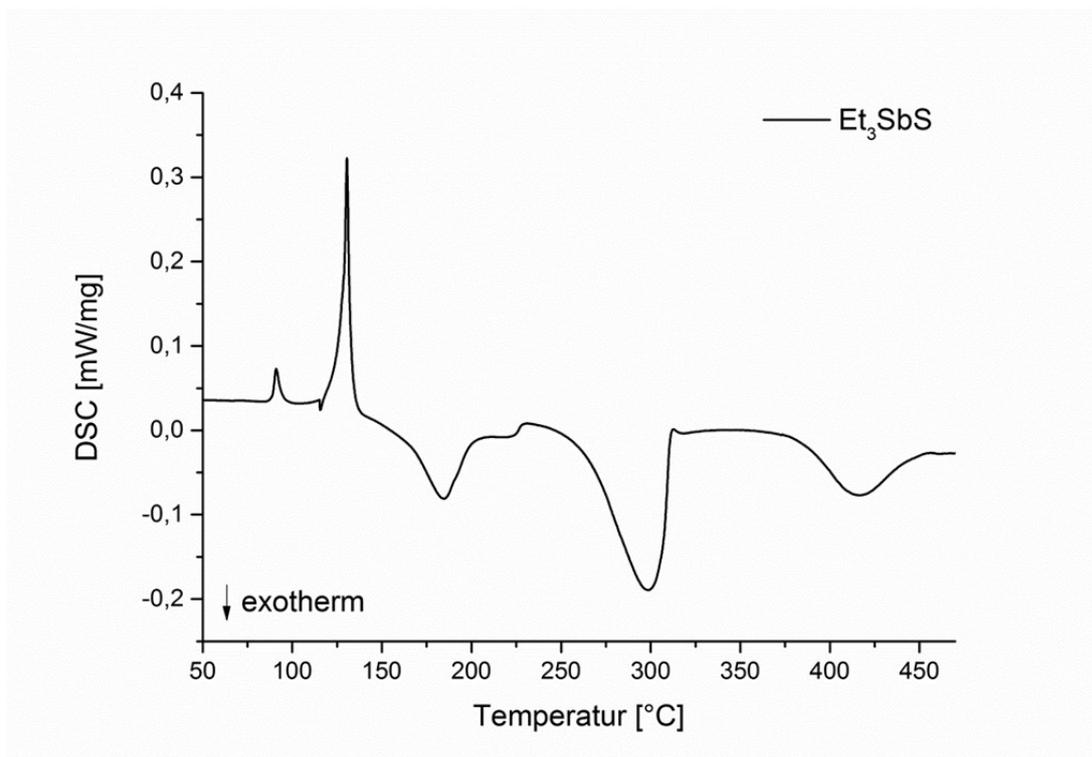
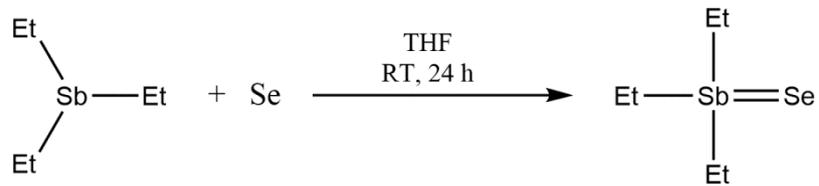


Abbildung 132: DSC von Et_3SbS .

5.5.8 Synthese von Triethylselenostiboran (11)^[215]



In einem 250 mL Dreihalskolben werden 3.95 g (50 mmol) Selen vorgelegt und mit 150 mL THF versetzt. Anschließend werden 10 g (47.86 mmol) SbEt_3 über einen Tropftrichter hinzugegeben und für 24 h bei RT gerührt. Um überschüssiges Selen zu entfernen, wird die Reaktionslösung über eine P4-Fritte filtriert und danach das Lösungsmittel im Vollvakuum entfernt, wobei das Produkt als feiner weißer Feststoff zurückbleibt. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 0.98$ (t (br), 9 H, CH_3), 1.28 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.75$ Hz, 6 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 9.85$ (CH_2), 12.72 (CH_3). DSC (Heizrate 4 K/min): 101 °C (endotherm, unbekannt), 128 °C (endotherm, Smp. Et_3SbSe) 128 – 170 °C (exotherm, Thermolyse Et_3SbSe), 252 – 328 °C (exotherm, Thermolyse SbEt_3), 328 – 381 °C (exotherm, Thermolyse SeEt_2).

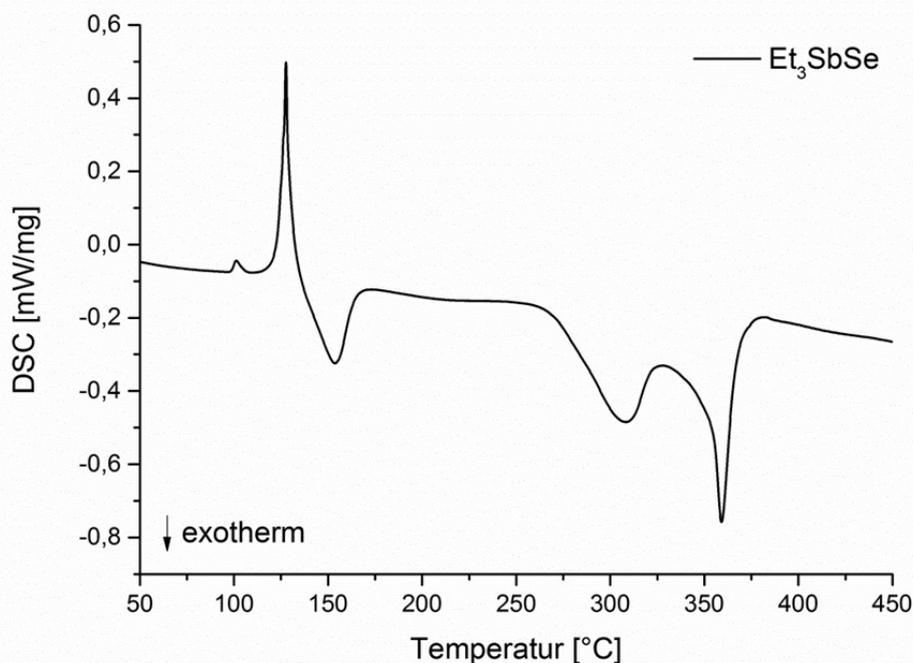
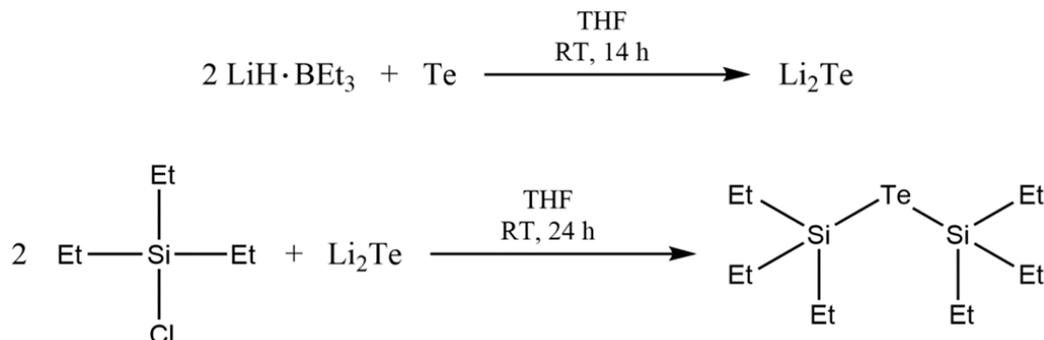


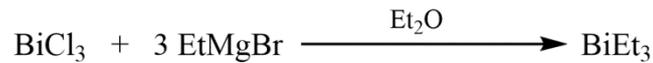
Abbildung 133: DSC von Et_3SbSe .

5.5.9 Synthese von Bis(triethylsilyl)telluran^[216]



In einem 250 mL Dreihalskolben werden zunächst 12.76 g (100 mmol) Tellurpulver vorgelegt und mit 75 mL THF versetzt. Die Suspension wird mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und über einen Tropftrichter werden 200 mL einer 1 M Lösung LiH·BEt₃ in THF langsam zugegeben. Anschließend wird das Eisbad entfernt und die Suspension wird für weitere 14 h bei RT gerührt. Danach wird dem violetten Reaktionsgemisch ebenfalls unter Eiskühlung 30.15 g (200 mmol) Et₃SiCl über einen Tropftrichter zugegeben. Dies wird für weitere 24 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt, wobei sich die Suspension braun verfärbt. Nun werden THF bei 100 mbar entfernt, 100 mL Pentan zugegeben und das entstandene LiCl über eine P4-Fritte abfiltriert. Das Pentan wird bei 100 mbar entfernt und das erhaltene Rohprodukt (Badtemp.: 140 °C, Kopftemp.: 112 °C) destilliert. Das Produkt liegt als farblose Flüssigkeit vor. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 1.01 (t, ³J_{HH} = 7.67 Hz, 18 H, CH₃), 1.64 (q, ³J_{HH} = 7.70 Hz, 12 H, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 8.67 (CH₂), 9.01 (CH₃).

5.5.10 Synthese von Triethylbismutan^[39]



11.56 g (475.68 mmol) Mg-Späne werden in einem 500 mL-Dreihalskolben vorgelegt und über einen Tropftrichter mit Et₂O versetzt. Anschließend wird der Tropftrichter mit 51.84 g (475.68 mmol) EtBr und Et₂O befüllt. Zum Starten der Reaktion wird eine kleine Menge EtBr zum Mg zugetropft. Bei beginnender Trübung wird das restliche EtBr zugetropft und die Reaktion über Nacht bei RT gerührt. Danach werden 50.00 g (158.56 mmol) BiCl₃ über einen Pulverschlenk hinzugegeben und die Suspension für weitere 24h gerührt. Anschließend wird der Ether bei vermindertem Druck (150 mbar) entfernt und das Produkt destillativ abgetrennt (Badtemp.: 73 °C, Druck: 5 mbar, Kopftemp.: 36 °C). Es wird eine klare farblose Flüssigkeit gewonnen. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 1.59 – 1.78 (m, 15 H, CH₂-CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 10.68 (CH₂), 13.60 (CH₃). DSC (Heizrate 2 K/min): 175 – 252 °C (exotherm, Thermolyse BiEt₃), 273 °C (endotherm, Smp. Bi).

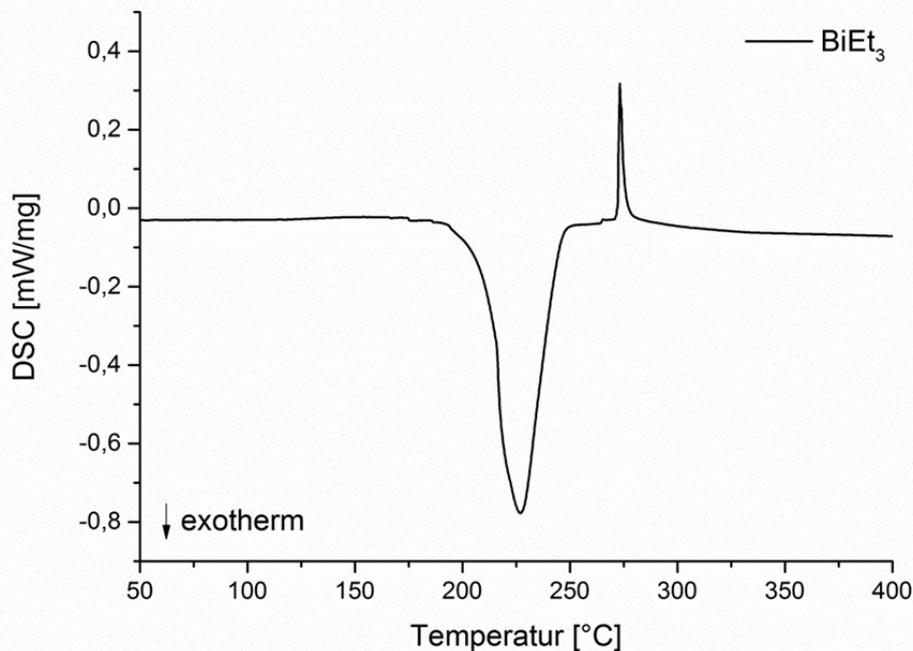


Abbildung 134: DSC von BiEt₃.

5.5.11 Synthese von Tetraethylbismutan (2)^[55]



In einen 500 mL-Dreihalskolben werden zunächst 4.66 g (202.59 mmol) Na vorgelegt und anschließend bei -45 °C ca. 250 mL NH₃ einkondensiert. Zu der so entstandenen blauen Lösung werden 30.00 g (101.29 mmol) BiEt₃ langsam über einen Tropftrichter zugegeben, wodurch sich die Lösung tiefrot färbt. Nun wird für weitere 14 h bei -40 °C gerührt. Anschließend werden 10.03 g (101.29 mmol) 1,2-Dichlorethan zugegeben. Dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten, das Reaktionsgemisch färbt sich gelb/rot und ein Feststoff fällt aus. Diese Suspension wird bei -40 °C über Nacht gerührt. Danach wird NH₃ langsam bei -10 °C verdampft und auf -30 °C vorgekühltes *n*-Pentan wird hinzugefügt. Diese Suspension wird über eine P4-Fritte filtriert und mehrmals mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wird bei -20 °C im Vollvakuum entfernt und eine tiefrote Flüssigkeit gewonnen. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 2.09 (t, ³J_{HH} = 7.76 Hz, 12 H, CH₃), 2.31 – 2.52 (m (br), 8 H, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = -1.38 (CH₂), 18.06 (CH₃). DSC (Heizrate 2 K/min): 67 – 129 °C (exotherm, Thermolyse Bi₂Et₄), 171 – 253 °C (exotherm, Thermolyse BiEt₃), 272 °C (endotherm, Smp. Bi).

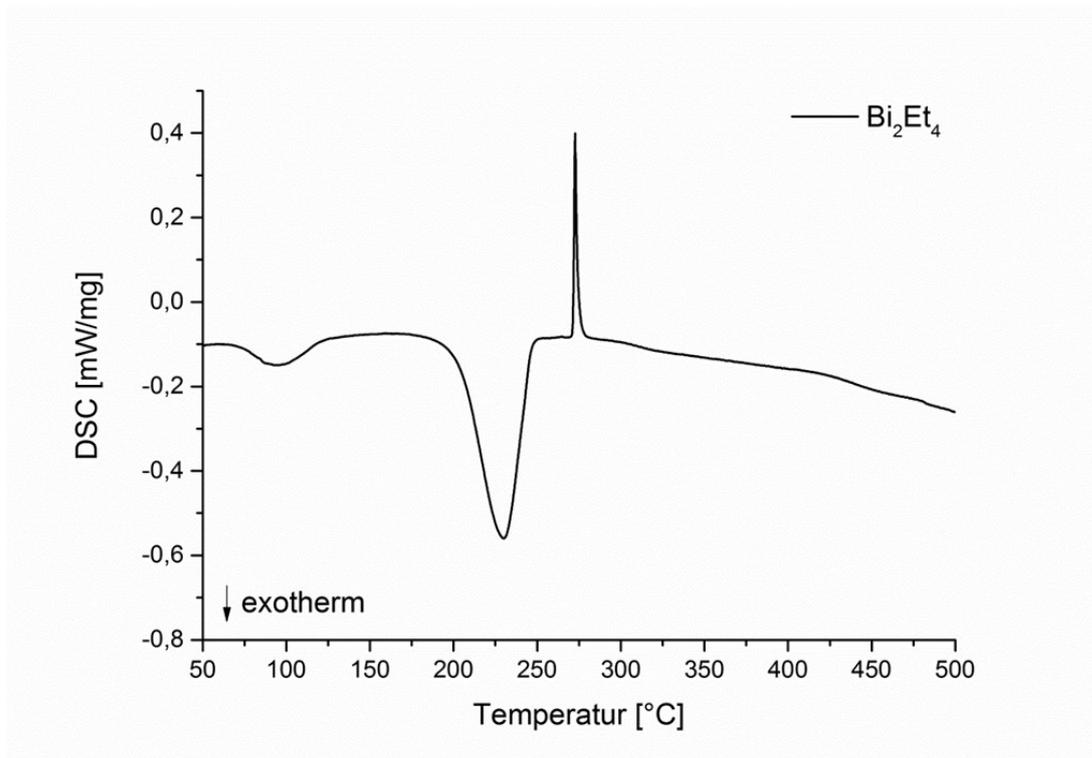
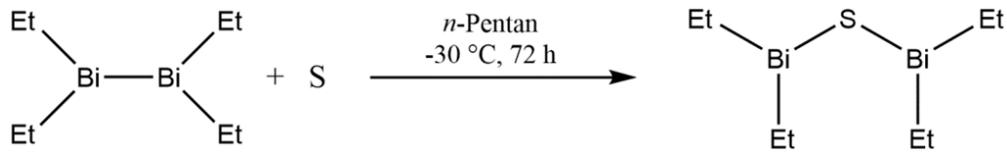


Abbildung 135: DSC von Bi₂Et₄.

5.5.12 Synthese von Bis(diethylbismutanyl)sulfan (7)^[87]



Zunächst wird in einem 25 mL-Schlenkkolben 0.13 g (4.00 mmol) Schwefel vorgelegt. Anschließend werden 15 mL *n*-Pentan und 2.00 g (3.74 mmol) Bi₂Et₄ hinzugegeben. Die Suspension wird unter Lichtausschluss bei -30 °C für 72 h gerührt und bei RT über eine P4-Fritte mit Celite filtriert, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird nun im Vollvakuum entfernt. Das Produkt liegt als gelber Feststoff vor. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 2.21 (t, ³J_{HH} = 7.76 Hz, 12 H, CH₃), 1.69 – 2.21 (m, 8 H, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ/ppm = 13.70 (CH₃), 29.84 (CH₂). DSC (Heizrate 4 K/min): 47 °C (endotherm, Smp. S(BiEt₂)₂), 60 – 95 °C (exotherm, Thermolyse S(BiEt₂)₂), 130 – 192 °C (exotherm, unbekannt), 192 – 257 °C (exotherm, Thermolyse BiEt₃), 273 °C (endotherm, Smp. Bi), 370 – 494 °C (exotherm, Thermolyse SEt₂).

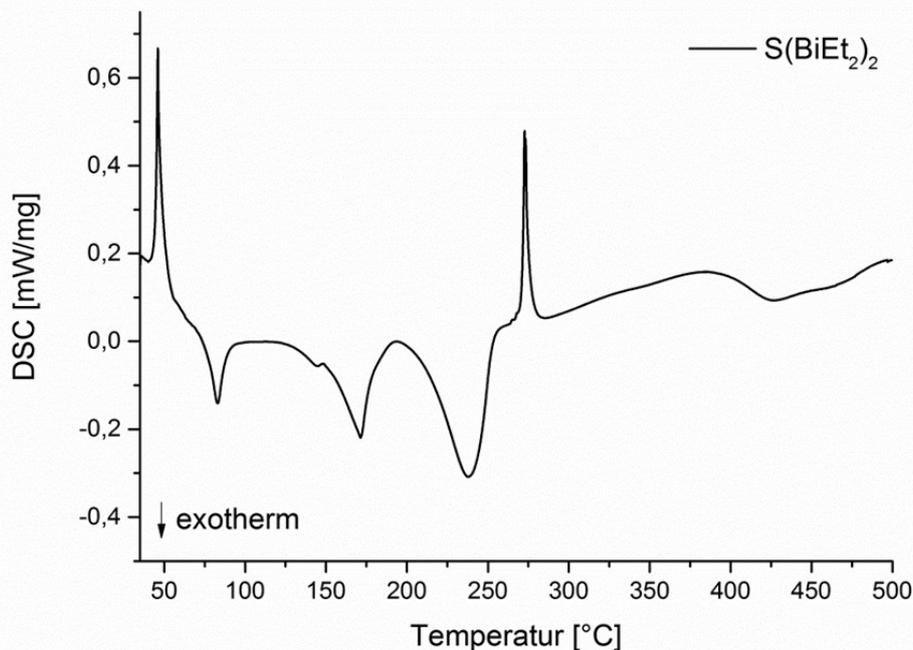
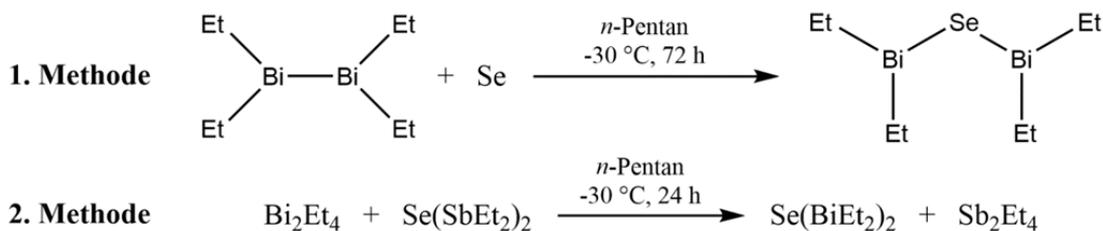


Abbildung 136: DSC von S(BiEt₂)₂.

5.5.13 Synthese von Bis(diethylbismutanyl)selan (8)^[87]



1. Methode: Zunächst wird in einem 25 mL-Schlenkkolben 0.32 g (4.00 mmol) Selen vorgelegt. Anschließend werden 15 mL *n*-Pentan und 2.00 g (3.74 mmol) Bi_2Et_4 hinzugegeben. Die Suspension wird unter Lichtausschluss bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für 72 h gerührt und bei RT über eine P4-Fritte mit Celite filtriert, wobei eine orange Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird nun im Vollvakuum entfernt. Das Produkt liegt als orange Feststoff vor.

2. Methode: In der Glovebox werden 1.50 g (2.81 mmol) Bi_2Et_4 und 1.23 g (2.81 mmol) $\text{Se}(\text{SbEt}_2)_2$ in 10 mL *n*-Pentan gegeben und für 24 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Aus der Lösung kristallisiert ein oranger Feststoff aus. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta/\text{ppm} = 2.23$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.76$ Hz, 12 H, CH_3), 1.96 – 2.11 (m (br), 8 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta/\text{ppm} = 12.94$ (CH_3), 24.39 (CH_2). DSC (Heizrate 2 K/min): $68\text{ }^\circ\text{C}$ (endotherm, Smp. $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$), $96 - 143\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Thermolyse $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$), $155 - 187\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, unbekannt), $187 - 244\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Thermolyse BiEt_3), $270\text{ }^\circ\text{C}$ (endotherm, Smp. Bi), $325 - 380\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Thermolyse SeEt_2).

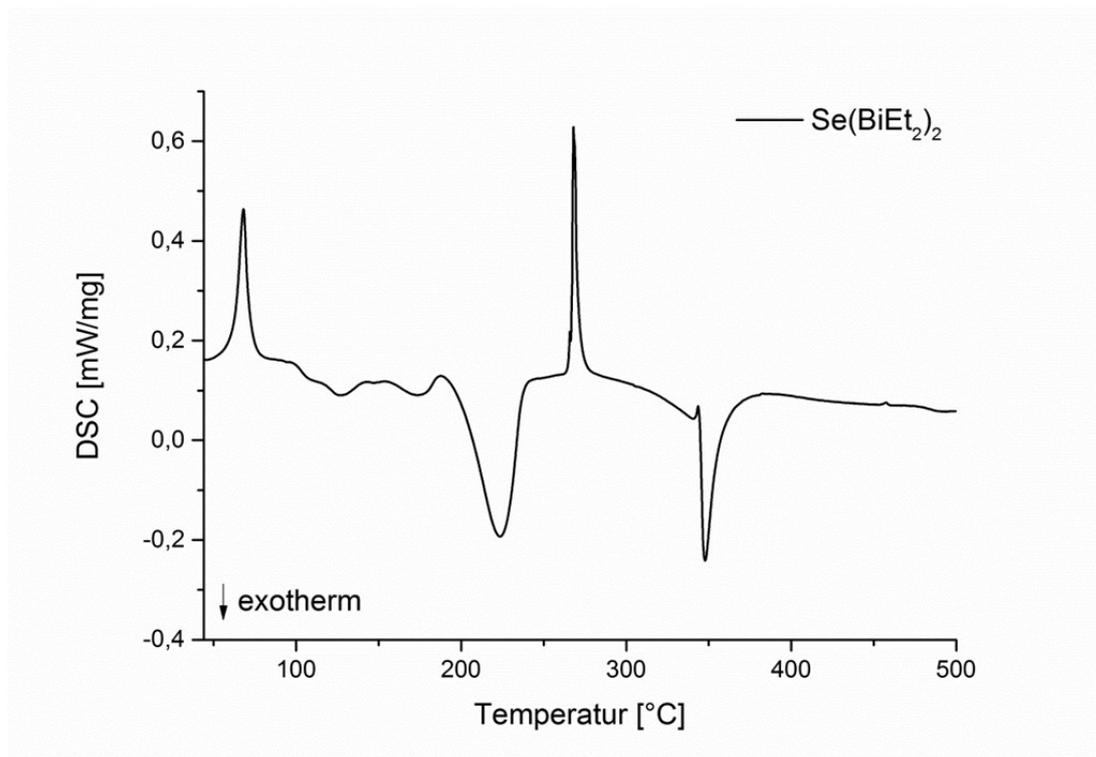
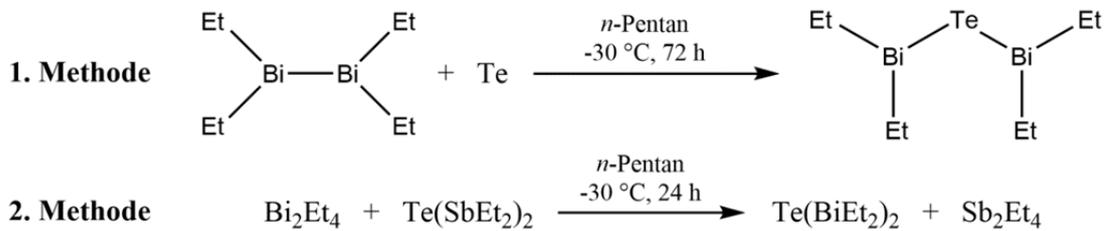


Abbildung 137: DSC von $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$.

5.5.14 Synthese von Bis(diethylbismutanyl)telluran (9)^[87]



1. Methode: Zunächst wird in einem 25 mL-Schlenkkolben 0.51 g (4.00 mmol) Tellur vorgelegt. Anschließend werden 15 mL *n*-Pentan und 2.00 g (3.74 mmol) Bi_2Et_4 hinzugegeben. Die Suspension wird unter Lichtausschluss bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für 72 h gerührt und bei RT über eine P4-Fritte mit Celite filtriert, wobei eine rote Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird nun im Vollvakuum entfernt. Das Produkt liegt als roter Feststoff vor.

2. Methode: In der Glovebox werden 1.50 g (2.81 mmol) Bi_2Et_4 und 1.37 g (2.81 mmol) $\text{Te}(\text{SbEt}_2)_2$ in 10 mL *n*-Pentan gegeben und für 24 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Aus der Lösung kristallisiert ein roter Feststoff aus. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF-d_8 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta/\text{ppm} = 2.32$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.66$ Hz, 12 H, CH_3), 1.92 – 2.06 (m (br), 4 H, CH_2), 2.38 – 2.52 (m (br), 4 H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , $-50\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta/\text{ppm} = 14.60$ (CH_2), 15.16 (CH_3). DSC (Heizrate 2 K/min): $53\text{ }^\circ\text{C}$ (endotherm, Smp. $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$) $70 - 107\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Thermolyse $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$), $170 - 224\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Thermolyse BiEt_3), $224 - 292\text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, Thermolyse TeEt_2).

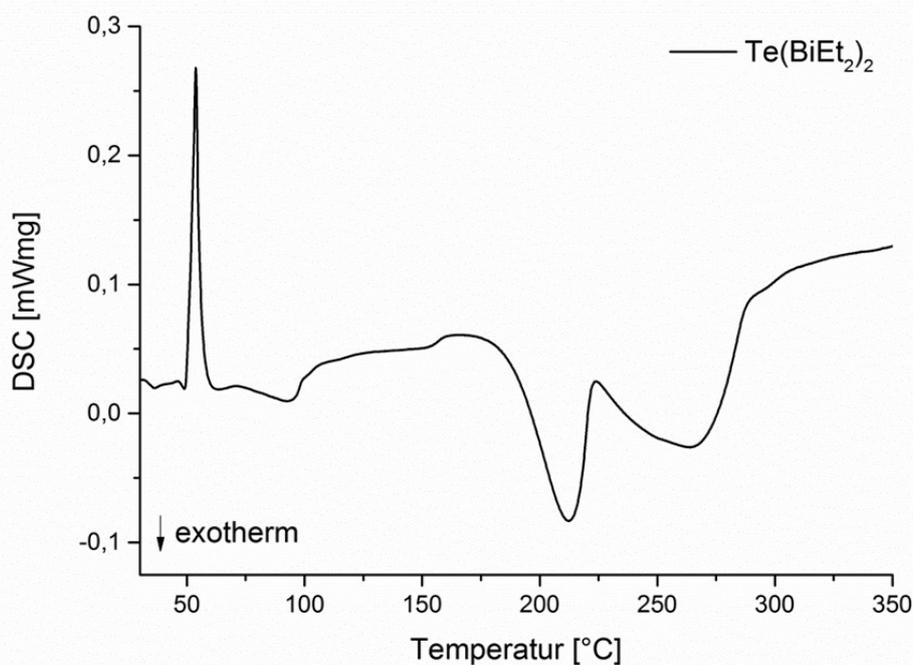
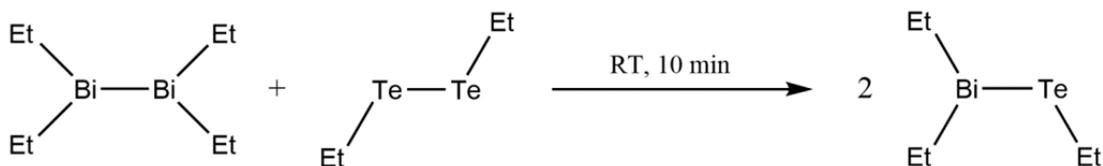


Abbildung 138: DSC von $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$.

5.5.15 Synthese von Diethyl(ethyltelluro)bismutan (13)^[103]



Die Synthese erfolgt in der Glovebox ohne Lösungsmittel. Dabei wird in einem Schnappdeckelgläschen 2.97 g (5.56 mmol) Bi_2Et_4 vorgelegt. Anschließend werden 1.74 g (5.56 mmol) Te_2Et_2 unter Rühren zugetropft. Nach 10 min ist die Reaktion beendet und es wird eine tiefrote Flüssigkeit erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = 1.57$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$ Hz, 3 H, $\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.78 – 2.46 (2 m (br), 4 H, $\text{Bi-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.20 (t (br), 6 H, $\text{Bi-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.88 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.61$ Hz, 2 H, $\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = -14.85$ ($\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$), 12.07 ($\text{Bi-CH}_2\text{-CH}_3$), 15.02 ($\text{Bi-CH}_2\text{-CH}_3$), 22.51 ($\text{Te-CH}_2\text{-CH}_3$). DSC (Heizrate 2 K/min): 77 – 141 °C (exotherm, Thermolyse Et_2BiTeEt), 170 – 223 °C (exotherm, Thermolyse BiEt_3), 223 – 314 °C (exotherm, Thermolyse TeEt_2), 344 – 446 °C (exotherm, unbekannt).

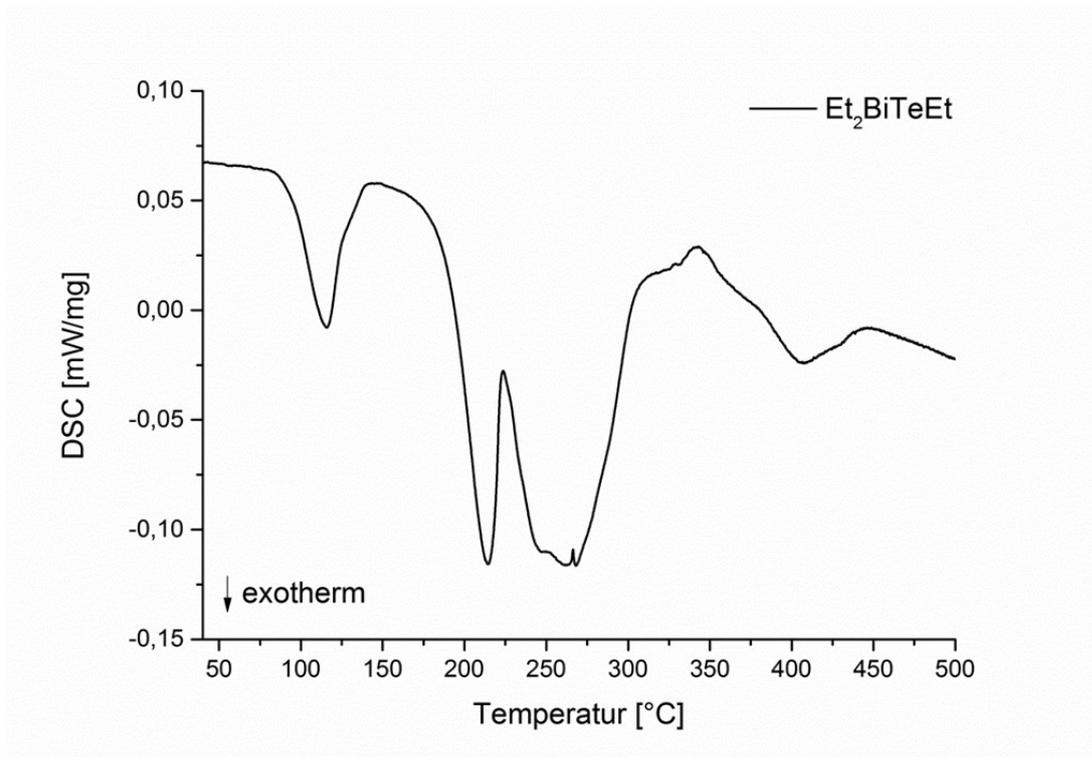


Abbildung 139: DSC von Et_2BiTeEt .

5.6 Partikelsynthesen

5.6.1 Bismutpartikel

Die Synthese der Bismutpartikel erfolgt in einem 35 mL Zentrifugengefäß, das zunächst mit 10 mL des Lösungsmittels 1,3-Diisopropylbenzol und 125 mg Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(triacenten) (PVP) befüllt wird. Zum Lösen des Polymers wird die Suspension für 10 min auf 50 °C erhitzt und danach wieder auf RT abgekühlt. Zeitgleich wird eine Lösung von 1 mL THF und 184 mg $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ frisch hergestellt, die in die erkaltete PVP/DIPB-Lösung gegeben wird. Zuletzt werden 200 mg des Precursors Bi_2Et_4 hinzugegeben, wobei sich eine rote Lösung bildet. Anschließend wird das Zentrifugengefäß in der Glovebox mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die Lösung wird nun für 4 h bei 50 °C erhitzt, wobei sich innerhalb von 1 h eine schwarze Dispersion bildet. Danach wird sie für weitere 12 h bei 170 °C erhitzt, wobei nach einiger Zeit ein schwarzer Feststoff ausfällt. Nach der Beendigung und dem Abkühlen der Reaktion wird der schwarze Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt und mehrmals mit MeOH und CHCl_3 gewaschen. Bei der Reaktion entsteht ebenfalls eine schwarze kolloidale Dispersion, die zunächst mit 10 mL MeOH versetzt wird, um die Kolloidpartikel zu fällen. Zur Aufreinigung wird der schwarze Niederschlag abzentrifugiert und mehrmals mit MeOH und CHCl_3 aufgereinigt. Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt dabei, bis zum Versetzen mit CHCl_3 unter Schutzgas.

5.6.2 Antimontelluridpartikel

Die Synthese der Antimontelluridpartikel erfolgt in einem 35 mL Zentrifugengefäß, das zunächst mit 250 mg Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(1-hexadecen) (PVP*) und 10 mL des Lösungsmittels 1,3-Diisopropylbenzol (3% PVP*/DIPB-Lösung) befüllt wird. Anschließend werden 200 mg des Precursors (Et₂SbTeEt oder Te(SbEt₂)₂) zugegeben und das Zentrifugengefäß in der Glovebox mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die orange Lösung wird nun für 14 h bei 170 °C erhitzt, wobei sich innerhalb von 1 h eine schwarze Dispersion bildet. Diese Dispersion wird nach dem Abkühlen mit 10 mL MeOH versetzt, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und erneut mit MeOH versetzt und wieder durch Zentrifugation abgetrennt. Zum Entfernen möglicher Polymerrückstände wird der schwarze Feststoff nun im Ultraschallbad mit CHCl₃ dispergiert und erneut abzentrifugiert. Diese Arbeitsschritte werden dreimal wiederholt. Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt bis zum Versetzen mit CHCl₃ unter Schutzgas.

Precursor	Lösungsmittel	Capping agent	T [°C]	t [h]	EDX Sb/Te [At%]	XRD
Te(SbEt ₂) ₂	DIPB	PVP*	170	4	42/58	Sb ₂ Te ₃
Te(SbEt ₂) ₂	-	-	170	4	41/59	Sb ₂ Te ₃
Et ₂ SbTeEt	DIPB	PVP*	170	4	43/57	Sb ₂ Te ₃

5.6.3 Antimonsulfidpartikel

Die Synthese der Antimonsulfidpartikel erfolgt in einem 35 mL Zentrifugengefäß, das zunächst mit 250 mg Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(1-hexadecen) (PVP*) und 10 mL des Lösungsmittels 1,3-Diisopropylbenzol (3% PVP*/DIPB-Lösung) befüllt wird. Anschließend werden 200 mg des Precursors (Et_3SbS oder $\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$) zugegeben und das Zentrifugengefäß in der Glovebox mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die hellgelbe Lösung wird nun für 14 h bei 170 °C erhitzt, wobei sich innerhalb von 1 h zunächst eine rote, dann eine schwarze Dispersion bildet. Diese Dispersion wird nach dem Abkühlen mit 10 mL MeOH versetzt, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und erneut mit MeOH versetzt und wieder durch Zentrifugation abgetrennt. Zum Entfernen möglicher Polymerrückstände wird der schwarze Feststoff nun im Ultraschallbad mit CHCl_3 dispergiert und erneut abzentrifugiert. Diese Arbeitsschritte werden dreimal wiederholt. Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt bis zum Versetzen mit CHCl_3 unter Schutzgas.

Precursor	Lösungsmittel	Capping agent	T [°C]	t [h]	EDX Sb/S [At%]	XRD
$\text{S}(\text{SbEt}_2)_2$	DIPB	PVP*	170	14	42/58	Sb_2Se_3
Et_3SbS	DIPB	-	170	14	43/57	Sb_2Se_3
Et_3SbS	DIPB	PVP*	170	14	44/56	Sb_2Se_3
Et_3SbS	DIPB	PVP*	130/160	4	42/58	Sb_2Se_3
Et_3SbS	OA	-	130/160	4	43/57	amorph
Et_3SbS	OA	-	160	14	42/58	amorph

5.6.4 Antimonselenidpartikel

Die Synthese der Antimonselenidpartikel erfolgt in einem 35 mL Zentrifugengefäß, das zunächst mit 250 mg Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(1-hexadecen) (PVP*) und 10 mL des Lösungsmittels 1,3-Diisopropylbenzol (3% PVP*/DIPB-Lösung) befüllt wird. Anschließend werden 200 mg des Precursors (Et₃SbSe oder Se(SbEt₂)₂) zugegeben und das Zentrifugengefäß in der Glovebox mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die gelbe Lösung wird nun für 14 h bei 170 °C erhitzt, wobei sich innerhalb von 1 h zunächst eine rote, dann eine schwarze Dispersion bildet. Diese Dispersion wird nach dem Abkühlen mit 10 mL MeOH versetzt, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und erneut mit MeOH versetzt und wieder durch Zentrifugation abgetrennt. Zum Entfernen möglicher Polymerrückstände wird der schwarze Feststoff nun im Ultraschallbad mit CHCl₃ dispergiert und erneut abzentrifugiert. Diese Arbeitsschritte werden dreimal wiederholt. Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt bis zum Versetzen mit CHCl₃ unter Schutzgas.

Precursor	Lösungsmittel	Capping agent	T [°C]	t [h]	EDX Sb/Se [At%]	XRD
Se(SbEt ₂) ₂	DIPB	PVP*	150	14	40/60	Sb ₂ Se ₃ + Sb
Se(SbEt ₂) ₂	DIPB	PVP*	170	14	42/58	Sb ₂ Se ₃ + Sb
Se(SbEt ₂) ₂	OA	-	130	14	39/61	amorph
Se(SbEt ₂) ₂	OA	-	170	14	43/57	Sb ₂ Se ₃ + Sb
Et ₃ SbSe	DIPB	PVP*	150	14	37/63	Sb ₂ Se ₃ + Sb
Et ₃ SbSe	DIPB	-	170	14	42/58	Sb ₂ Se ₃ + Sb
Et ₃ SbSe	DIPB	PVP*	170	14	38/42	Sb ₂ Se ₃ + Sb
Et ₃ SbSe	OA	-	150	14	40/60	Sb ₂ Se ₃
Et ₃ SbSe	OA	-	170	14	41/59	Sb ₂ Se ₃

5.6.5 Bismutchalkogenidpartikel

Die Synthese der Bismutchalkogenidpartikel erfolgt in einem 35 mL Zentrifugengefäß, das zunächst mit 250 mg Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(1-hexadecen) (PVP*) und 10 mL des Lösungsmittels 1,3-Diisopropylbenzol (3% PVP*/DIPB-Lösung) befüllt wird. Anschließend werden 200 mg des Precursors ($S(\text{BiEt}_2)_2$, $\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$, $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ oder Et_2BiTeEt) zugegeben und das Zentrifugengefäß in der Glovebox mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die Lösung wird nun für 14 h bei 80 °C erhitzt, wobei sich innerhalb von 1 h eine schwarze Dispersion bildet. Diese Dispersion wird nach dem Abkühlen mit 10 mL MeOH versetzt, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und erneut mit MeOH versetzt und wieder durch Zentrifugation abgetrennt. Zum Entfernen möglicher Polymerrückstände wird der schwarze Feststoff nun im Ultraschallbad mit CHCl_3 dispergiert und erneut abzentrifugiert. Diese Arbeitsschritte werden dreimal wiederholt. Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt bis zum Versetzten mit CHCl_3 unter Schutzgas.

Precursor	Lösungsmittel	Capping agent	T [°C]	t [h]	EDX Bi/E [At%]	XRD
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	-	80	24	56/44	Bi_4Te_3
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	PVP*	80	24	52/48	Bi_4Te_3
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	PVP*	100	14	71/29	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	-	130	4	75/25	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	-	170	4	100/0	Bi
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	OA	-	100	14	61/39	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	OA	-	120	4	68/32	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
$\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$	-	-	120	4	92/8	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
$\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	-	80	14	56/44	n.b.
$\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	-	120	14	68/32	$\text{Bi}_x\text{Se}_y + \text{Bi}$
$\text{Se}(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	-	150	4	70/30	$\text{Bi}_x\text{Se}_y + \text{Bi}$
$S(\text{BiEt}_2)_2$	DIPB	-	100	14	54/46	n.b.
$S(\text{BiEt}_2)_2$	OA	-	100	14	57/43	n.b.
Et_2BiTeEt	DIPB	-	80	14	68/32	Bi_2Te
Et_2BiTeEt	DIPB	-	100	14	73/27	$\text{Bi}_2\text{Te} + \text{Bi}$
Et_2BiTeEt	DIPB	-	170	14	100/0	Bi
Et_2BiTeEt	DIPB	PVP*	170	14	100/0	Bi

5.6.6 Ternäre Gruppe V/VI Partikel

Die Synthese der ternären Gruppe V/VI Partikel erfolgt in einem 35 mL Zentrifugengefäß, das zunächst mit 250 mg Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(1-hexadecen) (PVP*) und 10 mL des Lösungsmittels 1,3-Diisopropylbenzol (3% PVP*/DIPB-Lösung) befüllt wird. Anschließend werden 100 mg des ersten Precursors ($S(SbEt_2)_2$, $Se(SbEt_2)_2$, $Te(SbEt_2)_2$, Et_3SbS oder Et_3SbSe) und weitere 100 mg des zweiten Precursors zugegeben ($S(SbEt_2)_2$, $Se(SbEt_2)_2$, $Te(SbEt_2)_2$, Et_3SbS oder Et_3SbSe) und das Zentrifugengefäß in der Glovebox mit einem Schraubdeckel verschlossen. Die Lösung wird nun für 14 h bei 170 °C erhitzt, wobei sich innerhalb von 1 h eine schwarze Dispersion bildet. Diese Dispersion wird nach dem Abkühlen mit 10 mL MeOH versetzt, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und erneut mit MeOH versetzt und wieder durch Zentrifugation abgetrennt. Zum Entfernen möglicher Polymerrückstände wird der schwarze Feststoff nun im Ultraschallbad mit $CHCl_3$ dispergiert und erneut abzentrifugiert. Diese Arbeitsschritte werden dreimal wiederholt. Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt bis zum Versetzen mit $CHCl_3$ unter Schutzgas.

Precursoren	Lösungsmittel	Capping agent	T [°C]	t [h]	EDX [At%]	XRD
$S(SbEt_2)_2$ / $Se(SbEt_2)_2$	DIPB	PVP*	170	4	Sb: 42 S: 28 Se: 30	$Sb_4S_3Se_3$
$S(SbEt_2)_2$ / $Te(SbEt_2)_2$	DIPB	PVP*	170	4	Sb: 45 S: 23 Te: 32	Sb_2S_3 + Sb_2Te_3
$Se(SbEt_2)_2$ / $Te(SbEt_2)_2$	DIPB	PVP*	170	4	Sb: 46 Se: 23 Te: 31	Sb_2S_3 + Sb_2Te_3

5.6.7 Germaniumtelluridpartikel

Die Synthese der Germaniumtelluridpartikel erfolgt in einem 35 mL Zentrifugengefäß, das zunächst mit 150 mg $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und 10 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Oleylamin, Hexadecylamin, 1-Hexadecylthiol, 1,3-Diisopropylbenzol, tri-*n*-Octylamin oder di-*n*-Octylamin) befüllt wird. Anschließend wird die Lösung auf 150 °C erhitzt und über ein Septum 200 mg $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ zugegeben, wobei sich sofort eine schwarze Suspension bildet. Das Reaktionsgemisch wird nun für weitere 4 h erhitzt. Die Suspension wird nach dem Abkühlen zentrifugiert, wobei ein schwarzer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird nun im Ultraschallbad mit CHCl_3 dispergiert und erneut abzentrifugiert. Diese Arbeitsschritte werden dreimal wiederholt. Die Aufarbeitung der Dispersion erfolgt dabei unter Schutzgas.

Lösungsmittel	XRD
OA	GeTe
HDA	GeTe
HDT	Te
DIPB	amorph
di- <i>n</i> -Octylamin	GeTe
tri- <i>n</i> -Octylamin	GeTe + Te

5.7 Kristallographischer Anhang

Tetraethyldistiban (1b) (gelbe kristalline Phase)

Empirical formula	$C_8 H_{20} Sb_2$
M	359.74
Crystal size [mm]	$0.5 \times 0.3 \times 0.3$
T [K]	193(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a [Å]	6.5444(6)
b [Å]	16.0574(18)
c [Å]	12.0939(19)
α [°]	90
β [°]	99.452(7)
γ [°]	90
V [Å ³]	1253.6(3)
Z	4
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.906
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	4.258
Transmissions	0.75/0.52
$F(000)$	680
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9$ $-22 \leq k \leq 8$ $-10 \leq l \leq 10$
θ_{max} [°]	30.42
Reflections collected	4772
Independent reflections	2322
R_{int}	0.0686
Refined parameters	91
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0596
wR_2 [all data]	0.1706
GooF	0.953
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	4.042/-1.217

Tetraethyl-distiban (1a) (rote kristalline Phase)

Empirical formula	C ₈ H ₂₀ Sb ₂
<i>M</i>	359.74
Crystal size [mm]	0.3 × 0.3 × 0.3
<i>T</i> [K]	169(1)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	6.5253(3)
<i>b</i> [Å]	8.7886(5)
<i>c</i> [Å]	11.8046(7)
<i>α</i> [°]	110.092(3)
<i>β</i> [°]	92.270(3)
<i>γ</i> [°]	99.908(3)
<i>V</i> [Å ³]	622.72(6)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.919
<i>μ</i> (MoK _α) [mm ⁻¹]	4.286
Transmissions	0.75/0.42
<i>F</i> (000)	340
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 16
<i>θ</i> _{max} [°]	30.50
Reflections collected	9963
Independent reflections	2631
<i>R</i> _{int}	0.0259
Refined parameters	91
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0445
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1212
Goof	1.084
<i>Δρ</i> _{final} (max/min) [e·Å ⁻³]	2.133/-1.379

Bis(diethylstibanyl)sulfan (3)

Empirical formula	C ₈ H ₂₀ S Sb ₂
<i>M</i>	391.80
Crystal size [mm]	0.3 × 0.3 × 0.3
<i>T</i> [K]	180(1)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.9237(6)
<i>b</i> [Å]	10.3432(8)
<i>c</i> [Å]	14.9283(11)
α [°]	85.972(2)
β [°]	80.666(8)
γ [°]	88.619(7)
<i>V</i> [Å ³]	1356.16(17)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.919
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	4.093
Transmissions	0.75/0.49
<i>F</i> (000)	744
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 7 0 ≤ <i>l</i> ≤ 17
θ_{\max} [°]	24.99
Reflections collected	29614
Independent reflections	3757
<i>R</i> _{int}	0.1117
Refined parameter	119
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0924
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.2432
GooF	1.063
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	3.193/-1.228

Bis(dimethylstibanyl)telluran (6)

Empirical formula	C ₄ H ₁₂ Sb ₂ Te
<i>M</i>	431.24
Crystal size [mm]	0.3 × 0.3 × 0.3
<i>T</i> [K]	173(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	15.0267(4)
<i>b</i> [Å]	10.8396(2)
<i>c</i> [Å]	6.3935(2)
<i>α</i> [°]	90
<i>β</i> [°]	96.3912(12)
<i>γ</i> [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1034.92(5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	2.768
<i>μ</i> (MoK _α) [mm ⁻¹]	7.905
Transmissions	0.75/0.62
<i>F</i> (000)	760
Index ranges	0 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 6
<i>θ</i> _{max} [°]	30.61
Reflections collected	38395
Independent reflections	2705
<i>R</i> _{int}	0.0367
Refined parameter	65
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0306
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0792
Goof	1.195
Δ <i>ρ</i> _{final} (max/min) [e·Å ⁻³]	1.878/-1.315

Bis(diethylstibanyl)telluran (5)

Empirical formula	$C_8 H_{20} Sb_2 Te$
M	487.34
Crystal size [mm]	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$
T [K]	163(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	$I2/a$
a [Å]	12.337(2)
b [Å]	15.653(3)
c [Å]	15.240(4)
α [°]	90
β [°]	103.322(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	2863.9(11)
Z	8
D_{calc} [g·cm ⁻³]	2.261
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	5.728
Transmissions	0.75/0.48
$F(000)$	1776
Index ranges	$-12 \leq h \leq 13$ $-8 \leq k \leq 18$ $-17 \leq l \leq 17$
θ_{max} [°]	24.73
Reflections collected	10875
Independent reflections	2131
R_{int}	0.0290
Refined parameter	100
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0257
wR_2 [all data]	0.0662
GooF	1.110
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.638/-1.099

Diethyl(ethyltelluro)stiban (12)

Empirical formula	C ₆ H ₁₅ Sb Te
<i>M</i>	336.53
Crystal size [mm]	0.300 × 0.300 × 0.300
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	6.2530(3)
<i>b</i> [Å]	7.2939(3)
<i>c</i> [Å]	22.0164(10)
<i>α</i> [°]	90
<i>β</i> [°]	96.2180(10)
<i>γ</i> [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	998.23(8)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	2.239
<i>μ</i> (MoK _α) [mm ⁻¹]	5.553
Transmissions	0.75/0.23
<i>F</i> (000)	616
Index ranges	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 0 ≤ <i>k</i> ≤ 11 0 ≤ <i>l</i> ≤ 33
<i>θ</i> _{max} [°]	33.300
Reflections collected	32800
Independent reflections	3232
<i>R</i> _{int}	0.0389
Refined parameter	73
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0276
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0616
Goof	1.420
Δ <i>ρ</i> _{final} (max/min) [e·Å ⁻³]	1.233/-1.543

Triethylthiostiboran (10)

Empirical formula	C ₆ H ₁₅ S Sb
<i>M</i>	240.99
Crystal size [mm]	0.12 × 0.08 × 0.05
<i>T</i> [K]	150(1)
Crystal system	trigonal
Space group	<i>P</i> 31 <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.2365(5)
<i>b</i> [Å]	9.2365(5)
<i>c</i> [Å]	6.3367(7)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
<i>V</i> [Å ³]	468.18(6)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.710
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	3.089
Transmissions	0.75/0.47
<i>F</i> (000)	236
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -4 ≤ <i>l</i> ≤ 5
θ_{\max} [°]	24.98
Reflections collected	2573
Independent reflections	424
<i>R</i> _{int}	0.0412
Refined parameters	25
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0325
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0770
<i>x</i> (Flack)	0.39(14)
Goof	1.155
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	1.437/-0.361

Triethylselenostiboran (11)

Empirical formula	C ₆ H ₁₅ Sb Se
<i>M</i>	287.89
Crystal size [mm]	0.37 × 0.12 × 0.08
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	hexagonal
Space group	<i>P63mc</i>
<i>a</i> [Å]	9.2201(11)
<i>b</i> [Å]	9.2201(11)
<i>c</i> [Å]	6.5289(8)
<i>α</i> [°]	90
<i>β</i> [°]	90
<i>γ</i> [°]	120
<i>V</i> [Å ³]	480.66(10)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.989
<i>μ</i> (MoK _α) [mm ⁻¹]	6.578
Transmissions	0.75/0.30
<i>F</i> (000)	272
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9
<i>θ</i> _{max} [°]	32.05
Reflections collected	9591
Independent reflections	596
<i>R</i> _{int}	0.0258
Refined parameters	23
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0195
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0495
<i>x</i> (Flack)	0.622(17)
Goof	1.228
<i>Δρ</i> _{final} (max/min) [e·Å ⁻³]	2.125/-0.840

Tetraethyldibismutan (2)

Empirical formula	C ₈ H ₂₀ Bi ₂
<i>M</i>	534.20
Crystal size [mm]	0.3 × 0.3 × 0.3
<i>T</i> [K]	170(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.3823(4)
<i>b</i> [Å]	7.3766(4)
<i>c</i> [Å]	9.7306(4)
α [°]	90
β [°]	112.638(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	621.56(5)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	2.854
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	28.221
Transmissions	0.75/0.24
<i>F</i> (000)	468
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
θ_{\max} [°]	28.27
Reflections collected	7925
Independent reflections	1463
<i>R</i> _{int}	0.0603
Refined parameter	46
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0394
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0979
GooF	1.083
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	2.218/-2.988

Bis(diethylbismutanyl)sulfan (7)

Empirical formula	$C_8 H_{20} Bi_2 S$
M	566.26
Crystal size [mm]	$0.150 \times 0.130 \times 0.110$
T [K]	240(1)
Crystal system	tetragonal
Space group	$P4_32_12$
a [Å]	19.995(2)
b [Å]	19.995(2)
c [Å]	13.2569(16)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	5300.1(14)
Z	16
D_{calc} [g·cm ⁻³]	2.839
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	26.637
Transmissions	0.75/0.49
$F(000)$	4000
Index ranges	$-27 \leq h \leq 27$ $-26 \leq k \leq 26$ $-17 \leq l \leq 16$
θ_{max} [°]	29.181
Reflections collected	95742
Independent reflections	6886
R_{int}	0.0447
Refined parameters	227
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0332
wR_2 [all data]	0.0616
$x(\text{Flack})$	0.495(6)
Goof	1.029
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	1.740/-1.579

Bis(diethylbismutanyl)selan (8)

Empirical formula	C ₈ H ₂₀ Bi ₂ Se
<i>M</i>	613.16
Crystal size [mm]	0.180 × 0.150 × 0.120
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	16.7869(14)
<i>b</i> [Å]	9.8232(8)
<i>c</i> [Å]	16.7972(14)
α [°]	90
β [°]	108.324(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2629.4(4)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	3.098
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	29.456
Transmissions	0.75/0.45
<i>F</i> (000)	2144
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 27
θ_{\max} [°]	36.395
Reflections collected	73288
Independent reflections	12019
<i>R</i> _{int}	0.0365
Refined parameters	227
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0305
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0533
GooF	1.048
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	3.894/-4.232

Bis(diethylbismutanyl)telluran (9)

Empirical formula	C ₈ H ₂₀ Bi ₂ Te
<i>M</i>	661.80
Crystal size [mm]	0.13 × 0.11 × 0.08
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	tetragonal
Space group	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2
<i>a</i> [Å]	9.9601(9)
<i>b</i> [Å]	9.9601(9)
<i>c</i> [Å]	14.2312(15)
<i>α</i> [°]	90
<i>β</i> [°]	90
<i>γ</i> [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1411.8(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	3.114
<i>μ</i> (MoK _α) [mm ⁻¹]	26.878
Transmissions	0.75/0.51
<i>F</i> (000)	1144
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
<i>θ</i> _{max} [°]	30.54
Reflections collected	30100
Independent reflections	2163
<i>R</i> _{int}	0.0357
Refined parameters	52
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0176
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0451
<i>x</i> (Flack)	0.533(5)
Goof	1.106
<i>Δρ</i> _{final} (max/min) [e·Å ⁻³]	2.553/-1.031

Diethyl(ethyltelluro)bismutan (13)

Empirical formula	C ₆ H ₁₅ Bi Te
<i>M</i>	423.76
Crystal size [mm]	0.300 × 0.300 × 0.300
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	6.1798(5)
<i>b</i> [Å]	10.6699(9)
<i>c</i> [Å]	15.1699(13)
α [°]	90
β [°]	91.347(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	999.99(14)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	2.815
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	20.415
Transmissions	0.0117/0.0007
<i>F</i> (000)	744
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 14
θ_{\max} [°]	33.518
Reflections collected	34104
Independent reflections	3054
<i>R</i> _{int}	0.0406
Refined parameter	73
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0530
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1478
Goof	1.133
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	5.998/-3.023

5.8 Anhang zu den theoretischen Rechnungen

Die Geometrieoptimierungen aller Strukturen erfolgte mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des B-P86 Funktional^[217], einer Dispersionskorrektur 3. Ordnung^[218] und des def2-QZVP Basissatzes^[219], wie sie im TURBOMOLE Programmpaket^[220] implementiert sind. Die Atomkoordinaten, die Atomenergien und die Partialladungen (NPA)^[221] sind in den unteren Tabellen angegeben

Et₂SbTeEt Monomer

Energy (in Hartree) and atomic coordinates (in Å):

```

Energy = -746.413520114
Sb -0.9595385 -0.1969079 0.2029734
Te 1.7904771 -0.4680751 0.6316512
C -0.8856980 -0.0945701 -1.9986600
H -0.3195669 -0.9686926 -2.3465697
H -1.9232622 -0.2061985 -2.3467211
C -0.2622447 1.2125633 -2.4815812
H -0.8312263 2.0847093 -2.1301409
H -0.2236170 1.2623660 -3.5795634
H 0.7653695 1.3145203 -2.1056835
C -1.4000502 -2.3563306 0.2519776
H -2.4023391 -2.4617786 -0.1883531
H -0.6910482 -2.8539778 -0.4226325
C -1.3386995 -2.9285193 1.6664564
H -0.3398210 -2.7915525 2.1021342
H -1.5647273 -4.0048876 1.6751021
H -2.0588085 -2.4329728 2.3318758
C 1.9323701 1.4552057 1.6813228
H 1.2132273 1.3997642 2.5052687
H 2.9428501 1.4514271 2.1069861
C 1.6890583 2.6596018 0.7832953
H 2.4025231 2.6929606 -0.0496473
H 1.7867819 3.5948912 1.3567945
H 0.6779900 2.6364540 0.3537147

```

Atomic populations according to NPA:

Atom	Charge	n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	n(g)
1 Sb	0.71716	3.74374	8.53546	9.99879	0.00448	0.00037
2 Te	0.02507	3.86175	10.10574	10.00387	0.00337	0.00020
3 C	-0.73166	3.14792	3.57386	0.00744	0.00179	0.00065
4 H	0.21947	0.77726	0.00286	0.00032	0.00009	0.00000
5 H	0.21694	0.77993	0.00275	0.00030	0.00009	0.00000
6 C	-0.65175	3.09745	3.54723	0.00458	0.00136	0.00113

7 H	0.20912	0.78921	0.00116	0.00037	0.00014	0.00000
8 H	0.21809	0.78016	0.00125	0.00036	0.00014	0.00000
9 H	0.22163	0.77679	0.00106	0.00037	0.00015	0.00000
10 C	-0.72595	3.14634	3.56999	0.00720	0.00178	0.00065
11 H	0.21843	0.77841	0.00278	0.00030	0.00009	0.00000
12 H	0.21926	0.77755	0.00278	0.00032	0.00009	0.00000
13 C	-0.65195	3.09736	3.54748	0.00462	0.00135	0.00114
14 H	0.22312	0.77524	0.00111	0.00037	0.00015	0.00000
15 H	0.21766	0.78062	0.00122	0.00036	0.00014	0.00000
16 H	0.21165	0.78667	0.00115	0.00038	0.00015	0.00000
17 C	-0.60211	3.13678	3.45472	0.00787	0.00202	0.00071
18 H	0.22043	0.77599	0.00314	0.00033	0.00010	0.00000
19 H	0.22215	0.77440	0.00305	0.00031	0.00010	0.00000
20 C	-0.65127	3.10233	3.54146	0.00491	0.00142	0.00116
21 H	0.21950	0.77870	0.00126	0.00039	0.00015	0.00000
22 H	0.21987	0.77834	0.00130	0.00035	0.00014	0.00000
23 H	0.21513	0.78324	0.00108	0.00039	0.00016	0.00000

Et₂BiTeEt Monomer

Energy (in Hartree) and atomic coordinates (in Å):

Energy = -720.822808833

Bi	0.5623814	-0.4961857	1.0777652
Te	0.3352949	1.9627439	-0.4239526
C	-0.7221933	0.2127477	2.8602384
H	-0.8606272	-0.6867814	3.4771400
H	-0.0751540	0.9049569	3.4139594
C	-2.0529957	0.8545152	2.4881330
H	-1.9046093	1.7527183	1.8734215
H	-2.6139619	1.1601975	3.3853297
H	-2.6929153	0.1666260	1.9215793
C	-1.1661731	-1.5675471	-0.0079776
H	-1.4051834	-2.4558977	0.5932165
H	-2.0271639	-0.8896629	0.0162841
C	-0.7598511	-1.9183102	-1.4348174
H	-0.4981368	-1.0112810	-1.9980627
H	-1.5740204	-2.4221830	-1.9779250
H	0.1127432	-2.5864327	-1.4582575
C	2.3021902	1.6875174	-1.3637510
H	2.4840584	2.6410534	-1.8738438
H	3.0233700	1.5980891	-0.5445469
C	2.3674571	0.5052379	-2.3205263
H	2.1709682	-0.4417770	-1.7988687
H	3.3665792	0.4323950	-2.7787400
H	1.6279428	0.5972603	-3.1257975

Atomic populations according to NPA:

Atom	Charge	n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	n(g)
1 Bi	0.71858	3.82953	8.45668	9.99053	0.00440	0.00028
2 Te	-0.00436	3.86938	10.12812	10.00348	0.00319	0.00019
3 C	-0.69141	3.14646	3.53707	0.00568	0.00159	0.00062
4 H	0.21197	0.78510	0.00255	0.00029	0.00009	0.00000
5 H	0.21719	0.77971	0.00272	0.00030	0.00009	0.00000
6 C	-0.64903	3.09728	3.54465	0.00461	0.00136	0.00114
7 H	0.21747	0.78091	0.00110	0.00036	0.00015	0.00000
8 H	0.21729	0.78098	0.00124	0.00035	0.00014	0.00000
9 H	0.21139	0.78701	0.00105	0.00040	0.00015	0.00000
10 C	-0.69932	3.14731	3.54403	0.00586	0.00151	0.00061
11 H	0.21081	0.78625	0.00257	0.00029	0.00008	0.00000
12 H	0.21530	0.78172	0.00259	0.00032	0.00008	0.00000
13 C	-0.65728	3.09864	3.55158	0.00458	0.00135	0.00114
14 H	0.22177	0.77666	0.00105	0.00037	0.00015	0.00000
15 H	0.21788	0.78034	0.00129	0.00035	0.00014	0.00000
16 H	0.20683	0.79147	0.00118	0.00038	0.00014	0.00000
17 C	-0.60604	3.13642	3.45892	0.00794	0.00204	0.00071
18 H	0.22217	0.77436	0.00306	0.00031	0.00010	0.00000
19 H	0.21783	0.77857	0.00317	0.00033	0.00010	0.00000
20 C	-0.65039	3.10202	3.54091	0.00489	0.00141	0.00116
21 H	0.21191	0.78646	0.00109	0.00039	0.00016	0.00000
22 H	0.21928	0.77893	0.00131	0.00035	0.00014	0.00000
23 H	0.22018	0.77802	0.00126	0.00039	0.00015	0.00000

Et₂SbTeEt Dimer, lineare Anordnung**Energy (in Hartree) and atomic coordinates (in Å):**

Energy = -1492.844172379

Sb	-3.7945720	0.0136643	-0.0369182
Te	-1.4507849	-0.7200595	1.3297673
C	-2.9499973	-0.1500154	-2.0663731
H	-2.3866997	-1.0918485	-2.1045266
H	-3.8032241	-0.2404237	-2.7546413
C	-2.0708184	1.0505393	-2.4045068
H	-2.6441517	1.9875881	-2.3906513
H	-1.6122511	0.9536848	-3.3990289
H	-1.2540046	1.1541352	-1.6783427
C	-4.6253329	-2.0279321	-0.0432049
H	-5.4216401	-2.0140835	-0.8015541
H	-3.8402361	-2.7043252	-0.4061259
C	-5.1546881	-2.4486734	1.3260536
H	-4.3548693	-2.4388411	2.0785205
H	-5.5766867	-3.4638503	1.2980888

H	-5.9444803	-1.7708092	1.6771909
C	-1.0926514	1.2810747	2.1516364
H	-1.9488935	1.5026650	2.7967109
H	-0.2055016	1.1329609	2.7787407
C	-0.8666951	2.3469169	1.0922512
H	-0.0080859	2.0947134	0.4550980
H	-0.6636598	3.3210383	1.5632736
H	-1.7459156	2.4645701	0.4445683
Sb	1.9746459	-0.3924463	0.3926347
Te	4.7662896	-0.1483783	0.0188815
C	1.4193122	-0.2250112	-1.7318679
H	2.0206816	-0.9641202	-2.2770717
H	0.3658329	-0.5316684	-1.7908127
C	1.6393599	1.1857337	-2.2676145
H	1.0507220	1.9280534	-1.7097789
H	1.3504067	1.2686413	-3.3256770
H	2.6965606	1.4729879	-2.1826984
C	1.9701083	-2.5933422	0.3957349
H	0.9544772	-2.8872996	0.0962665
H	2.6600309	-2.9244641	-0.3912719
C	2.3489610	-3.1561073	1.7629678
H	3.3500129	-2.8175684	2.0632249
H	2.3541754	-4.2561095	1.7610879
H	1.6414537	-2.8292465	2.5376587
C	4.8147339	1.7422871	1.1359512
H	4.3852712	1.5199501	2.1187286
H	5.8825869	1.9525195	1.2681439
C	4.0868638	2.8828312	0.4380743
H	4.5076274	3.0818424	-0.5556434
H	4.1547866	3.8084035	1.0318814
H	3.0209400	2.6498229	0.3051737

Atomic populations according to NPA:

Atom	Charge	n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	n(g)
1 Sb	0.72929	3.74410	8.52375	9.99831	0.00421	0.00033
2 Te	0.05963	3.85462	10.07770	10.00417	0.00367	0.00021
3 C	-0.73301	3.14838	3.57468	0.00755	0.00175	0.00065
4 H	0.21976	0.77699	0.00285	0.00032	0.00008	0.00000
5 H	0.21908	0.77782	0.00272	0.00029	0.00008	0.00000
6 C	-0.65322	3.09620	3.54998	0.00463	0.00131	0.00110
7 H	0.21205	0.78631	0.00116	0.00035	0.00014	0.00000
8 H	0.22114	0.77720	0.00119	0.00033	0.00014	0.00000
9 H	0.21768	0.78082	0.00099	0.00038	0.00014	0.00000
10 C	-0.72596	3.14650	3.56987	0.00718	0.00177	0.00065
11 H	0.22018	0.77664	0.00280	0.00030	0.00009	0.00000
12 H	0.21967	0.77719	0.00273	0.00032	0.00009	0.00000

13 C	-0.65135	3.09719	3.54703	0.00465	0.00134	0.00114
14 H	0.22250	0.77592	0.00105	0.00038	0.00015	0.00000
15 H	0.21918	0.77910	0.00121	0.00036	0.00014	0.00000
16 H	0.21281	0.78553	0.00114	0.00038	0.00015	0.00000
17 C	-0.60104	3.13512	3.45541	0.00778	0.00202	0.00071
18 H	0.22254	0.77395	0.00309	0.00032	0.00010	0.00000
19 H	0.22880	0.76808	0.00272	0.00030	0.00009	0.00000
20 C	-0.65107	3.10013	3.54350	0.00492	0.00137	0.00114
21 H	0.21915	0.77929	0.00102	0.00039	0.00015	0.00000
22 H	0.22421	0.77403	0.00128	0.00034	0.00014	0.00000
23 H	0.21453	0.78390	0.00104	0.00038	0.00015	0.00000
24 Sb	0.70922	3.73766	8.54861	9.99939	0.00479	0.00033
25 Te	-0.00015	3.85666	10.13745	10.00297	0.00291	0.00016
26 C	-0.74318	3.14437	3.58875	0.00763	0.00180	0.00064
27 H	0.21898	0.77781	0.00282	0.00031	0.00008	0.00000
28 H	0.21969	0.77747	0.00244	0.00031	0.00008	0.00000
29 C	-0.65170	3.09568	3.54909	0.00452	0.00131	0.00110
30 H	0.20371	0.79485	0.00093	0.00037	0.00014	0.00000
31 H	0.21728	0.78099	0.00126	0.00034	0.00013	0.00000
32 H	0.22389	0.77460	0.00102	0.00036	0.00014	0.00000
33 C	-0.73414	3.14340	3.58096	0.00728	0.00185	0.00064
34 H	0.21919	0.77787	0.00255	0.00031	0.00008	0.00000
35 H	0.21857	0.77829	0.00274	0.00032	0.00008	0.00000
36 C	-0.65175	3.09627	3.54850	0.00455	0.00131	0.00113
37 H	0.22127	0.77716	0.00105	0.00037	0.00015	0.00000
38 H	0.21729	0.78098	0.00123	0.00036	0.00014	0.00000
39 H	0.21144	0.78701	0.00103	0.00038	0.00014	0.00000
40 C	-0.60555	3.13623	3.45893	0.00769	0.00200	0.00071
41 H	0.21785	0.77871	0.00301	0.00034	0.00010	0.00000
42 H	0.22151	0.77506	0.00303	0.00031	0.00010	0.00000
43 C	-0.64958	3.10189	3.54027	0.00486	0.00141	0.00115
44 H	0.21901	0.77921	0.00125	0.00038	0.00015	0.00000
45 H	0.21710	0.78112	0.00129	0.00035	0.00014	0.00000
46 H	0.21350	0.78496	0.00099	0.00038	0.00015	0.00000

Et₂BiTeEt Dimer, Zickzack-Anordnung

Energy (in Hartree) and atomic coordinates (in Å):

Energy =	-1441.666108398		
Bi	-0.1566236	-2.4267155	0.0168567
Te	-0.4596540	-0.8078503	-2.3806102
C	-1.9033560	-1.4625532	1.1833833
H	-2.1545084	-2.2172074	1.9426395
H	-1.4682372	-0.5973025	1.7005792
C	-3.1125468	-1.0628559	0.3497763

H	-2.8487422	-0.2739177	-0.3681810
H	-3.9210053	-0.6696996	0.9854468
H	-3.5213841	-1.9104437	-0.2149969
C	-1.4544187	-4.1443024	-0.8049894
H	-1.6923018	-4.7756373	0.0625101
H	-2.3877297	-3.7004915	-1.1710554
C	-0.7145613	-4.9076520	-1.8978110
H	-0.4537712	-4.2415741	-2.7324833
H	-1.3262574	-5.7264710	-2.3061099
H	0.2189849	-5.3505012	-1.5235143
C	1.6838073	-0.5046694	-2.7419013
H	1.6995088	0.0204057	-3.7045095
H	2.0301578	0.1913240	-1.9716936
C	2.5042110	-1.7853019	-2.7757559
H	2.4757913	-2.3035000	-1.8074015
H	3.5580556	-1.5578110	-2.9985339
H	2.1361329	-2.4826746	-3.5384986
Bi	-0.2281972	1.9199374	0.0768776
Te	0.1541468	4.1933047	1.9055539
C	0.8154530	3.0017490	-1.6824768
H	0.6415069	2.3643070	-2.5593912
H	0.2273857	3.9198116	-1.8061238
C	2.2941229	3.3022683	-1.4770860
H	2.4611508	3.9085599	-0.5765813
H	2.7108563	3.8590543	-2.3313422
H	2.8869562	2.3845938	-1.3680355
C	1.6649942	0.8277199	0.8510268
H	1.8555058	-0.0183801	0.1760484
H	2.4888144	1.5434423	0.7496781
C	1.4886966	0.3765956	2.2955869
H	1.2430906	1.2303208	2.9425844
H	2.4046793	-0.0899325	2.6898137
H	0.6792424	-0.3607640	2.3990676
C	-1.6913525	3.6911367	2.9915676
H	-1.8378412	4.5336132	3.6777072
H	-2.4980347	3.7128190	2.2510107
C	-1.6322903	2.3610615	3.7304141
H	-1.4774567	1.5247932	3.0335645
H	-2.5735034	2.1722148	4.2713977
H	-0.8094775	2.3391761	4.4559912

Atomic populations according to NPA:

Atom	Charge	n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	n(g)
1 Bi	0.74730	3.83053	8.42679	9.99091	0.00421	0.00025
2 Te	0.05609	3.86245	10.07454	10.00390	0.00285	0.00018
3 C	-0.69291	3.14360	3.54135	0.00577	0.00158	0.00061

4 H	0.21589	0.78125	0.00250	0.00028	0.00008	0.00000
5 H	0.21448	0.78299	0.00213	0.00032	0.00009	0.00000
6 C	-0.65395	3.09695	3.54989	0.00463	0.00134	0.00114
7 H	0.22131	0.77725	0.00092	0.00037	0.00015	0.00000
8 H	0.22060	0.77771	0.00121	0.00035	0.00014	0.00000
9 H	0.21104	0.78739	0.00104	0.00039	0.00015	0.00000
10 C	-0.70196	3.14646	3.54752	0.00584	0.00153	0.00061
11 H	0.21324	0.78381	0.00259	0.00028	0.00008	0.00000
12 H	0.21461	0.78244	0.00255	0.00032	0.00008	0.00000
13 C	-0.65715	3.09824	3.55185	0.00458	0.00134	0.00114
14 H	0.22091	0.77752	0.00104	0.00037	0.00015	0.00000
15 H	0.21996	0.77827	0.00128	0.00035	0.00014	0.00000
16 H	0.20909	0.78926	0.00113	0.00038	0.00015	0.00000
17 C	-0.60425	3.13387	3.45982	0.00791	0.00198	0.00067
18 H	0.22507	0.77180	0.00276	0.00028	0.00008	0.00000
19 H	0.21884	0.77785	0.00287	0.00035	0.00009	0.00000
20 C	-0.65144	3.10026	3.54388	0.00481	0.00135	0.00115
21 H	0.21415	0.78431	0.00100	0.00038	0.00015	0.00000
22 H	0.22447	0.77383	0.00121	0.00035	0.00014	0.00000
23 H	0.22135	0.77696	0.00117	0.00038	0.00015	0.00000
24 Bi	0.72962	3.83874	8.43420	9.99276	0.00444	0.00023
25 Te	-0.06141	3.86513	10.19101	10.00260	0.00253	0.00014
26 C	-0.70366	3.14348	3.55237	0.00561	0.00159	0.00061
27 H	0.20946	0.78791	0.00224	0.00030	0.00008	0.00000
28 H	0.22028	0.77681	0.00255	0.00028	0.00008	0.00000
29 C	-0.65100	3.09618	3.54780	0.00458	0.00132	0.00111
30 H	0.21749	0.78096	0.00105	0.00036	0.00014	0.00000
31 H	0.21817	0.78010	0.00126	0.00034	0.00013	0.00000
32 H	0.20465	0.79385	0.00097	0.00039	0.00014	0.00000
33 C	-0.71546	3.14278	3.56492	0.00570	0.00148	0.00058
34 H	0.19987	0.79762	0.00213	0.00030	0.00007	0.00000
35 H	0.21781	0.77922	0.00261	0.00029	0.00007	0.00000
36 C	-0.65956	3.09624	3.55637	0.00453	0.00130	0.00112
37 H	0.22809	0.77040	0.00101	0.00036	0.00014	0.00000
38 H	0.21721	0.78107	0.00126	0.00034	0.00013	0.00000
39 H	0.19819	0.80039	0.00090	0.00038	0.00014	0.00000
40 C	-0.60791	3.13530	3.46214	0.00775	0.00201	0.00071
41 H	0.22111	0.77547	0.00301	0.00031	0.00010	0.00000
42 H	0.21488	0.78169	0.00300	0.00034	0.00010	0.00000
43 C	-0.64697	3.10118	3.53841	0.00483	0.00140	0.00115
44 H	0.20742	0.79104	0.00099	0.00039	0.00015	0.00000
45 H	0.21605	0.78217	0.00129	0.00034	0.00014	0.00000
46 H	0.21891	0.77933	0.00124	0.00038	0.00015	0.00000

Et₂SbTeEt Dimer, Zickzack-Anordnung**Energy (in Hartree) and atomic coordinates (in Å):**

Energy = -1492.843353441

Sb	0.2310771	-2.9760406	-0.3779066
Te	-0.3428336	-0.8346016	-2.0969810
C	-0.8637094	-2.3506467	1.4307866
H	-1.1344086	-3.3045795	1.9091553
H	-0.1281450	-1.8592072	2.0792459
C	-2.0893785	-1.4702671	1.2110361
H	-1.8110922	-0.5092784	0.7564620
H	-2.5979828	-1.2512563	2.1620188
H	-2.8212659	-1.9495644	0.5475444
C	-1.3943423	-4.2780077	-1.0965834
H	-1.4687006	-5.0872704	-0.3554117
H	-2.3299566	-3.7054803	-1.0552898
C	-1.1193217	-4.8146364	-2.4991386
H	-1.0175398	-3.9919652	-3.2201003
H	-1.9333802	-5.4667420	-2.8474200
H	-0.1891485	-5.3982855	-2.5311876
C	1.7797021	-0.5840984	-2.6018735
H	1.8151305	0.3697457	-3.1402351
H	2.2934761	-0.4508814	-1.6437853
C	2.3578916	-1.7307309	-3.4172533
H	2.2980426	-2.6794369	-2.8670522
H	3.4189112	-1.5413019	-3.6427512
H	1.8249588	-1.8593870	-4.3674527
Sb	-0.3281726	2.1146906	0.1228607
Te	0.0924221	4.4658964	1.6592522
C	0.9084156	2.8667278	-1.5515145
H	0.6669755	2.2382797	-2.4194393
H	0.5047720	3.8682347	-1.7508594
C	2.4110772	2.9164374	-1.2956647
H	2.6475749	3.5347133	-0.4193065
H	2.9484264	3.3425986	-2.1566702
H	2.8248691	1.9167416	-1.1129341
C	1.1931510	0.9011890	1.1731776
H	1.2316453	-0.0621587	0.6441080
H	2.1683099	1.3907516	1.0627920
C	0.8237281	0.7251933	2.6439706
H	0.8173753	1.6947099	3.1598635
H	1.5372831	0.0687094	3.1640660
H	-0.1779062	0.2888894	2.7630702
C	-1.9061530	4.3261741	2.5617066
H	-2.0220775	5.2728617	3.1024675
H	-2.6132284	4.3202149	1.7254515
C	-2.0879199	3.1197480	3.4717069

H	-1.9644446	2.1813345	2.9136460
H	-3.0975731	3.1152597	3.9127115
H	-1.3565346	3.1167234	4.2897112

Atomic populations according to NPA:

Atom	Charge	n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	n(g)
1 Sb	0.72852	3.73654	8.53162	9.99862	0.00436	0.00034
2 Te	0.07773	3.85849	10.05599	10.00436	0.00322	0.00020
3 C	-0.73122	3.14432	3.57717	0.00730	0.00179	0.00063
4 H	0.22062	0.77648	0.00254	0.00028	0.00008	0.00000
5 H	0.22463	0.77239	0.00257	0.00032	0.00008	0.00000
6 C	-0.65184	3.09740	3.54738	0.00463	0.00132	0.00111
7 H	0.22482	0.77364	0.00103	0.00038	0.00014	0.00000
8 H	0.21971	0.77862	0.00120	0.00034	0.00014	0.00000
9 H	0.21147	0.78691	0.00110	0.00037	0.00014	0.00000
10 C	-0.72954	3.14657	3.57322	0.00734	0.00177	0.00064
11 H	0.21907	0.77772	0.00283	0.00029	0.00008	0.00000
12 H	0.21906	0.77783	0.00270	0.00033	0.00008	0.00000
13 C	-0.65221	3.09722	3.54791	0.00460	0.00134	0.00113
14 H	0.22249	0.77595	0.00104	0.00037	0.00015	0.00000
15 H	0.21953	0.77876	0.00121	0.00036	0.00014	0.00000
16 H	0.21165	0.78670	0.00113	0.00037	0.00015	0.00000
17 C	-0.60070	3.13580	3.45466	0.00758	0.00199	0.00068
18 H	0.22339	0.77357	0.00264	0.00031	0.00009	0.00000
19 H	0.21959	0.77730	0.00271	0.00032	0.00009	0.00000
20 C	-0.65347	3.10117	3.54493	0.00486	0.00136	0.00115
21 H	0.21851	0.77992	0.00103	0.00039	0.00015	0.00000
22 H	0.22282	0.77549	0.00119	0.00035	0.00014	0.00000
23 H	0.22038	0.77791	0.00117	0.00039	0.00015	0.00000
24 Sb	0.72336	3.74241	8.52995	9.99964	0.00435	0.00030
25 Te	-0.02263	3.85931	10.15713	10.00309	0.00293	0.00016
26 C	-0.73361	3.14320	3.58088	0.00706	0.00183	0.00063
27 H	0.21094	0.78622	0.00245	0.00031	0.00008	0.00000
28 H	0.22801	0.76893	0.00269	0.00029	0.00008	0.00000
29 C	-0.64765	3.09557	3.54503	0.00464	0.00131	0.00110
30 H	0.21764	0.78081	0.00106	0.00035	0.00014	0.00000
31 H	0.21781	0.78053	0.00119	0.00034	0.00013	0.00000
32 H	0.20714	0.79139	0.00093	0.00039	0.00014	0.00000
33 C	-0.74210	3.14396	3.58832	0.00750	0.00169	0.00062
34 H	0.20975	0.78729	0.00256	0.00032	0.00008	0.00000
35 H	0.21932	0.77756	0.00273	0.00031	0.00008	0.00000
36 C	-0.65805	3.09680	3.55432	0.00454	0.00129	0.00109
37 H	0.22948	0.76895	0.00108	0.00035	0.00014	0.00000
38 H	0.21582	0.78252	0.00121	0.00032	0.00013	0.00000
39 H	0.20506	0.79349	0.00094	0.00038	0.00013	0.00000
40 C	-0.60293	3.13573	3.45677	0.00770	0.00201	0.00071

41 H	0.22051	0.77608	0.00301	0.00031	0.00010	0.00000
42 H	0.21788	0.77864	0.00305	0.00034	0.00010	0.00000
43 C	-0.64930	3.10156	3.54035	0.00483	0.00141	0.00115
44 H	0.21365	0.78481	0.00100	0.00039	0.00015	0.00000
45 H	0.21688	0.78134	0.00128	0.00035	0.00014	0.00000
46 H	0.21801	0.78024	0.00122	0.00038	0.00015	0.00000

Et₂BiTeEt Dimer, lineare Anordnung

Energy (in Hartree) and atomic coordinates (in Å):

Energy = -1441.663453217

Bi	-3.8929921	0.0479689	-0.0657597
Te	-1.5291597	-0.6225463	1.4820089
C	-2.8565895	-0.1108066	-2.1173165
H	-2.2345405	-1.0132217	-2.0703997
H	-3.6564677	-0.2806608	-2.8515314
C	-2.0408552	1.1387461	-2.4234415
H	-2.6738644	2.0355362	-2.4741772
H	-1.5079941	1.0543869	-3.3824272
H	-1.2823483	1.3137407	-1.6494278
C	-4.5960484	-2.1460644	-0.1125864
H	-5.3595641	-2.1808822	-0.9018770
H	-3.7374383	-2.7400835	-0.4489098
C	-5.1347038	-2.6104994	1.2360270
H	-4.3656711	-2.5403746	2.0169151
H	-5.4732552	-3.6570383	1.1944485
H	-5.9896095	-2.0021872	1.5618609
C	-1.1970579	1.4164811	2.2222541
H	-2.0670443	1.6654813	2.8384032
H	-0.3264444	1.3032706	2.8795187
C	-0.9490768	2.4395971	1.1251441
H	-0.0812870	2.1635401	0.5103105
H	-0.7534358	3.4321050	1.5595157
H	-1.8157222	2.5320393	0.4565724
Bi	1.9085435	-0.3579478	0.5179597
Te	4.7984383	-0.1979175	0.0562586
C	1.3431907	-0.1977261	-1.7092205
H	1.9262301	-0.9732015	-2.2206933
H	0.2798624	-0.4636445	-1.7648752
C	1.6337029	1.1932244	-2.2556344
H	1.0712180	1.9690966	-1.7158883
H	1.3644472	1.2799471	-3.3198123
H	2.7017003	1.4336306	-2.1595061
C	1.8837155	-2.6586551	0.4938558
H	0.8551920	-2.9338039	0.2259101

H	2.5471141	-2.9654081	-0.3238026
C	2.3121068	-3.2326146	1.8389118
H	3.3259200	-2.9024216	2.1037506
H	2.3127244	-4.3337185	1.8296226
H	1.6372971	-2.9120163	2.6450350
C	4.9212724	1.7448672	1.0764801
H	4.5315428	1.5845569	2.0876621
H	5.9968860	1.9423688	1.1549576
C	4.1878926	2.8662129	0.3527752
H	4.5717616	3.0063934	-0.6656408
H	4.2975309	3.8189002	0.8956268
H	3.1128808	2.6513490	0.2711424

Atomic populations according to NPA:

Atom	Charge	n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	n(g)
1 Bi	0.734230	3.832780	8.438400	9.990160	0.004180	0.000250
2 Te	0.037120	3.861420	10.094320	10.003590	0.003350	0.000200
3 C	-0.697650	3.148240	3.541300	0.006000	0.001500	0.000610
4 H	0.216760	0.780170	0.002680	0.000310	0.000080	0.000000
5 H	0.213500	0.783610	0.002530	0.000280	0.000080	0.000000
6 C	-0.658380	3.097370	3.553950	0.004640	0.001310	0.001110
7 H	0.210050	0.788280	0.001180	0.000350	0.000140	0.000000
8 H	0.222440	0.775880	0.001210	0.000330	0.000140	0.000000
9 H	0.216970	0.781520	0.000980	0.000380	0.000140	0.000000
10 C	-0.690240	3.146870	3.535520	0.005720	0.001530	0.000620
11 H	0.214600	0.782380	0.002650	0.000290	0.000080	0.000000
12 H	0.216490	0.780520	0.002590	0.000310	0.000080	0.000000
13 C	-0.656680	3.098450	3.551060	0.004660	0.001350	0.001150
14 H	0.222420	0.775980	0.001060	0.000380	0.000160	0.000000
15 H	0.219710	0.778540	0.001250	0.000360	0.000150	0.000000
16 H	0.211060	0.787260	0.001160	0.000380	0.000150	0.000000
17 C	-0.605290	3.135040	3.459640	0.007870	0.002030	0.000710
18 H	0.221800	0.774660	0.003120	0.000320	0.000100	0.000000
19 H	0.227130	0.769730	0.002740	0.000310	0.000100	0.000000
20 C	-0.649460	3.100210	3.541800	0.004930	0.001370	0.001150
21 H	0.218660	0.779790	0.001020	0.000380	0.000150	0.000000
22 H	0.224660	0.773560	0.001300	0.000340	0.000140	0.000000
23 H	0.212380	0.786040	0.001060	0.000380	0.000150	0.000000
24 Bi	0.711950	3.830930	8.460690	9.991460	0.004720	0.000250
25 Te	-0.040870	3.864710	10.170870	10.002540	0.002610	0.000140
26 C	-0.706630	3.143370	3.555090	0.006040	0.001520	0.000610
27 H	0.214930	0.782050	0.002650	0.000290	0.000080	0.000000
28 H	0.211330	0.785960	0.002310	0.000310	0.000080	0.000000
29 C	-0.657240	3.097130	3.553160	0.004510	0.001320	0.001110
30 H	0.201070	0.797450	0.000970	0.000370	0.000140	0.000000
31 H	0.215920	0.782300	0.001310	0.000330	0.000140	0.000000

32 H	0.224540	0.773930	0.001030	0.000360	0.000140	0.000000
33 C	-0.697690	3.143200	3.546490	0.005790	0.001590	0.000610
34 H	0.212380	0.784820	0.002430	0.000300	0.000080	0.000000
35 H	0.214270	0.782760	0.002590	0.000310	0.000080	0.000000
36 C	-0.657320	3.097610	3.552710	0.004540	0.001320	0.001140
37 H	0.221350	0.777070	0.001060	0.000370	0.000150	0.000000
38 H	0.216770	0.781450	0.001280	0.000360	0.000140	0.000000
39 H	0.209330	0.789090	0.001050	0.000380	0.000150	0.000000
40 C	-0.609370	3.135760	3.463100	0.007790	0.002020	0.000710
41 H	0.214930	0.781600	0.003030	0.000340	0.000100	0.000000
42 H	0.221100	0.775450	0.003040	0.000310	0.000100	0.000000
43 C	-0.648290	3.101660	3.539230	0.004830	0.001410	0.001150
44 H	0.219410	0.778800	0.001250	0.000380	0.000150	0.000000
45 H	0.215720	0.782470	0.001310	0.000350	0.000140	0.000000
46 H	0.210120	0.788340	0.001010	0.000390	0.000150	0.000000

6. Literatur

- [1] a) H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402–1437; b) M. R. Buck, R. E. Schaak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6154–6178.
- [2] a) U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer, Berlin, **1995**;
b) W. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **1986**, *58*, 533–606; c) B. D. Fahlman, *Materials chemistry*, Springer, Dordrecht, **2007**.
- [3] L. Mino, G. Agostini, E. Borfecchia, D. Gianolio, A. Piovano, E. Gallo, C. Lamberti, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, *46*, 423001.
- [4] R. G. Hobbs, N. Petkov, J. D. Holmes, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1975–1991.
- [5] N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler, S. Barcikowski, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 445603.
- [6] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66–69.
- [7] M. H. Huang, P.-H. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 14–24.
- [8] M. Chen, B. Wu, J. Yang, N. Zheng, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 862–879.
- [9] H.-G. Liao, K. Niu, H. Zheng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11720–11727.
- [10] P. G. Vekilov, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5007–5019.
- [11] G. Xiao, Y. Wang, J. Ning, Y. Wei, B. Liu, W. W. Yu, G. Zou, B. Zou, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8104.
- [12] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- [13] Z. Niu, Y. Li, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 72–83.
- [14] a) J. S. Ritch, T. Chivers, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chem Soc Rev* **2007**, *36*, 1622–1631; b) M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4417–4446.
- [15] S. Heimann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2010**.
- [16] L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *7*, 251.
- [17] L. E. Bell, *Science* **2008**, *321*, 1457–1461.
- [18] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Physik Journal* **2007**, *6*, 35–41.
- [19] B. C. Sales, *Science* **2002**, *295*, 1248–1249.
- [20] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597–602.
- [21] D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 1488–1498.
- [22] a) F. A. Paneth, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 179; b) F. A. Paneth, H. Loleit, *J. Chem. Soc.* **1935**, *10*, 366–371.
- [23] a) H. Suzuki, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, New York, **2001**; b) H. J. Breunig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 621–631; c) M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, *Unusual structures and physical properties in organometallic chemistry*, Wiley, West Sussex, England, Hoboken, NJ, **2002**; d) L. Balázs, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 603–621; e) C. Silvestru, H. J.

- Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277–3328; f) H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 403–410.
- [24] H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 33–53.
- [25] S. Roller, M. Dräger, H. J. Breunig, M. Ates, S. Gülec, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 319–326.
- [26] S. Roller, M. Dräger, H. Joachim Breunig, M. Ates, S. Gülec, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 327–337.
- [27] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 37–51.
- [28] G. Becker, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 62–82.
- [29] K. Y. Monakhov, T. Zessin, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 322–332.
- [30] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 42–58.
- [31] a) H. J. Breunig, E. Lork, O. Moldovan, C. I. Raț, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2527–2534; b) L. Balázs, H. J. Breunig, C. Silvestru, R. Varga, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 1321–1323; c) K. Issleib, A. Balszuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 87–91.
- [32] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics* **2003**, *22*, 576–585.
- [33] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, W. Offermann, *Organometallics* **2001**, *20*, 2666–2668.
- [34] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
- [35] A. J. Ashe, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, *Organometallics* **1983**, *2*, 1859–1866.
- [36] a) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045–2046; b) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2428.
- [37] K. W. Klinkhammer, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4134–4138.
- [38] A. J. Ashe, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 77–97.
- [39] A. J. Ashe, E. G. Ludwig, *Organometallics* **1982**, *1*, 1408.
- [40] A. J. Ashe, J. W. Kampf, D. B. Puranik, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 2743–2745.
- [41] In Anlehnung an eine CSD-Suche (Version 5.32, Update 1.2) mit ConQuest (Version 1.13), wurden 10 Distibane (Sb_2R_4 : R = Me, Ph, Mes, $(\text{HCCMe})_2$, SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3 ; $\text{Sb}_2(\text{R},\text{R}')_2$: $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Ph}$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2/\text{H}$, 2,6-Mes- $\text{C}_6\text{H}_3/\text{Me}$) und 11 Dibismutane (Bi_2R_4 : R = Ph, Mes, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $(\text{HCCMe})_2$, SiMe_3 , $\text{Si}(t\text{-Bu})\text{Ph}_2$, 2- $\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, 2,6- $(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R}'\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ ($\text{R}' = \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{C}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{CMe}_3$)) strukturell charakterisiert.
- [42] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.

- [43] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [44] A. J. Ashe, W. Butler, T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 207–209.
- [45] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 952–958.
- [46] A. J. Ashe, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, J. C. Huffman, *Organometallics* **1984**, *3*, 337–338.
- [47] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 317–322.
- [48] R. E. v. H. Spence, D. P. Hsu, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1992**, *11*, 3492–3493.
- [49] A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3615–3621.
- [50] D. Schuchmann, A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, U. Flörke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 931–935.
- [51] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. Saarenketo, *Organometallics* **2001**, *20*, 2000–2006.
- [52] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4351–4353.
- [53] R. Boese, M. Nussbaumer in *Correlations, transformations, and interactions of organic crystal structures* (Eds.: D. W. Jones, A. Katrusiak), International Union of Crystallography; Oxford University Press, London, Oxford, New York, **1994**.
- [54] H. A. Meinema, H. F. Martens, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 223–230.
- [55] H. J. Breunig, D. Müller, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 448.
- [56] K. von Deuten, D. Rehder, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 167–171.
- [57] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, P. Šimon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2380–2386.
- [58] H. J. Breunig, I. Gheshner, M. E. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 15–20.
- [59] F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2365.
- [60] S. Shimada, J. Maruyama, Y.-K. Choe, T. Yamashita, *Chem. Commun.* **2009**, 6168–6170.
- [61] L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1361–1365.
- [62] L. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, A. Soran, C. Silvestru, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2341–2346.
- [63] H. J. Breunig, D. Müller, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 125–129.
- [64] a) H. J. Breunig, I. Gheshner, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 95–131; b) S. Schulz, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 225–317.
- [65] H. J. Breunig, I. Gheshner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 130–135.

- [66] a) H. J. Breunig, T. Krüger, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 209–213; b) M. Wieber, I. Sauer, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 695–698.
- [67] H. J. Breunig, D. Müller, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 1129–1132.
- [68] H. J. Breunig, H. Jawad, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1104–1108.
- [69] H. J. Breunig, H. Jawad, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 257–260.
- [70] B. Krebs, M. Jansen, *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente. Bericht zum Schwerpunktprogramm "Neue Phänomene in der Chemie metallischer Elemente mit abgeschlossenen inneren Elektronenzuständen"*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [71] H. J. Breunig, E. Lork, R. Rösler, G. Becker, O. Mundt, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1595–1607.
- [72] A. Haaland, D. J. Shorokhov, V. I. Sokolov, H. V. Volden, H. J. Breunig, M. Denker, R. Rösler, *Phosphorus Sulfur* **1998**, *136*, 463–466.
- [73] A. Haaland, D. J. Shorokhov, H. V. Volden, H. J. Breunig, M. Denker, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 381–385.
- [74] A. Haaland, V. I. Sokolov, H. V. Volden, H. J. Breunig, M. Denker, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 296–300.
- [75] a) G. A. Horley, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, J. Rodriguez Castro, S. Morreale, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1699–1704; b) A. M. Preda, C. I. Raț, C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Lang, T. Ruffer, M. Mehring, *Dalton Trans.* **2012**, *42*, 1144; c) M. Peters, W. Saak, S. Pohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2119–2123; d) L. M. Opris, A. M. Preda, R. A. Varga, H. J. Breunig, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1187–1193.
- [76] P. Šimon, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Organometallics* **2013**, *32*, 239–248.
- [77] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9896–9897.
- [78] H. J. Breunig, M. Jönsson, R. Rösler, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2120–2124.
- [79] M. Wieber, N. Graf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1991–1997.
- [80] T. Sasamori, E. Mieda, N. Takeda, N. Tokitoh, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3783–3786.
- [81] a) K. Biswas, Q. Zhang, I. Chung, J.-H. Song, J. Androulakis, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14760–14762; b) J.-S. Jung, B. Wu, E. D. Stevens, C. J. O'Connor, *J. Solid State Chem.* **1991**, *94*, 362–367; c) A. Eich, S. Schlüter, G. Schnakenburg, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 375–383; d) J. Beck, S. Schlüter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 569–574; e) C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1684–1687; f) C. J. Warren, S. S. Dhingra, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **1994**,

- 33, 2709–2710; g) J. L. Shreeve-Keyer, R. C. Haushalter, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1213–1215.
- [82] a) W. Clegg, M. R. J. Elsegood, L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, A. J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2129–2135; b) C. Silvestru, I. Haiduc, R. Kaller, K. H. Ebert, H. J. Breunig, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2611–2617.
- [83] a) S. Scheiner, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1609–1620; b) P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178; c) S. Scheiner, *CrystEngComm.* **2013**, *15*, 3119.
- [84] P. Politzer, J. S. Murray, P. Lane, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 3046–3052.
- [85] J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 2286–2292.
- [86] W.-W. Du Mont, T. Severengiz, H. J. Breunig, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1306–1307.
- [87] H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. E. Schulz, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 735–744.
- [88] C. Löwig, E. Schweizer, *Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 315–355.
- [89] A. Hantzsch, H. Hibbert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1508–1519.
- [90] W. J. Lile, R. C. Menzies, *J. Chem. Soc.* **1950**, 617.
- [91] J. Pebler, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 139–147.
- [92] A. Grund, A. Preisinger, *Acta Cryst* **1950**, *3*, 363–366.
- [93] M. Bochmann, X. Song, M. B. Hursthouse, A. Karaulov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1649–1652.
- [94] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [95] J. Otera, R. Okawara, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1970**, *6*, 855–857.
- [96] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [97] H. J. Breunig, S. Gülec, B. Krebs, M. Dartmann, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1351–1354.
- [98] D. Jia, Y. Zhang, Q. Zhao, J. Deng, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9812–9817.
- [99] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, A. Lyčka, J. Brus, F. de Proft, *Organometallics* **2008**, *27*, 6059–6062.
- [100] P. Šimon, R. Jambor, A. Růžička, A. Lyčka, F. de Proft, L. Dostál, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5140.
- [101] a) A. J. Ashe, E. G. Ludwig, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 197–204; b) A. J. Ashe, E. G. Ludwig, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 289–296; c) P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt, D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 1646.
- [102] F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, F. Ungari, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3730–3733.
- [103] M. Wieber, I. Sauer, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1668–1670.
- [104] R. S. Dickson, K. D. Heazle, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 189–197.
- [105] L. G. Kuzmina, N. G. Bokii, T. V. Timofeeva, Y. T. Struchkov, D. N. Kravtsov, S. I. Pombrik, *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)* **1978**, *19*, 328.

- [106] H. Preut, U. Praeckel, F. Huber, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1986**, *42*, 1138–1140.
- [107] G. G. Briand, A. Decken, N. M. Hunter, G. M. Lee, J. A. Melanson, E. M. Owen, *Polyhedron* **2012**, *31*, 796–800.
- [108] a) F. Wang, H. Yu, J. Li, Q. Hang, D. Zemlyanov, P. C. Gibbons, D. B. J. Wang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14327–14335; b) Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2008**, *4*, 1698–1702; c) A. Dong, F. Wang, T. L. Daulton, W. E. Buhro, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1308–1313; d) A. Dong, R. Tang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12254–12262.
- [109] Y.-M. Lin, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 4610–4623.
- [110] S. B. Cronin, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, P. L. Gai, J.-P. Minet, J.-P. Issi, *Nanotechnology* **2002**, *13*, 653–658.
- [111] N. Garcia, Y. Kao, M. Strongin, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 2029–2039.
- [112] a) M. S. Dresselhaus, *Microscale Thermophys. Eng.* **2003**, *7*, 207–219; b) Y.-M. Lin, O. Rabin, S. B. Cronin, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2403; c) J. Heremans, C. Thrush, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12579–12583.
- [113] a) M. Yarema, M. V. Kovalenko, G. Hesser, D. V. Talapin, W. Heiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15158–15159; b) Y. Wang, M. Ibisate, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 471–476; c) D. D. Fanfair, B. A. Korgel, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1971–1976; d) J. Wu, F. Qin, Z. Lu, R. Chen, H.-J. Yang, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 66; e) Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2047–2050; f) H. Yu, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9198–9199; g) U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1907–1921; h) D. V. Goia, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 451.
- [114] a) Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, G. Cao, K. Deng, Y. Zhong, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 115602; b) Y. Gao, H. Niu, C. Zeng, Q. Chen, *Chem. Phys. Letters* **2003**, *367*, 141–144; c) Y. Wang, K. S. Kim, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 265303; d) M. Yang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3119; e) C. G. Jin, G. W. Jiang, W. F. Liu, W. L. Cai, L. Z. Yao, Z. Yao, X. G. Li, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1743–1746; f) L. Li, Y. Zhang, G. Li, L. Zhang, *Chem. Phys. Letters* **2003**, *378*, 244–249; g) J. Wang, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7552–7556; h) Y. Li, J. Wang, Z. Deng, Y. Wu, X. Sun, D. Yu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9904–9905.
- [115] R. Fu, S. Xu, Y.-N. Lu, J.-J. Zhu, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1379–1385.
- [116] V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 137–144.
- [117] F. Wang, R. Tang, H. Yu, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3656–3662.

- [118] Y. Wang, J. Chen, L. Chen, Y.-B. Chen, L.-M. Wu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1578–1584.
- [119] S.-M. Lee, S.-N. Cho, J. Cheon, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 441–444.
- [120] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310–325.
- [121] Y. Sun, *Science* **2002**, *298*, 2176–2179.
- [122] W. Z. Wang, B. Poudel, Y. Ma, Z. F. Ren, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25702–25706.
- [123] F. Wang, W. E. Buhro, *Small* **2010**, *6*, 573–581.
- [124] D. Ma, J. Zhao, Y. Li, X. Su, S. Hou, Y. Zhao, X. Hao, L. Li, *Colloids Surf., A* **2010**, *368*, 105–111.
- [125] a) P. Schaufelberger, H. Merx, M. Contre, *High Temp. - High Pressures* **1973**, *5*, 221; b) J. L. Pélissier, N. Wetta, *Physica A* **2001**, *289*, 459–478.
- [126] A. Gurlo, S. Lauterbach, G. Miehe, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9209–9213.
- [127] a) M. N. Magomedov, *Tech. Phys. Lett.* **2005**, *31*, 13–17; b) G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dutheil, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 216103.
- [128] V. K. LaMer, R. H. Dingbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [129] J. Frenken, P. Stoltze, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3500–3503.
- [130] Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1153–1175.
- [131] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 955–960.
- [132] Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, Y. Yin, Z.-Y. Li, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1237–1242.
- [133] L. Wang, L. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15914–15920.
- [134] Y. Sun, B. Qu, S. Jiang, C. Wu, B. Pan, Y. Xie, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2609–2614.
- [135] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229–2232.
- [136] a) Z. S. Mandouh, *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 1273–1276; b) V. Damodara Das, N. Soundararajan, M. Pattabi, *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 3522–3528; c) P. Christian, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4949–4954; d) H. Zou, D. M. Rowe, G. Min, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, *19*, 899.
- [137] a) R. Y. Wang, J. P. Feser, J.-S. Lee, D. V. Talapin, R. Segalman, A. Majumdar, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2283–2288; b) Q. Yan, H. Chen, W. Zhou, H. H. Hng, Boey, Freddy Yin Chiang, J. Ma, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6298–6300.
- [138] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1043–1053.
- [139] a) A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* **2008**, *451*, 163–167; b) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W.

- Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818–821; c) B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee et al., *Science* **2008**, *320*, 634–638.
- [140] S. S. Garje, D. J. Eisler, J. S. Ritch, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3120–3121.
- [141] a) G. Bendt, S. Schulz, S. Zastrow, K. Nielsch, *Chem. Vap. Deposition* **2013**, 235–241; b) S. Meister, H. Peng, K. McIlwrath, K. Jarausch, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1514–1517; c) J. S. Lee, S. Brittman, D. Yu, H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6252–6258.
- [142] J. Chen, T. Sun, D. Sim, H. Peng, H. Wang, S. Fan, H. H. Hng, J. Ma, F. Y. C. Boey, S. Li et al., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3086–3092.
- [143] a) Q.-l. Yuan, Q.-l. Nie, D.-x. Huo, *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 224–226; b) S. Shi, M. Cao, C. Hu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2057–2060; c) G. Zhang, W. Wang, X. Lu, X. Li, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 145–150; d) W. Wang, X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, Q. Hao, J. Yang, G. Chen, Z. Ren, *J. Nanosci. Nanotech.* **2008**, *8*, 452–456; e) Q. Wang, C. Jiang, C. Yu, Q. Chen, *J. Nanopart. Res.* **2007**, *9*, 269–274; f) W. Shi, J. Yu, H. Wang, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16490–16491.
- [144] W. Wang, B. Poudel, J. Yang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13792–13793.
- [145] B. Zhou, Y. Ji, Y.-F. Yang, X.-H. Li, J.-J. Zhu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4394–4397.
- [146] a) Č. Drašar, M. Steinhart, P. Lošťák, H.-K. Shin, J. S. Dyck, C. Uher, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1301–1307; b) S. N. Dhar, C. F. Desai, *Philos. Mag. Lett.* **2002**, *82*, 581–587.
- [147] W. Shi, L. Zhou, S. Song, J. Yang, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1892–1897.
- [148] Y. Zhang, M. L. Snedaker, C. S. Birkel, S. Mubeen, X. Ji, Y. Shi, D. Liu, X. Liu, M. Moskovits, G. D. Stucky, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1075–1080.
- [149] G. Gupta, J. Kim, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8209.
- [150] J. G. Speight, N. A. Lange, *Lange's handbook of chemistry (70th anniversary edition)*, McGraw-Hill, New York, Toronto, **2005**.
- [151] R. Jin, G. Chen, J. Pei, H. Xu, Z. S. Lv, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1450.
- [152] a) J. A. Hollingsworth, D. M. Poojary, A. Clearfield, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3562–3563; b) W. Lu, Y. Ding, Y. Chen, Z. L. Wang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10112–10116.
- [153] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.

- [154] H. Scherrer, S. Scherrer in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Ed.: D. M. Rowe), Taylor & Francis, **2010**.
- [155] R. J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 233–240.
- [156] C. Schumacher, K. G. Reinsberg, L. Akinsinde, S. Zastrow, S. Heiderich, W. Toellner, G. Rampelberg, C. Detavernier, J. A. C. Broekaert, K. Nielsch, J. Bachmann, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 345–352.
- [157] J. Friedrich, *Masterarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2012**.
- [158] S. Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, H327-H332.
- [159] F. T. F. O'Mahony, U. B. Cappel, N. Tokmoldin, T. Lutz, R. Lindblad, H. Rensmo, S. A. Haque, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12047–12051.
- [160] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 466–479.
- [161] R. B. Yang, J. Bachmann, E. Pippel, A. Berger, J. Woltersdorf, U. Gösele, K. Nielsch, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3170–3174.
- [162] J. R. Castro, K. C. Molloy, Y. Liu, C. S. Lai, Z. Dong, T. J. White, E. R. T. Tiekink, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5399–5405.
- [163] G. Shen, D. Chen, K. Tang, X. Jiang, Y. Qian, *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 350–354.
- [164] a) R. J. Mehta, C. Karthik, W. Jiang, B. Singh, Y. Shi, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4417–4422; b) Y. Yu, R. H. Wang, Q. Chen, L.-M. Peng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13415–13419; c) Z. Deng, M. Mansuripur, A. J. Muscat, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2015–2020.
- [165] X. Wang, K. Cai, H. Liu, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4759–4767.
- [166] a) W. Lou, M. Chen, X. Wang, W. Liu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 872–878; b) N. Maiti, S. H. Im, C.-S. Lim, S. I. Seok, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11569; c) H.-W. Chang, B. Sarkar, C. W. Liu, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2691–2695.
- [167] E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *433*, 242–246.
- [168] D. Wang, C. Song, X. Fu, X. Li, *J. Cryst. Growth* **2005**, *281*, 611–615.
- [169] K. H. Park, J. Choi, H. J. Kim, J. B. Lee, S. U. Son, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3861–3863.
- [170] G.-Y. Chen, B. Dneg, G.-B. Cai, T.-K. Zhang, W.-F. Dong, W.-X. Zhang, A.-W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 672–679.
- [171] L. Hicks, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 16631–16634.
- [172] L. Hicks, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12727–12731.
- [173] J. Waters, D. Crouch, J. Raftery, P. O'Brien, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3289–3298.

- [174] G. O. Siqueira, A. de Oliveira Porto, M. M. Viana, H. V. da Silva, Y. G. de Souza, H. W. A. da Silva, G. M. de Lima, T. Matencio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16236–16241.
- [175] S. L. Benjamin, C. H. de Groot, C. Gurnani, A. L. Hector, R. Huang, E. Koukharenko, W. Levason, G. Reid, *J. Mater. Chem. A* **2014**.
- [176] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* **2007**.
- [177] T. McAllister, *Journal of Crystal Growth* **1989**, *96*, 552–560.
- [178] M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2986.
- [179] a) D. Lencer, M. Salinga, M. Wuttig, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2030–2058; b) S. Raoux, M. Wuttig, *Phase change materials. Science and applications*, Springer, New York, NY, **2009**; c) M. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleßen, R. Dronskowski, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 122–128; d) W. Welnic, S. Botti, L. Reining, M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 236403-1-4; e) W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blügel, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 56–62.
- [180] a) M. A. Caldwell, R. G. D. Jeyasingh, H.-S. P. Wong, D. J. Milliron, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4382; b) M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 824–832; c) M. J. Polking, M.-G. Han, A. Yourdkhani, V. Petkov, C. F. Kisielowski, V. V. Volkov, Y. Zhu, G. Caruntu, A. P. Alivisatos, R. Ramesh, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 700–709; d) G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105–114; e) S. Raoux, D. Ielmini, W. Welnic, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 240–267.
- [181] a) M. H. R. Lankhorst, B. W. S. M. M. Ketelaars, R. A. M. Wolters, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 347–352; b) G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Salinga, M. Wuttig, T. D. Happ, J. B. Philipp, M. Kund, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 43108.
- [182] E. F. Steigmeier, G. Harbeke, *Solid State Commun.* **1970**, *8*, 1275–1279.
- [183] C. Wood, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 459–539.
- [184] a) W. J. Wang, L. P. Shi, R. Zhao, K. G. Lim, H. K. Lee, T. C. Chong, Y. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 43121; b) S. Raoux, R. M. Shelby, J. Jordan-Sweet, B. Munoz, M. Salinga, Y.-C. Chen, Y.-H. Shih, E.-K. Lai, M.-H. Lee, *Microelectronic Engineering* **2008**, *85*, 2330–2333; c) X. Sun, B. Yu, G. Ng, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2421–2425; d) S. Raoux, C. T. Rettner, J. L. Jordan-Sweet, A. J. Kellock, T. Topuria, P. M. Rice, D. C. Miller, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 94305; e) Y. Zhang, S. Raoux, D. Krebs, L. E. Krupp, T. Topuria, M. A. Caldwell, D. J. Milliron, A. Kellock, P. M. Rice, J. L. Jordan-Sweet, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 74312; f) H. C. F. Martens, R. Vlutters, J. C. Prangma, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 3977.
- [185] D. D. Vaughn II, R. E. Schaak, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2861.
- [186] M.-K. Lee, T. G. Kim, B.-K. Ju, Y.-M. Sung, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 938–941.

- [187] A. T. Jennings, Y. Jung, J. Engel, R. Agarwal, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6898–6901.
- [188] M. A. Caldwell, S. Raoux, R. Y. Wang, H.-S. P. Wong, D. J. Milliron, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1285–1291.
- [189] I. U. Arachchige, R. Soriano, C. D. Malliakas, S. A. Ivanov, M. G. Kanatzidis, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2737–2743.
- [190] M. J. Polking, J. J. Urban, D. J. Milliron, H. Zheng, E. Chan, M. A. Caldwell, S. Raoux, C. F. Kisielowski, J. W. Ager, R. Ramesh et al., *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1147–1152.
- [191] M. J. Polking, H. Zheng, R. Ramesh, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2044–2047.
- [192] H.-Y. Tuan, B. A. Korgel, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2555–2561.
- [193] M. R. Buck, I. T. Sines, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3236–3240.
- [194] a) M. W. DeGroot, M. W. Cockburn, M. S. Workentin, J. F. Corrigan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4678–4685; b) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317; c) G. Schmid, *Nanoparticles. From theory to application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; d) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715; e) S. Schulz, M. Andruh, T. Pape, T. Heinze, H. W. Roesky, L. Häming, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1994**, *13*, 4004–4007; f) J. F. Corrigan, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1981–1983.
- [195] S. Zastrow, J. Gooth, T. Boehnert, S. Heiderich, W. Toellner, S. Heimann, S. Schulz, K. Nielsch, *Semicond. Sci. Technol.* **2013**, *28*, 35010.
- [196] V. Pore, K. Knapas, T. Hatanpää, T. Sarnet, M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, K. Mizohata, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 247–254.
- [197] V. Pore, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3478–3480.
- [198] M. H. Kim, G. Gupta, J. Kim, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 288.
- [199] M. R. Buck, A. J. Biacchi, E. J. Popczun, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2163–2171.
- [200] K. Knapas, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1386–1391.
- [201] S. Mourdikoudis, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465–1476.
- [202] H.-S. Chung, Y. Jung, S. C. Kim, D. H. Kim, K. H. Oh, R. Agarwal, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2395–2401.
- [203] P. E. Tomaszewski, *Phase Transit.* **1992**, *38*, 127–220.
- [204] K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, G. A. Voyiatzis, A. V. Kolobov, M. Ribes, J. Tominaga, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 965–979.
- [205] K. L. Chopra, S. K. Bahl, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 4171.

- [206] J. J. G. Arciniega, E. Prokhorov, F. J. E. Beltran, G. Trapaga in *Crystallization - Science and Technology* (Ed.: M. Andreetta), InTech, **2012**.
- [207] S. K. Bahl, K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 4940.
- [208] J. Goldak, C. A. Barrett, D. Innes, W. Youdelis, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3323.
- [209] T. Chattopadhyay, J. X. Boucherle, H. G. von Schnering, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1987**, *20*, 1431–1440.
- [210] a) T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori, H. Hashimoto, *Thin Solid Films* **2000**, *370*, 258–261; b) T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, M. Takata, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2235–2241.
- [211] a) N. K. Abrikosov, E. S. Avilov, O. G. Karpinskii, O. V. Radkevich, L. E. Shelimova, *Inorg. Mater.* **1984**, *20*, 20–24; b) S. G. Parker, J. E. Pinnel, L. N. Swink, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 1829–1832; c) H. Wiedemeier, P. A. Siemers, *High Temperature Science* **1984**, *17*, 395–408; d) H. Wiedemeier, P. A. Siemers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 299–304.
- [212] a) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung* **2011**; b) L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung* **2009**.
- [213] a) S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg [u.a.], **1995**; b) G. H. Michler, *Electron microscopy of polymers*, Springer, Berlin, **2008**; c) R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science+Business Media, New York, **2005**.
- [214] W. J. C. Dyke, W. C. Davies, W. J. Jones, *J. Chem. Soc.* **1930**, *5*, 463–467.
- [215] R. A. Zingaro, A. Merijanian, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 369–372.
- [216] M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1354–1356.
- [217] a) J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [218] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [219] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753.
- [220] a) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; b) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183; c) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111; d) TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, available from <http://www.turbomole.com>; e) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165–169.
- [221] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

7. Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström, 1 Å = 100 pm
AACVD	Aerosol-Assisted Chemical Deposition, Aerosol gestützte chemische Gasphasenabscheidung
ALD	Atomic Layer Deposition, dt. Atomlagenabscheidung
At%	Atomprozent
br	breit
BSE	Backscattered electrons, dt. Rückstreuelektronen
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
C ₄ mimBr	1-butyl-3-methylimidazoliumbromid
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Dublett, Durchmesser, Dicke, Netzebenenabstand
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPB	1,3-Diisopropylbenzol
DSC	Differential Scanning Calorimetry, dt. dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
ED	Electron Diffraction, dt. Elektronenbeugung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
endo	endotherm
Et	Ethyl
exo	exotherm
GED	Gas Electron Diffraction, dt. Gasphasenelektronenbeugung
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
Me	Methyl
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapour Deposition, dt. metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
n.b.	nicht bekannt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, dt. Kernspinresonanz
NP	Nanopartikel

\varnothing	Durchmesser
OA	Oleylamin
PVP	Poly(1-vinylpyrrolidon)-graft-(1-triaconten)
PVP*	Poly(1-vinylpyrrolidon)-graft-(1-hexadecen)
q	Quartett
r	Radius
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SAED	Selected Area Electron Diffraction, Bereichselektronenbeugung
Sdp.	Siedepunkt
SE	Sekundärelektronen
SLS	Solution-Liquid-Solid, dt. Lösung-Flüssigkeit-Feststoff
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
T _{dec}	Zersetzungstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOP	Trioctylphosphan
TOPO	Trioctylphosphinoxid
\sphericalangle	Winkelzeichen
Wt%	Gewichtsprozent
XRD	X-Ray Diffraction, Röntgenbeugung
z.B.	zum Beispiel
zT	Figure of merit, dimensionsloser Gütefaktor
α	Seebeck-Koeffizient
δ	Chemische Verschiebung
κ	Thermische Leitfähigkeit
λ	Wellenzahl
σ	Elektrische Leitfähigkeit
Σ_{vdw}	Summe der van-der-Waals-Radien

7.2 Publikationsliste

- 1) **Structural Characterization of Sb_2Et_4 and Bi_2Et_4 .** A. Kuczkowski, S. Heimann, A. Weber, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, *30*, 4730.
- 2) **Synthesis of Bismuth Pseudocubes by Thermal Decomposition of Bi_2Et_4 .** S. Schulz, S. Heimann, C. Wölper, W. Assenmacher, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2032.
- 3) **Synthesis of Hexagonal Sb_2Te_3 Nanoplates by Thermal Decomposition of the *Single-Source-Precursor* $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$.** S. Schulz, S. Heimann, J. Friedrich, M. Engenhorst, G. Schierning, W. Assenmacher, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2228.
- 4) **Thermoelectric transport and Hall measurements of low defect Sb_2Te_3 thin films grown by atomic layer deposition.** S. Zastrow, J. Gooth, T. Boehnert, S. Heiderich, W. Toellner, S. Heimann, S. Schulz, K. Nielsch, *Semicond. Sci. Technol.* **2013**, *28*, 035010.
- 5) **The Origin of Thermochromic Behaviour in Distibines - Still an open Question.** S. Schulz, S. Heimann, A. Kuczkowski, C. Wölper, D. Bläser, *Organometallics* **2013**, *32*, 3391.
- 6) **Syntheses and Solid State Structures of Bis(dialkylstibanyl) Sulfanes and Telluranes.** S. Heimann, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4909.
- 7) **Solution-Based Synthesis of GeTe Octahedra at Low Temperature.** S. Schulz, S. Heimann, K. Kaiser, O. Prymak, W. Assenmacher, J. T. Brüggemann, B. Mallik, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14326.
- 8) **Solid State Structures of Bis(diethylbismuthanyl)Sulfane, Selenane and Tellurane.** S. Heimann, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2014**, *33*, 2295.
- 9) **Thermopower Engineering of Bi_2Te_3 without Alloying: The Interplay between Nanostructuring and Defect Activation.** C. Bae, T. Boehnert, J. Gooth, S. Lim, S. Lee, H. Kim, S. Heimann, S. Schulz, H. Shin, K. Nielsch, *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, *29*, 064003.
- 10) **Synthesis and Solid State Structures of Et_2SbTeEt and Et_2BiTeEt .** S. Heimann, A. Kuczkowski, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, R. Haack, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, im Druck.
- 11) **The Bonding Situation in Triethylchalcogenostiboranes - Polarized Single Bond vs. Double Bond.** S. Heimann, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2014**, zur Publikation akzeptiert.
- 12) **Synthesis of Binary Sb_2E_3 (E = S, Se) and Ternary $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ Nanomaterials Using Tailor-made *Single Source Precursors*.** S. Heimann, W. Assenmacher, O. Prymak, S. Schulz, in Bearbeitung.

- 13) **Record Figure of Merit Values of Highly Stoichiometric Sb₂Te₃ Porous Bulk Synthesized from Tailor-made Molecular Precursors in Ionic Liquids** S. Heimann, S. Schulz, J. Schaumann, A.-V. Mudring, J. Stötzel, G. Schierning, in Bearbeitung.

7.3 Konferenzbeiträge

- 1) **Posterbeitrag: Novel organometallic precursors for the synthesis of nanoscale Sb- and Bi-containing materials by solution-based and gas phase-based processes.** S. Schulz, S. Heimann, M. Schwartz, A. Weber, Nanofair 8. Internationales Nanotechnologie Symposium, Dresden, 2010.
- 2) **Posterbeitrag: Solution-Based Synthesis of Nanoscale Bismuth- and Antimony-containing Materials by Thermal Decomposition of Organometallic *Single-Source-Precursors*.** S. Heimann, S. Schulz, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Bremen, 2011.
- 3) **Kurzvortrag: Synthesis of Nanoscale Materials.** S. Heimann, Cenide Mitgliederversammlung, Essen, 2011.
- 4) **Posterbeitrag: Novel *Single-Source-Precursors* for Size- and Shape-controlled Nanoparticles Synthesis.** S. Heimann, J. Friedrich, S. Schulz, The Penn Center for Energy Innovation Symposium, Philadelphia/USA, 2012.
- 5) **Posterbeitrag: Novel *Single-Source-Precursors* for Size- and Shape-controlled Nanoparticles Synthesis.** S. Heimann, J. Friedrich, S. Schulz, 2nd German-Japanese Workshop: Nanomaterials for Energy Applications, Duisburg, 2012.
- 6) **Posterbeitrag: Form- and Size-selective Synthesis of Group IV- and Group V-Chalkogenide Nanoparticles at low Temperature in Solution.** S. Heimann, K. Kaiser, S. Schulz, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Darmstadt, 2013.

7.4 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

7.5 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Thermoelektrische Materialien und Halbleiter: Vom metallorganischen Precursor
zum nanoskaligen Material.“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, den 23.04.2014

7.6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Betreuung dieser Arbeit und für die stetigen Anregungen und fachlichen Diskussionen danken.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Matthias Epple für die Übernahme des Korreferates und Frau Prof. Dr. Anja-Verena Mudring für die Anfertigung des Drittgutachtens.

Herrn Dr. Wilfried Assenmacher danke ich für die zahlreichen REM- und TEM-Untersuchungen und deren ausführliche Auswertung.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Smail Boukercha möchte ich mich für die Aufnahme REM-Messungen am ESEM bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing Dieter Bläser und Dr. Christoph Wölper für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, für die Strukturlösungen und für die vielen Fachgespräche zum Thema Kristallographie.

Bei den Herrn Dr. Oleg Prymak und Dipl.-Ing. Jürgen Gündel-Graber bedanke ich mich für die zahlreichen Messungen der Pulverdiffraktogramme und für die Rietveld-Verfeinerungen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Georg Jansen und Dipl.-Chem. Rebekka Haack für die Durchführung der theoretischen Rechnungen.

Frau Dr. Gabi Schierning, Herrn Dipl.-NanoSc. Markus Engenhorst, Frau Dipl.-Ing. Julia Stötzel (thermoelektrischen Messungen) und M.Sc. Julian Schaumann (Thermolyse in ionischen Flüssigkeiten) danke ich für die und die ergiebige Zusammenarbeit im Rahmen des SMILE-Programms.

Weiterhin möchte ich mich bei den Forschungspraktikanten Jochen Friedrich, Phillip Steiniger und Kevin Kaiser für die tatkräftige Mitarbeit bedanken.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Schulz danke ich für die permanente Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Insbesondere gilt mein Dank Dr. Andreas Kuczkowski, Dr. Marcel Schwartz, Dipl.-Chem. Raphaela Schäper, M.Sc. Monika Rusek, M.Sc. Anna Weber und M.Sc. Georg Bendt für die zahlreichen fachlichen Diskussionen im Büro und für die Hilfestellungen im Labor.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden die mich in allen Belangen während des Studiums und der Doktorandenzeit immer unterstützt haben.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Freundin Svenja Blaskowski, die sowohl im Labor als auch außerhalb der Universität immer für mich da war.