

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Verbindungen mit Pyrit- und Shanditstruktur mit Metall-Halbleiter-Übergang in $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Jan Rothballer
aus München

Dezember 2014

Danksagung:

Hiermit möchte ich allen ganz herzlich danken die mich auf dem Weg zu meiner Dissertation unterstützt haben.

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Oktober 2010 bis Oktober 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn PD Dr. Richard Weihrich angefertigt.

Diese Arbeit wurde von Herrn PD Dr. Richard Weihrich angeleitet
Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:

Erstgutachter: PD Dr. Richard Weihrich

Zweitgutachter: Prof. Dr. Holger Kohlmann

Drittprüfer: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Tag der mündlichen Prüfung: 23.12.2014

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	x
Liste der verwendeten Abkürzungen	xi
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	5
2.2 Neutronenpulverdiffraktometrie	6
2.3 Rietveldverfeinerung	8
2.4 Magnetismus	9
2.5 ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie	13
2.6 Dichtefunktionaltheorie	16
2.6.1 Bandstruktur und DOS	18
2.6.2 Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAM)	18
2.6.3 Elektronenlokalisations Funktion (ELF)	23
3 Experimentelles	25
3.1 Verwendete Chemikalien	25
3.2 Probenpräparation	25
3.3 Mößbauer-Spektroskopie	26
3.4 Röntgenpulverdiffratometrie	26
3.5 Neutronenpulverdiffraktometrie	26
3.6 Synchrotronmessungen	27
3.7 Leitfähigkeitsmessungen	28
3.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen	28
3.9 Verwendete Programme	29
3.9.1 VASP	29
3.9.2 FPLO	29
3.9.3 CRYSTAL09/98/14, TOPOND98/09	30

4 DFT Analyse von APn_2 ($A = \text{Si, Pt}$) Verbindungen mit Pyritstruktur	31
4.1 Einleitung	31
4.2 Eigenschaften	32
4.3 Strukturbeschreibung	33
4.4 Bindungs- und Ladungskonzepte	34
4.5 Strukturoptimierung	36
4.6 Elektronische Struktur	39
4.7 Berechnete Schwingungsspektren	44
4.8 Bader Analyse	47
4.9 Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)	57
5 Analyse der Energiehyperfläche von Verbindungen mit Pyritstruktur	61
5.1 Einleitung	61
5.2 Ansatz und Ergebnisse	62
6 $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$	67
6.1 Einleitung	67
6.2 Strukturbeschreibung	69
6.3 AIM Analyse	70
6.4 Neutronenpulverdiffraktometrie Messungen	72
6.5 DFT Rechnungen	79
6.6 Magnetische Messungen	81
6.7 Synchrotron Messungen am DELTA	85
6.8 Tieftemperatur XRD Mesungen zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$	87
6.9 ^{119}Sn Mößbauer Messungen zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	91
7 $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$	95
7.1 Einleitung	95
7.2 Neutronenpulverdiffraktometrie Messungen	97
7.3 DFT Rechnungen	101
7.3.1 Bandstrukturen	101
7.3.2 Analyse der DOS	102
7.3.3 Analyse der IDOS	105
7.3.4 ELF	106
7.3.5 Bader Analyse	109
7.4 ^{119}Sn Mößbauer-Messungen	111
7.5 Leitfähigkeitsmessungen	114
7.6 DFT Untersuchungen zu $A_2\text{Co}_3\text{S}_2$ $A = \text{Si, Ge, Sn, Pb; Al, Ga, In, Tl}$	114
7.7 DFT Untersuchungen zu $A_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ $A = \text{In, Sn, Tl, Pb}$	115
8 $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$	119
9 Zusammenfassung und Ausblick	123

10 Anhang	135
10.1 wissenschaftliche Beiträge	135
10.2 Ergänzende Daten und Abbildungen	138
10.2.1 verwendete Basissätze	138
10.2.2 Abbildungen	146
10.2.3 Verfeinerungen aus Pulverdaten	146
10.3 Lebenslauf	163

Abbildungsverzeichnis

2.1	Isomerieverschiebung (δ) für ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie [29]	14
3.1	Technische Zeichnung vom hochauflösenden Pulverdiffraktometer ECHIDNA [48].	27
4.1	Koordinationspolyeder in der Pyritstruktur	34
4.2	Gitterparameter und Atomabstände	39
4.3	DOS für PtPn_2 Verbindungen	40
4.4	DOS für die SiPn_2	41
4.5	PDOS zu PtPn_2 und SiPn_2	41
4.6	Bandstrukturen von SiPn_2	42
4.7	Bandstrukturen von PtPn_2	43
4.8	Raman-Moden für die Pyritstruktur (visualisiert mit [92])	44
4.9	Quantitatives Energieniveauschema der Molekülorbitale für X_2 Einheiten	48
4.10	Ladungstransfer für die PtPn_2 und SiPn_2 Verbindungen	51
4.11	ZFS für SiPn_2 und PtPn_2	52
4.12	Koordination der Pn_2 -Einheit mit BCP's als schwarze Punkte	53
4.13	Laplace für SiPn_2 Verbindungen	55
4.14	Laplace für PtPn_2 Verbindungen	55
4.15	2D und 1D Darstellung des Laplace	56
4.16	ELF für die 110 Ebene	59
5.1	Winkel für die Orientierungsbestimmung der Hantel	63
5.2	Energiehyperfläche in Abhängigkeit der Orientierung der Hantel in FeS_2	64
5.3	Energiehyperfläche von PtCO in Abhängigkeit der Orientierung der Hantel	65
6.1	Hexagonale Aufstellung von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ [10]	70
6.2	Nullflussflächen (ZFS) und Koordination der einzelnen Lagen. Die BCP's sind mit schwarzen Punkten markiert	72
6.3	Verstärkung einzelner Reflexe im Magnetfeld bei $T = 5\text{ K}$	74
6.4	permanente Magnetisierung an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$	75
6.5	Spindichte aus DFT Rechnungen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$	76
6.6	Mögliche magnetische Überstrukturen	76
6.7	Magnetische Ordnung aus der Verfeinerung mit JANA	78

6.8	Schematischer Aufbau der Probenumgebung	79
6.9	Frozen Spin Rechnungen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$ für unterschiedliche magnetische Momente (0, 0.6, 1.0, 1.4 μ_B)	80
6.10	Spinpolarisierte Bandstrukturen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$	81
6.11	SQUID Messungen der Selen substituierten Proben	82
6.12	Hysteresekurven der Selen substituierten Proben	83
6.13	Magnetisierungskurven bei 1000 und 5000 Oe	84
6.14	Messanordnung der Synchrotron Messungen am DELTA in Dortmund	85
6.15	c_{hex} -Achse von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ rechts und im Vergleich zu anderen Messungen. *=[118]	86
6.16	Tieftemperaturmessungen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$	89
6.17	Volumen und c_{hex} Achse für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$	89
6.18	DSC Daten für Selen Substitution [116, 121]	90
6.19	Gemessene und simulierte ^{119}Sn Mößbauer-Spektren von Proben aus der festen Lösung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ bei Raumtemperatur(links) und bei 78 K (rechts). Grüne und hellblaue Linien entsprechen der unterschiedlichen Zinn Lagen, Sn1 und Sn2. Die CoSn Verunreinigung wird durch eine dunkelblaue Linie gezeichnet.	93
7.1	DOS für $\text{In}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Co}_3\text{S}_2$ ($x = 2, 1, 0$)	96
7.2	Neutronen Messungen zu $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Co}_3\text{S}_2$ ($x = 2, 1, 0$).	97
7.3	a) hexagonale Elementarzelle (a_{hex} , c_{hex}) und Superzelle mit (a_{sup} , α_{sup}) b) Teilweise Besetzung von 3a (A1) und A2 Lagen zwischen und c) in der Kagomé Schicht	98
7.4	Strukturparameter aus den Neutronen Messungen (Viereck), DFT Optimierung (Sterne) für $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ (SI, SII, SIV und SV), im Vergleich zu anderen XRD Daten (Dreiecke und Kreise)	101
7.5	Bandstrukturen für die verschieden Besetzungsvarianten (SV, SII - SII, SI von links nach rechts)	102
7.6	PDOS für die Unterschiedlichen Besetzungen (S1 und SV)	104
7.7	PDOS der Indium und Zinn Orbitale für die Unterschiedlichen Besetzungen (S1 und SV)	104
7.8	Besetzung der In/Sn 5s und 5p Orbitale $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$	105
7.9	a) Darstellung der ELF für die Besetzungsvarianten: In zwischen und Sn innerhalb der Co Kagomé Schichten (links SI) und umgekehrt (rechts SV). Ein Teil der hexagonalen Elementarzelle wir in der Mitte gezeigt mit einem Schnitt der (200) Ebene welche die Elektronendichte zeigt. b) AIM Analyse der und BCP und die dazugehörige ELF welche senkrecht auf der c Achse stehen. c) zeigt die Orbitalaufspaltung für die 3a (A1) und 3b (A2) Lage. .	108
7.10	^{119}Sn Mößbauer Messungen an $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$	113
7.11	Typische Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern und Isolatoren [134](links); Leitfähigkeitsmessung zum $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ (rechts)	114
7.12	Isoelektronische Verbindungen zum $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$	118

8.1 ZFS und koordinationen für Cd ₄ Cu ₇ As	120
10.1 a _{hex} Achse von Sn ₂ Co ₃ S ₂	146
10.2 Vergrößerter Ausschnitt von a _{hex} -Achse von Sn ₂ Co ₃ S ₂	146
10.3 Neutronen Messungen an Sn ₂ Co ₃ S ₂ oben, InSnCo ₃ S ₂ mitte und In ₂ Co ₃ S ₂ unten	147
10.4 ECHIDNA Messungen an Sn ₂ Co ₃ S _{1.8} Se _{0.2} bei 5 und 0T	148
10.5 ECHIDNA Messungen an Sn ₂ Co ₃ S ₂ bei 5 und 0T	148

Tabellenverzeichnis

2.1	K _α Wellenlänge einiger Metalle [17]	6
2.2	Unterschiede zwischen Röntgenstrahlung und Neutronen	6
2.3	Neutronenstreuulängen der untersuchten Elemente nach [20]	7
3.1	Reinheit und Hersteller der eingesetzten Edukte	25
4.1	Bisher bekannte APn ₂ Verbindungen mit Pyritstruktur	32
4.2	Berechnete und experimentelle Strukturdaten von PtPn ₂ mit CRYSTAL09 PBE	36
4.3	Berechnete und experimentelle Strukturdaten von SiPn ₂ mit CRYSTAL09 PBE	36
4.4	RAMAN-Moden für PtPn ₂ und SiPn ₂ in [cm ⁻¹] aus CRYSTAL09 PBE Rechnung	46
4.5	IR Moden für PtPn ₂ und SiPn ₂ in [cm ⁻¹] aus CRYSTAL09 PBE Rechnung	46
4.6	Elektronegativitäten nach Pauling und Rochow	47
4.7	Ladungen, r _β und Atomvolumina von PtPn ₂	49
4.8	Ladungen, r _β und Atomvolumina von SiPn ₂	49
4.9	Eigenschaften an den (3,-1) BCP für SiPn ₂	53
4.10	Eigenschaften an den (3,-1) BCP für PtPn ₂	54
5.1	Optimierungsmöglichkeiten bei VASP	62
6.1	Übersicht an HAP-Verbindungen (mit R ³ m Struktur soweit nicht anders angegeben)	68
6.2	Atompositionen in der Shandit-Struktur in der hexagonalen Aufstellung . .	70
6.3	Nullflussflächenintegration aus DFT Rechnungen für Sn ₂ Co ₃ S ₂	71
6.4	Kristallographische Daten aus der Rietveld Verfeinerung für Sn ₂ Co ₃ S ₂ ohne angelegtes Magnetfeld	73
6.5	Kristallographische Daten aus der Rietveld Verfeinerung für Sn ₂ Co ₃ S _{1.8} Se _{0.2} ohne angelegtes Magnetfeld	73
6.6	Verfeinerung des magnetischen Moment entlang c _{hex} von Sn ₂ Co ₃ S ₂ bei 5 K mit FULLPROF	77
6.7	Magnetische Eigenschaften von Sn ₂ Co ₃ S _{2-x} Se _x (x = 0, 0.2, 0.6, 0.9)	81
6.8	Gitterkonstanten aus den Synchrotron Daten	86

6.9	Tieftemperatur XRD Messungen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$	88
6.10	VASP GGA Strukturoptimierungen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 1, 2$)	88
6.11	Messergebnisse aus Mößbauer Messungen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bei 77 und 298 K [9]	91
6.12	Gefittete Parameter aus den ^{119}Sn Mößbauer- Messungen von Proben von Proben aus der festen Lösung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ bei 298 und 78 K. δ = Isomerieverschiebung, ΔE_q = elektrische Quadrupolaufspaltung, Γ = experimentelle Linienbreite, B_{Hf} = magnetische Hyperfeinfeld. Die Werte für CoSn Verunreinigung aus[9] übernommen. Die makierten Parameter wurden während des Fitting Prozesses festgehalten	92
6.13	CRYSTAL14 Rechnungen zur Elektronendichte am Zinn (Fermikontakt) für verschiedene Verbindungen	94
7.1	Kristallographische Daten aus den Neutronen Messungen [14](CCDC 933688, 933689 and 933690. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4ra03800b)	99
7.2	Isotrope Auslenkungsparameter	99
7.3	Verfeinerungen für unterschiedliche In-Sn Besetzungen	100
7.4	Vergleich der Kristallographischen Daten von $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$	100
7.5	Vergleich der Atomabstände für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ aus den Neutronenverfeinerung	107
7.6	Ladungen,und Atomvolumina von $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ für die verschiedenen Aufstellungen nach Bader AIM.	110
7.7	Eigenschaften am BCP für Variante I	110
7.8	Eigenschaften am BCP für Variante V	110
7.9	Messergebnisse aus ^{119}Sn Mößbauer Messungen von $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ bei 77 und 298 K [11]	111
7.10	^{119}Sn Mößbauer Messungen an $\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{Co}_3\text{S}_2$ [15]	112
7.11	Kristallographische Daten für $A_1A_2\text{Co}_3\text{Ch}_2$ $A = \text{Si, Ge, Sn, Pb; Al, Ga, In, Tl}$	115
7.12	Kristallographische Daten für $AB\text{Rh}_3\text{S}_2$ $A = \text{In, Tl; B = Sn, Pb.}$	117
7.13	Kristallographische Daten aus VASP PBE Rechnungen für $AB\text{Rh}_3\text{S}_2$ $A = \text{In, Tl; B = Sn, Pb.}$	118
8.1	Elektronegativitäten nach Pauling und Rochow	119
8.2	Ergebnisse aus der AIM Analyse	121

Liste der verwendeten Abkürzungen

DFT Dichte Funktional Theorie

ELF Elektronen Lokalisierungs Funktion

AIM Theorie der Atome in Molekülen nach Bader [1]

LDA lokal density approximation

GGA general gradient approximation

HMF halbmetallischer Ferromagnet

ZFS zero flux surface

AIM Atoms in molecules

BCP bindungskritischer Punkt

RCP ringkritischer Punkt

XRD X-ray diffraction

EFG elektrischer Feldgradient

VASP Vienna Ab-initio Simulation Package

DOS Elektronische Zustandsdichte; density of states

VASP vienna ab initio simulation package, DFT Programm

FPLO full-potential local-orbital, DFT Programm

E_F Fermi-Energie

HAP Halb-Antiperowskit

IDOS intrigierte Zustandsdichte

ZFS Nulflussfläche; zero flux surface

TOPOND Programm zur Analyse der Elektronendichte im Realraum

CRYSTAL DFT Programm

ND neutron (powder) diffraction

FE Formeleinheit

Kapitel 1

Einleitung

Eigenschaften von Festkörpern und deren gezielte Beeinflussung ist eine der größten Herausforderungen für die moderne Festkörperchemie. Die Festkörperchemie bildet eine Brücke zwischen Materialwissenschaften und Grundlagenforschung und beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer innovativer Materialien. Neue Verbindungen und die Optimierung ihrer physikalischen Eigenschaften, wie Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit sind entscheidend für innovative Anwendungen. Um Materialien immer mehr für die zukünftigen Anforderungen "designen" zu können ist eine solide Grundlagenforschung und das Verständnis der elektronischen und kristallographischen Struktur essentiell. Aufgrund immer größerer Rechenkapazitäten und der damit verbundenen höheren Genauigkeit, stellen theoretische Rechnungen ein großes Potential für die Festkörperchemie dar. Durch sie kann man kostengünstig und zeitnah den Einfluss von Substitution und Dotierung auf die Eigenschaften von Verbindungen vorhersagen und verstehen. Sie ermöglicht so die Vorhersage und Optimierung von Eigenschaften neuer und bereits bekannter Verbindungen. Ein vielversprechender Ansatz ist die Kombination von Theorie und Experiment. Die Quantenmechanik leistet einen wichtigen Beitrag für das Verständnis von Wechselwirkungen, Bindung, Magnetismus und Leitfähigkeit. Experimentelle Beobachtungen können dadurch besser beschrieben und erklärt werden. Die gezielte Vorhersage von neuen Verbindungen ist bereits möglich, aber immer noch mit hohem Aufwand verbunden [2].

Eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts ist der Magnetismus [3]. Magnetische Verbindungen sind für Anwendungen in der Energiegewinnung, wie beispielsweise in Elektromotoren, Transformatoren und Generatoren, unverzichtbar und werden aufgrund von immer knapper werdenden Ressourcen noch an Bedeutung gewinnen. So bedeutet bereits eine geringe Verbesserung magnetischer Materialien eine signifikante Energieersparnis und

Reduktion von CO₂ [3].

Neue magnetische Materialien sind auch in der Magnetocaloric erforderlich, welcher ein hohes Zukunftspotential zugesprochen wird. Diese Kühltechnik mit Hilfe von magnetischen Materialien besitzt gegenüber dem konventionelle Gaskompressionsverfahren zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ist die Effizienz signifikant höher und zum anderen müssen keine Treibhausgase oder die Ozonschicht schädigende Kältemittel eingesetzt werden [4].

Eine weitere Technologie, um die Energieeffizienz steigern zu können, ist die Thermoelektrik. Thermoelektrika sind Verbindungen, die durch Ausnutzung des Seebeck-Effekts, eine Temperaturdifferenz in eine Potentialdifferenz umsetzen können. Man kann so beispielsweise die Abwärme von Autoabgasen in elektrische Energie umsetzen. Thermoelektrische Materialien besitzen kleine Bandlücken und schwere Elemente (z.B. Bi₂Te₃). Um Thermoelektrika verstärkt in den Alltag zu integrieren sind neue Verbindungen mit ungiftigeren und besser verfügbaren Elementen nötig.

Auch in der Informationstechnologie und für Datenspeichermedien spielen magnetische Verbindungen eine Schlüsselrolle. Es wird nach neuen Ansätzen gesucht, um die Performance und die Kapazität von Datenspeichermedien immer weiter zu verbessern (Moore's Law). Einer davon ist die Spinelektronik (Spintronic), welche eine neue Technologie ist, mit der es gelingen kann, den immer schneller wachsenden Speicherbedarf an Daten zu bewältigen und die Informationstechnologie auf lange Sicht zu verändern. Der Nobelpreis in Physik von P. Grünberg und A. Fert im Jahre 2007 für die Entdeckung des GMR Effekts (Riesenmagnetwiderstand), stellt die Bedeutung dieser neuen Technologie für die Zukunft heraus. Um die Herausforderungen bei der Entwicklung neuer innovativer und effizienter Materialien zu bewerkstelligen ist ein grundlegendes Verständnis der Struktur und deren Auswirkung auf die Eigenschaften unabdingbar.

Ziel der folgenden Arbeit bestand darin, das Verständnis über Struktur- Eigenschaftsbeziehungen von Verbindungen mit Pyrit- und Shanditstruktur durch Experimente und ab-initio Rechnungen zu erweitern und zu vertiefen.

Im ersten Teil der Arbeit werden Verbindungen mit Pyritstruktur durch die Anwendung quantenmechanischer Methoden untersucht. Die Berechnung und Analyse der Elektronendichte und der davon abgeleiteten Größen spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die Theorie von R.F.W. Bader [5] stellt hierfür ein Bindeglied von Theorie (DFT) und Experiment (XRD) dar. Das Interesse lag darin Bindungseigenschaften und den Ladungstransfer von APn₂ (A = Si, Pt; Pn = N, P, As, Sb, Bi) Verbindungen zu berechnen und den Einfluss verschiedener Elemente auf die elektronische Struktur zu verstehen. Ziel war weiterhin ex-

perimentelle Beobachtungen mit Hilfe theoretischer Rechnungen erklären zu können, wie beispielsweise das Auftreten der kompletten Reihe $PtPn_2$, während für die Reihe $SiPn_2$ nur SiP_2 und $SiAs_2$ bekannt sind.

Ein Ansatz neue Verbindungen vorherzusagen, ist das abrastern der Energiehyperfläche [2]. Pyritverbindungen und davon abgeleitete Strukturen mit X_2 -Einheiten besitzen eine hohe Bandbreite an verschiedenen Strukturen [6, 7, 8], die sich in der Orientierung der Hantel unterscheiden. Der hier gezeigte Ansatz bildet die gesamte Energiehyperfläche von FeS_2 und $PtCO$ in Abhängigkeit der Orientierung der S_2 bzw. CO Einheit ab. Ziel war es potentielle metastabile Phasen zu entdecken und die Mobilität der Hantel in der Oktaederlücke zu analysieren, um Stabilitäten bzgl. CaC_2 , NaO_2 u.a. Hantel-Strukturen zu unterscheiden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit metallreichen Sulfiden, welche in der Shanditstruktur ($Pb_2Ni_3S_2$) kristallisieren. $Sn_2Co_3S_2$ und von dieser durch Dotierung ($Sn_2Co_3S_{2-x}Se_x$) und Substitution ($InSnCo_3S_2$) abgeleitete Verbindungen bilden hier den Mittelpunkt der Analyse. Dabei konnte sowohl der Einfluss von isoelektronischer (S-Se), als auch der von nicht isoelektronischer (In-Sn) Substitution auf die Eigenschaften beobachtet werden. $Sn_2Co_3S_2$ zeigt einen magnetischen Phasenübergang bei 176 K von para- auf ferromagnetisch und besitzt einen hohen anisotropen Magnetismus [9, 10]. Die Verbindung wurde als I_A halbmетallischer Ferromagnet klassifiziert [9], und als Verbindung für zukünftige Spintronic Anwendungen identifiziert. Die Beschreibung und das Verständnis des anisotropen magnetischen Verhaltens in der Verbindung spielen dabei eine entscheidende Rolle. Im Gegensatz zu Heuslerverbindungen kann im Cobalt-Shandit das magnetische Moment nicht lokal erklärt werden. Es müssen auch delokalisierte Anteile berücksichtigt werden. Der Magnetismus hängt somit auch von der elektronischen Struktur ab. Das hohe anisotrope magnetische Verhalten und deren Beeinflussung durch Dotierung wurden durch ND (neutron powder diffraction), magnetische Suszeptibilitätsmessungen und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie genauer analysiert.

Die Verbindung $InSnCo_3S_2$ wurde durch DFT Rechnungen als Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke vorhergesagt [11]. Leitfähigkeitsmessungen bestätigten einen Metall-Halbleiter-Übergang [12, 13] bei hohen Temperaturen. Durch den Einsatz von DFT Methoden und unterschiedlicher Experimente sollten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von $InSnCo_3S_2$ und dazu isoelektronische Verbindungen herausgearbeitet werden. Die Interpretation der Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur und der damit verbundenen unterschiedlichen Besetzung von Indium und Zinn stand hier im Vordergrund. Die Charakterisierung und das

Zusammenspiel der elektronischen und kristallographischen Struktur wurde durch Neutronenpulverdiffraktometrie Messungen und ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Die Bestätigung und die Analyse der experimentellen Ergebnisse wurde mit Hilfe von DFT Rechnungen durchgeführt.

Die Arbeiten waren im DFG-Projekt (HAP und SPP1415) eingebettet. Die Neutronenexperimente wurden in Kooperation mit Dr. T. Söhnel (University of Auckland) am OPAL Forschungsreaktor bei Sydney durchgeführt. Teile dieser Arbeit wurden bereits in [11, 14, 15, 16] veröffentlicht.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Wenn elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 0.1 bis 10 Å auf einen Kristall trifft, tritt Beugung auf, wenn die Abstände der Atome in der gleichen Dimension wie die Wellenlänge des einfallenden Strahls sind [17, 18, 19]. Kristalle wirken dabei als dreidimensionales Beugungsgitter für Röntgenstrahlen. Die Winkel, unter denen konstruktive oder destruktive Interferenzen auftreten sind abhängig von den Abständen (d) der Gitterebenen. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Weglängendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Diese Gesetzmäßigkeit wird durch die Bragg-Gleichung wiedergegeben.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3\dots) \quad (2.1)$$

d = Ebenenabstand, θ = Beugungswinkel, λ = Wellenlänge

Die Röntgenstrahlung wird erzeugt, in dem durch Hochspannung (30 – 60 kV) erzeugte Elektronen auf ein Metall treffen. Die Strahlung die so entsteht, besteht zum einem aus einem kontinuierlichen Hintergrund, der sogenannten Bremsstrahlung die durch den Verlust an kinetischer Energie der Elektronen entsteht und zum anderen aus scharfen Peaks die für das verwendete Metall charakteristisch sind (siehe Tabelle 2.1) . Diese entstehen wenn Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen werden und von Elektronen aus darüberliegenden Schalen wieder besetzt werden. Dabei geben sie Energie in Form von elektromagnetischen Wellen ab . Durch das Messen der Intensität der Röntgenstrahlung, die durch die Elektronen der zu untersuchenden Verbindung gestreut werden und

Tabelle 2.1: K_{α} Wellenlänge einiger Metalle [17]

Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$
Cu	1.54051	1.54433
Mo	0.70926	0.71354
Fe	1.93597	1.93991

in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ , kann man den Netzebenenabstand d berechnen. So können durch Messung der d -Werte verschiedener Netzebenen, Informationen über die Parameter der Elementarzelle und deren Symmetrie erzielt werden.

2.2 Neutronenpulverdiffraktometrie

Tabelle 2.2: Unterschiede zwischen Röntgenstrahlung und Neutronen

Eigenschaften	Röntgen	Neutronen
Masse [kg]	0	1.67310^{-27}
Energie [eV]	10^3 bis 10^6	10^{-3} bis 10^0
magn. Moment	nein	ja
Wellenlänge λ [Å]	0.3 bis 3	0.3-20
Wechselwirkung	e^- Hülle	Kern / Spin proportional zu Z

Neutronen sind ungeladene Elementarteilchen mit einer Masse von 1.67495×10^{-27} kg. Sie besitzen keine Ladung aber ein magnetisches Moment von $\frac{1}{2}$ und haben eine Halbwertszeit von 11.2 min. Aufgrund dieser Eigenschaften unterscheidet sich eine Messung mit Neutronen im Hinblick auf die Informationen, die man zusätzlich gegenüber einer XRD Messung gewinnen kann. Neutronen, die auf eine Probe treffen, werden zu einem geringen Teil absorbiert (inelastisch) und zum größeren Teil gestreut (elastisch). Messungen mit Neutronen besitzen gegenüber einer Messung mit Röntgenstrahlung einige Vorteile:

- Lokalisation von leichten neben schweren Atomen
- Lösung von magnetischen Strukturen
- Unterscheidbarkeit von quasi-isoelektronischen Elementen

- Große Eindringtiefen, was eine einfache und leichte Handhabung von Probenumgebungen für in-situ Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen, hohen Drücken und unter Einfluss von externen elektrischen oder magnetischen Feldern ermöglicht

Da Neutronen in erster Linie mit dem Atomkern wechselwirken, ändert sich die Lage der Reflexe gegenüber einer Röntgenmessung kaum, wohl aber deren Intensitäten. Das Streuvermögen ist im Vergleich zur Röntgenbeugung von der Ordnungszahl unabhängig, und unterscheidet sich für benachbarte Elemente teils erheblich. Die Streuamplitude b setzt sich aus einem Potentialterm r_k und einem Resonanzterm X zusammen und ist gegenüber einer XRD Messung nicht vom Winkel abhängig.

$$b = r_k + X \quad (2.2)$$

Tabelle 2.3: Neutronenstreuängen der untersuchten Elemente nach [20]

	Co	Sn	In	S	Se
$b[\text{fm}]$	2.49	6.225	4.065	2.85	7.97

Dadurch können im Vergleich zur XRD Messung, bei der die Streulänge proportional zur Elektronenanzahl ist, benachbarte Kerne stark unterschiedliche Werte annehmen [21][20]. Auch lassen sich leichte Elemente wie Wasserstoff oder Lithium neben schweren Elementen genau lokalisieren. Tritt in der zu untersuchenden Verbindung eine magnetische Ordnung auf, werden bestimmte Reflexe verstärkt oder es treten zusätzliche Reflexe auf. Dies liegt am magnetischen Moment des Neutrons. Dieses wechselwirkt mit dem Spin des Elektrons, also der Spindichte ($n_\alpha - n_\beta$) der zu untersuchenden Substanz. Dadurch können zusätzliche Informationen im Hinblick auf das magnetische Verhalten der Probe gewonnen werden, wie:

- Welche Art von Magnetismus liegt vor (Ferromagnet, Antiferromagnet, Ferrimagnet, Helimagnet ...)
- Größe des magnetischen Moments
- Richtung des magnetischen Moments

Die Reflexe aus der magnetischen Wechselwirkung sind 2θ abhängig und nehmen somit zu größeren 2θ Winkeln ab. Um eine magnetische Struktur zu lösen, muss zuerst die kristallographische Struktur gelöst werden. Aus der Differenz der kristallographischen Reflexe

mit den magnetischen Reflexen kann der magnetische Anteil isoliert und die magnetische Struktur gelöst werden.

2.3 Rietveldverfeinerung

Die Rietveld Methode wurde 1969 von H. M. Rietveld für die Neutronenbeugung an Pulvern entwickelt. Das Prinzip besteht darin, alle Messpunkte eines Pulverdiffraktogramms mit Funktionen zu beschreiben. Die Parameter der Funktionen werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate optimiert [18, 17]. Dabei wird die Verfeinerung ausgehend von einem geeigneten Ausgangsmodell immer weiter an die Messung angepasst. Die Optimierungsschritte werden solange wiederholt, bis das berechnete dem tatsächlichen Profil sehr nahe kommt. Die Rietveld Methode ist keine Strukturlösungs-Methode sondern eine Strukturverfeinerungs-Methode. Die gemessenen Intensitäten y an der Stelle i setzen sich aus 2 Teilbeträgen zusammen.

$$y_i(obs) = ys_i(obs) + yb_i(obs) \quad (2.3)$$

$y_i(obs)$ = beobachtete Gesamtintensität an der Stelle i

$ys_i(obs)$ = Strukturanteil an der Stelle i

$yb_i(obs)$ = Untergrundanteil an der Stelle i

Die Daten werden solange verfeinert, bis die gemessenen Werte $y_i(obs)$ den berechneten $y_i(calc)$ sehr nahe kommen und die Funktion S ein Minimum erreicht. Das Erreichen des Minimums ist stark von der Wahl des Startmodells und der Qualität der gemessenen Daten abhängig.

$$S = \sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 \rightarrow \min \quad (2.4)$$

w_i als Gewichtungsfaktor

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i(obs)} = Z \cdot t \quad (2.5)$$

mit Z = Zählrate[mpulse/sec] und t = Messzeit pro Punkt i in [sec]

Für die Abschätzung der Qualität der Verfeinerung von berechneten und gemessenen Daten und deren Entwicklung während der Verfeinerung gibt es verschiedene Gütefaktoren. Der Wert, der die Qualität der Profilübereinstimmung wiedergibt, ist der R_P . Seinem ge-

wichtigsten Wert, dem R_{wp} Wert, ist die Untergrundkorrektur mit eingerechnet.

$$R_P = \frac{\sum_i |\Delta_i|}{\sum |y_{oi}|} \quad (2.6)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i (w_i \cdot \Delta_i^2)}{\sum_i (w_i \cdot y_{oi})^2}} \quad (2.7)$$

w_i ist die Gewichtung der Messpunkte am Punkt i und normalerweise $\frac{1}{y_i}$. Der kleinste Wert der theoretisch erreicht werden kann wird als Erwartungswert R_{exp} bezeichnet.

$$R_{exp} = \frac{N - P + C}{\sum w_i \cdot y_{oi}^2} \quad (2.8)$$

$$R_{exp} = R_{Erw}$$

N, P und C sind die Anzahl aller Messpunkte der verfeinerten Messpunkte

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_i (w_i \cdot \Delta_i^2)}{(N - n)}} \quad (2.9)$$

$$GOF = \left(\frac{R_{wp}}{R_{Erw}} \right)^2 \quad (2.10)$$

$$(2.11)$$

Durch die Entwicklung der Gütefaktoren kann eine Verbesserung oder eine Verschlechterung der Verfeinerung abgelesen werden. Die R-Werte berücksichtigen nur, wie gut das Modell an die Messwerte angepasst wurden, nicht aber auf welche Art dies erreicht wurde. Die Absolutwerte der Faktoren geben keine zuverlässige Aussage über die absolute Qualität der Verfeinerung. Um dies zu überprüfen, muss immer der Differenzplot neben den R- Werten berücksichtigt werden. Am Differenzplot kann eine Phasenverunreinigung oder ein fehlerhaftes Strukturmodell sofort erkannt werden. Es müssen auch immer die Bindungslängen und die Auslenkungsparameter auf ihre Plausibilität überprüft werden.

2.4 Magnetismus

Magnetische Materialien unterscheiden sich durch ihre Suszeptibilität, welche durch

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.12)$$

definiert ist. Sie beschreibt die Änderung der Magnetisierung (M) eines Stoffes in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes (H). Verbindungen können so durch ihr Suszeptibilitätsverhalten in verschiedene Arten des Magnetismus eingeteilt werden.

- Diamagnetismus: Alle Elektronen sind gepaart. Diamagnetische Substanzen besitzen eine negative Suszeptibilität.
- Paramagnetismus: Es existieren ungepaarte Elektronen, die statistisch in alle Richtungen zeigen und keine Wechselwirkung untereinander besitzen. Paramagnetische Stoffe besitzen eine positive Suszeptibilität und folgen dem Curie-Gesetz.
- Ferromagnetismus: Die ungepaarten Elektronen innerhalb eines kleinen Bereichs (Weißscher Bezirk), richten sich spontan unterhalb einer bestimmten Temperatur (T_c Curie Temperatur) parallel aus und wechselwirken miteinander. Ferromagnetische Stoffe besitzen eine große positive Suszeptibilität. Durch Anlegen eines Magnetfeldes richten sich die Weißschen Bezirke parallel zueinander aus.
- Antiferromagnetismus: Unterhalb einer kritischen Temperatur T_N (Neél Temperatur) wechselwirken die Elektronen miteinander, besitzen jedoch entgegengesetzte Vorzeichen. Das Gesamtmoment der Probe bei 0 K beträgt Null. Oberhalb von T_N verhalten sich antiferromagnetische Stoffe aufgrund der thermischen Bewegung paramagnetisch.
- Ferrimagnetismus: Die magnetischen Momente zeigen in entgegengesetzte Richtungen. Sie sind jedoch unterschiedlich groß, so dass ein effektives magnetisches Moment vorhanden ist. Das Suszeptibilitäts-Verhalten ist ähnlich wie beim Ferromagnetismus, jedoch mit kleineren Werten.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.13)$$

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \text{ (ferromagnetisch)} \quad (2.14)$$

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \text{ (antiferromagnetisch)} \quad (2.15)$$

C = Curie Konstante, T = absolute Temperatur

T_c = Curie Temperatur, T_N = Neél Temperatur

Ungepaarte Elektronen besitzen aufgrund seines Eigendrehimpuls ein magnetisches Moment μ . Der Ferromagnetismus kann mit zwei Modellen beschrieben werden[22]. Zum einen ist das Heisenberg-Modell [23] auf lokalisierte Momente zurückzuführen. Delokalisierten ferro-Magnetismus beschreibt das Stoner-Modell [24, 25, 26]. Im Heisenberg Modell wird die Wechselwirkung über den Austausch Operator H_{ex} angegeben.

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_b \quad (2.16)$$

J = Austauschintegral

$S_{a,b}$ = Spinnmomente der Atome A und B

Bei einer ferromagnetischen Kopplung besitzt der Term J ein positives bei antiferromagnetischer Kopplung ein negatives Vorzeichen. Es wird angenommen, dass die magnetischen Momente auf Gitterplätzen lokalisiert sind und eine definierte grössze besitzen. Oberhalb von T_c oder T_N besitzen sie eine beliebige Orientierung.

Nach Stoner geht eine Magnetisierung mit der unterschiedlichen Besetzung der Spinkanäle einher (siehe Gleichung 2.17). Es resultiert ein magnetisches Band-Moment μ , welches proportional zur Besetzungs differenz ist(z.B. $2.2 \mu_B$ Fe, $1.7 \mu_B$ Co und $0.6 \mu_B$ Ni). Dadurch werden effektive magnetische Momente die nicht ganzzahlig sind erklärbar. Der Magnetismus stammt von den Momenten der Elektronen, die über den kompletten Kristall delokalisiert sind und so pro Gitterplatz jeden Wert annehmen können.

$$\mu = \mu_B(n_\alpha - n_\beta) \quad (2.17)$$

Ob ein ferromagnetischer Grundzustand bevorzugt wird, hängt vom Energiegewinn ab, der durch die Aufspaltung der beiden Spinkanäle (spin-up und spin-down) erzielt werden kann. Die Spinpolarisation erhöht die kinetische Energie der Elektronen, jedoch wird durch die Austauschwechselwirkung potentielle Energie gewonnen. Das Stoner-Kriterium ist erfüllt und ein magnetischer Grundzustand wird bevorzugt, wenn ein Energiegewinn erzielt werden kann. Hohe Zustandsdichten an der Fermienergie E_F begünstigen Ferromagnetismus.

$$V_0 g(E_F) < 1 \quad (2.18)$$

$g(E_F)$ = ist die Zustandsdichte an der Fermikante E_F

Experimentell wird die Zahl der ungepaarten Elektronen im paramagnetischen Teil über das Curie Weiss Gesetz und im ferromagnetischen Anteil über das effektive magnetische Moment bestimmt. Die Magnetisierung eines Stoffes ist proportional zur Suszeptibilität χ . Die gemessene Suszeptibilität setzt sich aus einem paramagnetischen, einem diamagnetischen und einen temperaturunabhängigen paramagnetischen Teil zusammen, der bei der Auswertung berücksichtigt werden muss.

$$\chi = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para,temperaturunabhängig}} \quad (2.19)$$

Das Curie-Weiss Gesetz liefert die Verknüpfung von Suszeptibilität und lokalisierten ungepaarten Elektronen. Die reziproke Suszeptibilität ist im paramagnetischen Zustand oberhalb der Curie-Temperatur linear von der Temperatur abhängig. Wenn man $\frac{1}{\chi}$ gegen T aufträgt, ist die Steigung der Gerade $\frac{1}{c_m}$ und p_{eff} kann berechnet werden.

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.20)$$

$$C = \frac{N_A p_{\text{eff}}^2}{3k_b} \quad (2.21)$$

$$p_{\text{eff}} = \left(\frac{3k_b C}{N_A} \right)^2 \quad (2.22)$$

$$p_{\text{eff}} = 2.82 C^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

Das Bohrsche Magneton beschreibt das magnetische Moment eines Elektrons.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.24)$$

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 (\text{JT}^{-1})$$

Das magnetische Moment eines Atoms lässt sich berechnen durch:

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J \quad (2.25)$$

$$\gamma = \text{gyromagnetisches Verhältnis} \quad (2.26)$$

$$g = \text{Landé faktor} \quad (2.27)$$

$$J = L + S (L = \text{Banhddrehimpuls, S = spin}) \quad (2.28)$$

Die Magnetisierung eines Stoffes lässt sich mit lokalen Momenten korrelieren der sich aus dem Gesamtdrehimpuls J zusammensetzt. Dieser setzt sich wiederum aus Bahndrehimpuls und Spin zusammen. In isotropen Materialien lassen sich die spin-only Werte meist mit der Anzahl an ungepaarten Elektronen korrelieren. Die Magnetisierung M wird pro Volumen, Masse oder Mol angeben.

2.5 ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie beruht auf der rückstossfreien Emission und Absorption von γ Quanten aus Kernübergängen von einer Referenzsubstanz und einer Probe [27]. Bei der ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie wird der Kernübergang vom Triplett zum Singulett Grundzustand genutzt (23.87 keV). Um die Resonanzbedingung zwischen Quelle und Absorber (Probe) zu erfüllen, nutzt man den Doppler-Effekt. Dabei wird die Quelle relativ zur Probe bewegt und man erzeugt so eine Frequenzverschiebung des emittierten γ Quants. Die Resonanzbedingung wird somit für bestimmte Geschwindigkeiten erfüllt. Ein Mößbauer-Spektrum wird somit in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Emitters, welche in [mm/sec] angegeben wird, gemessen. Die Lage und die Anzahl der Resonanzlinien bezüglich der Relativgeschwindigkeit zwischen Referenz und Probe werden durch Wechselwirkung zwischen dem Atomkern und den dort auftretenden magnetischen und elektrischen Feldern hervorgerufen. Diese werden größtenteils durch die Valenzelektronen induziert [28]. Die Art und die Stärke dieser Wechselwirkungen wird über 3 verschiedene Parameter beschrieben, welche Informationen über Bindung, Oxidationszustand, lokale Symmetrie und magnetische Eigenschaften geben.

1. Isomerieverschiebung $\delta_1[\text{mms}^{-1}]$
2. Quadrupolaufspaltung $\Delta[\text{mms}^{-1}]$
3. magnetisches Hyperfeinfeld $B_{Hf}[\text{mms}^{-1}]$

Die Isomerieverschiebung δ ist eine Wechselwirkung zwischen dem Atomkern und der Elektronendichte am Kernort. Sie wird gemessen als Unterschied zwischen der Energiedifferenz des Kernübergangs von Referenz und Probe.

$$\delta = E_a - E_0 \quad (2.29)$$

Entscheidend ist die Wechselwirkung des Kernspins mit der Ladungsdichte am Kern. Diese wird über den sogenannten Fermikontakt beschrieben. Die Energiedifferenz wird maßgeblich durch 2 Faktoren beeinflusst, die Elektronendichte am Kern ($\rho(0)$) und die unterschiedliche Ausdehnung des Atomkern (α) im angeregten Zustand und im Grundzustands. α ist eine Konstante und proportional zum Quadrat der Ausdehnung des Kernradius beim Übergang.

$$\delta = \alpha(\rho_a(0) - \rho_s(0)) \quad (2.30)$$

$$\alpha = \beta \Delta \langle r^2 \rangle \quad (2.31)$$

Den größten Einfluss auf die Elektronendichte am Kern in der ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie haben die 5s-Orbitale [29]. Für Sn-Verbindungen ist die Besetzung des 5s-Orbitale maßgeblich für die Isomerieverschiebung verantwortlich. Die p- und d-Orbitale haben nur einen geringen Einfluss. So kann die Isomerieverschiebung dem Oxidationszustand des Mößbauer Nuklids korreliert werden und lässt Aussagen über die Elektronegativität von Liganden zu. Für Sn^{4+} Verbindungen geht man davon aus, dass das 5s-Orbital vollständig leer ist ($\text{SnF}_4 \delta = 0.4 \text{ mms}^{-1}$). Im ionischen Sn^{2+} ist es hingegen voll besetzt ($\text{SnCl}_2 \delta = 3.9 \text{ mms}^{-1}$, $\text{SnS} \delta = 3.4 \text{ mms}^{-1}$). Die Isomerieverschiebung liefert für die ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie Werte von -0.4 bis 4.2 mms^{-1} relativ zu SnO_3 . Dabei liegen die Sn^{4+} Verbindungen bei Werten von -0.4 bis 1.5 mms^{-1} und die Sn^{2+} bei 2.8 bis 4.2 mms^{-1} . Für die Zinn Elementmodifikationen α Sn und β Sn liegen die Werte bei 2.1 und 2.6 mms^{-1} . Eine klare Zuordnung zu ganzzahligen Valenzen ist kaum möglich. Es handelt sich meist um einen fließenden Übergang der Isomerieverschiebung für Zinnverbindungen [29].

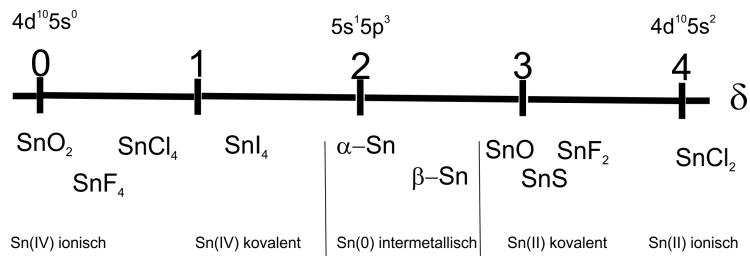


Abbildung 2.1: Isomerieverschiebung (δ) für ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie [29]

Die Quadrupolaufspaltung ($\Delta[\text{mms}^{-1}]$) des Mößbauersignals beruht auf einer Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment am Kern mit einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort. Sie erlaubt Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie und Bindungseigenschaften. Ein Wert, der die Inhomogenität des elektrischen Feldes am Kernort

beschreibt, ist der elektrische Feldgradient (EFG), welcher nach Gleichung 2.32 definiert ist. Der EFG ist die 2. partielle Ableitung des elektrostatischen Potential $v(\vec{r})$ in Abhängigkeit seiner Position zum Atom ($\vec{r} = 0$) [30]

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 v(\vec{r})}{\partial i \partial j} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \Delta v(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=0} \quad (2.32)$$

$i, j = x, y, z$

$$EFG = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

Da der EFG symmetrisch ist, ist es möglich ihn in seine Diagonalelemente zu transformieren. Mit einem Hauptachsensystem gilt zudem

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2.34)$$

$$(2.35)$$

Der EFG hängt dann größtenteils nur noch vom Asymmetrieparameter η und V_{zz} ab

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.36)$$

$0 \leq \eta \leq 1$

Für ein homogenes kugelsymmetrisches Feld ist der EFG null. Der EFG wird maßgeblich durch eine nicht isotrope Elektronenverteilung beeinflusst, welche zum einen durch nicht vollständig gefüllte Valenzschalen und zum anderen durch eine nicht-kubische Anordnung der benachbarten Atome zum untersuchten Zentralatom hervorgerufen wird.

Die magnetische Hyperfeinfeld-Aufspaltung (B_{Hf1}/T) ergibt sich aus einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment μ des Kerns und einem magnetischen Feld am Kernort. Die beteiligten Kernniveaus werden dann in $(2l + 1)$ Subniveaus aufgespalten, welche durch die magnetische Spinquantenzahl m_l charakterisiert sind. Im Vergleich zur Quadrupolaufspaltung können die Subniveaus auch durch ihr Vorzeichen von m_l charakterisiert werden. Die Größe und die Art der Aufspaltung lässt Rückschlüsse auf magnetische Eigenschaften der Probe zu.

Die erhaltenen Daten aus der Mößbauer-Spektroskopie lassen sich mit Parametern aus DFT Rechnungen vergleichen und können so helfen die Ergebnisse besser zu verstehen. Die chemische Verschiebung kann mit Orbitalanalysen korreliert werden, da sie mit der Elektronendichte am Kern zusammenhängt und zum großen Teil von der Besetzung der s-Orbitale beeinflusst wird. Die p- und d-Orbitale haben einen Knoten am Kern und tragen nicht zur Elektronendichte am Kern bei. Jedoch beeinflussen sie stark die Anisotropie der Ladung in der Nähe des Kerns. Mit all-elektronen Rechnungen können die experimentell ermittelten Daten zur Quadrupolaufspaltung gut mit dem berechneten elektrischen Feldgradienten korreliert werden. Darüber hinaus werden die elektrischen Feldgradienten von einer anisotropen Bindungssituation beeinflusst, was sich durch die unterschiedliche Besetzung der p- und d-Orbitale widerspiegelt [31, 28, 11, 14].

2.6 Dichtefunktionaltheorie

Grundlage für die Berechnung der Eigenschaften von Elektronen ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung.

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.37)$$

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(r) \quad (2.38)$$

Die Elektronendichte ist eindeutig über das Betragsquadrat der Wellenfunktion bestimmt.

$$|\Psi_i(r)|^2 = \rho(r) \quad (2.39)$$

Die Gesamtenergie wird nach einem Variationsprinzip berechnet. Das System muss sich im Grundzustand bezüglich seiner Parameter in einem Energieminimum befinden. In einem SCF Zyklus (self consistent field) wird die Besetzung aller elektronischen Zustände so lange variiert, bis eine Konvergenz bezüglich der Gesamtenergie erreicht ist. Zu den freien Struktur-Parametern zählen die Gitterkonstanten und die Positionsparameter einzelner Atome. Wenn zu allen Variablen ein Minimum der Energie gefunden ist beschreibt die Rechnung den elektronischen Grundzustand. Für ein Mehrelektronen System ist jede Wellenfunktion Ψ von $3N$ Koordinaten aller Elektronen abhängig, während die korrespondierende Elektronendichte nur von 3 Variablen abhängt. Es ist wesentlich günstiger ein

Mehrelektronensystem über die Elektronendichte zu beschreiben als über ihre elektronische Wellenfunktion. Mit der Annahme eines effektiven Potentials und dem Beweis, dass der elektronische Grundzustand eindeutig mit der Dichteveerteilung verknüpft ist, legten Hohenberg und Kohn [32] die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie. Nimmt man als Grundlage die Dichte anstatt der Wellenfunktion, kann damit die Gesamtenergie und elektronischen Eigenschaften berechnet werden. Damit ist die elektronische Energie ein Funktional der Dichte

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.40)$$

$$E[\rho(r)] = T_{\text{ni}}[\rho(r)] + V_{\text{Ni}}[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (2.41)$$

$T_{\text{ni}}[\rho(r)]$ = kinetische Energie der Elektronen

$V_{\text{Ni}}[\rho(r)]$ = Coulomb Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern

$V_{\text{ee}}[\rho(r)]$ = Coulomb Abstoßung der Elektronen zu Elektronen

Der $V_{\text{xc}}[\rho(r)]$ Term enthält:

- Korrektur der kinetischen Energie der Elektronen
- Korrektur der Elektronen, die mit sich selber wechselwirken
- Austauschwechselwirkung (spin, coulomb)
- Korrelation

Der $V_{\text{xc}}[\rho(r)]$ kann unter anderem durch das LDA- oder das GGA- Funktional genähert werden. Beim LDA geht man von einem konstanten Elektronengas aus.

$$V_{\text{xc}}(r) = V_{\text{xc}}^{\text{electron gas}}[n(r)] \quad (2.42)$$

Es wird konstantes Elektronengas in bestimmten Bereichen im Raum angenommen. Diese Annahme spiegelt die Situation in einem Kristall nur begrenzt wieder, da die Veränderung der Elektronendichte Bindungen definiert und für die unterschiedlichen Eigenschaften verantwortlich ist [33]. Ein Funktional das die Elektronendichte in einem Kristall besser beschreibt, ist das GGA-Funktional. Beim GGA-Funktional wird nicht nur die Elektronendichte $n(\vec{r})$ verwendet, sondern es fließen auch ihre Ableitungen nach dem Ort (Gradient; ∇) mit ein. Es gibt viele Möglichkeiten wie die Informationen des Gradienten im GGA Funktional integriert werden können. Die mit am weit verbreitetsten sind die nach Predew-

Wang (PW91) und von Predew-Burke-Ernzerhof (PBE) [34]. Beim Vergleich von Rechnungen mit LDA stellt man häufig fest, dass die Gitterparameter unterschätzt (overbinding) werden wohingegen das GGA in der Regel zu große Gitterparameter berechnet.

Im Allgemeinen verringert der Bezug auf die elektronische Dichte den Rechenaufwand erheblich. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Berechnung der Wellenfunktionen und Bandstrukturen verwendet. Die Austauschenergie, welche die Ununterscheidbarkeit der Elektronen beschreibt, wird mit der Hartree-Fock-Methode zwar exakt wiedergegeben, jedoch wird die Korrelationsenergie vernachlässigt und der Rechenaufwand ist für große Systeme wesentlich höher, als bei der Verwendung von DFT Methoden.

2.6.1 Bandstruktur und DOS

Als Bandstruktur bezeichnet man die Auftragung der Energie in Abhängigkeit von \vec{k} . Eine einfachere Darstellung der elektronischen Struktur ist die DOS. Im Vergleich zur Bandstruktur gehen bei der DOS alle Informationen über die Ortsabhängigkeit verloren. Es werden alle energetischen Zustände aufsummiert. Daraus entsteht die Zustandsdichte welche, wie folgt definiert ist:

$$\text{DOS}(E)dE = \text{Anzahl der Zustände zwischen } E \text{ und } E + dE \quad (2.43)$$

Flache Bänder bedeuten eine hohe und steile Bänder eine niedrige DOS. Das Fermi-Niveau (E_F) kennzeichnet die Energie zwischen den obersten besetzten und untersten unbesetzten Zuständen. Viele Eigenschaften eines Festkörpers können mit Hilfe der elektronischen Struktur verstanden werden

2.6.2 Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAM)

Um einen tieferen Einblick über die Eigenschaften von der Bindungssituation und den Ladungstransfer zu gewinnen, wurde die AIM (atoms in molecules) Theorie von Bader angewandt [5]. Die Theorie nach Bader beruht zuerst auf der Analyse der Elektronendichtheverteilung und deren Ableitungen. Ein Vergleich von theoretischen und experimentellen Werten (XRD Messungen) ist möglich, da das Betragsquadrat (Formel 2.39) der Wellenfunktion proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist. Im Gegensatz zu organischen Molekülen gibt es für schwere Atome, wie sie in der Anorganischen Chemie üblich sind, kein universelles Schema für die Bindungsanalyse [35]. Bei der Quantentheorie der Ato-

me in Molekülen (AIM) wird die Elektronendichte und deren 1. und 2. Ableitung auf ihre Topologie analysiert. Lokalen Maxima und Minima, sogenannte kritische Punkte liefern zusätzliche Informationen zu Eigenschaften. Aus der Elektronendichte an solchen kritischen Punkten zwischen 2 Atomen kann auf die Eigenschaften der Bindung geschlossen werden. Der Wert der Elektronendichte und der des Laplace (2. Ableitung) stellt eine Hilfe bei der Charakterisierung einer Bindung dar [36]. Verschiedene Bindungen in Strukturen haben dabei unterschiedliche Elektronendichte Verteilungen, entsprechend ob eine Bindung mehr kovalent oder ionisch ist. Entscheidend bei der Charakterisierung ist hierbei der Verlauf der Elektronendichte auf einem Bindungspfad zwischen den Atomen. Bei einer mehr kovalenten Bindung findet man ein Maximum der Elektronendichte, was bei einer ionischen Verbindung nicht der Fall ist. Entscheidend für die Analyse von Bindungen sind die Bindungskritischen Punkte (BCP). Jeder Punkt an dem die 1. Ableitung der Elektronendichte null wird, ist ein kritischer Punkt. Um diesen Punkt genauer zu charakterisieren wird die 2. Ableitung gebildet, die über die Hesse Matrix definiert ist.

$$H(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial x \partial z} & \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial y \partial z} & \frac{\partial^2 \varrho(\vec{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Die kritischen Punkte sind definiert durch die Anzahl der Vorzeichen der Hesse Matrix an den kritischen Punkten und der Summe der Vorzeichen.

- (3,+3): Alle Steigungen in den 3 Raumrichtungen sind positiv, die Elektronendichte hat ein Minimum.
→ Käfig-kritischer Punkt
- (3,-1): 2 Steigungen sind negativ und die e^- Dichte hat ein Maximum in dieser Ebene. Die e^- Dichte hat ein Minimum entlang der 3. Raumrichtung, die senkrecht auf den anderen zwei steht.
→ Bindungskritischer Punkt (BCP)
- (3,+1): 2 Steigungen sind positiv und die e^- Dichte hat ein Minimum in dieser Ebene. Die e^- Dichte hat ein Maximum entlang der 3. Raumrichtung, die senkrecht auf den zwei anderen steht.
→ ringkritischer Punkt (RCP)
- (3,-3): Alle Steigungen in den Richtungen sind negativ, die Elektronendichte hat ein

Maximum.

→ (non)nuklearer Attraktor

Der (3,+3) ist ein lokales Minimum, der (3,-3) ein lokales Maximum. (3,+1) und (3,-1) stellen Sattelpunkte in einer oder 2 Dimensionen dar.

eine Charakterisierung der Bindung gelang Bader mit dem Laplace ($\nabla^2\rho$). Die Eigenschaften des Laplace am Ort r der Elektronendichte ist wie folgt definiert.

$$\nabla^2\rho = \nabla\nabla\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (2.45)$$

Dies ist die sogenannte Spur, das heißt der Laplace der Elektronendichte am BCP ist die Summe der 3 Eigenwerte der Hessematrix. Der Laplace definiert, wo sich Orte hoher und wo niedriger Elektronendichte befinden. Eine 2- oder 3-dimensionale Auftragung des Laplace zeigt die Schalen-Struktur im Real-Raum für Atome. Der Laplace der Elektronendichte kann dazu dienen, konzeptionelle Modelle der Chemie zu definieren und sorgen für die nötige Grundlage für die theoretische Beschreibung dieser Modelle. Der Laplace der Elektronendichte ist eine physikalische Grundlage für die Einstufung des kontinuierlichen Spektrums der atomaren Wechselwirkungen, die zwischen den beiden Extrema einer kovalenten und einer ionischen Bindung liegen ([5] Kapitel 7). Der Wert des Laplace kann eine Bindung als mehr ionisch (closed shell interaction) oder mehr kovalent (shared interaction) charakterisieren. Je kovalenter eine Bindung ist, desto negativer der Laplace Wert am BCP, je positiver desto ionischer. Um eine Bindung hinreichend genau zu charakterisieren müssen aber auch die Elektronendichte am BCP und der Ladungstransfer der beiden Atome berücksichtigt werden. Die Bedingungen um eine Bindung als mehr ionisch zu beschreiben sind, dass am BCP der Wert des Laplace größer 0 ist, die Elektronendichte klein ist (kleiner als 10^{-2} au) und das ein merklicher Elektronentransfer zwischen den Atomen vorhanden ist [37]. Schwieriger ist die Analyse für schwere Atome. Ein negativer Laplace und eine geringe Elektronendichte sind oft ein Hinweis auf eine Metall-Metall Wechselwirkung [36]. Ein Atom ist in der AIM definiert durch einen kritischen Kernpunkt (3,-3 Attraktor) und sein zugehöriges Volumen, welches durch seine Nullflussflächen definiert ist [5]. Die Atomkerne ziehen aufgrund ihrer positiven Ladung die Elektronen an. Je weiter man sich vom Kern entfernt desto geringer wird diese Kraft. Zwischen zwei Atomen gibt es einen Punkt an dem das Elektron von beiden Atomen gleich stark angezogen wird und die Kraft die auf das Elektron wirkt gegen Null geht. Verbindet man diese Punkte um einen Atomkern,

so erhält man die Nullflussfläche (engl. zero flux surface, ZFS), welche durch:

$$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad (2.46)$$

definiert ist. Sie stellt eine analytisch wie quantenmechanisch fundierte Methode zur Partitionierung der (berechneten oder experimentell gemessenen) elektronischen Dichte in raumfüllende atomare Volumina dar. Aus den integrierten Dichten lassen sich Partialladungen berechnen, indem man von der integrierten Ladung die Kernladung abzieht. Die Form der Nullflussflächen weist zudem auf Wechselwirkungen benachbarter Atome hin. Der Vorteil der Bader-Methode ist, dass jedes Atom ein eindeutig definierter Körper ist, der durch seine "interatomic surface" definiert ist. Die Atome überlappen nicht und es gibt keine Lücken zwischen ihnen, so dass die verschiedenen Atome in einem Festkörper oder Molekül addiert werden können, was nicht nur auf Volumen und Form sondern auch auf Eigenschaften zutrifft. Das heißt, dass die Eigenschaften einzelner Atome auch zu einer funktionellen Gruppe addiert werden können. Auch kann die Symmetrie der Atome aus der Struktur auf die ZFS übertragen werden. Die Richtung des Ladungstransfers und ihre Auswirkungen auf die Ladungsverteilung können durch die Änderungen der Nullflussflächen (Volumen und Ladung) beobachtet werden. Da die Nullflussflächen der Atome addiert werden können stellen sie ein Maß der Genauigkeit einer Rechnung dar. Folgende Gleichungen müssen dabei erfüllt bleiben

$$V_{\text{Elementarzelle}} = Z \cdot \sum_i V_i \quad (2.47)$$

$$0 = Z \cdot \sum_i Q_i \quad (2.48)$$

Die Nullflussflächen müssen zusammen das Zellvolumen ergeben und die Zelle muss nach außen ungeladen sein.

Die Ladungen wurde berechnet aus der Differenz der Atomladungen und den Ladungen die durch die Integration der Nullflussflächen erhalten wurde

$$Q_{at} = Z - N_{zfs} \quad (Z = \text{nuclear charge}) \quad (2.49)$$

Der π - Charakter einer Bindung kann über die sogenannte Bindungselliptizität beschrieben werden, welche durch die 2 negativen Eigenwerte der Hessematrix (λ_1 und λ_2)

am BCP definiert ist.

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.50)$$

Diese beiden Eigenwerte stellen die Krümmung dar, welche senkrecht zur Bindung liegen (senkrecht zum Bindungspfad). Sie kann als ein Maß herangezogen werden wie symmetrisch eine Bindung ist. Dadurch kann man Aussagen einer Bindung bezüglich des π -Charakters machen. Sie kann Werte von 1 bis unendlich annehmen. Für homoatomare lineare Moleküle nimmt sie einen Wert von 0 an.

In der AIM gibt es eine klare Definition, was eine Bindung ist. Zwei Atome besitzen eine gemeinsame Bindung wenn sie durch einen Bindungspfad verbunden sind und sich in einem Minimum der Energie (Minimum auf der Potentialhyperfläche) befinden [5] [37]. Die Werte der Elektronendichte und des Laplace am BCP lassen Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen zu, die durch einen Bindungspfad verbunden sind. Ein positiver Laplace deutet lokal auf einen Bereich hin, in dem die Elektronendichte verringert wird, während ein negativer Laplace einen Bereich größer werdender Elektronendichte repräsentiert. Die Elektronendichte für eine mehr kovalente Bindung beträgt 10^{-1} a.u. und liegt für eine Ionenbindung um etwa eine Größenordnung niedriger (10^{-2} a.u.) Für die Einteilung in die 3 unterschiedlichen Bindungstypen betrachtet man die Werte der Elektronendichte und dem Laplace am BCP zwischen 2 Atomen.

- Kovalente Bindungen besitzen eine hohe Elektronendichte und einen negativen Laplace am BCP.
- Ionenbindungen zeichnen sich durch eine kleine Elektronendichte und einem positiven Wert des Laplace am BCP aus und es existiert ein erheblicher Elektronentransfer von den beteiligten Atomen, der ein Elektron oder mehr beträgt.
- Metallische Verbindungen zeichnen sich durch eine diffuse und relativ flache Topologie der Elektronendichte aus. Dies zeigt sich durch sehr niedrige Werte und auch durch geringe Unterschiede der Maxima und Minima für die Elektronendichte (siehe Formel: 2.51) und des Laplace.

Um eine Bindung zu klassifizieren genügt es nicht nur die Werte am BCP zu betrachten. Es muss die gesamte Topologie der Elektronendichte berücksichtigt werden [38]. Ein Wert der dabei hilft, ist der Quotient aus dem Elektronenminimum an einem RCP (ringkritischer

Punkt) und dem Maximum am BCP.

$$f = \frac{\rho_c^{\min}}{\rho_b^{\max}} [38] \quad (2.51)$$

Man kann Verbindungen so in Metalle und Nicht-Metalle unterscheiden. Metalle haben einen Wert der nahe eins liegt. Es existiert somit nur ein geringer Unterschied zwischen Maximum und Minimum in der Elektronendichte, was einem homogenen Elektronengas entspricht. Bei Verbindungen mit eher kovalenten oder ionischen Bindungen geht der Wert Richtung 0. Molekulare Einheiten in einem Kristall (z.B. Pn_2 Hanteln) zeichnen sich durch wohl definierte Nullflussflächen zu ihren Bindungspartnern aus, die direkte Rückschlüsse auf ihre Koordination zulassen.

Die meisten Verbindungen können nicht zu 100 % in eine dieser Prototypen eingestuft werden. Die Bindungssituation liegt meistens dazwischen, wobei der Übergang fließend stattfindet und eine Abgrenzung meist willkürlich vorgenommen wird.

2.6.3 Elektronenlokalisierungs Funktion (ELF)

Zur weiteren Analyse der Bindungssituation wurde die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) berechnet. Im Unterschied zur Gesamtelektronendichte, entspricht ihre Darstellung dem chemischen Bild von Elektronenpaaren [39, 40]. Sie wurde von Becke und Edgecombe als ein einfaches Maß für Elektronen-Lokalisierung in atomaren und molekularen Systemen vorgestellt [41]. Die ursprüngliche Formel basiert auf der Taylorentwicklung der sphärisch gemittelten Wahrscheinlichkeitsdichte um ein Elektron, in dessen Nähe ein weiteres Elektron mit gleichem Spin zu finden ist. Der wichtigste Aspekt dieser Formulierung ist, dass die so definierte ELF eine Dichte von Elektronen mit gleichem Spin anzeigt.

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + \frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}} \quad (2.52)$$

$$D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \quad (2.53)$$

$$\rho_\sigma = \sum_i^\sigma |\Psi_i|^2 \quad (2.54)$$

$$\tau_\sigma = \sum_i^\sigma |\nabla \Psi_i|^2 \quad (2.55)$$

D_σ und D_σ^0 repräsentieren die Elektronenpaar-Dichte für Elektronen mit gleichem Spin (σ) gegenüber einem einheitlichen „Elektronengas“ mit gleicher Dichte. Hohe ELF-Werte zeigen, dass bei der untersuchten Position die Elektronen mehr als in einem einheitlichen Elektronengas der gleichen Dichte lokalisiert sind. In der meist verwendeten analytischen Form der ELF ist die Werte-Skala auf 0 bis 1 normiert. In der Dichtefunktionaltheorie ist die Elektronenpaar-Dichte nicht explizit definiert. So können die ursprünglichen Formulierungen der ELF nicht angewendet werden. Auf der Suche nach einer Möglichkeit, die ELF in DFT-Rechnungen zu verwenden, nutzte Savin [42] die Beobachtung, dass die "Kohn-Sham Orbital" Darstellung der kinetischen Energiedichte die gleiche Struktur besitzt wie der Ausdruck $D(r)$ von Becke und Edgecombe. Der wichtigste Aspekt der Savin-Formulierung ist, dass die so definierte ELF eine Eigenschaft über die Diagonalelemente der „Ein-Teilchen-Dichtematrix“, d.h. der Basis der Elektronendichte, ist. Der maßgebliche Teil der ELF ist das Verhältnis

$$\chi(r) = \frac{D(r)}{D_h(r)} \quad (2.56)$$

($D_h(r)$ Dichte im freien Elektronengas)

Alle anderen mathematischen Konstruktionen dienen nur zum Zweck, die ELF um die Werte auf $[0, 1]$ zu beschränken. Becke gab für einen ELF Wert von 1 eine komplette Lokalisierung an und für einen ELF Wert von $\frac{1}{2}$ eine Lokalisierung, die einem einheitlichen Elektronengas entspricht. Durch eine topologische Analyse der ELF erhält man Bereiche für Rumpfelektronen, freie Elektronenpaare und Bindungselektronenpaare. Es kann der selbe Formalismus bzgl. kritischer Punkte angewandt werden wie für die Elektronendichte. Maxima der ELF sind freie oder Bindungselektronenpaare, wenn sie über Pfade an 1 bzw. 2 Kerne verknüpft sind

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Verwendete Chemikalien

Zur Synthese der untersuchten Verbindungen wurden folgende in Tabelle 3.1 aufgeführten und kommerziell erhältlichen Elemente in der angegebenen Reinheiten verwendet.

Tabelle 3.1: Reinheit und Hersteller der eingesetzten Edukte

Element	Form	Hersteller	Reinheit
Co	Pulver	Chempur	99.5%
Sn	Pulver	Chempur	99+%
S	Plättchen $\leq 7\text{mm}$	Chempur	99.99%
Se	Kügelchen	Chempur	99.9%
In	Draht	Chempur	99.99%

3.2 Probenpräparation

Die Proben wurden alle in Hochtemperatursynthesen durch Diffusionssintern (fest-fest Synthese) in aus geheizten evakuierten Quarzampullen durchgeführt wie in [43][44] beschrieben. Die Elemente wurden auf einer Analysewaage (Fehler $\pm 0.0001\text{ g}$) eingewogen, in einer Achatreibschale verrieben und in eine ausgeheizte Quarzampulle gegeben. Die gefüllte Ampulle wurde im Wechsel mehrmals evakuiert (10^{-4} bar), mit Argon gespült und anschließend unter Vakuum an einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Edukte wurden aufgeschmolzen (900° C), homogenisiert und anschließend unterhalb der Schmelztemperatur mehrere Tage getempert (700° C) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die

Neutronenmessungen wurden größere Ansätze (6 g) hergestellt, die im Verlauf der Temperzeit mehrere Male homogenisiert werden mussten. Die Reinheit der Proben wurde mittels Pulverdiffraktometrie und DSC überprüft.

3.3 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Messungen wurden am Lehrstuhl von Prof. Pöttgen in Münster durchgeführt. Als γ Quantenquelle wurde ein $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ verwendet. Die Proben wurden in einem dünnwandigen Behälter aus PMMA mit einer Dicke von etwa 10 mg Sn/cm^2 platziert. Es wurde eine Palladiumfolie von 0.05 mm Dicke verwendet um die Zinn-K Röntgenstrahlen die gleichzeitig emittiert werden zu reduzieren. Die Messungen wurden in der üblichen Transmissionsgeometrie bei Raumtemperatur, 78 K und 4.2 K durchgeführt.

3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Proben wurden mit einer G670 Huber (imaging plate) Guinier Kaamera mit einem Germanium (311) Monochromator unter Verwendung von $\text{Cu } K_\alpha$ Strahlung (1.54060\AA) gemessen. Der gemessene 2θ Bereich betrug 4 bis 120° . Die Messzeiten betrugen standardmäßig 1 Stunde an Flachbettträgern und die Belichtungszeit betrug eine Stunde. Zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde die Softwarepakete FULLPROFF [45] und JANA09 [46] verwendet.

3.5 Neutronenpulverdiffraktometrie

Proben von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ wurden am high-resolution Pulver Diffraktometer ECHIDNA [47] am OPAL Forschungsreaktor in Sydney im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Dr. T. Söhnel (University of Auckland) durchgeführt. Es wurde zum einen die Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ im Hinblick auf die magnetische Struktur untersucht und zum anderen $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ um die Frage der Ordnung von Indium und Zinn in der Verbindung zu lösen. Die Neutronen Messungen wurden am 20 Megawatt Open Pool Australian Lightwater (OPAL) Reaktor bei Sydney, der mit niedrig angereichertem Uran (LEU) betrieben wird, durchgeführt. Der Neutronenfluss kann bis zu $10^7 \frac{\text{n}}{\text{cm}^2\text{s}}$ betragen, wenn er auf die Probe trifft. Die Messungen

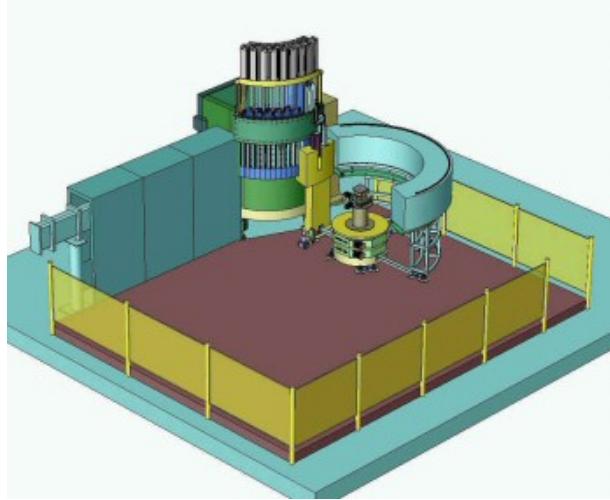


Abbildung 3.1: Technische Zeichnung vom hochauflösenden Pulverdiffraktometer ECHIDNA [48].

wurden am high-resolution Pulver Diffraktometer ECHIDNA durchgeführt [47]. Das Gerät dient zur Analyse von Verbindungen unter Verwendung von Neutronenstrahlung analog zur Röntgentechnik. Eine der wichtigsten Eigenschaften des ECHIDNA ist die Anordnung von 128 positionsempfindlichen Detektoren für eine schnelle Datenerfassung ermöglichen. Der Detektor besteht aus ^3He gefüllten Gasrohren, die die Neutronen durch Ablauen einer Kernreaktion mit dem stark absorbierenden Helium-Isotops und den Nachweis der daraus resultierenden γ Strahlung detektieren (Gleichung 3.1).



Die zu messenden Proben (ca. 5 g) wurden zu einer Tablette gepresst und in einem ca. 10 mm langen Vanadiumzylinder gelegt. Der gemessene Bereich umfasste einen 2θ Bereich von 5° bis 160° . Die Messzeit betrug 3 Stunden pro Messung und es wurde bei einer Wellenlänge von 1.62209\AA gemessen. Für die Untersuchungen der magnetischen Überstruktur wurde ein vertikaler Cryomagnet angelegt und die Messungen wurden sowohl mit als auch ohne diesem von außen angelegtem Magnetfeld von 6 Tesla durchgeführt.

3.6 Synchrotronmessungen

Um mögliche Magentoristrektionseffekte zu beobachten, wurden Messungen von einer Pulverprobe $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ am DELTA an der TU Dortmund durchgeführt. Die Messungen an

einem Synchrotron erlauben höhere Auflösungen (ca. 0.015°) und kleinere Halbwertsbreiten der Reflexe. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 0.5498 \AA durchgeführt. Um den Curie Punkt (ca. 176 K) wurde im Abstand von 1 K Schritten gemessen um evtl. Strukturänderungen durch den Übergang von para- auf ferromagnetisch (Magnetostruktioneffekte) zu beobachten. Die Messzeit pro Messpunkt betrug 20 min.

3.7 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeit der Verbindung $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ wurde mittels einer Impedanzmessung an der TU München von Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. T. Nilges im Rahmen des Projekt SPP1415 durchgeführt. Die Messungen wurden über einen Temperaturbereich von 300 bis 500 K durchgeführt. Sie erfolgten an zylindrischen Presslingen von 8 mm Durchmesser und einer Dicke von 2 mm. Diese wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse durch Verpressen der fein gemörserten, polykristallinen Probe mit einem Pressdruck von 6 Tonnen hergestellt. Details der Messmethode und den Aufbau der Messzelle ist in [49] in Kapitel 6 beschrieben.

3.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Um die magnetischen Eigenschaften der Proben in Abhängigkeit der Temperatur (T) und eines variablen magnetischen Feldes (H) zu studieren wurden Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe eines SQUID durchgeführt. Ein SQUID (superconducting quantum interference device) besteht im wesentlichen aus 4 Komponenten. Einem supraleitenden Magneten zum erzeugen großer magnetischer Felder, eine supraleitende Spule, die über Induktion mit der Probe koppelt, eine supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID) und eine magnetische Abschirmung um die Spule. In einem SQUID wird eine Probe durch mehrere supraleitenden Detektorspulen auf- und ab bewegt und so ein induktiver Strom erzeugt, der mit dem SQUID Sensor koppelt. Veränderungen des magnetischen Flusses in der Detektor Spule führt zu einer Änderung des Stroms. Diese Veränderung ist proportional zu der Änderung des magnetischen Flusses und damit direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe.

Die magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und den Selendotiertenverbindungen wurden von Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Rainer Pöttgen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms- Universität Münster

durchgeführt. Dabei wurde ein SQUID-Magnetometer MPMS XL5 (Quantum Design) verwendet. Die polykristallinen Proben wurden in Polypropylenkapseln verpackt und an einer Messingstange für die Messung befestigt. Die Messungen wurden bei 10 kOe durchgeführt, in einem Temperaturbereich von 300 bis 1.8 K.

Es wurden zusätzlich Messungen am SQUID am Lehrstuhl von Prof. Fässler an der TU München durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einem Feld von 0.1 und 0.5 kOe, um mögliche magnetische Effekte nicht durch zu hohe Felder zu unterdrücken

3.9 Verwendete Programme

3.9.1 VASP

Das Programmpaket VASP [50, 51, 52, 53] (Vienna ab-initio Simulation Package) wurde bei der Optimierung von Kristallstrukturen in der Version 4.6 verwendet. Das Programm nutzt die Grundlagen der DFT. Satt Basissätze werden ebene Wellen und für die Atomrumpfe Pseudopotentiale verwendet. Als Funktionale wurde der Ansatz von Perdew, Burke und Enzerhof [34](PBE) und die projector-augmented wave Methode (PAW) verwendet [54, 55]. Die Rechnungen wurden mit einem Netz aus $12 \times 12 \times 12 k$ Punkten nach Monkhorst und Pack [56] beschrieben, um eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen. Die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und Elektronen werden mit der PAW Methode mit einer Abschneideenergie von 500 eV beschrieben. Der Optimierungsparameter wurden so gewählt, dass eine Optimierung der Gitterparameter und Atompositionen möglich war. Als Konvergenzkriterien wurde eine Energie von 1×10^{-6} eV und eine maximalen Hellmann - Feynman Kraft von 1×10^{-4} eV Å verwendet. Die Energiedifferenz der letzten beiden Optimierungsschritte durfte eine Energie von 1×10^{-6} eV pro Formeleinheit nicht überschreiten.

3.9.2 FPLO

Das FPLO [57, 58] (full potential localized orbitals) Programm verwendet den LCAO Ansatz und wurde in der Version 9 verwendet. Die Gaussartigen Basissätze werden nach jedem SCF Zyklus optimiert. Spinpolarisierte Rechnungen wurden bis zu vollständigen Konvergenz der Spinzustände gerechnet. Bestimmung der Gesamtenergie, Spinpolarisation, Zustandsdichten und Orbitalbesetzungen erfolgten skalar relativistisch mit minimalem Basissatz. Dabei wurden die Austausch- und Korrelationsfunktionalen nach Predew ver-

wendet. Die Genauigkeit der Rechnungen wurde durch ein k -Netz von $12 \times 12 \times 12$ und ein Konvergenzkriterium von 10^{-8} H gewährleistet.

3.9.3 CRYSTAL09/98/14, TOPOND98/09

Für die CRYSTAL Rechnungen wurden *all-electron* Basissätze verwendet. Dieser Code verwendet den LCGTF (linear combination of gaussian type functions) Ansatz. Pack-Monkhorst und Gilat Gitter wurden unter der Verwendung eines shrinking factors von 6 12 verwendet. Um ein hohes Mass an Genauigkeit zu gewährleisten wurde ein Konvergenzkriterium von 10^{-8} a.u. verwendet. Darüber hinaus wurde der Anderson Methode [59] der Matrizenmischens zur besseren Konvergenz verwendet. für die Energie wurde eine Die Details für die Rechnungen der Shanditverbindungen können in [15, 11, 14] nachgelesen werden. Die verwendeten Basissätze der APn_2 Verbindungen sind im Anhang beigefügt. Für die Analyse der ELF und die Analyse der Ladungsdichten nach der AIM Theorie von BADER [5] wurde das Programm TOPOND98/09 [60] verwendet. Für die Nullflussflächenintegration wurde ein Netz aus $48 \times 48 \times 48$ verwendet. Die graphischen Auswertungen erfolgten mit den Programmen Origin und Maple8 [61, 62].

Kapitel 4

DFT Analyse von APn_2 ($A = \text{Si, Pt}$) Verbindungen mit Pyritstruktur

4.1 Einleitung

Verbindungen mit Pyritstruktur sind eine weitreichend untersuchte Verbindungsklasse und immer wieder Thema aktueller Forschung. Grund dafür ist die hohe Flexibilität bezüglich Zusammensetzung und Eigenschaften. Diese Kombination macht Verbindungen mit Pyritstruktur hoch interessant für wissenschaftliche Forschung und industrielle Anwendungen, was eine genauere Betrachtung dieser Verbindungsklasse lohnenswert macht. Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit den physikalischen Eigenschaften, neuen Syntheserouten und Stabilitäten. Grundlegende Fragen wie die Art der Bindung, der Ladungstransfer und dem Oxidationszustand der beteiligten Atome bleiben jedoch meistens außen vor. Verbindungen vom Pyrit-Typ, stellen ein einfaches Beispiel für unterschiedliche Bindungstypen innerhalb einer Verbindung dar. Sie erlaubt es die kovalente $Pn-Pn$ neben polarisiert ioni-schen $M-Pn$ bis hin zu metallischen Bindungen zu studieren.

Ein vielversprechender Weg, um die Änderung von Eigenschaften einer Verbindungsklasse zu studieren um sie dann gezielt beeinflussen zu können, stellt die isoelektronische Substitution mit Elementen innerhalb einer Gruppe dar. Bei den hier untersuchten Verbindungen $\text{Si}Pn_2$ und $\text{Pt}Pn_2$ ($Pn = \text{N, P, As, Sb, Bi}$) wurden die Elemente der 5 HG durch substituiert. Um Veränderungen bezüglich der Bindung, der elektronischen Struktur sowie dem Ladungstransfer vom Si/Pt-Atom zum Pnictidatom zu beobachten, wurden ab-initio Rechnungen durchgeführt.

Die theoretischen Rechnungen zielten auf die Frage, wie sich die Eigenschaften der Ver-

bindungen durch die Substitution verändern. Darüber hinaus wurde versucht, in der Elektronendichtetopologie, Indikatoren für die Stabilität der Pyritstruktur abzuleiten. Nach der AIM Theorie von Bader enthält die Verteilung der Elektronendichte und deren Veränderung alle Informationen die erforderlich sind, um eine Bindung zu klassifizieren [5, 37]. Auch enthält sie eine exakte Definition eines Atoms (siehe Formel: 2.46). Sie stellt die Grundlage der folgenden Untersuchungen dar. Darüber hinaus wurde eine Analyse der elektronischen Struktur sowohl im reziproken (DOS, Bandstruktur) als auch im Realraum (ELF) durchgeführt

Tabelle 4.1: Bisher bekannte APn_2 Verbindungen mit Pyritstruktur

Pn	A	Pt	Si
N		[63]	[64]*
P		[65]	[66]
As		[65]	[67]
Sb		[65]	-
Bi		[65]	-

* theoretisch durch DFT vorhergesagt

4.2 Eigenschaften

Verbindungen mit Pyritstruktur besitzen unterschiedlichste Eigenschaften. Sie eignen sich dadurch ihre elektronischen Strukturen mit diesen zu korrelieren und zu verstehen. Verbindungen dieses Strukturtyps sind immer wieder Thema für neue theoretische und experimentelle Studien [68]. Die möglichen Anwendungen reichen von Solarzellen (FeS_2), magnetische Materialien (NiS_2 antiferromagnetisch, CoS_2 ferromagnetisch) bis hin zu neuen Kathoden-Materialien für Lithiumionenbatterien ($\text{FeS}_2, \text{NiP}_2$). Die Verbindungen PtAs_2 und PtSb_2 besitzen kleine Bandlücken und werden als mögliche Tellur-freie Thermoelektrika mit großen Seebeck-Koeffizienten diskutiert [69, 70]. Die hier untersuchten Verbindungen sind alle bis auf SiN_2 , SiSb_2 und SiBi_2 experimentell zugänglich. SiN_2 wurde durch DFT Rechnungen als stabile Verbindung mit interessanten Eigenschaften (hohes Bulkmodul) identifiziert [64, 71]. Aufgrund der guten Übereinstimmung von Strukturvorhersagen und experimentellen Daten für diese Verbindungen [72, 73] wurden sie als Modellverbindung herangezogen um

sie durch theoretische Rechnungen genauer zu studieren und systematische Trends von Eigenschaften, der Bindung und der elektronischen Struktur zu verstehen. Einen Übergang von Halbleiter zum Metall findet man auch in Reihe der Platin-Chalkogenide. PtO_2 und PtS_2 sind Halbleiter, PtSe_2 ist ein Halbmetall und PtTe_2 ein Metall [74]. Mit den Unterschieden in Bezug auf Bindung (kovalent, kovalent polarisiert, ionisch und metallisch) und elektronische Struktur (Halbleiter, Metall) für die Elemente der 5. HG können auch für die hier untersuchten APn_2 Verbindungen ähnliche Trends erwartet werden.

4.3 Strukturbeschreibung

Pyrit ist die kubische Modifikation von FeS_2 mit der Raumgruppe 205 ($Pa\bar{3}$). Der Strukturtyp lässt sich leicht aus der NaCl -Struktur ableiten. Die Eisenatome bilden dabei eine fcc-Teilstruktur, wobei diese die kristallographische Position 4a (0,0,0) einnehmen. Der Schwerpunkt der S_2 Hantel befindet sich in den Oktaederlücken. Schwefel nimmt dabei die Wyckoff Position 8c ein (x,x,x ; $x = 0.38$ bei FeS_2). Die S_2 Einheiten sind in Richtung der Raumdiagonalen (111) orientiert. Betrachtet man die Koordination der Eisenatome, so sind diese oktaedrisch von Schwefelatomen umgeben. Die einzelnen Schwefelatome sind von 3 Eisenatomen und einem Schwefelatom verzerrt tetraedrisch koordiniert (Fig.: 4.1). Wie stark ausgeprägt die Verzerrung ist, bestimmt der Lageparameter x der Schwefelatome. Durch die Veränderung des Lageparameters gelangt man schnell zu anderen verwandten Strukturen. Bei einem Wert von 0.25 erreicht man die CaF_2 -Struktur, für einen Wert von 0.5 gelangt man zur NaCl -Struktur. Betrachtet man die Koordination der S_2 Hantel, so gleicht diese einer Pn_2M_6 -Struktureinheit, die dem eines Ethan-Moleküls C_2H_6 in der gestaffelten Konformation identisch ist (Fig.: 4.12). Daraus ergibt sich ein 3-dimensionales kovalentes Netzwerk aus eckenverknüpften MPn_6 -Oktaedern. Die Hantel führt im Vergleich zur NaCl -Struktur zu einer Kantenverknüpfung der Polyeder. Die Abstände der Hantelatome und des Eisen zum Schwefel können über folgende Beziehungen aus dem Lageparameter x und der Gitterkonstante a berechnet werden [75].

$$d(X - X) = a(1 - 2x)\sqrt{3} \quad (4.1)$$

$$d(M - X) = a\sqrt{3x^2 - 2x} + \frac{1}{2} \quad (4.2)$$

In den hier untersuchten Verbindungen mit Pyritstruktur kommen neben kovalenten Bindungen (Pn - Pn) auch polarisiert kovalente bis ionische Bindungen vor (M - Pn). Aus der

Koordination der Pn -Atome ist eine sp^3 und eine d^2sp^3 Konfiguration für Silicium am wahrscheinlichsten. Die d-Orbitale spalten im Vergleich zum NaCl 2-fach in e_g und t_{2g} Orbitale auf [73, 76].

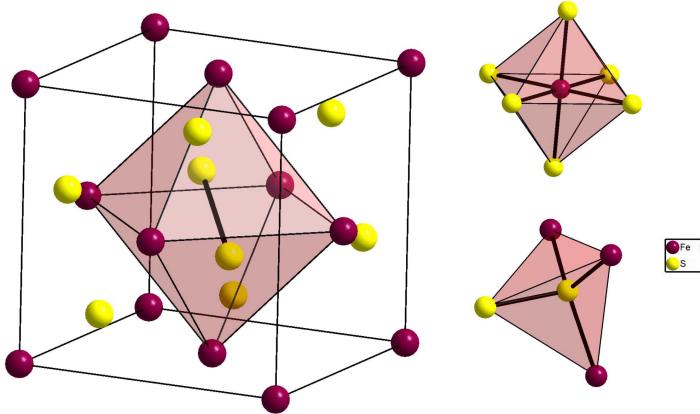


Abbildung 4.1: Koordinationspolyeder in der Pyritstruktur

4.4 Bindungs- und Ladungskonzepte

Die Art der Bindung und die damit verbundenen Eigenschaften werden entscheidend vom Ladungstransfer und von der Ladungsdichte der beteiligten Atome bestimmt. Die entscheidende Frage zur Klärung des Ladungstransfer ist die eindeutige Zuordnung von Elektronen/Elektronendichte und der daraus resultierenden Ladung zu einem Atom. Für die Zuordnung und die damit verbundenen Eigenschaften bedient man sich Konzepten wie Elektronegativität, Bindung, Ladung und Valenz, die in der Chemie unverzichtbar sind und helfen neue Verbindungen systematisch einzuordnen. In wieweit diese Konzepte mit theoretischen und experimentellen Daten korrelierbar sind, ist zum Teil stark umstritten [77]. Die größten Probleme entstehen demnach durch Missverständnisse, die falsche Verwendung oder die Vermischung von Begriffen wie Ladung und Oxidationsstufen. Die Oxidationszahl leitet sich von den Äquivalenten an Sauerstoff ab die ein Element binden kann [78]. Für die Berechnung der Oxidationszahl gibt es heute klare Vorschriften, die auf Elektronegativitäten und Bindung beruhen. Die Oxidationszahl ist ein formeller Begriff und kann nicht mit einer Ladung korreliert werden. Das Konzept von Ladung (oder effektive Ladung) ist in der Chemie komplizierter, da es sich in diesem Zusammenhang um keine physikalische Größe handelt. Man könnte prinzipiell die Frage stellen ob Ladungen in Festkörpern überhaupt Sinn machen, da man sie nicht eindeutig bestimmen kann. Man müsste

die Kernladung gegen die Elektronen bilanzieren, die zu diesem Kern gehören. Jedoch sind viele Konzepte oft willkürlich und basieren nicht auf physikalischen Erkenntnissen.

Aufgrund der immer größer werdenden Rechenleistungen für ab-initio-Rechnungen, erscheinen zusätzliche Konzepte, sowohl durch Analysen im reziproken als auch im Realraum. Auch die Populationsanalysen der Orbitale nach Mulliken fanden Einzug in die Chemie [79]. Eine weitere Möglichkeit ist der Ansatz von Bader, der auf der Analyse der Ladungsdichte basiert [5]. Das Konzept der raumfüllenden Atomvolumina behebt die Probleme des leeren Raumes oder die Überlappung des Kugel-Modells (Wigner Seitz Radien) von Atomen oder Ionen. Darüber hinaus ermöglichen experimentelle Bestimmungen der Ladungsdichte mittels XRD Messungen einen Vergleich von Theorie und Experiment. Die vom Bader Konzept gefundene Ladung entspricht jedoch nicht der Oxidationszahl. Die ermittelte Ladung ist niedriger und liegt meist zwischen kovalentem und ionischem Modell. Nach Bader entsprechen die so gefundenen atomaren Volumina quantenmechanisch definierten offenen Subsystemen, die miteinander im Gleichgewicht stehen.

Solche Ladungskonzepte können mit experimentellen Daten aus XRD, Mößbauer, XANES und NMR Messungen korreliert werden. Durch eine Kombination aus theoretischen Rechnungen und experimentellen Daten lassen sich so Eigenschaften von neuen Verbindungen vorhersagen und die Veränderung der elektronischen Struktur durch Substitution verstehen.

Die hier untersuchten $\text{Si}Pn_2$ und $\text{Pt}Pn_2$ Verbindungen sind isoelektronisch zu FeS_2 . Aus dem ionischen Konzept erwartet man $\text{Si}(+\text{IV})$, $\text{Pt}(+\text{IV})$ und $[\text{Pn}_2]^{4-}$ Einheiten. Die Zusammensetzung aus Hauptgruppenelementen in den $\text{Si}Pn_2$ Verbindungen lassen verstärkt kovalente Bindungen erwarten. Also eine geringere Ladungen, indem für die Pn_2 -Einheit nur bindende Zustände besetzt wären. Die Bindungssituation der hier untersuchten Verbindungen ist komplizierter als es die Modelle wiedergeben können. Um ein detaillierteres Bild der Ladungen für die Verbindungen zu erhalten wurde die Methode der Ladungsdichteanalyse und Nullflächenintegration durchgeführt. Die Bindungssituation wurde im real Raum (ELF, Laplace) und im reziproken Raum (DOS, Bandstruktur) analysiert.

4.5 Strukturoptimierung

Die Strukturen der Verbindungen wurden mit dem CRYSTAL09 code optimiert. Die verwendeten Basissätze sind im Anhang beigefügt. Die Gitterparameter der theoretischen Rechnungen liegen sehr nahe an den experimentellen Daten.

Tabelle 4.2: Berechnete und experimentelle Strukturdaten von $PtPn_2$ mit CRYSTAL09 PBE

	a / Å	X(Pn)	d(Pt-Pt) Å	d($Pn-Pn$) Å	d(Pt- Pn) Å	$\frac{d(Pt-Pn)}{d(Pn-Pn)}$	V / Å ³
PtN ₂	4.889	0.415	3.457	1.438	2.113	1.469	116.9
exp [80]	4.804	0.415	3.397	1.408	2.077	1.475	110.869
PtP ₂	5.772	0.389	4.081	2.212	2.422	1.095	192.285
exp [81]	5.696	0.390	4.027	2.172	2.391	1.101	184.764
PtAs ₂	6.056	0.383	4.282	2.456	2.527	1.029	222.124
exp [82]	5.968	0.385	4.220	2.377	2.494	1.049	212.562
PtSb ₂	6.493	0.375	4.592	2.806	2.692	0.959	273.785
exp [75]	6.442	0.375	4.555	2.783	2.671	0.960	267.376
PtBi ₂	6.787	0.371	4.799	3.032	2.806	0.926	312.671
exp [75]	6.701	0.375	4.739	2.895	2.779	0.960	300.952

Tabelle 4.3: Berechnete und experimentelle Strukturdaten von $SiPn_2$ mit CRYSTAL09 PBE

	a / Å	X(Pn)	d(Si-Si) Å	d($Pn-Pn$) Å	d(Si- Pn) Å	$\frac{d(Si-Pn)}{d(Pn-Pn)}$	V / Å ³
SiN ₂	4.497	0.404	3.180	1.491	1.917	1.286	90.950
SiP ₂	5.752	0.390	4.068	2.183	2.417	1.109	190.377
exp [83]	5.681	0.391	4.017	2.162	2.397	1.109	183.35
SiAs ₂	6.066	0.383	4.297	2.447	2.532	1.029	223.224
exp [83]	6.023	0.384	4.295	2.416	2.516	1.041	218.520
SiSb ₂	6.670	0.377	4.717	2.832	2.770	0.974	296.773
SiBi ₂	7.004	0.373	4.953	3.069	2.901	0.944	343.680

Allgemein ist zu beobachten, dass die Bindungslänge der Hantel relativ zum Abstand zwischen Platin bzw. Silicium zum Pnictidatom schneller zunimmt. Dies kann man am $\frac{d(Si-Pn)}{d(Pn-Pn)}$ Wert beobachten, der für die Arsenverbindungen nahe eins liegt und für Antimon und Bismut leicht darunter liegt. Das bedeutet, dass der Abstand zwischen $Pn-Pn$ größer ist als zwischen Si/Pt und Pn . Die Zunahme des Abstandes zwischen den beiden

Pn-Atomen steigt im gleichen Massen wie die der Gitterkonstanten.

Im SiN_2 beträgt der Si-N Abstand 1.918 Å und ist damit etwas größer als der Si-N Abstand im Si_3N_4 von 1.83 Å was auf die unterschiedliche Koordination des Silicium (Si_3N_4 Tetraeder-Koordination) zurückzuführen ist. Der Stickstoffabstand der N_2 Einheit im SiN_2 liegt deutlich über dem einer 3-fach Bindung (1.097 Å in N_2) und einer 2-fach Bindung (1.21 Å in N_2H_2). Sie liegt im Bereich der Stickstoff-Stickstoff Bindung im N_2H_4 von 1.45 Å. Im ionischen Bild erwartet man für SiN_2 einem kompletten Elektronentransfer vom Silicium zur Stickstoff Hantel ausgehen, in der die 2s und 2p Orbitale des Silicium vollständig leer wären. Die antibindenden π^* und σ^* Orbitale der Stickstoff Hantel werden vollständig besetzt (siehe Abbildung 4.9). Ähnliche Bindungsabstände werden experimentell auch für IrN_2 und OsN_2 [84] gefunden. Die Stickstoff Stickstoff Abstände in den Verbindungen CN_2 und GeN_2 , die durch DFT Rechnungen [85] vorhergesagt wurden befinden sich in der gleichen Größenordnung. Geht man von einem vollständigen Elektronentransfer aus, besitzt im SiN_2 die N_2 Hantel 14 Elektronen, was mit N_2^{4-} und Si^{4+} im Einklang steht. Es entsteht eine Bandlücke zwischen π^* und σ^* der Stickstoffhantel. Dies zeigt auch die Analyse der Bandstruktur und DOS (siehe Kapitel 4.6).

Die Bindungsabstände der N_2 Einheit im PtN_2 sind relativ ähnlich zu denen im SiN_2 . Geht man auch hier von einem vollständigen Elektronentransfer aus, so führt er zu Pt^{4+} und N_2^{4-} führt. Der Bindungsabstand liegt wie beim SiN_2 in der Größenordnung von F_2 (1.42 Å) und N_2H_4 (1.45 Å). Auch die Vergleiche von berechneten Raman Moden für die Strettschwingung der Stickstoffeinheit sprechen für diese Konfiguration (siehe Tabelle 4.4) [84]. Dies bedeutet ein Pt^{4+} mit einer $3d^6$ Konfiguration. Eine d^6 Elektronen Konfiguration für Platin kommt auch in der Verbindung K_2PtCl_6 und PtSnS vor, in der sich Platin auch in einer Oktaedrischen Umgebung befindet. Es kommt zu einer Aufspaltung der d-Orbitale in t_{2g} und e_g . Bei einer d^6 low-spin Konfiguration sind die t_{2g} voll besetzt und die e_g Orbitale leer. Platin d^8 (Pt^{2+}) bevorzugt dagegen eine planare Koordination wie man sie in PtCl_2 findet. In der DOS erkennt man die π_g^* Orbitale des Stickstoffs knapp unterhalb der Fermienergie und die nicht besetzten 2 σ_u^* in einem Bereich von 2-5 eV. Dadurch entsteht eine Bandlücke und einen halbleitenden Grundzustand.

Die P-P Bindung im SiP_2 hat eine Länge von 2.17 Å und liegt im Bereich der einer P-P-Einfachbindung wie in P_4 (2.21 Å) oder schwarzen Phosphor (2.22 Å). Für die Si-P Bindung (2.39 Å) kann man von einer polarisiert kovalenten Bindung ausgehen. In der DOS findet man Anteile der Silicium d-Orbitale unterhalb der Fermienergie. Diese werden

für eine oktaedrische Koordination benötigt. Man kann für Silicium von einer sp^3d^2 Bindung ausgehen [73].

Für PtP_2 ergibt sich aus den Bindungslängen ein ähnliches Bild wie für SiP_2 . Der Phosphor Abstand liegt in gleichen Bereich (2.212 Å) einer Phosphor-Einfachbindung. Die Phosphor-Bindung im SiP_2 ist etwas kürzer als die im PtP_2 was an der zusätzlichen Beteiligung der d-Orbitalen liegt. Dies kann man auch an der elektronischen Struktur erkennen.

Der Abstand einer Arsen Einfachbindung liegt bei 2.44 Å für As_{grau} und für eine As-As Doppelbindung bei 2.24 Å [86]. Die Bindungen für die P_2 und die As_2 Einheit liegen knapp unterhalb der einer Einfachbindung, so dass man von einer Beteiligung der p_{xy} Orbitale an der Bindung ausgehen kann, was einen leichten π Bindungscharakter für die P- und As-Bindung bedeuten würde [73]. In der DOS sind d- bzw. p-Anteile vom Platin/Silicium oberhalb und unterhalb der Fermienergie zu finden. In der Verbindung $MgSiAs_2$ ist Arsen tetraedrisch von 2 Silicium und 2 Magnesium umgeben [87]. Der Abstand zum Silicium beträgt 2.349 Å und ist kürzer als der Si-As Abstand im $SiAs_2$. Für die Silicium Arsen Bindung kann wie bei der Silicium Phosphor-Bindung von einer polarisiert kovalenten Bindung ausgegangen werden.

$PtSb_2$ besitzt noch eine kleine Bandlücke und wird im Moment als thermoelektrisches Material intensiv untersucht [69]. Der Antimon Abstand in elementaren Antimon beträgt 2.903 Å [88]. In Zintl-Phasen wie $Sr_5Al_2Sb_6$ existieren Antimon-Antimon Abstände von 2.883 Å [89]. Die Hantel Abstände liegen beide leicht unter diesen Werten ($PtSb_2 = 2.783$ Å und 2.832 Å). Die Platin Antimon Abstände in Pt_3Sb_2 sind 2.59 Å [88]. In der metallischen Phase Pt_3Sb sind die Platin Antimon Abstände 2.788 Å [90]. Die Abstände sind im $PtSb_2$ 2.783 Å und $SiSb_2$ 2.77 Å in der gleichen Größenordnung. In beiden Fällen kann man von einer eher metallischen Wechselwirkung ausgehen.

In der Verbindung $Ca_5Al_2Bi_6$ gibt es Bi_2 Einheiten mit einem Abstand von 3.18 Å [91], die im Bereich der Bi-Bi Abstände in $PtBi_2$ und $SiBi_2$. In beiden Verbindungen ist der Hantel Abstand größer als der Abstand vom Pt/Si zum Bi.

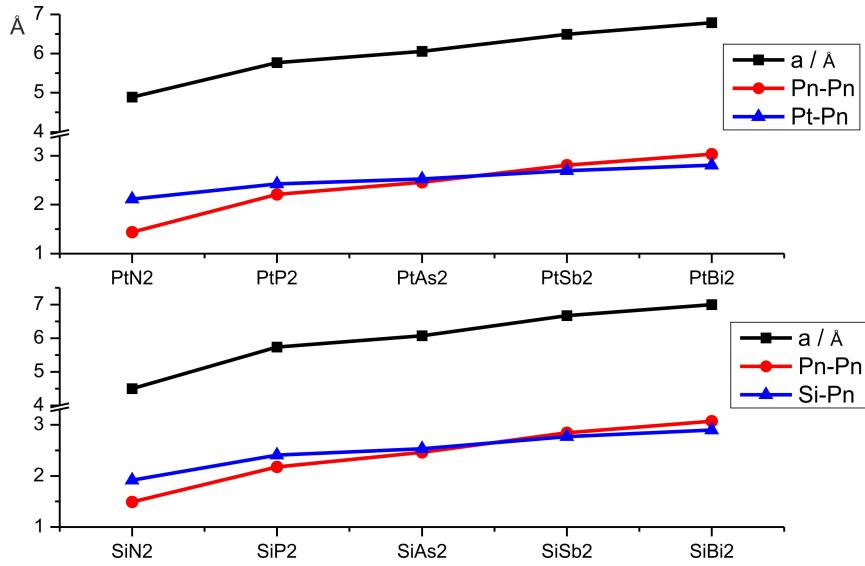


Abbildung 4.2: Gitterparameter und Atomabstände

4.6 Elektronische Struktur

Die berechneten DOS und Bandstrukturen zeigen für $\text{Pt}Pn_2$ Halbleiter mit kleinen, zu den schweren Pn -Atomen hin abnehmende Bandlücken von 1.7 eV für PtN_2 zu 0.1 für PtSb_2 . Zum PtBi_2 hin tritt ein Halbleiter-Metall-Übergang auf, Valenz und Leitungsband überlappen. Die Band-Charakteristiken prädestinieren die Verbindungen für interessante Anwendungen wie Thermoelektrika, wofür PtSb_2 bereits untersucht wird. Auch scheinen wegen der kleinen Bandlücken Redoxreaktionen leicht möglich (wie bei Graphit) und damit auch Interkalation für Elektroden oder katalytische Effekte. Für die $\text{Si}Pn_2$ -Reihe wird nur SiN_2 als Halbleiter gefunden, wobei die Bandlücke mit 5 eV sehr groß ist und diesbezüglich auf ähnliche Charakteristik wie die wichtige Hochtemperatur-Keramik Si_3N_4 hinweist. Eine besonders spannende Änderung findet man hin zur Bandstruktur des SiP_2 , die Halbleiter-Charakteristik andeutet. Jedoch zeigen DFT-Rechnungen übereinstimmend mit exp. Befunden, dass ein schwaches Semi-Metall vorliegt, in dem Valenz- und Leitungsband indirekt überlappen. Offensichtlich ändern sich vom SiN_2 zum SiP_2 die Bindungseigenschaften grundsätzlich, während vom SiP_2 zum SiAs_2 und SiSb_2 eine kontinuierliche Änderung zu beobachten ist, wobei der Überlapp von Valenz- und Leitungsband zunimmt. Aufgrund dieser Ähnlichkeit sollten das bisher nicht bekannte SiSb_2 auch experimentell zugänglich sein, z.B. unter Druck wie SiAs_2 und SiP_2 . Das grundsätzlich unterschiedliche Bindungsverhalten zwischen SiN_2 und SiP_2 , sowie auch zwischen PtN_2 und PtP_2 lässt sich an der DOS erkennen. Die σ -s-Orbitale der Hantel sind für $Pn = N$ deutlich abgesenkt. Die

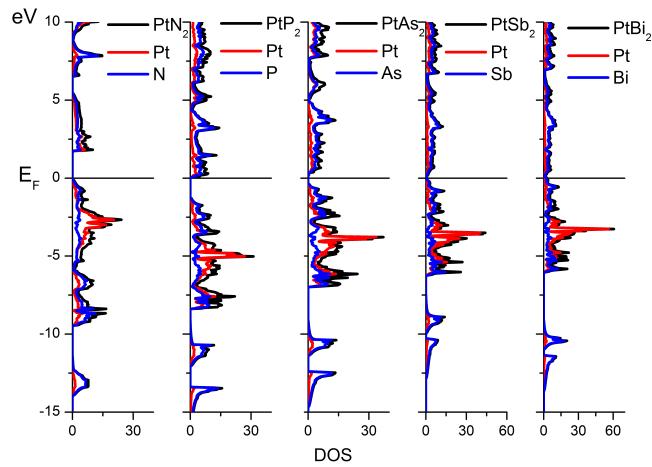
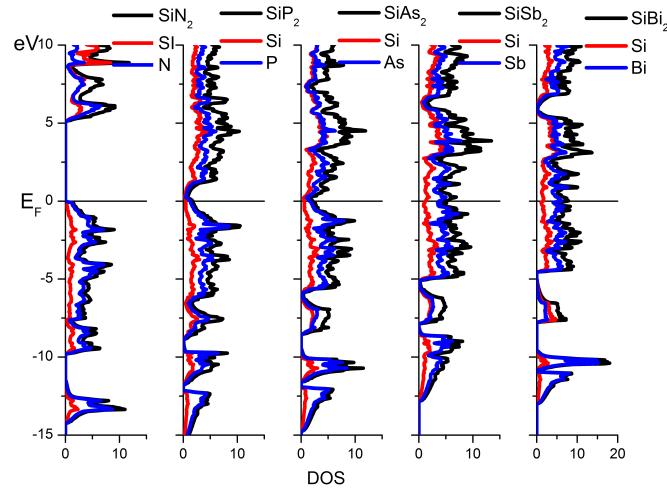
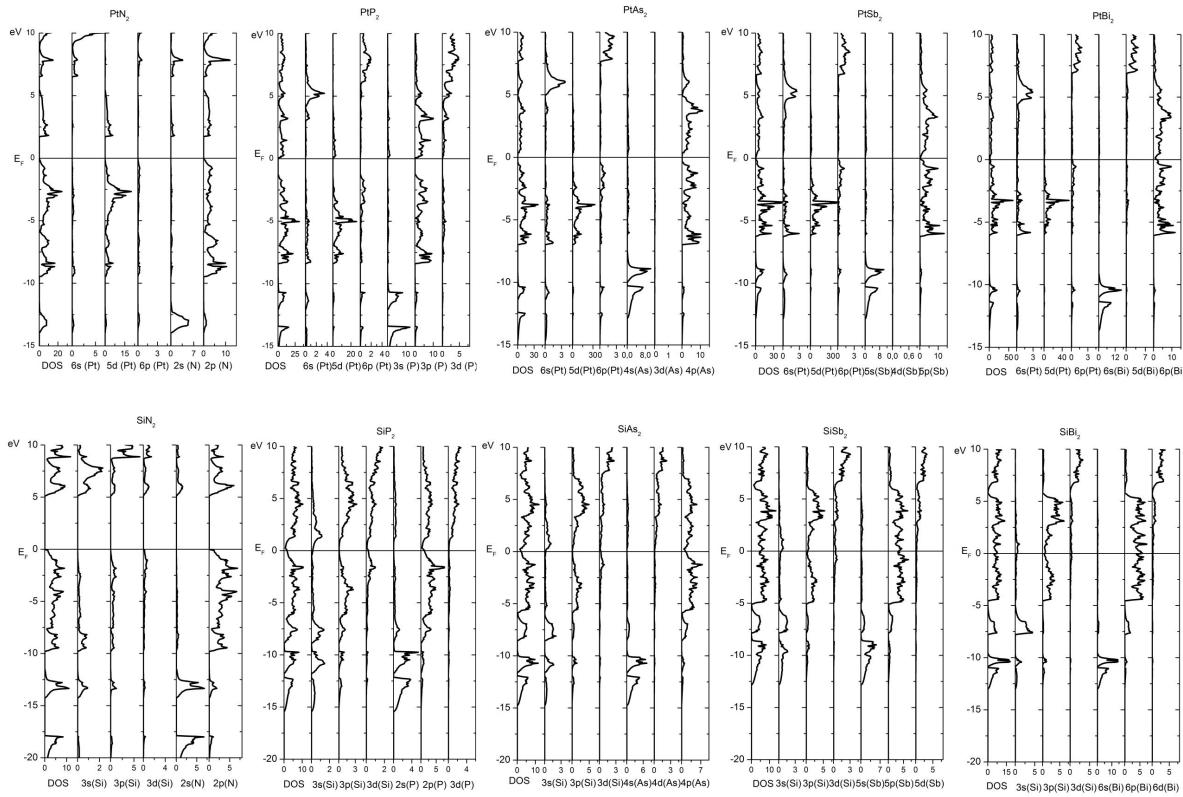


Abbildung 4.3: DOS für PtPn_2 Verbindungen

Bindungen zwischen Pn und Pt-5d unterscheiden sich offensichtlich, so dass für PtN_2 die Maxima der Pt-5d-Orbitale näher an der Fermi-Energie liegen. Die σ s und σ^* s-Orbitale der Pn_2 Einheit zeigen sich als scharfe Maxima bei -15 eV für die Stickstoffverbindungen, die zu den schwereren Homologen energetisch immer weiter angehoben werden. Die Siliciumverbindung zeigen leichte Beteiligung der d-Orbitale, wie man es für eine oktaedrische Umgebung erwartet kann [73].

Abbildung 4.4: DOS für für die SiP_n_2 Abbildung 4.5: PDOS zu PtP_n_2 und SiP_n_2

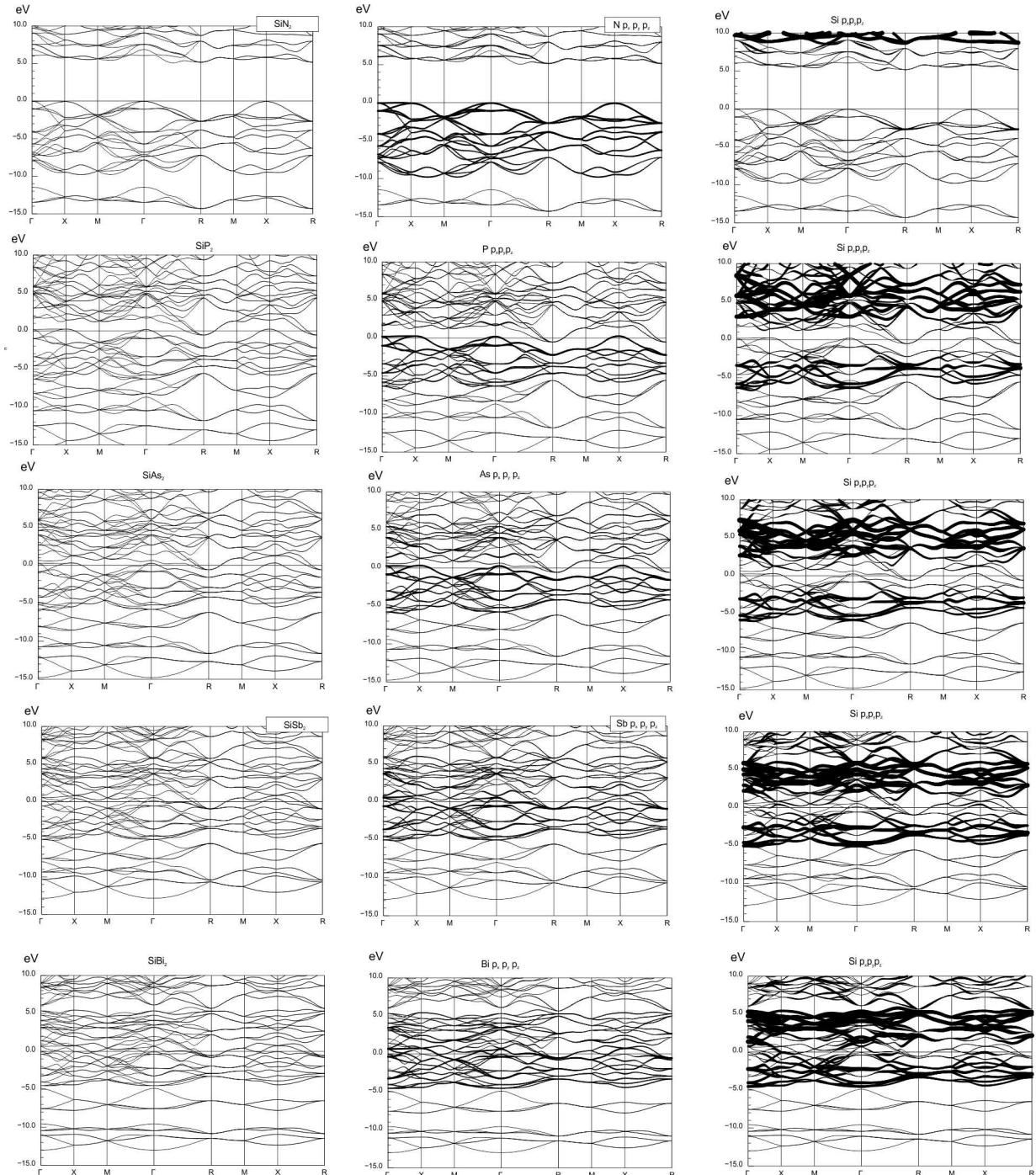
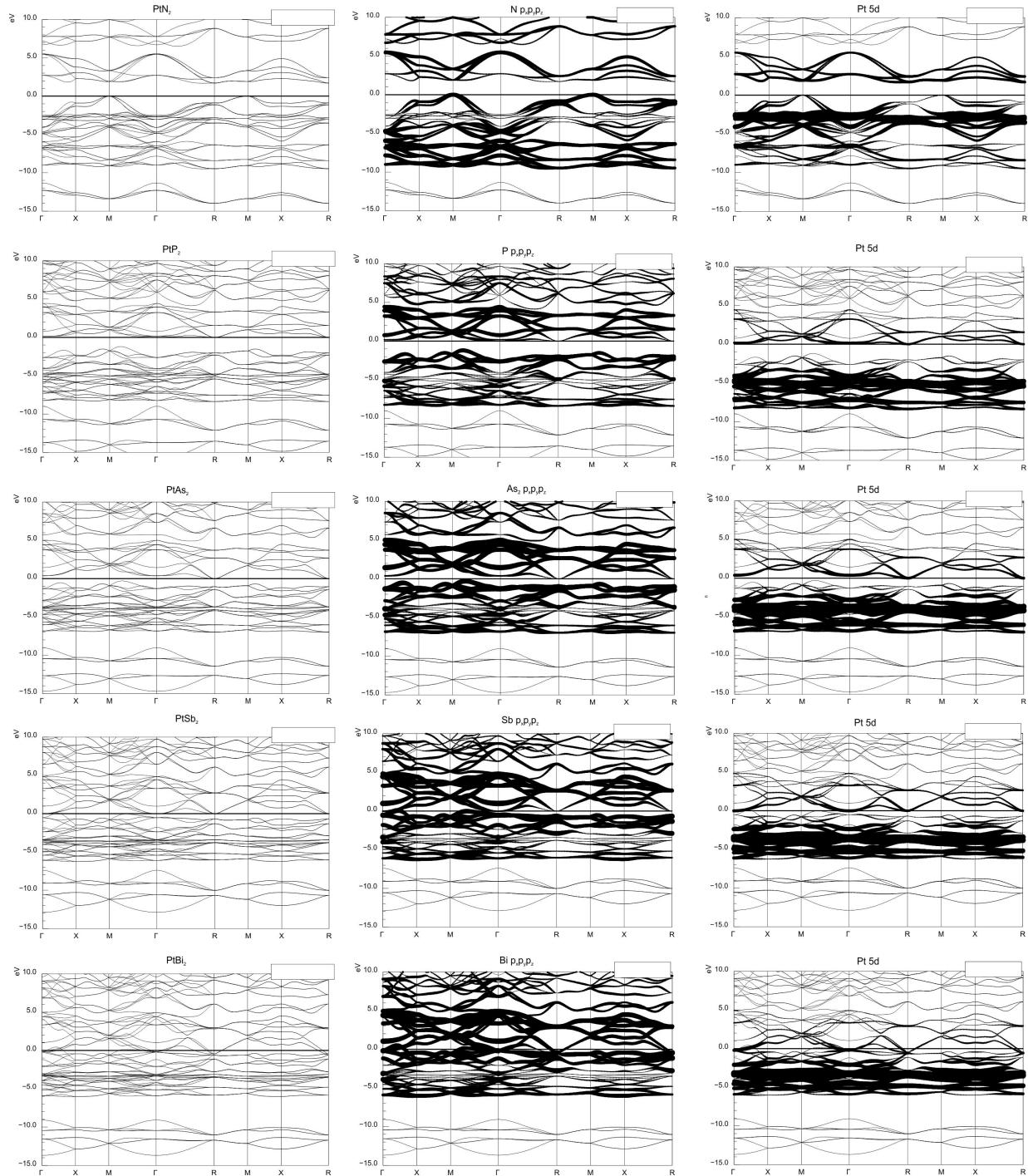


Abbildung 4.6: Bandstrukturen von SiPn_2

Abbildung 4.7: Bandstrukturen von PtPn_2

4.7 Berechnete Schwingungsspektren

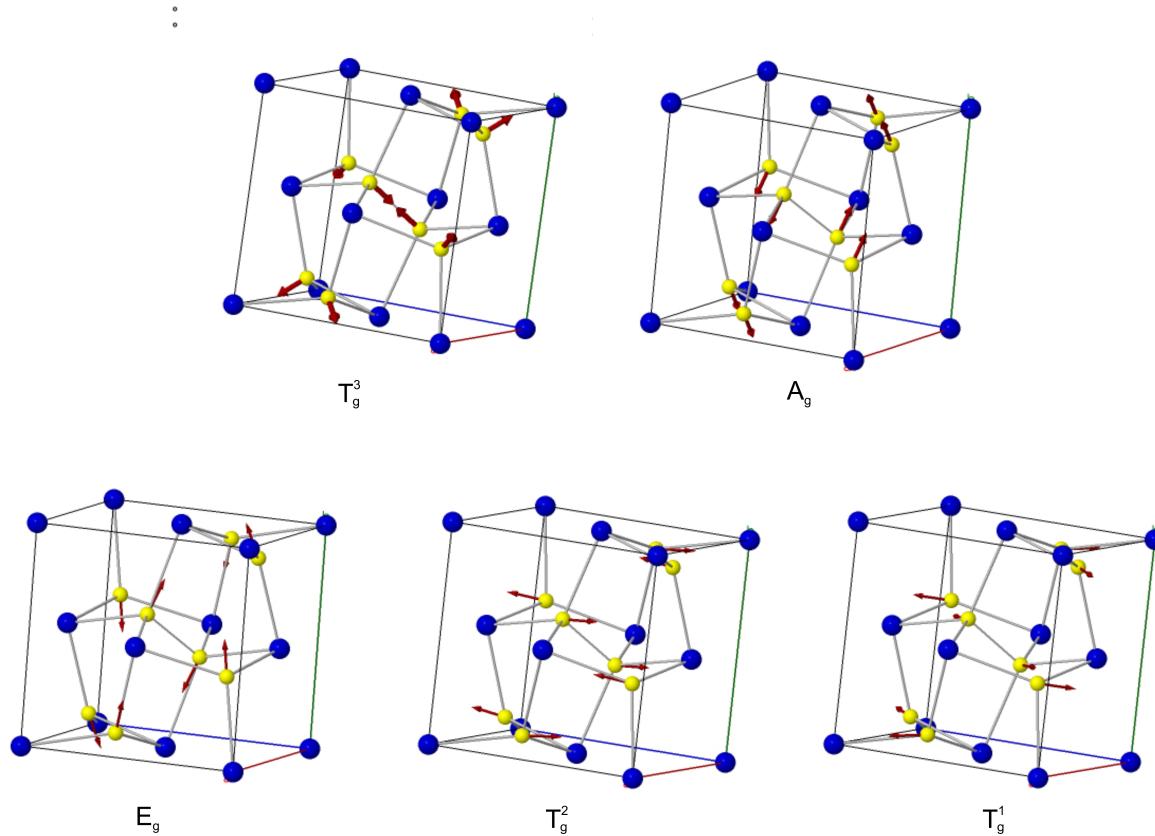


Abbildung 4.8: Raman-Moden für die Pyritstruktur (visualisiert mit [92])

Um die Bindungssituation der Hantel genauer zu analysieren wurden RAMAN- und IR-Spektren mit CRYSTAL09 berechnet. Alle berechneten Moden weichen nur leicht von den experimentell bestimmten ab. Die Stärke der Bindungen kann mit den Streckschwingungsmoden korreliert werden. Raman und IR-Untersuchungen in Pyritverbindungen ergeben, dass die Frequenzen der IR-aktiven Phononen die Stärke und den Ionencharakter der $M-Pn$ Bindung wiedergeben. Die Frequenzen der Raman-aktiven Phononen liefern Informationen über die Streckschwingung der Pn_2 -Hanteln [93, 73]. Die A_g Mode ist die symmetrische Streckschwingung der Pn_2 -Einheit. Die Energie korreliert mit der Bindungsstärke zwischen den Pnictidatomen. Die T_g Moden setzen sich aus Streck- und Drehschwingung zusammen. Ihre Energie liegt im Bereich der A_g Mode da ihr Hauptanteil die Streckschwingung der Pn_2 -Einheit ist. Am besten lässt sich dies für N_2 Einheiten mit 3-fach- (N_2) , 2-fach($[N_2]^{2-}$) und 1-fach-Bindung ($[N_2]^{4-}$) zeigen.

Die Streckschwingung in SrN_2 ($[N_2]^{2-}$) liegen bei 1380 cm^{-1} und für molekularen N_2 bei

2350 cm⁻¹ [72]. Die berechneten RAMAN-Moden der N₂ Einheiten von SiN₂ und PtN₂ liegen im Bereich einer Einfachbindung von 830 cm⁻¹. Die berechneten Steckschwingungen der P₂ Einheit für PtP₂ und SiP₂ liegen bei 493 cm⁻¹ und 474 cm⁻¹. Die experimentelle gefunden Werte liegen nur leicht über den berechneten. Die Streckschwingung für P-P-Bindungen im schwarzen Phosphor liegen bei 470 cm⁻¹. Für molekulares P₂ in einer Argon Matrix bei 774 cm⁻¹ und für P₄ bei 614 cm⁻¹ [94]. Daher kann man nur auf eine leichte Tendenz zu einer höheren Bindungsordnung für SIP₂ [73] und von einer Einfachbindung im PtP₂ ausgehen. Raman Messungen an As₄ Molekülen in einer Argon Matrix ergeben 3 Raman Moden wobei die Stärkste bei 350 cm⁻¹ gemessen wurde [95]. Die As-As Schwingung im PtAs₂ und SiAs₂ liegt unter diesen Werten.

Allgemein beobachtet man, dass die Energie der RAMAN und IR Moden in Richtung der schwereren Homologen stetig abnimmt. Die Streckschwingung der Pn₂ nimmt weniger stark zu als der Abstand vermuten lässt. Auch bei den Verbindungen, in denen der Abstand Si/Pt-Pn kleiner wird als der Hantelabstand bleiben diese Moden stärker. Die Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten. Sie zeigen einen schwachen abnehmenden Doppelbindungs-Charakter von den leichten zu den schweren Pn-Atomen. Die gefundene Pn-Pn Einfachbindung ist in Übereinstimmung mit der erwarteten [Pn₂]⁴⁻ Einheit. Man den erwarteten Trend von abnehmenden Bindungsstärken zu den schwereren Pn Atomen beobachten.

Tabelle 4.4: RAMAN-Moden für $\text{Pt}Pn_2$ und $\text{Si}Pn_2$ in $[cm^{-1}]$ aus CRYSTAL09 PBE Rechnung

	T_g^1	T_g^2	E_g	A_g	T_g^3
SiN_2	733	785	792	957	986
SiP_2	312	331	352	452	474
SiP_2 exp.[93]	329	337	353	461	485
SiAs_2	183	199	207	253	271
SiSb_2	121	131	136	178	180
SiBi_2	77	79	84	96	101
PtN_2	687	692	713	840	869
PtN_2 exp.[80]	676		743	860	891
PtP_2	356	369	428	467	493
PtP_2 exp.[96]	378	439	364	486	511
PtAs_2	215	223	253	276	294
PtAs_2 exp.[96]	223	262	214	278	295
PtSb_2	154	162	192	219	226
PtBi_2			91	111	118

Tabelle 4.5: IR Moden für $\text{Pt}Pn_2$ und $\text{Si}Pn_2$ in $[cm^{-1}]$ aus CRYSTAL09 PBE Rechnung

	T_u^1	T_u^2	T_u^3	T_{ug}^4	T_u^5
SiN_2	403	538	623	654	736
SiP_2	174	228	345	373	397
SiP_2 exp. [93]	179	225	366	391	411
SiAs_2	117	160	273	315	337
SiSb_2	58	58	235	285	297
SiBi_2	36	52	155	203	223
PtN_2	183	226	588	592	616
PtP_2	132	170	288	360	390
PtP_2 exp [97]	137	177	297	374	392
PtAs_2	111	156	185	245	259
PtAs_2 exp. [97]	110	-	183	248	262
PtSb_2	77	124	152	197	208
PtBi_2	42	74	88	132	142

4.8 Bader Analyse

Tabelle 4.6: Elektronegativitäten nach Pauling und Rochow

	Si	Pt	N	P	As	Sb	Bi
Elektronegativität (Pauling)	1.9	2.20	3.04	2.19	2.18	2.05	1.90
Elektronegativität (Rochow)	1.74	1.44	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67

Für die Verbindungen SiPn_2 und PtPn_2 wurde die Elektronendichtetopologie nach Bader [5] mit den Programm TOPOND09 [60] berechnet auf kritische Punkte analysiert. Die Elektronendichtetopologie, BCP und der Laplace wurden analysiert. Darüber hinaus wurde eine Integration der Nullflussflächen (ZFS = zero flux surfaces) durchgeführt um den Ladungstransfer zu bestimmen. Die atomaren Volumina aus den ZFS und den durch deren Integration resultierende Ladung können mit den Oxidationszuständen nicht gleichgesetzt werden, aber gut mit ihnen korreliert werden.

Der Oxidationszustand und die Stärke der Bindung in der Pn_2 Hantel hängen stark vom Elektronentransfer und den an der Bindung beteiligten Orbitalen ab. Die Bindungsordnung von der Pn_2 Einheit ist mit der Frage verbunden, wie groß der Elektronentransfer ist und wie stark dadurch antibindende Orbitale besetzt werden (siehe Abbildung 4.9). Auch die Coulomb Abstoßung spielt eine entscheidende Rolle [98, 84]. Geht man von einer ungeladenen Pn_2 Einheit aus, so besitzt sie 10 Elektronen und ist isoelektronisch zu C_2^{2-} wie in CaC_2 . Die $2\sigma_g$ und die $1\pi_u$ Orbitale sind mit 6 Elektronen voll besetzt, was zu 3-fach-Bindung und einem Bindungsabstand von 1.19 Å führt [99]. Das dazu isoelektronische ungeladene N_2 Molekül mit einer 3-fach-Bindung besitzt einen ähnlichen Bindungsabstand von 1.10 Å. Eine Besetzung von zwei zusätzlichen Elektronen in die $1\pi_g^*$ Orbitale bewirkt eine Schwächung der Bindung. Beispiel hierfür ist BaN_2 mit einem Stickstoff-Stickstoff Abstand von 1.23 Å [100, 101] und einer Stickstoff-Stickstoff Doppelbindung, wie sie in N_2H_2 vorkommt (1.21 Å). Bei weiteren 2 Elektronen gelangt man zu $[\text{Pn}_2]^{4-}$, das isoelektronisch zu F_2 ist und eine Bindungsordnung von eins nach sich zieht. Der Abstand beträgt 1.42 Å für N_2H_4 und F_2 . Abb. 4.9 zeigt ein qualitatives MO Schema der Molekülorbitale für $[\text{Pn}_2]$, $[\text{Pn}_2]^{2-}$ und $[\text{Pn}_2]^{4-}$. Zusätzliche Elektronen vom Platin bzw. Silicium besetzten antibindende Orbitale ($\pi^*; \sigma^*$) der Pn_2 Einheit und schwächen dadurch die Bindung. Die Bindungsordnung der Pn_2 -Einheit ($BO = \frac{B-AB}{2}$, B = Elektronen in bindenden Orbitalen; AB = Elektronen in antibindenden Orbitalen) sinkt dabei von drei auf eins. Ein ähnlicher Trend wird auch in der Reihe MN_2 ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) gefunden,

bei dem eine Verkürzung der N-N Bindung mit einer Abnahme der Elektronentransfer vom M zum N Atom erklärt wird.[71, 98].

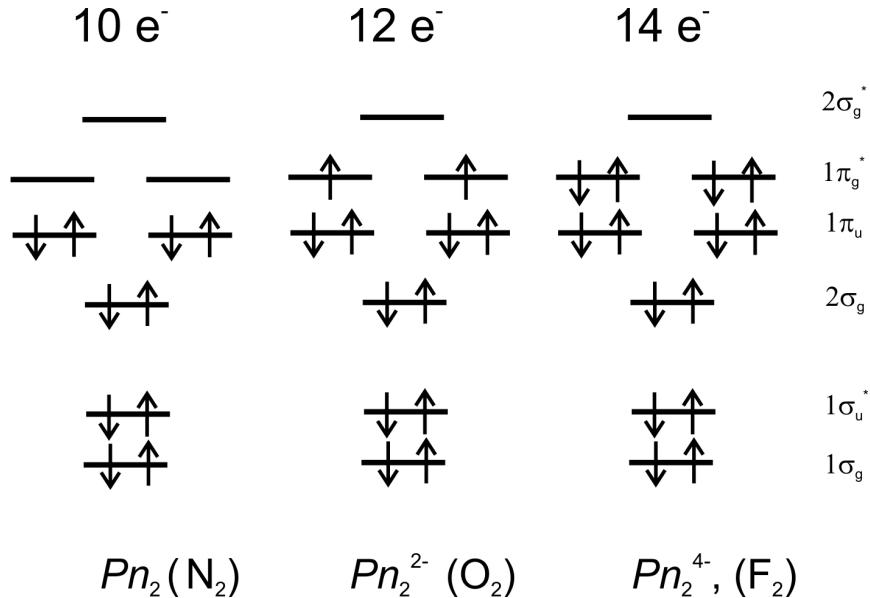


Abbildung 4.9: Quantitatives Energieniveauschema der Molekülorbitale für X_2 Einheiten

In der Reihe der Übergangsmetallpersulfide ergibt sich eine Bindungsverstärkung vom FeS_2 über CoS_2 zum NiS_2 . Wenn man von einem S_2^{2-} und einem M^{2+} ausgeht bedeutet dies eine Elektronenkonfiguration von ($Fe = d^6$, $Co = d^7$, $Ni = d^8$). Für Eisen führt die d^6 Konfiguration zu vollständig besetzten t_g^2 Orbitalen. In der S_2^{2-} Hantel sind gleichzeitig die antibindenden πp^* Orbitale besetzt. In Co^{2+} und Ni^{2+} werden auch die t_g^2 Orbitale besetzt und energetisch gegenüber den Orbitalen der S_2 Hantel abgesenkt. Dies ermöglicht einen Ladungstransfer von den antibindenden Hantel Orbitalen zum Metall. Dadurch wird die S-S Bindung gestärkt und kürzer. Der Verlauf kann anhand der Bindungsabstände der Schwefel Hantel beobachtet werden. Der Abstand der S_2 Hantel wird stetig verkleinert ($FeS_2 = 2.16 \text{ \AA}$, $CoS_2 = 2.11 \text{ \AA}$, $NiS_2 = 2.06 \text{ \AA}$ [102]). Bei den hier untersuchten Pn-Verbindungen dreht sich der Elektronentransfer für die schwereren Homologen um. Zunächst findet man noch in PtN_2 eine positive Ladung für Platin mit einem leichten Rücktransfer vom πp^* des $[N_2]^{4-}$.

Der berechnete Ladungstransfer ergibt sich aus der Nullflussflächenintergration gegen die Kernladung (siehe Formel: 2.49). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.7 und 4.8 zusammengefasst. Wie SiN_2 , zeigt PtN_2 positiv geladenes Platin. Es findet ein Ladungstransfer vom Stickstoff zum Platin statt. Die Ladung aus der ZFS Integration beträgt $1.12 e^-$. Der Ladungstransfer liegt für PtN_2 zwischen ionischen Bild $[N_2]^{4-}$ und kovalentem Bild

Tabelle 4.7: Ladungen, r_β und Atomvolumina von $\text{Pt}Pn_2$

Verbindung	Atom	Ladung [e^-]	V [\AA^3]	r_β [\AA]
PtN_2	Pt	1.12	85.21	0.978
	N	-0.565	50.03	0.712
PtP_2	Pt	-0.196	117.76	1.159
	P	0.089	97.47	1.089
PtAs_2	Pt	-0.526	131.89	1.206
	As	0.257	113.64	1.209
PtSb_2	Pt	-1.039	148.76	1.292
	Sb	0.521	150.83	1.394

Tabelle 4.8: Ladungen, r_β und Atomvolumina von $\text{Si}Pn_2$

Verbindung	Atom	Ladung [e^-]	V [\AA^3]	r_β [\AA]
SiN_2	Si	3.00	22.72	0.745
	N	-1.50	65.41	0.746
SiP_2	Si	1.70	57.81	0.897
	P	-0.854	127.47	1.086
SiAs_2	Si	0.819	89.27	1.084
	As	-0.415	144.51	1.230
SiSb_2	Si	0.218	115.74	1.254
	Sb	-0.110	192.52	1.421

$\text{Pt}_3\overset{+}{\text{N}}\overset{+}{\text{N}}\text{Pt}_3$ (4.12) näher an ersteren. Zusammen mit den Abständen und den berechneten Schwingsfrequenzen ist auf eine N-N-Einfachbindung zu schließen. Die Ladung ergibt sich aus stark polarisierten Bindungen zu Stickstoff entsprechend seiner höheren Elektronegativität. Im MO-Bild bedeutet dies die Besetzung der π p^* -Orbitale mit einer Rückbindung zu den Pt- e_g die im Pt(+IV) als Akzeptoren zur Verfügung stehen.

Für die übrigen Platinverbindungen findet ein invertierter Ladungstransfer statt. Ab PtP_2 ist das Platin negativ geladen. Für die anderen Verbindungen wird dieser Trend in Richtung Bismuth noch verstärkt. Negativ geladenes Platin wurde auch in Verbindungen Cs_2Pt und in CsAu gefunden [103]. Die Elektronen die vom Pnictidatom ans Platin übertragen werden, besetzten die 5d (e_g) Orbitale des Platin. Den Elektronentransfer kann mit einer Verschiebung der Platin 5d Anteile Richtung Fermienergie korreliert werden. Für PtSb_2 beträgt die Ladung vom Platin -1.039. Geht man von einem ionischen Modell aus sollten die d-Orbitale des Platin fast vollständig besetzt sein wohingegen die π und π^*

Orbitale des Antimon leer sind. In der Bandstruktur erkennt man, dass die e_g Orbitale für die schwereren Homologen zunehmend besetzt werden und die Bandlücke durch einen Überlapp von t_g^2 und e_g geschlossen wird. Die Trends folgen den Doppelbindungsregeln und den Elektronegativitätsdifferenzen der Atome.

Für die Siliciumverbindungen findet ein Ladungstransfer vom Silicium zu Pnictidatom statt, der sich in Richtung zum Antimon abschwächt. Aus der Nullflussflächenintegration erhält man für alle Verbindungen ein positiv geladenes Silicium. Für SiN_2 kann ein fast vollständiger Elektronentransfer angenommen werden. Dass heißt die 2s und p-Orbitale geben ihre Elektronen an das Stickstoff ab und besetzen dort die π^* Orbitale der N_2 Einheit. In der Bandstruktur kann man erkennen, dass die p-Orbitale des Silicium vollständig leer sind. Erst ab der Antimonverbindung findet man p-Anteile unterhalb der Fermienergie. Für die Pn_2 -Einheit ergibt sich, wenn man vom ionischen Modell und einem vollständigen Elektronentransfer ausgeht, eine $[Pn_2]^{4-}$ Einheit mit einer Bindungsordnung von 1. Der Ladungstransfer wird für die schweren Homologen immer kleiner, entsprechend der Elektronegativitätsdifferenzen.

Die atomaren Volumina spiegeln den Ladungstransfer aus der ZFS Integration wieder. Die Volumenunterschiede nehmen von 34 % beim SiN_2 bis zu 60 % für die SiAs_2 und SiSb_2 Verbindungen zu. Bei den Platinverbindungen besitzen die Pnictide ein größeres Volumen als das Platin. Das Verhältnis liegt beim PtN_2 bei 50 % und liegt beim PtSb_2 bei 1 zu 1. Die Änderung der Topologie der Ladungsdichte aufgrund eines verringerten Ladungstransfers und die daraus resultierende Form der Nullflussflächen äußert sich lediglich in weniger stark gewölbten Flächen zu den Nachbaratomen zu denen der Ladungstransfer stattfindet. Identische Nullflussflächen sind demnach ein gemeinsames Strukturmerkmal der Atome in den $\text{PtPn}2$ und $\text{SiPn}2$ Verbindungen

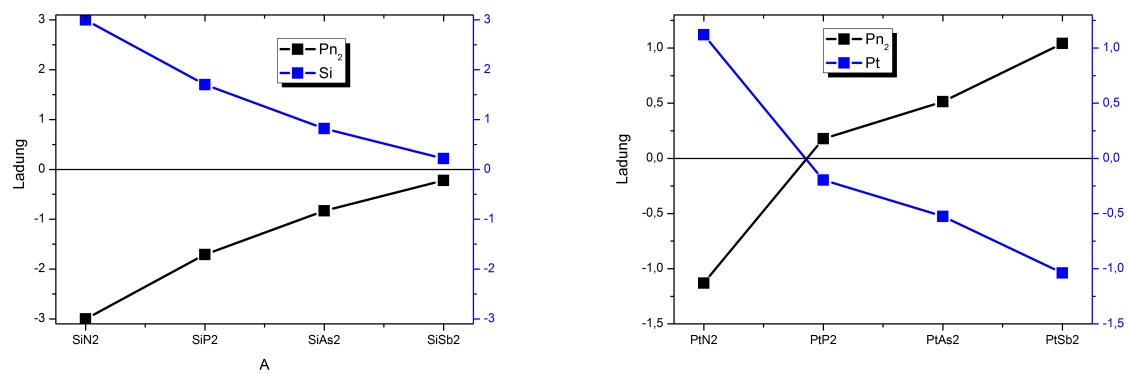


Abbildung 4.10: Ladungstransfer für die PtPn₂ uns SiPn₂ Verbindungen

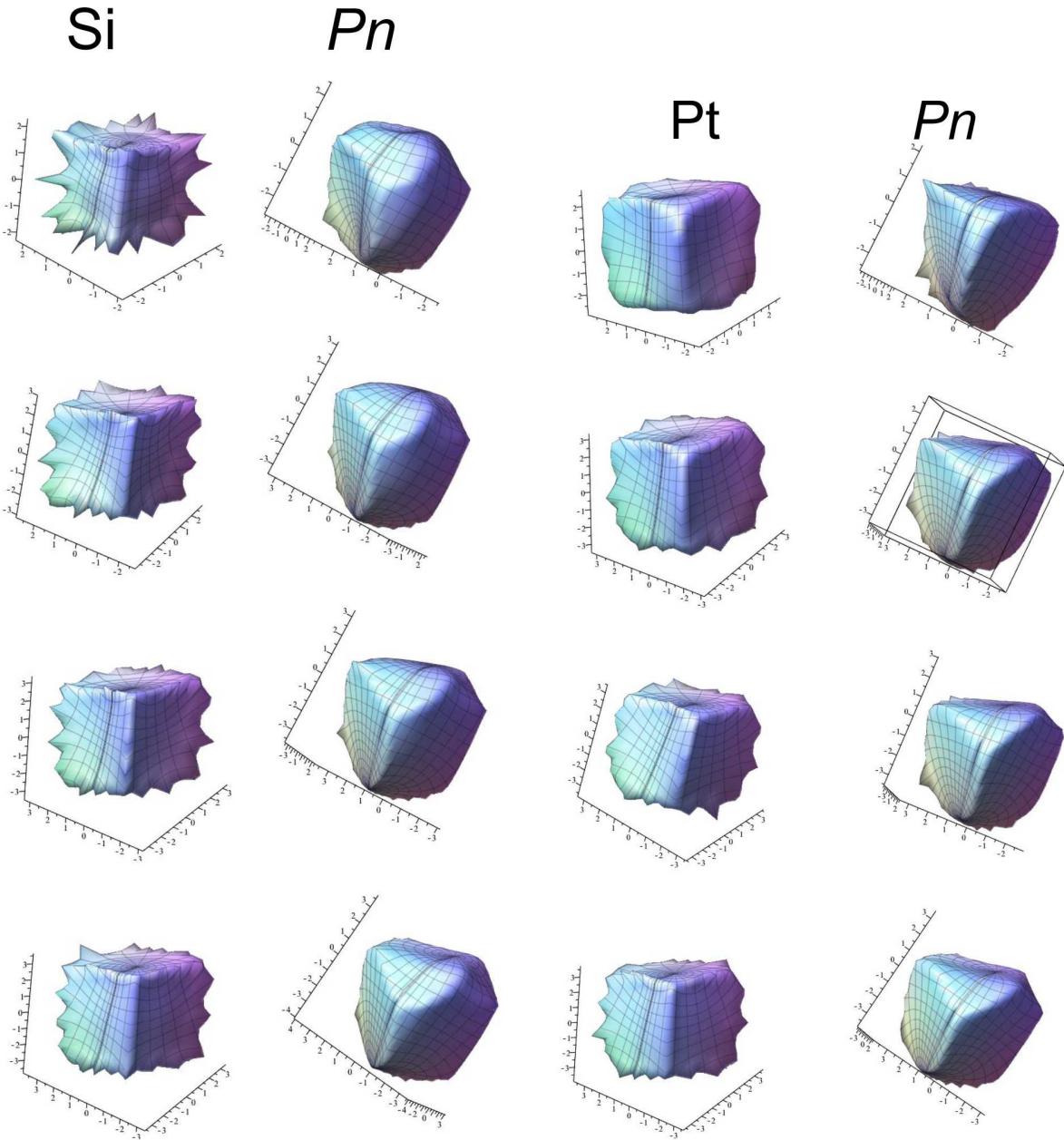


Abbildung 4.11: ZFS für $\text{Si}Pn_2$ und $\text{Pt}Pn_2$

Nach Bader liegt der Unterschied zwischen einer kovalenten und einer ionischen Bindung in ihrer Elektronenverteilung am BCP. In der Pyritstruktur findet man (3,-1) bindungskritische Punkte zwischen den Schwefelatomen und zwischen dem Eisen- und Schwefelatom (siehe Abbildung: 4.12). Die Charakterisierung der BCP's erfolgt durch die Analyse der Werte des $\nabla^2 \rho$, Elliptizität und dem Wert der Elektronendichte.

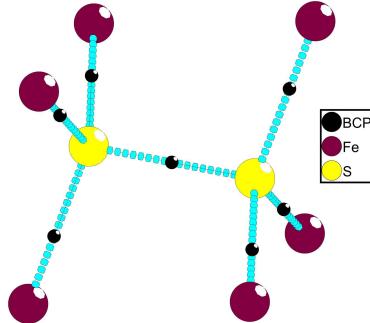


Abbildung 4.12: Koordination der Pn_2 -Einheit mit BCP's als schwarze Punkte

Der BCP im Schwerpunkt der Hantel liegt im Zentrum der Elementarzelle auf (1/2, 1/2, 1/2). Die Elliptizität weist zwischen den Pnictidatomen immer einen Wert von 0 auf. Die Elliptizität zwischen den A -Atomen und den Pn -Atomen weicht für alle Verbindungen von 0 ab. Die Bindungspfade sind in diesen Fällen keine Geraden mehr, was auf eine Polarisierung der Bindung hindeutet, wie wir sie auch in SiP_2 gefunden haben [73]. Den höchsten Wert der Elliptizität findet man beim SiN_2 , welches damit die größte Polarisierung aufweist. Dies liegt an dem großen Unterschied der Elektronegativität.

Tabelle 4.9: Eigenschaften an den (3,-1) BCP für $SiPn_2$

Verbindung	Bindung	ρ [e ⁻]	$\nabla^2 \rho$	Elliptizität	ELF
SiN_2	N-N	0.252	-0.204	0	0.842
	Si-N	0.095	0.251	0.067	0.212
SiP_2	P-P	0.118	-0.156	0	0.892
	Si-P	0.074	-0.061	0.029	0.664
$SiAs_2$	As-As	0.075	-0.001	0	0.716
	Si-As	0.065	-0.053	0.023	0.827
$SiSb_2$	Sb-Sb	0.063	-0.028	0	0.772
	Si-Sb	0.056	-0.033	0.018	0.822

In der 3-dimensionalen Darstellung des Laplace kann man die Schalenstruktur der Atome erkennen und die Bindungspfade zwischen den Atomen. Bei beiden Phosphorverbindungen gibt es zwischen der Phosphoreinheit ein Doppelmaximum. Der Wert des Laplace

Tabelle 4.10: Eigenschaften an den (3,-1) BCP für $PtPn_2$

Verbindung	Bindung	$\rho [e^-]$	$\nabla^2 \rho$	Elliptizität	ELF
PtN_2	N-N	0.302	-0.403	0	0.864
	Pt-N	0.120	0.344	0.036	0.320
PtP_2	P-P	0.122	-0.173	0	0.916
	Pt-P	0.096	0.056	0.009	0.538
$PtAs_2$	As-As	0.080	-0.007	0	0.742
	Pt-As	0.083	-0.062	0.01	0.484
$PtSb_2$	Sb-Sb	0.067	-0.037	0	0.803
	Pt-Sb	0.072	-0.024	0.015	0.531

zwischen den Pn -Atomen macht von den Phosphorverbindungen zu den Arsenverbindungen einen Sprung und wird fast positiv. Die e^- Dichte am BCP nimmt stark ab, sodass der kovalente Bindungscharakter immer mehr abnimmt und man ab Arsen nur noch von einer schwach kovalenten Bindung ausgehen kann. Der Wert aus Gleichung (2.51) geht immer mehr Richtung eins. Die Unterschiede zwischen dem Elektronenmaximum und dem Elektronenminimum nehmen in Richtung Antimon zunehmend ab. Die Elektronendichte am BCP nimmt bei den $SiPn_2$ Verbindungen stärker ab als in den $PtPn_2$ Verbindungen. Die e^- Dichte am BCP zwischen den Antimonverbindungen ist in $SiSb_2$ geringer als in $PtSb_2$. Der Laplace und die e^- Dichte deuten für die $Pn-Pn$ Bindung eine kovalente Bindung an die in Richtung Bismut schwächer wird. Zwischen dem Pt/Si und dem Pn -Atom kann man für Stickstoff, Phosphor und Arsen von einer polarisiert kovalenten Bindung ausgehen. Ab Antimon deuten die Werte auf einen metallischen Bindungscharakter hin.

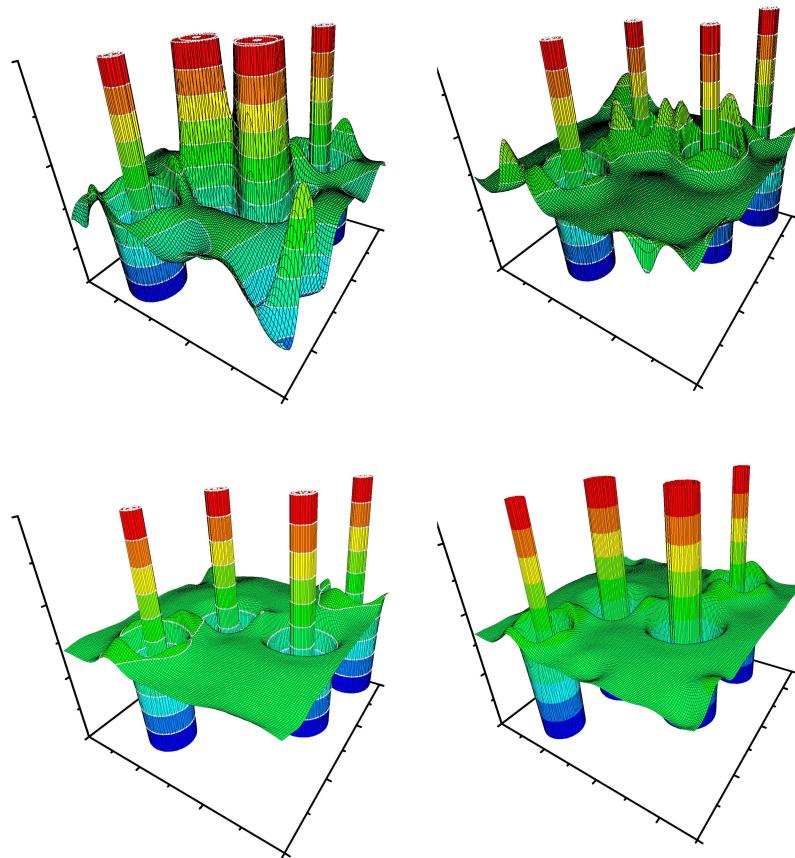


Abbildung 4.13: Laplace für SiPn_2 Verbindungen

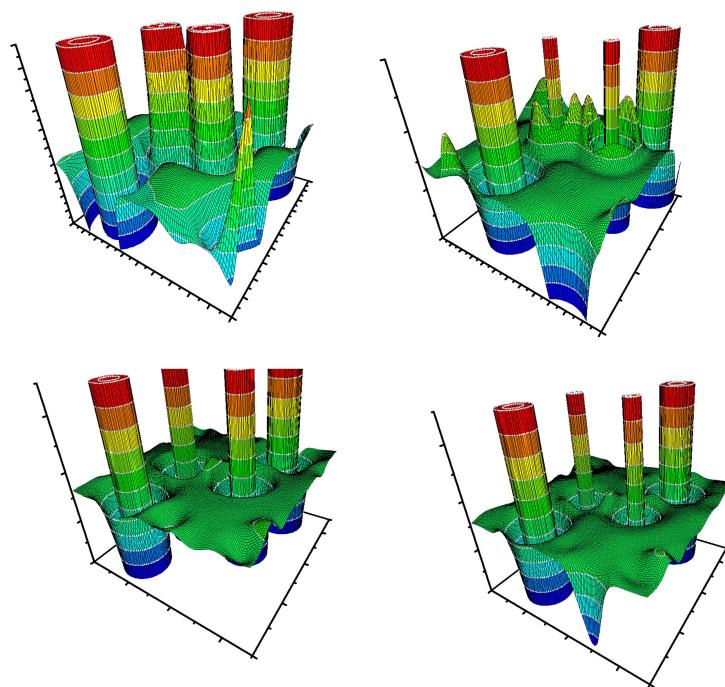


Abbildung 4.14: Laplace für PtPn_2 Verbindungen

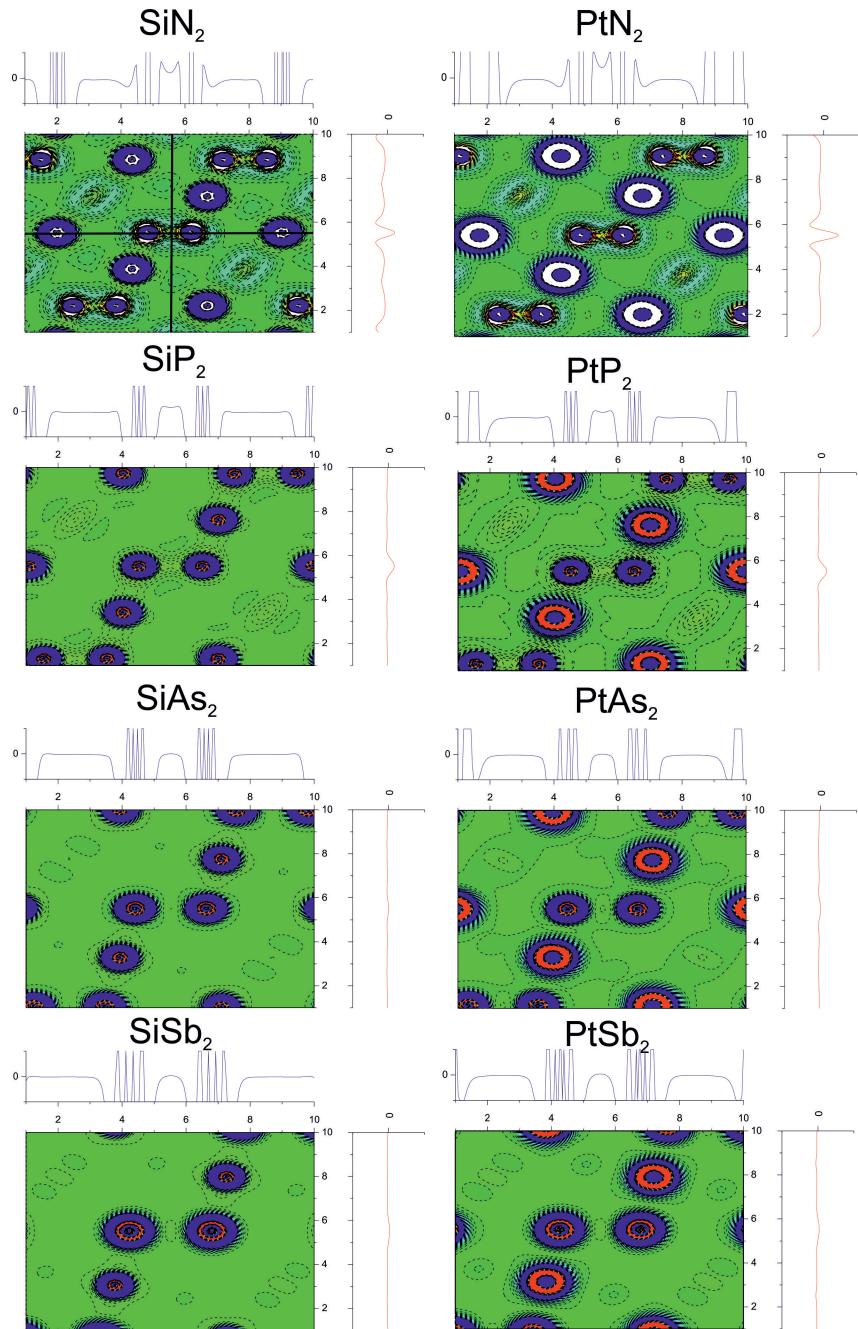


Abbildung 4.15: 2D und 1D Darstellung des Laplace

4.9 Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)

Die ELF wurde mit den Programmen CRYSTAL98 [104] und TOPOND98 [60] mit *allelectron* Basissaätzen berechnet und in Abbildung 4.16 für die (110) Ebene aufgetragen. Diese schneidet die Pn_2 Hantel und die jeweils benachbarten Platin bzw. Siliciumatome. Alle Atome zeigen eine sphärische Verteilung der inneren Schalen. Diese Elektronen sind nicht an der Bindung beteiligt [105]. Höhere ELF Werte zwischen den Atomen oder an den BCP's können ein Hinweis auf eine kovalente Bindung sein [39].

In allen $SiPn_2$ und $PtPn_2$ Verbindungen gibt es ein Maximum in der ELF im Zentrum der Pn Hantel. Außerdem findet sich bei den $SiPn_2$ Verbindungen ein weiteres Maximum zwischen dem Si und dem Pn -Atom. Dieses Maximum befindet sich nicht in der Mitte und ist je nach Verbindung zu einem der beiden Atome hin verschoben. Die Verschiebung des ELF Maximums korreliert mit den Elektronegativitätsdifferenzen und der daraus resultierenden Polarisierung der Bindung. Das ELF Maximum zwischen dem Si und Pn -Atom liegt nicht auf dem BCP. Deshalb sind die ELF Werte nicht dem Maximalwert der ELF zwischen diesen Atomen gleichzusetzen, da die Werte am BCP berechnet werden. Die ELF Maxima zwischen dem Silicium und dem Pn -Atom bewegen sich alle zwischen einem Wert von 0.6 und 0.8. Eine Ausnahme bildet die SiN_2 Verbindung mit einem Wert von 0.2 am BCP. Das ELF Maximum ist sehr stark Richtung Stickstoff verschoben. Aus der Abbildung geht hervor, dass das ELF Maximum von SiN_2 einem Wert von 0.8 bis 0.9 haben müsste. Der Mittelpunkt des ELF Maximums liegt nicht in der Mitte einer hypothetischen Linie vom Silicium zum Pn , was auf eine polarisierte kovalente Bindung hindeutet [73]. Die ELF Werte zwischen dem Pn -Atomen nehmen vom Stickstoff zum Antimon hin ab. Dies steht im Einklang mit einer schwächer werdenden Bindung zwischen den Atomen.

In der Platin Reihe kann man kein ELF Maximum zwischen Platin und dem Pn -Atom finden. Jedoch weisen die Platinatome eine Strukturierung der ELF auf, die auf eine Bindungsbeteiligung der d-Orbitale zurückzuführen ist [105]. Das ELF Maximum zwischen den Pn -Atomen zeigt für die Platinverbindungen höhere ELF Werte als für die Siliciumverbindungen. Eine Ausnahme bilden die beiden Stickstoffverbindungen. Ein ELF Maximum der Pnictidatome in Richtung Platin ist nur für die Phosphor und Stickstoffverbindungen zu beobachten, was auf eine Beteiligung der p-Orbitale an einer Bindung zum Platin hindeutet. Die ELF am BCP zwischen Platin und Pn bewegen sich um die 0.5 und nehmen hin zum Antimon einen immer breiteren Bereich ein. Dies kann mit einem stärker werdenden metallischen Charakter erklärt werden. Die ELF Abbildungen von metallischen Verbindungen zeichnen sich durch große Bereiche mit ELF-Werten von ca. 0.5 aus, welcher

für ein homogenes Elektronengas charakteristisch ist. Für die schwereren Homologen der untersuchten Verbindungen werden die Differenzen zwischen Minima und Maxima immer geringer und die Bereiche eines homogenen Elektronengases immer größer. Ähnliches beobachtet man auch in der Elektronendichtheverteilung in der Unterschied zwischen BCP und RCP immer geringer wird. Die ELF Werte zwischen den Silicium und dem Pn Atom bewegen sich kontinuierlich über denen der Platinverbindungen. Die Platinatome zeigen kein Maximum in der ELF zum Pn -Atom, jedoch weist die Strukturierung der d-Orbitale der Pt-Atome auf eine Beteiligung an einer Bindung hin [105].

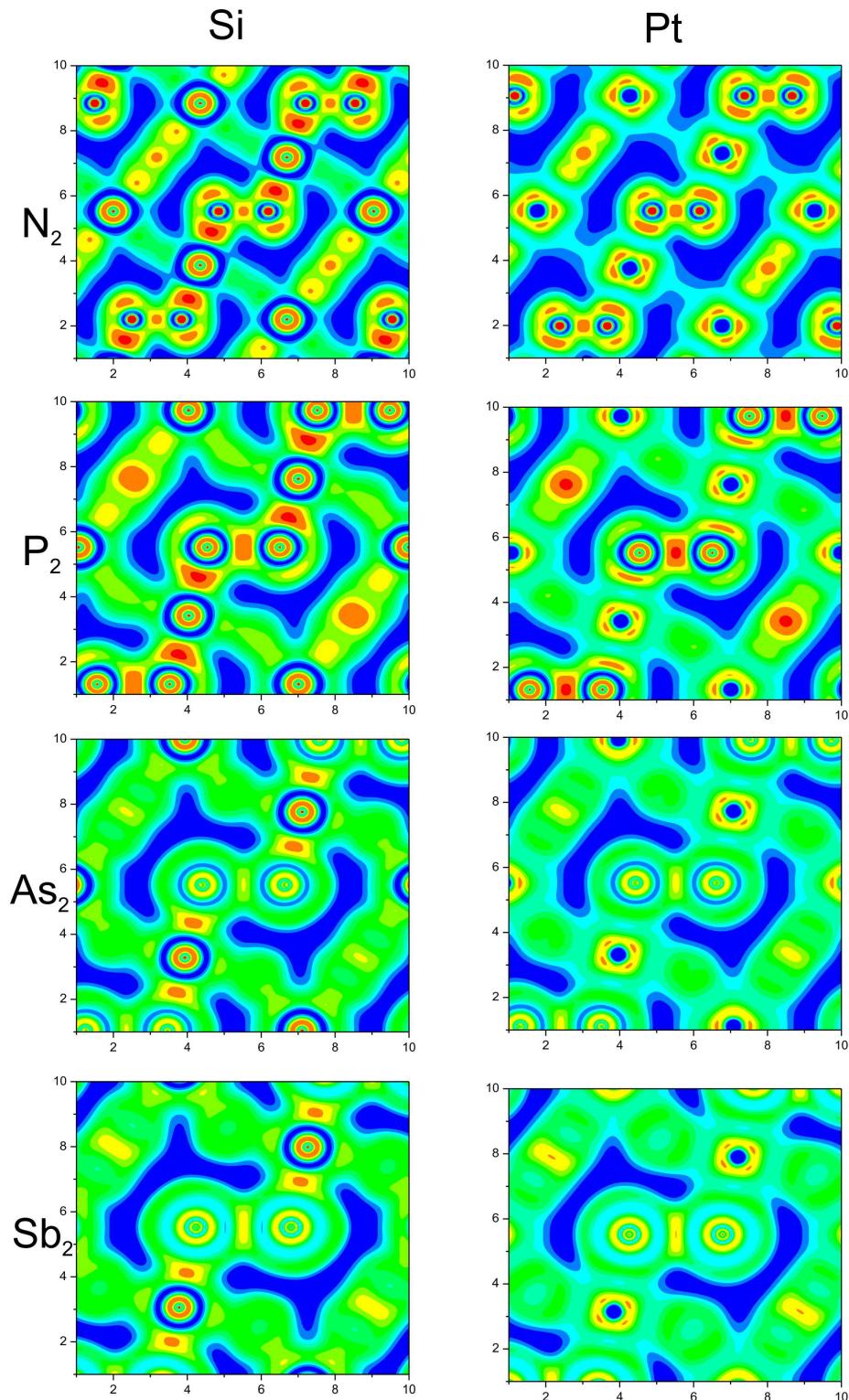


Abbildung 4.16: ELF für die 110 Ebene

Kapitel 5

Analyse der Energiehyperfläche von Verbindungen mit Pyritstruktur

5.1 Einleitung

Ein Konzept um neue Verbindungen in der Festkörperchemie zu generieren ist das Abrastern der kompletten Energiehyperfläche bei 0 Kelvin [106]. Diese Hyperfläche ist exakt definiert und sie ermöglicht es neue metastabile Phasen zu identifizieren und die Umwandlungsenergien abzuschätzen.

Die Fläche wird nach lokalen und globalen Minima abgerastert. Über welchen Syntheseweg oder ob diese Phase überhaupt erreichbar ist, kann die Energiehyperfläche keine Informationen geben [106, 107]. Der hier präsentierte Ansatz vereinfacht die Abbildung der kompletten Hyperfläche und reduziert sie auf die Orientierung der Hantel in der Oktaederlücke die damit Charakteristika der Pyrit-, Markasit-, NaO_2 - und CaC_2 -Modifikationen einschließt. Über die Orientierung der Hantel gelangt man leicht in andere vom Pyrit verwandte Strukturen [7, 6, 8]. Die Stabilität von solchen Nebenminima und die Energiebarriere zwischen ihnen wird genauer untersucht. FeS_2 in der Pyritstruktur dient hierbei als Modellverbindung für Strukturen mit homoatomaren Hanteln. Bei der Pyritstruktur sind die S_2 Einheiten entlang der Raumdiagonalen ([111] Richtung siehe Abbildung 4.12) orientiert. Bei der Berechnung der gesamten Energiehyperfläche der Hantelrotation wird der Übergang zwischen verschiedenen Orientierungen, der Übergang von lokalen und globalen Minima und deren Übergangsenergie gezeigt.

5.2 Ansatz und Ergebnisse

Die Simulation der Energiehyperfläche in Abhängigkeit von der Orientierung der Hantel in einer oktaedrischen Umgebung ist ein komplexer Ansatz und es ist entscheidend welche Parameter bei der Rechnung optimiert werden sollen. Der VASP code ermöglicht es, separat die Form der Elementarzelle, das Volumen und oder die Position der Ionen zu optimieren (siehe Tabelle: 5.1). Die Herausforderung bestand darin, welche Parameter man optimieren kann, ohne die Orientierung der Hantel komplett zu ändern. Im INCAR file der ISIF flag für die verschiedenen Optimierungsmethoden verantwortlich. Um die

Tabelle 5.1: Optimierungsmöglichkeiten bei VASP

ISIF	cal. force	cal. stress tensor	relax ions	change cell shape	change cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	yes trace only	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

Hantel in der vorgegebenen Orientierung zu belassen ist der ISIF Wert 5, 6 und 7 logisch, da hier Volumen und Form der eingegebenen Zelle optimiert werden können, ohne dass die Orientierung der Hantel verloren geht. Wenn es einen Phasenübergang in Abhängigkeit von der Orientierung geben soll, ist es sinnvoll Volumen und Form zu optimieren. Wenn die Ausrichtung sehr flexibel d.h. die Energiebarriere gering zwischen den verschiedenen Orientierungen ist, macht es mehr Sinn nur die Form zu optimieren, da die Zelle nicht so schnell auf die unterschiedlichen Orientierungen reagieren kann. Je nachdem ob man den Fokus auf Phasenübergänge oder auf die Mobilität der Hantel richten will, sind verschiedene Ansätze notwendig. Die so erhaltene Hyperfläche kann Hinweise geben, warum verschiedene Orientierungen stabil sind. Die hier gezeigte Hyperfläche (Abbildung 5.2) wurde mit ISIF 6 gerechnet.

Die Orientierung der S_2 Einheit kann unter Verwendung von zwei Winkeln beschrieben werden (Polar und Azimuth Winkel Abbildung: 5.1) Die Berechnungen wurden für die vertikalen Winkel von $0^\circ - 45^\circ$ und für die horizontalen von $0^\circ - 90^\circ$ in Schritten von 5° durchgeführt. Der Ansatz der Berechnung für die Hantelrotation gestaltete sich wie folgt:

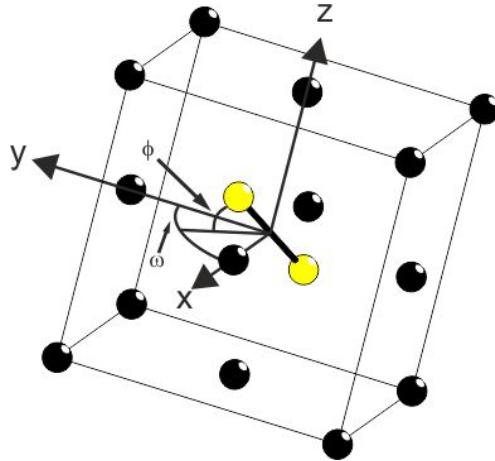


Abbildung 5.1: Winkel für die Orientierungsbestimmung der Hantel

1. Strukturoptimierung in der Pyritstruktur ($Pa\bar{3}$).
2. Transformation von Raumgruppe 205 nach Raumgruppe 1.
3. Transformation in Polarkoordinaten.
4. Erstellen der Lageparameter in Abhängigkeit der Hantelorientierung.
5. Erstellen der VASP INCAR file.

Der Input wurde mit einer Excel-Tabelle generiert. Um die x, y und z Koordinaten der Schwefelatome zu berechnen wurden folgende Formeln für die Rücktransformation von Kugelkoordinaten verwendet. Der Abstand r wurde berechnet, indem man die Hälfte des Hantelabstandes aus der Formel 4.2 nimmt.

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (5.1)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (5.2)$$

$$z = r \cos \phi \quad (5.3)$$

Die Rotation wurde in Abständen von 5 Grad gemessen und zu einer 3D-Hyperfläche zusammengefügt. Die Übergangsenergie von einem Minimum ins nächste ist in der Größenordnung wie sie zwischen den Strukturtypen Pyrit und Markasit gefunden wird [6, 7]. Um eine genauere Berechnung im Minimum abschätzen zu können müssen kleinere Intervalle gewählt werden was aber aufgrund der begrenzten Rechenkapazitäten nicht möglich war.

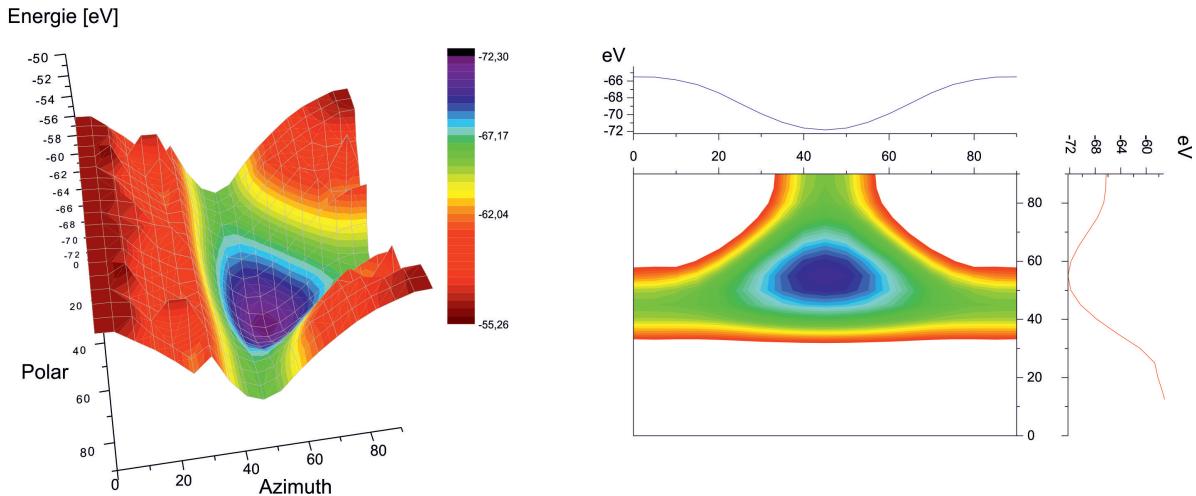


Abbildung 5.2: Energiehyperfläche in Abhängigkeit der Orientierung der Hantel in FeS_2

Um den Ansatz auch mit anderen DFT Programmen zu vergleichen wurde die Hantel-rotation der Verbindung PtCO mit FPLO9 berechnet. Die hypothetische Verbindung ist isoelektronisch zu PtN_2 . Die Zellgeometrie kann bei FPLO nicht automatisch optimiert werden und wurde bei der Rotation gegenüber der VASP Rechnung nicht verändert. Der Schwerpunkt der CO Hantel befindet sich nicht im Mittelpunkt der Elementarzelle. Deswegen gibt es nur ein globales Minimum und mehrere Nebenminima. Die Rechnungen zeigen ein globales Maximum der Hantel in der Orientierung bei 45° und einen Übergang mit niedrigster Energie über eine der Seiten. Der hier gezeigte Ansatz der Energiehyperfläche zeigt eine Möglichkeit Umwandlungsenergien ausgehend von der Pyritstruktur zu berechnen.

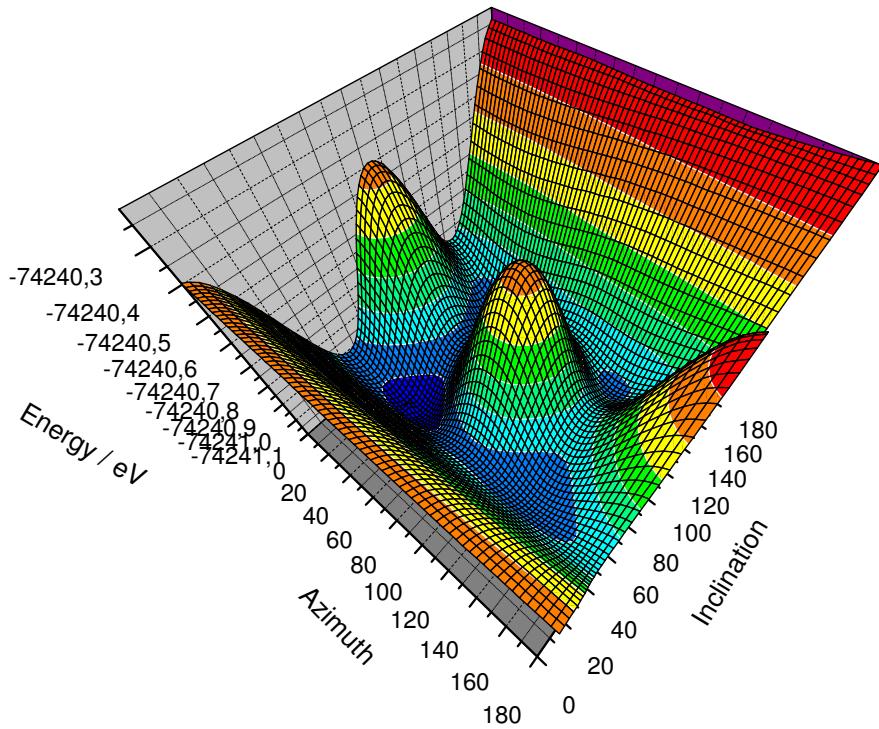


Abbildung 5.3: Energiehyperfläche von PtCO in Abhängigkeit der Orientierung der Handel

Kapitel 6

$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

6.1 Einleitung

$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ gehört zur Gruppe der ternären Chalkogenide, die als HAP beschrieben werden. Sie kristallisiert im Strukturtyp des Shandits ($\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$, $R\bar{3}m$) und wurde in unserem Arbeitskreis intensiv wegen seiner besonderen magnetischen Eigenschaften untersucht. Der magnetische Phasenübergang von para- auf ferromagnetisch liegt bei $T_C = 176$ K zeigt[10]. HAP-Verbindungen besitzen die allgemeine Zusammensetzung $A_2M_3Ch_2$. Hierbei entspricht A einem Element der 3. oder 4. Hauptgruppe ($A = \text{In, Sn, Pb, Tl}$), M einem Übergangsmetall ($M = \text{Co, Ni, Rh, Pd, Pt}$) und Ch Schwefel, Selen oder Tellur. Der Strukturtyp zeigt eine hohe Flexibilität, was seine Zusammensetzung betrifft und zu unterschiedlichsten Eigenschaften führt. Tabelle 6.1 zeigt alle bisher experimentell zugänglichen Verbindungen dieses Strukturtyps.

DFT Rechnungen zeigten, dass die Verbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ nach Coey [108] die elektronische Struktur eines I_A halbmetallischen Ferromagneten besitzt [9, 109, 10]. Die Verbindung zeigt ein DOS Maximum an der Fermienergie. Es kommt zu einer Instabilität nach Stoner [24], welche zu einer Spinpolarisierung führt. Dabei wird ein Spinkanal (spin-up) halbleitend der andere metallisch (spin-down). Solche elektronischen Strukturen werden auch für Heuslerverbindungen, CrO_2 , Fe_3O_4 und Doppelperowskite gefunden und sind für zukünftige Anwendungen in der Spintronic interessant [110].

Die Verbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bildet den Mittelpunkt der folgenden experimentellen und quantenchemischen Analysen, um bisher noch ungeklärte Fragen genauer zu betrachten.

Die Bindungen in $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ wurden durch Matoba et. al. [111] durch XPS und DFT Rechnungen untersucht. Sie schlossen aufgrund der Peakverhältnisse bei den XPS-Daten

Tabelle 6.1: Übersicht an HAP-Verbindungen (mit $R\bar{3}m$ Struktur soweit nicht anders angegeben)

	In	Sn	Tl	Pb
Co	$\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$	$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$		
	$\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Co}_3\text{S}_2$	$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$		
Rh	$\text{In}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$	$\text{Sn}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$	$\text{Tl}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$	$\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$
	$\text{In}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$		$\text{Tl}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$	$\text{Pb}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$
Ni	$\text{In}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$	$\text{Sn}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$	$\text{Tl}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$	$\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$
	$\text{In}_2\text{Ni}_3\text{Se}_2$		$\text{Tl}_2\text{Ni}_3\text{Se}_2$	$\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{Se}_2$
Pd			$\text{Tl}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$	$\text{Pb}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$
			$\text{Tl}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$	$\text{Pb}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$ $\text{Pb}_2\text{Pd}_3\text{Te}_2$
Pt				$\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{S}_2$ ($P2_1/m$) $\text{Pb}_2\text{Pt}_3\text{Se}_2$ ($Cmcm$)

und den Elektronendichten der Sattelpunkte zwischen dem Cobalt und Zinn bzw. Schwefelatomen auf eine ionische zwischen Co und Schwefel und eine metallische Bindung zwischen Cobalt und Zinn in der Kagomé Schicht.

Der Magnetismus im $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ist stark anisotrop und beträgt theoretisch $1 \mu_b$ pro 3 Cobaltatome [9]. Suszeptibilitätsmessungen an einem Einkristall bestätigten die hohe Anisotropie des Magnetismus. Der Magnetismus erreicht in der c_{hex} Richtung ein Maximum, während er entlang der a_{hex} Achse komplett verschwindet [9]. Das Sättigungsmoment beträgt $0.9\mu_b$ pro Formeleinheit. Man kann den Magnetismus nicht über lokalisierte magnetische Momente erklären, sondern muss ihn Bandferromagnetismus beschreiben werden.

Der erste Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Verbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$. Um die hohe Anisotropie der Bindung und die magnetischen Eigenschaften zu verstehen wurden unterschiedliche Experimente durchgeführt. Der Phasenübergang von paramagnetisch zu ferromagnetisch und das Sättigungsmoment wurde mittels Messungen mit einem SQUID bestimmt. Um mögliche strukturelle Änderungen um den Curie-Punkt (Magnetonstriktionseffekte) zu identifizieren wurden Messungen am DELTA Synchrotron in Dortmund durchgeführt. Die magnetische Überstrukturstruktur von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ wurde mittels Neutronenmessungen an Pulverproben am hochauflösenden Pulverdiffraktometer ECHIDNA [112, 47] am ANSTO Institut in Sydney bei unterschiedlichen Temperaturen ober und unterhalb der Curie Temperatur untersucht.

Im 2. Teil dieses Kapitels wurden ausgehend von der Schwefelverbindung Selensubstituierte Proben untersucht. Den Hintergrund der Selen Substitution am $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ stellen DFT Rechnungen dar, die zeigen, dass eine Volumenvergrößerung der Zelle mit einer Stabilisierung des magnetischen Moments korreliert und ein Wert von $1 \mu_b$ realisiert werden könnte. Durch die isoelektronische Substitution von Selen durch Schwefel kann eine Vergrößerung der Elementarzelle erreicht werden ohne die elektronische und kristallografische Struktur zu ändern. Die Substitution und deren Auswirkung auf den Magnetismus wurde mit Neutronendiffraktometrie, Tieftemperatur-XRD, Suszeptibilitäts- und Mößbauer-Messungen genauer untersucht.

6.2 Strukturbeschreibung

$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ kristallisiert in der Shanditstruktur. Das Mineral *Shandit* $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ wurde von Ramdohr [113] anhand Gesteinsproben aus Tasmanien erstmals beschrieben. Ramdohr benannte seine neue Entdeckung nach dem bekannten schottischen Petrologen Professor S. J. Shand. Bereits 1944 gelang Du Preez die erste Darstellung von synthetischem *Shandit* $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ [114]. Er verglich die neue Verbindung mit den kürzlich zuvor entdeckten Pakerit und hielt die Reihe $\text{Pb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ni}_3\text{S}_2$ fälschlich für isotyp. Ramdohr dagegen erkannte den Unterschied und löste die *Shandit*-Struktur. Peacock und McAndrew bestimmten die Kristallstruktur am Einkristall und bestätigte, dass das Röntgenpulverdiffraktogramm des *Shandites* aus Tasmanien identisch zum synthetisch hergestellten $\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ ist [115]. Aus einer vollständigen Symmetriebestimmung des $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ resultieren 4 Atomlagen (Sn1, Sn2, Co und S) mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166). Die Struktur kann sowohl rhomboedrisch als auch hexagonal aufgestellt werden. Cobalt nimmt in der hexagonalen Aufstellung die 9d (0.5, 0, 0.5) Position ein und bildet eine Kogomé Schicht aus. Es gibt 2 unabhängige Zinnlagen mit unterschiedlicher Koordination. Während Sn1 auf 3a (0, 0, 0) über und unterhalb der Cobalt Kagomé Schicht liegt, befindet sich die Sn 2-Lage auf 3b (0, 0, 0.5) in der Kagomé Schicht. Die 3b Position hat eine hexagonale planare Koordination zu den Cobaltatomen mit zusätzlich 2 linear koordinierten Schwefelatomen. Die 3a Lage befindet sich zwischen den Cobalt Kagomé Schichten und wird durch je 3 Cobaltatome oberhalb und unterhalb der Schicht koordiniert. Der Schwefel befindet sich auf einer 6c Lage (0,0,z) und wird seinerseits von einer leicht verzerrt kubischen Teilstruktur aus Sn(1) und Sn(2) zentriert. Die Cobaltatome befinden sich in verzerrt tetragonal-bipyramidalen S_2Sn_4 Koordination. Durch die Besetzung der Hälfte der kubischen Sn-Teilstruktur durch

Cobalt und der trigonalen Symmetrie kommt es zu einer Eckenverknüpfung der besetzten Co-Lagen in denen Co-Co-Kontakte über flächenverknüpfte Sn_4S_2 -Bipyramiden auftreten. Die Symmetrie legt alle Positionen bis auf den z-Wert des Schwefels fest. Der z-Wert bestimmt den Schwefel Metall Abstand und den Winkel zwischen $M\text{-}Ch\text{-}M$. Für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ liegt der z-Wert bei 0.283.

Tabelle 6.2: Atompositionen in der *Shandit*-Struktur in der hexagonalen Aufstellung

Atom	Wycoff position	x	y	z
<i>M</i>	9d	0.5	0	0.5
<i>A1</i>	3a	0	0	0
<i>A2</i>	3b	0	0	0.5
<i>Ch</i>	6c	0	0	z

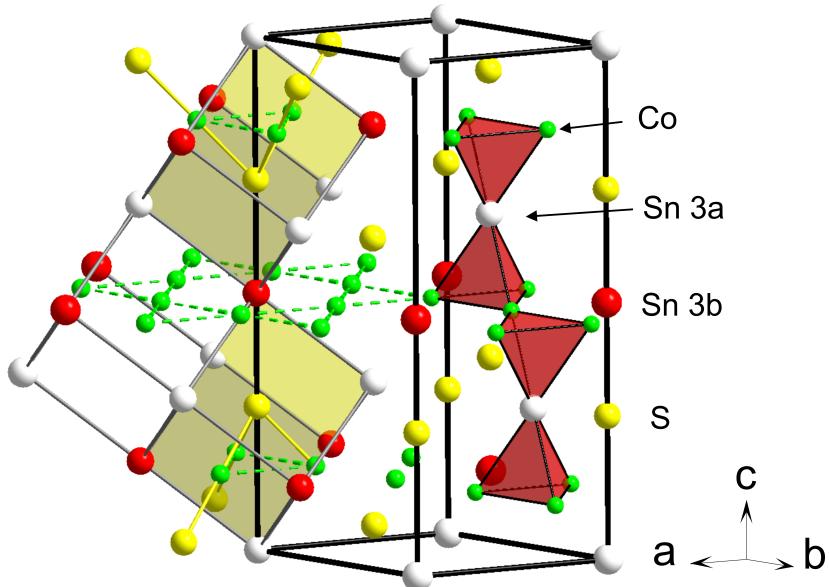


Abbildung 6.1: Hexagonale Aufstellung von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ [10]

6.3 AIM Analyse

Verbindungen, die in der gleichen Struktur kristallisieren, zeigen die gleiche Topologien. Abbildung 6.2 zeigt die Nullflussflächen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ nach Bader [1] für die verschiedenen

Atomlagen. Die Koordination und die Wechselwirkung zu benachbarten Atomen kann aus der Form der ZFS analysiert werden. Die Ergebnisse, die man aus der ZFS bekommt, sind zum einen das Atomvolumen und zum anderen die Ladung aus der Nullflussflächenintegration. Die Werte sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die beiden Zinnlagen besitzen fast die gleiche Ladung ($\text{Sn1} = 0.638 \text{ } e^-$, $\text{Sn2} = 0.646 \text{ } e^-$) und zeigen damit keine gemischten Valenzen oder Disproportionierung an. Schwefel ist negativ geladen ($\text{S} = -0.612 \text{ } e^-$) und Cobalt besitzt keine Ladung. Die Annahme aus XPS Messungen [109], dass es sich um ein Sn^{2+} Co^0 und S^{2-} handelt, kann aus der Bader Analyse eher die HAP-Beschreibung $\text{Sn}_2[\text{Co}_3\text{S}_2]$ bestätigt werden mit Co-Sn Bindungen und einem kovalenten S-Co Netzwerk. Die absoluten Werte der Ladungen aus der Bader Analyse sind kleiner als die formalen Oxidationszustände. Die Nullflussflächen zeigen die Koordination zu benachbarten Atomen durch ihre Form und ihrer gemeinsamen Kontaktflächen wieder. Durch ihre Wölbung, konkav oder konvex, kann die Art der Wechselwirkung und die Richtung des Elektronentransfers zu den benachbarten Atomen beobachtet werden. In der Shanditstruktur findet man BCP's zwischen Sn1-Co, Co-S, Sn2-S und den S-S Atomen. Es existieren keine BCP's zwischen den Cobaltatomen. In der Kagomé Schicht besitzt das Zinnatom 2 (3b) ausgeprägte abgeflachte Flächen Richtung Schwefel, welche auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Zinn und dem Schwefelatomen hindeutet. In der Ebene besitzt das Zinn einen nahezu runden Körper der die Kontakte zu den 6 Cobaltatomen in der Kagomé Schicht andeutet. Die unterschiedliche Ausprägung der Kontaktflächen zu den benachbarten Atomen ist ein erster Hinweis auf die anisotrope Bindungssituation der Zinnatome. Die 3a Lage zeigt eine antiprismatische Koordination zu den Cobaltatomen und die Koordination zu den Schwefelatomen. Die Nullflussfläche des Schwefels besitzt eine ausgeprägte Fläche zum Zinn und 3 zu den darüber liegenden Cobaltatomen. Die Koordination zu den weiter entfernten Schwefel und Zinnatomen sind leicht angedeutet. Ein Vergleich der Ladungsanalyse zu verwandten Verbindungen erfolgt in Kapitel 7.3.5 auf Seite 109. Der Elektronentransfer findet ausschließlich vom Zinn zum Schwefel statt wohingegen Cobalt nahezu neutral bleibt.

Tabelle 6.3: Nullflussflächenintegration aus DFT Rechnungen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

Verbindung	Atom	Ladung [e^-]	$V[\text{\AA}^3]$
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$	Sn1 3a	0.638	19.49
	Sn2 3b	0.646	19.00
	Co	-0.026	11.71
	S	-0.612	18.05

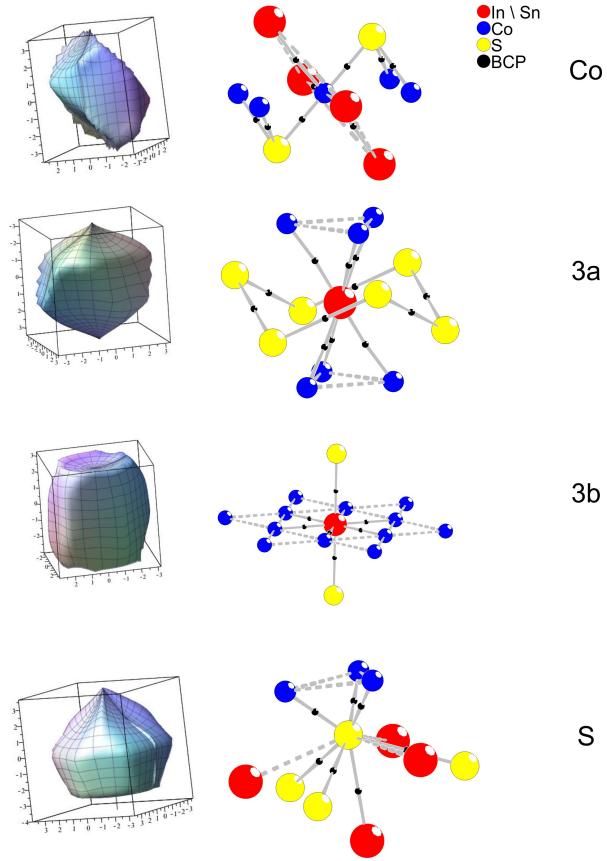


Abbildung 6.2: Nullflussflächen (ZFS) und Koordination der einzelnen Lagen. Die BCP's sind mit schwarzen Punkten markiert

6.4 Neutronenpulverdiffraktometrie Messungen

Es wurden Messungen am ECHIDNA Pulverdiffraktometer [112, 47] am ANSTO Institut bei Sydney durchgeführt. Die Messungen fanden bei unterschiedlichen Temperaturen oberhalb und unterhalb der Curie Temperatur T_c von 176 K durchgeführt. Ziel war es die magnetische Überstruktur von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und mögliche Verzerrungen bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Die Messungen wurden sowohl mit als auch ohne einem von außen angelegtem vertikalen Magnetfeld von 6 Tesla durchgeführt. Die Proben wurden zu einer Palette gepresst und in einem ca. 10 mm langen Vanadiumzylinder gelegt. Der gemessene Bereich umfasste einen 2θ Bereich von 5° bis 160° . Die Messzeit betrug 3 Stunden pro Messung. Es wurde bei einer Wellenlänge von 1.62209\AA gemessen. Bei den Messreihen für die Verbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ wurde ein vertikaler Cryomagnet mit einem Magnetfeld von 6 Tesla angelegt, der die Probe vollständig umschlossen hat. Das Magnet-

feld verlief vertikal zur Probe. $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ wurde bei Raumtemperatur, 200 K, 180 K, 160 K, 140 K, 110 K und 5 K mit und ohne Magnetfeld für jede der Temperaturen gemessen. $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ wurde bei 250 K, 110 K, 5 K mit und ohne Magnetfeld gemessen. Zusätzlich wurden 2 Messungen bei RT und 200 K ohne Magnetfeld durchgeführt. $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ wurden auch bei Raumtemperatur ohne Cryomagnet gemessen um eine Vergleichsmessung zu haben, und um die Reflexe des Magneten zu identifizieren. Für die Auswertung wurden des Programm Fullproff [45] verwendet.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten aus der Rietveld Verfeinerung für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ohne angelegtes Magnetfeld

Temp. [K]	a_{hex}	c_{hex}	z(S)	Vol [Å ³]
5	5.3567(2)	13.1069(7)	0.2188(3)	325.71(2)
110	5.3588(4)	13.119(1)	0.2195(3)	326.26(5)
140	5.3582(4)	13.119(1)	0.2194(3)	326.21(5)
160	5.3602(5)	13.137(1)	0.2191(3)	326.88(5)
180	5.3606(5)	13.142(1)	0.2194(3)	327.05(6)
200	5.3622(5)	13.146(2)	0.2203(4)	327.36(6)

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten aus der Rietveld Verfeinerung für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ ohne angelegtes Magnetfeld

Temp [K]	a_{hex}	c_{hex}	z(S)	Vol [Å ³]
5	5.364(1)	13.167(5)	0.2235(6)	329.51(3)
110	5.3634(4)	13.170(1)	0.2227(4)	328.11(5)
200	5.3662(4)	13.193(1)	0.2209(3)	329.02(4)
250	5.3712(2)	13.2225(8)	0.2185(3)	330.36(2)

Die Pulvermessungen am ECHIDNA zeigen eine systematisch etwas kleinere c_{hex} Achse (siehe Abbildung 6.19) im Vergleich zu XRD Messungen. Die Selen substituierte Probe zeigt wie erwartet systematisch größere Werte für die a_{hex} und c_{hex} Achse. Dieses Verhalten ist analog zu XRD Messungen [116].

Um mögliche Magnetostriktions Effekte um den Curie Punkt aufzuklären, die durch XRD Messungen aufgrund der begrenzten Auflösung bisher nicht zweifelsfrei gelöst werden konnten, wurden zusätzlich Messpunkte um die Curie Temperatur aufgenommen. Allerdings konnten wegen der begrenzten Messzeit nicht genug Messpunkte gesammelt werden, um diesen Effekt in allen Details zu beschreiben. Bei beiden Verbindungen wurde eine permanente Magnetisierung der Probe beobachtet. Dies äußerte sich durch die Verstärkung

einiger Reflexe, die auch ohne angelegtes Magnetfeld oberhalb der Curie Temperatur beobachtet werden konnten. Um die Probe wieder zu entmagnetisieren musste die Probe auf über 300 K aufgeheizt werden, um sie anschließend wieder auf die entsprechende Messtemperatur zu kühlen. Dadurch konnten vergleichbare Daten erhalten werden. Der Effekt einer permanenten Magnetisierung verstärkte sich zur Selen Probe erheblich.

Bei angelegtem Magnetfeld wurde die Intensität bei verschiedene Reflexen unterhalb der Curie Temperatur verstärkt. Es traten keine zusätzlichen Reflexe auf, die auf eine anti-ferromagnetische Kopplung schließen lassen würden. Der Unterschied der Intensitäten der magnetischen Reflexe aus den Messungen mit und ohne Feld verstärkt sich zu tiefen Temperaturen und besitzt ein Maximum bei ca. 120 K. Bei der Selensubstituierten Probe ist der Unterschied der Reflexintensitäten mit und ohne magnetischen Feld noch stärker ausgeprägt. Die Verstärkung der magnetischen Reflexe mit sinkenden Temperaturen kann mit den Magnetwiderstandsmessungen bestätigt werden [9, 117]. Die zum Selen hin verstärkenden magnetischen Reflexe können nicht mit einem sich verstärkenden Magnetismus korreliert werden, da SQUID Messungen eine abnehmendes magnetisches Moment für Selen substituierte Proben zeigt (siehe Abbildung 6.6) [111]. Bei den Messungen ohne zusätzli-

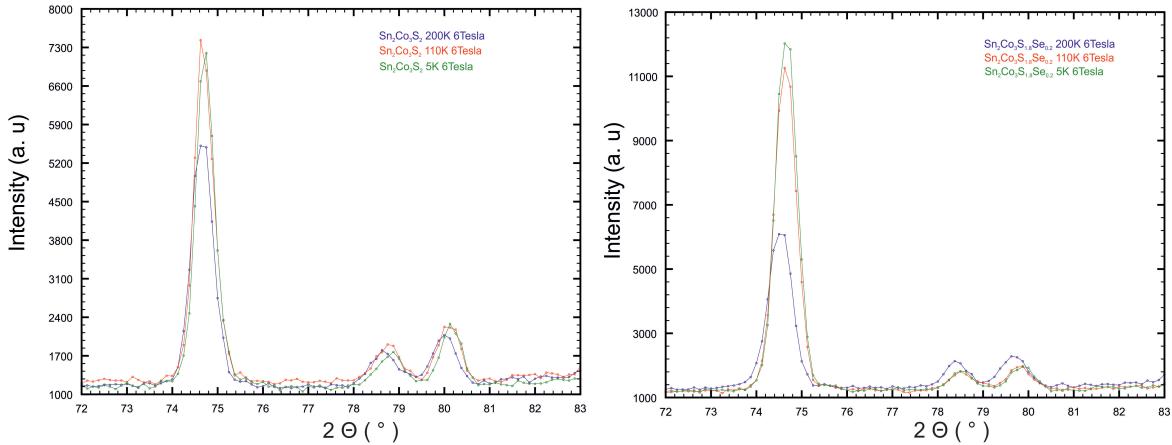


Abbildung 6.3: Verstärkung einzelner Reflexe im Magnetfeld bei T = 5 K

ches magnetischen Feld zeigt sich keine Verstärkung oder das Auftreten zusätzlicher Reflexe unterhalb der Curie Temperatur wie auch in [118] beobachtet wurde. Die Daten, die bei eingeschaltetem Magnetfeld gesammelt wurden, zeigen eine Verstärkung von Reflexen bei unterschiedlichen 2θ Winkeln. Der Effekt verstärkt sich mit abnehmender Temperatur und

erreicht eine Sättigung bei einer Temperatur von 110 K. Auch bei der Tieftemperaturmessung bei 5 K konnten keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden, so dass ein zweiter magnetischer Übergang oder eine Strukturverzerrung bei tiefen Temperaturen ausgeschlossen werden kann. Um die magnetischen Reflexe zu isolieren und die magnetische Struktur zu lösen wurden Messungen bei jeder Temperatur mit und ohne Feld gemacht.

Die Verbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ wurde bei 250, 200, 110 und 5 K mit und ohne einem Magnetfeld von 6 Tesla gemessen. Der allgemeine Trend einer Verstärkung der Reflexe ist mit der unsubstituierten Probe vergleichbar. Der Anstieg der Intensität aus der Differenz aus der Messung mit und ohne Magnetfeld ist jedoch signifikant größer und kann schon bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Unter Berücksichtigung des höheren Streuquerschnitt für Selen, hat eine Selendotierung von 10% einen erheblichen Einfluss auf die Intensitätsverstärkung der Reflexe. Bei den Selendotierten Probe konnte eine verstärkte permanente Magnetisierung beobachtet werden was auch mit den Hysteresemessungen übereinstimmt.

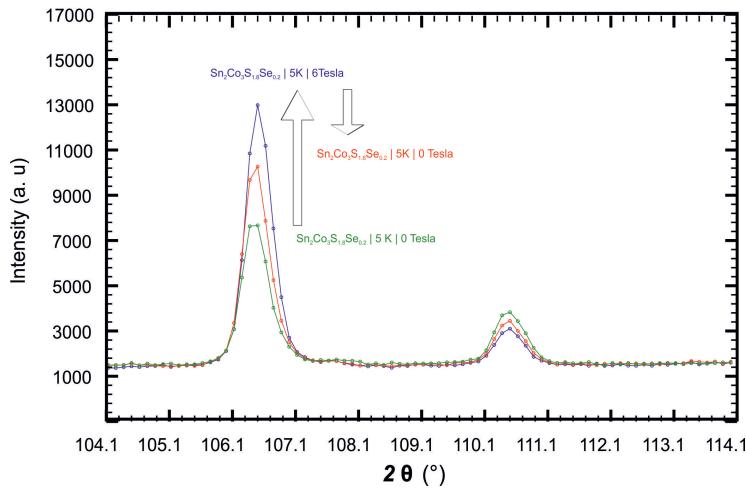


Abbildung 6.4: permanente Magnetisierung an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$

Hinweise für die Rietveld Verfeinerung der magnetischen Überstruktur liefern DFT Rechnungen zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$. Es wurde sowohl die Stabilität des magnetischen Grundzustandes berechnet, als auch die Differenz der Spindichte ($\rho_s = n_\alpha - n_\beta$) an den Cobaltatomen. Die Rechnungen der Spindichte (Abbildung 6.5) zeigen eine Verkipfung der d_z^2 Orbitale in Richtung der c_{hex} Achse nach innen, was die leichte Abweichung des magnetischen Moments von $1 \mu_b$ erklärt [9]. weiterhin zeigt es Möglichkeiten an, dass die Spins in den eg-Orbitalen verkippt werden können.

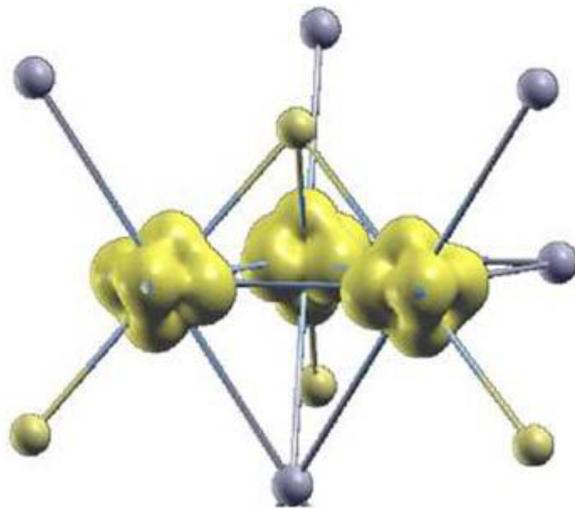


Abbildung 6.5: Spindichte aus DFT Rechnungen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

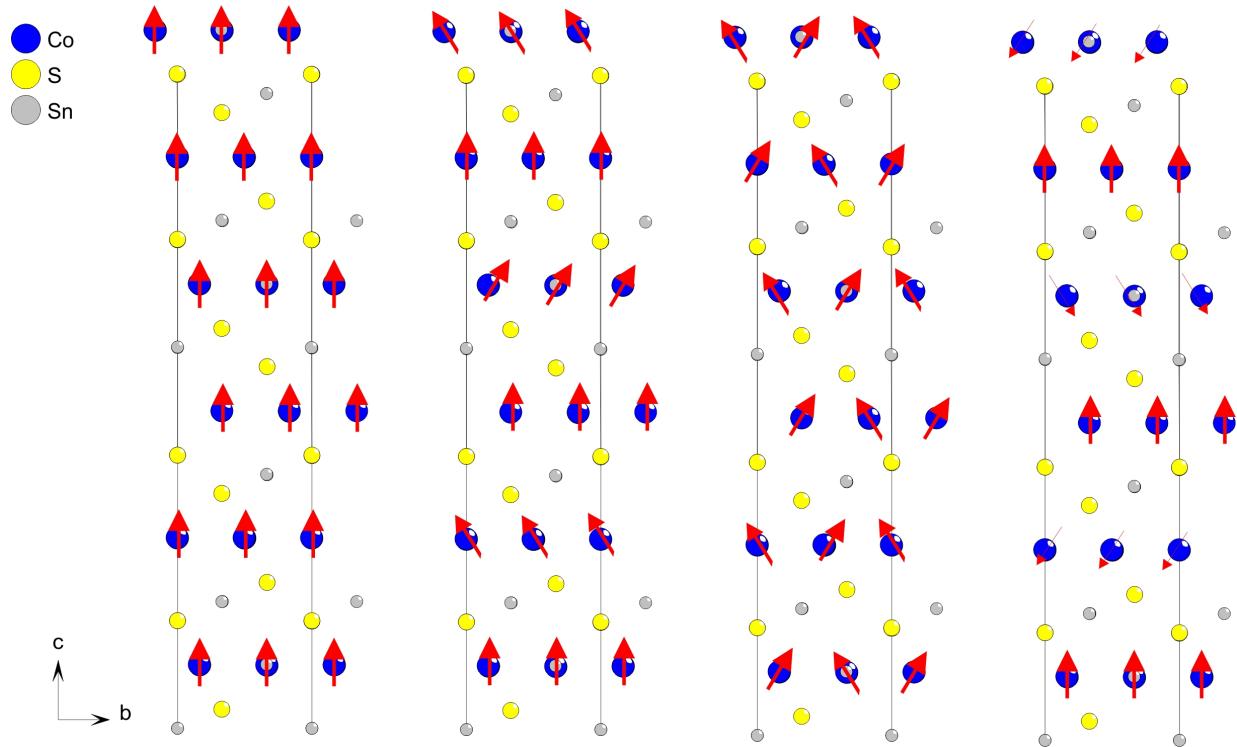


Abbildung 6.6: Mögliche magnetische Überstrukturen

Für die Verfeinerung der magnetischen Struktur wurde mit den Programmen FULLPROFF und JANA06 [119] gearbeitet. Dabei wurden verschiedene mögliche magnetische Modelle getestet. Für eine ferromagnetische Ordnung mit einem Propagationsvektor ($k = 0$) gibt es nur wenige Lösungen, in der die Symmetrie des magnetischen Modells die gleiche wie bei der kristallographischen ist. Die magnetische Raumgruppe ist $R\bar{3}m'$ und somit identisch zur kristallographischen Raumgruppe. Aus den magnetischen Messungen wird angenommen, dass in jeder Kagomé Schicht je 3 Cobaltatome ein magnetischen Moment von zusammen ca. $1 \mu_b$ besitzen.

Die Verfeinerung der magnetischen Struktur ist sehr instabil, was an dem geringen magnetischen Moment pro Cobaltatom liegt, welches bei $0.29\mu_b$ pro Cobalt liegt, an den delokalisierten Momenten und an der fehlenden Möglichkeit auch schwache Momente für Sn und S anzunehmen, wie sie aus den ^{119}Sn -Mößbauer Messungen und DFT Rechnungen erhalten werden. Die magnetischen Modelle wurden manuell eingegeben und verfeinert. Das magnetische Moment ist dabei entlang der c_{hex} orientiert. Das magnetische Moment mit den besten R_{magn} Wert lag bei ca. $0.815\mu_b$ siehe Tab: 6.6. Es wurden auch andere magnetische Modelle getestet welche jedoch zu keiner Verbesserung oder Einrasten der magnetischen Struktur führten.

Tabelle 6.6: Verfeinerung des magnetischen Moment entlang c_{hex} von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bei 5 K mit FULLPROF

Magnetisches Moment	0.79	0.8	0.815	0.82	0.83	0.84
R_{magn}	17.32	17.14	16.85	17.02	17.2	17.36

Das magnetische Moment, das mit dem Programm JANA06 gefunden wurde lag bei $0.5 \mu_b$, jedoch war die Standardabweichung größer als der Wert für das magnetische Moment. Auch hier wurden verschiedenste magnetische Überstrukturen getestet, die der Symmetrie aus der kristallographischen Struktur identisch ist.

Analysiert man das Pulverdiffraktogramm und die magnetischen Reflexe genauer, stellt man fest, dass sich diese Reflexe zu größeren 2θ Werten im Verhältnis noch mehr verstärken. Der magnetische Anteil ist 2θ abhängig und sollte zu größeren Werten kleiner werden. Auch ist die Intensitätsverstärkung für ein magnetisches Moment von $0.29 \mu_b$ zu groß. Aus dem Differenzplot $((R_{\text{magn}} + R_{\text{bragg}}) - R_{\text{bragg}})$ ergeben sich zusätzlich auch negative Intensitäten, die durch magnetische Überlagerung nicht erklärbar ist.

Die Verstärkung einiger Reflexe muss zusätzlich durch einen anderen Effekt hervorgerufen werden. Eine Möglichkeit, die zur Verstärkung der Reflexe führt, ist dass sich die

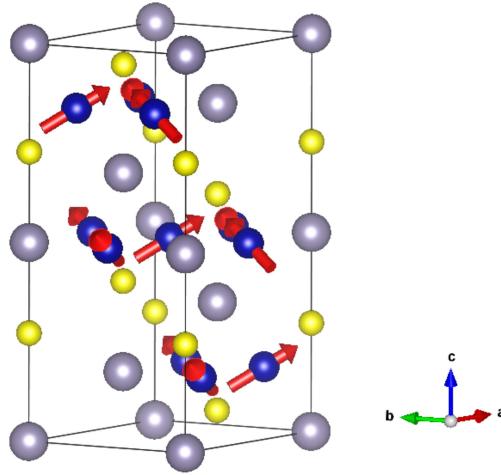


Abbildung 6.7: Magnetische Ordnung aus der Verfeinerung mit JANA

Kristalle der Probe im Magnetfeld ausrichten und so zu einem starken Textureffekt führen. Die Feldlinien des Magneten umschlossen die Probe kreisförmig, was schematisch in Abbildung 6.8 gezeigt ist. Die Magnetisierungsmessungen an einem Einkristall zeigten, dass die Magnetisierung entlang der c_{hex} Achse am größten ist [9]. Demnach müssten sich die Kristallite entlang dieser ausrichten. Die Reflexe mit hohem c_{hex} Anteil sollten signifikant verstärkt werden. Da sich viele Reflexe überlagern kann man keine eindeutige Vorzugsorientierung identifizieren. Die Vorzugsorientierung mit der größten Verbesserung des R_p Wertes ist die 104 Richtung.

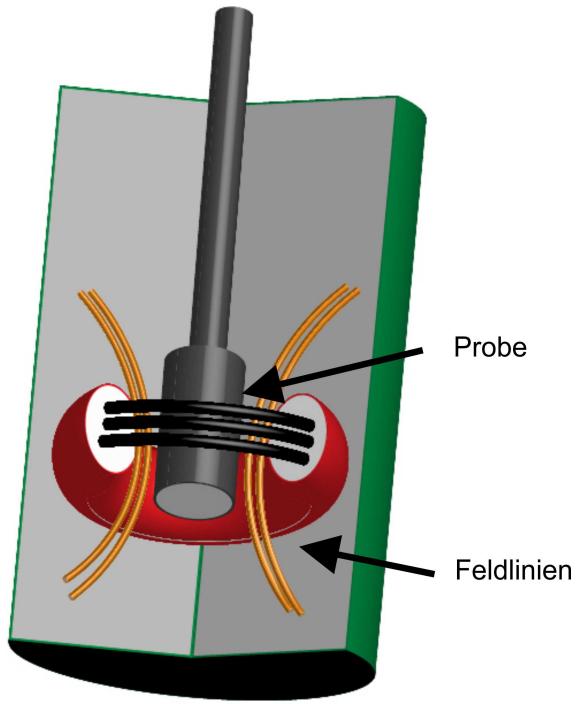


Abbildung 6.8: Schematischer Aufbau der Probenumgebung

6.5 DFT Rechnungen

Um die Unterschiede des Energiegewinns zum ferromagnetischen Zustand von der Selen substituierten Probe abschätzen zu können wurden DFT Rechnungen durchgeführt. Abbildung 6.9 zeigt FPL09 Rechnungen mit festen Spinnmoment (frozen spin) in Abhängigkeit der Energie für die Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$ und deren Einfluss auf die DOS. Ein Minimum der Energie liegt für beide Verbindungen bei einem magnetischen Moment von $1 \mu_B$. Der Energiewert liegt für die Schwefelverbindung unterhalb der Selenverbindung. Das bedeutet, dass bei der Schwefelverbindung durch Spinpolarisation ein höherer Energiegewinn resultiert als bei der Selenverbindung. Dies kann mit einer Verbreiterung des DOS Maximums [120, 111] an der Fermienergie für die Selenverbindung erklärt werden. Der niedrigere Energiegewinn lässt sich mit einer Verschiebung der Curie Temperatur T_c zu höheren Temperaturen korrelieren wie sie für die feste Lösung von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ durch DSC Messungen in [116, 121] beobachtet wurde.

Aus der Bandstruktur erkennt man, die Bandlücke für den spin-up Kanal für die Selenverbindung am L Punkt kleiner ist. Am Γ Punkt spalten die Bänder für die Selenverbindung auf und verschieben sich zu niedrigeren Energien. Die Zusstandsdichte nimmt an der Fer-

mienergie ab und der Energiegewinn durch Spinpolarisation wird geringer. Allgemein ist zu beobachten das die Dispersion bei der Selenverbindung geringer ist als bei der Schwefelverbindung. Dies liegt an den größeren Schichtabständen der Kagomé Schichten und der damit verbunden geringeren Wechselwirkung der Schwefelatome mit den Zinnatomen in der Schicht und als Grund anzusehen ist warum die Se-Substitution zu niedrigeren T_c führt

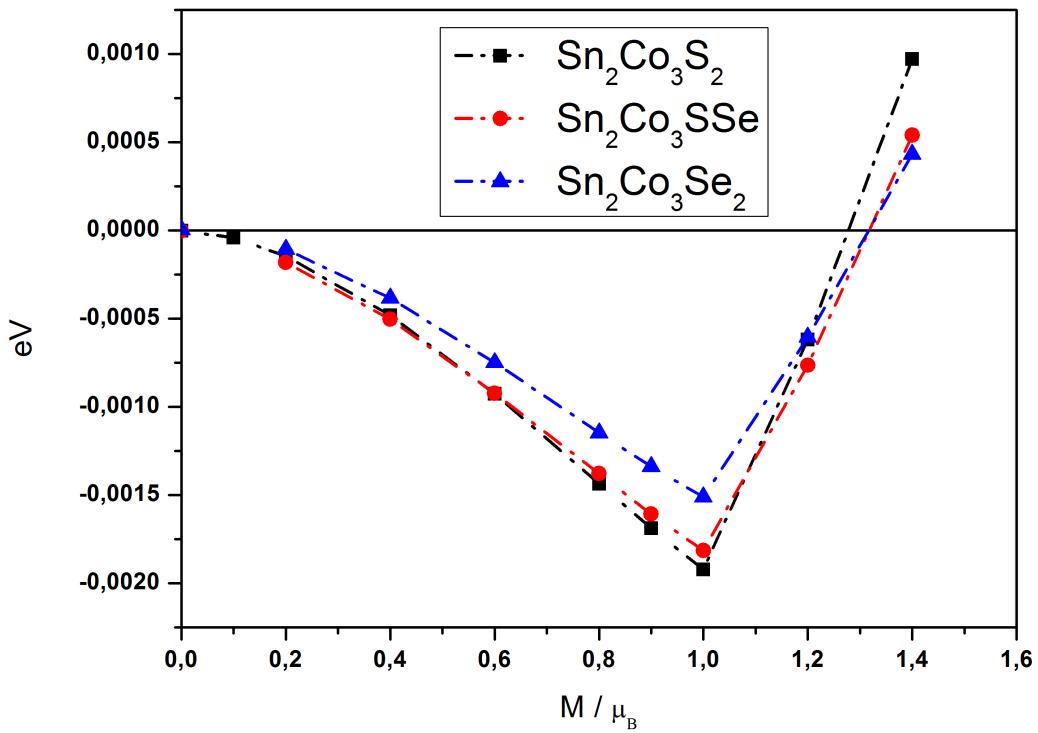


Abbildung 6.9: Frozen Spin Rechnungen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$ für unterschiedliche magnetische Momente (0, 0.6, 1.0, 1.4 μ_B)

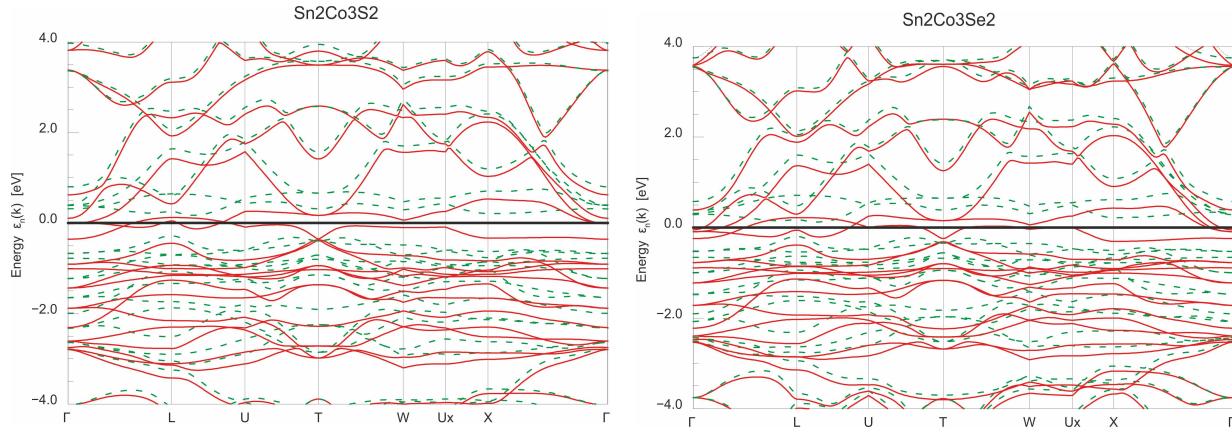


Abbildung 6.10: Spinpolarisierte Bandstrukturen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$

6.6 Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften und der Einfluss der Selensubstitution auf den Magnetismus zu untersuchen wurde mit SQUID Messungen untersucht. Die Messungen wurden an einem Quantum Design Physical Property Measurement System mit einem Vibrationsmagnetometer in Münster am Lehrstuhl von Prof. Pöttgen durchgeführt. Es wurden bei einem Temperaturbereich von 3 bis 300 K durchlaufen und bei Feldern bis zu 80 kOe gemessen. Die polykristallinen Proben wurden in Polypropylenkapseln verpackt und an einer Messingstange für die Messung befestigt.

Tabelle 6.7: Magnetische Eigenschaften von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.6, 0.9$)

Verbindung	$\mu_{eff}(\mu_b/\text{Co})$	θ_p (K)	T_c	χ_0	$\mu_{sm}(\mu_B/\text{f.u.})$
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ [9]*	1.72	183	172	-	0.92
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ [118]	1.15	180(10)	171(2)	-	0.87
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ [122]			175		0.96
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$	1.08(1)	167.5(5)	168.4(5)	$3.48 \cdot 10^{-3}$	0.63 (1)
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$	1.05(1)	147.8(5)	149.1(5)	-	0.67 (1)
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.1}\text{Se}_{0.9}$	1.05(1)	133.6(5)	133.4(4)	-	0.58 (1)

* am Einkristall gemessen

Der Cobalt *Shandit* konnte bis zu einem Selen Gehalt von $x = 1.2$ hergestellt werden. Die Curie Temperatur nimmt stetig mit dem Selengehalt ab. Die ermittelte Curie Temperatur aus den SQUID Messungen stimmen mit DSC Daten aus früheren Daten gut überein [116]. Für die magnetische Messungen wurden Proben mit einem Selen Gehalt von 0.2, 0.6 und 0.9

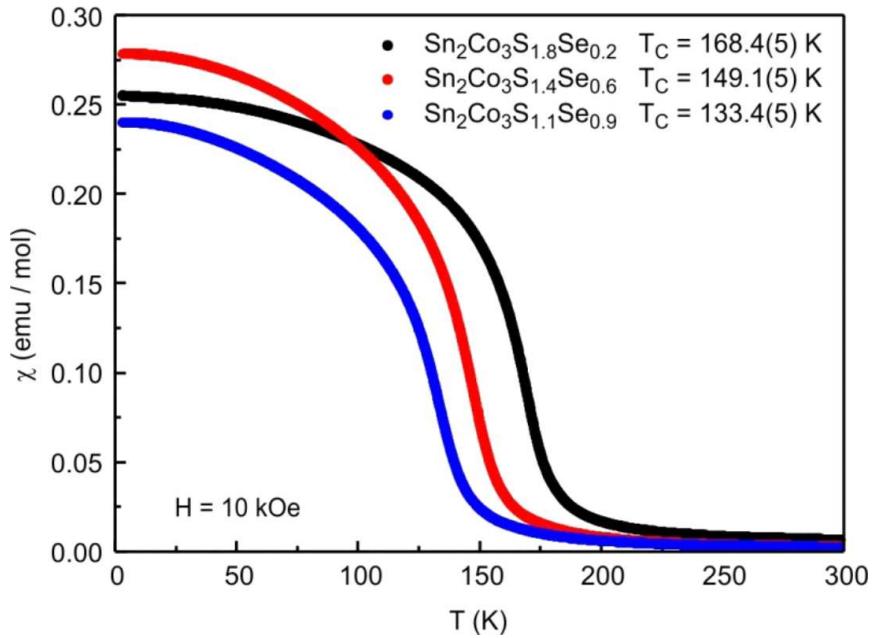


Abbildung 6.11: SQUID Messungen der Selen substituierten Proben

gemessen. Für die unsubstituierte Probe wurde in der Tabelle die Messung am Einkristall aus [9] und die einer Pulverprobe aus [118] als Referenz mit angegeben.

Die Curie-Temperatur T_c fällt bis auf 133 K für einen Selengehalt von 0.9 ab. Dies stützt auch die DFT Rechnung, die einen geringeren Energiegewinn für die Spinpolarisierung für die Selenprobe hervorsagt und so die magnetische Stabilisierung einer hypothetischen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$ Verbindung geringer ausfällt. Die *frozen spin* Rechnungen zeigen einen weniger starken Energiegewinn für die Selen- als für die Schwefelverbindung für einen magnetischen Zustand. Für alle Selenproben ist kein weiterer magnetischer Übergang zu beobachten. Für die Proben kann keine vollkommene magnetische Sättigung erreicht werden. Die Hysteresekurve weist zu höheren Feldern immer noch eine Steigung auf. Frühere magnetischen Messungen am Einkristall ergaben eine maximale Magnetisierung entlang der c_{hex} . Die Magnetisierung entlang der a_{hex} verschwindet [9] fast komplett. Weitere magnetische Messungen an einem Einkristall zeigten entlang der c_{hex} Achse eine Sättigung. Entlang der ab-Ebene sieht man erst einen ähnlichen Verlauf der jedoch zu niedrigeren Temperaturen abnimmt [122]. Das effektive magnetische Moment, das man aus dem Curie-Weiss Fit erhält, beträgt für den reinen Cobalt *Shandit* $1.72 \mu_b$ für die Messung am Einkristall und $1.15 \mu_b$ für eine polykristallinen Probe pro Formeleinheit. Vergleicht man die Werte aus [118] und die Probe mit steigenden Selengehalt, so nehmen die Momente nur geringfügig ab und besitzen einen Wert um $1 \mu_b$. Der Wert von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ (am Einkristall) ist im Bereich der

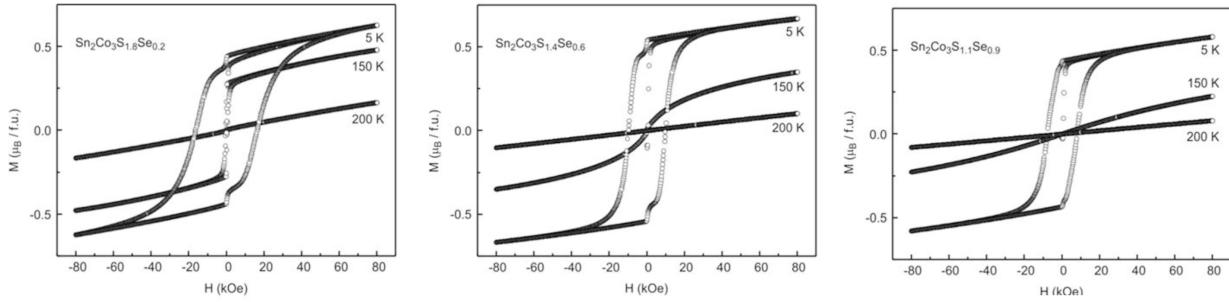


Abbildung 6.12: Hysteresekurven der Selen substituierten Proben

spin-only Werte $M = (S(S + 1) \cdot \frac{1}{2}$ für ein ungepaartes Elektron (d^9 und d^1 Elektronenkonfiguration) und lässt sich mit Übergangskomplexen vergleichen die ein solches besitzen (Cu^{2+} , V^{+IV} , Ti^{+II} : $1.7\text{-}2.2 \mu_B$). Für die polykristalinen Proben wird nur ein geringerer Wert erreicht. Aus den Hysteresekurven ist auf einen weichen, leicht zu magnetisierenden Ferromagneten zu schließen. Die Hysterese wird mit höher werdenden Selen Gehalt kleiner. Die Annahme das mit steigenden Volumen das magnetische Moment stabilisiert werden könnte, wurde durch die Messungen widerlegt. Die isotherme Magnetisierungskurven bei 200 K, 150 K und bei 5 K sind in Abbildung 6.12 gezeigt. Die Kurven für die unterschiedlichen Proben zeigen eine Verkleinerung der Hysterese mit steigenden Selengehalt. Eine Verschiebung der Curie-Temperatur kann auch hier beobachtet werden, da die Hysterese bei $Sn_2Co_3S_{1.8}Se_{0.2}$ schon bei 150 K einsetzt. Bei $Sn_2Co_3S_{1.1}Se_{0.9}$ ist keinerlei Hysterese bei 150 K zu beobachten.

Zusätzliche SQUID Messungen wurden bei geringem Feld von 1000 Oe an der TU München durchgeführt. Die magnetischen Messungen am $Sn_2Co_3S_{1.5}Se_{0.5}$ zeigt einen 2. Übergang bei tiefen Temperaturen. Am Anfang steigt die Kurve, wie man es für ein ferromagnetische Verbindung erwartet. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Magnetisierung wieder ab. Dies deutet auf einen 2. magnetischen Übergang hin. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Heuslerverbindung Mn_2RhSn gefunden [123]. Diese Verbindung macht eine Spinumorientierung bei tiefen Temperaturen, welcher durch ein externes Feld unterdrückt wird. In dieser Verbindung sind bei jeder 2. Schicht die magnetischen Momente entgegengesetzt und leicht verkippt. Eine ähnliche magnetische Struktur ist auch für den Cobalt-*Shandit* möglich. Eine Messung die diese Verkippung stützt wurde durch [122] am Einkristall durchgeführt. Sie zeigt eine magnetische Sättigung entlang der c_{hex} Achse, aber eine zu höheren Felder wieder abnehmende Magnetisierung entlang der ab-Ebene. Dies

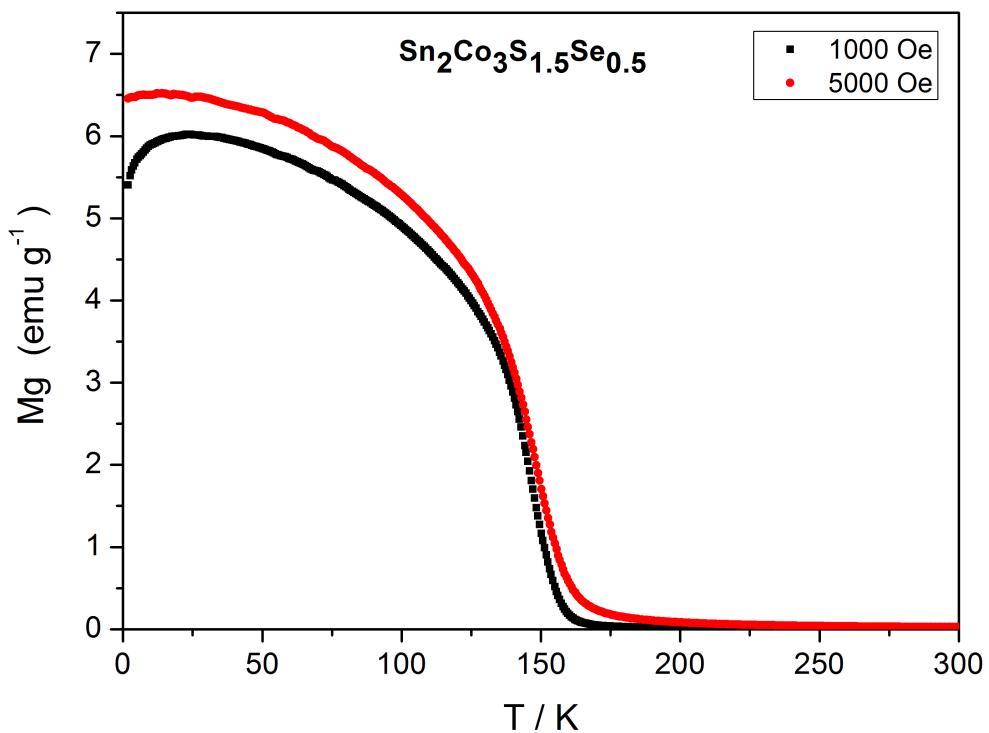


Abbildung 6.13: Magnetisierungskurven bei 1000 und 5000 Oe

deutet auf einen verkanteten Magnetismus hin.

6.7 Synchrotron Messungen am DELTA

Um Strukturänderungen um den Curiepunkt (Magnetoristriktoineffekte) der Verbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ zu untersuchen wurden am DELTA Synchrotron in Dortmund an der Beamline-9 Pulver Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Messungen konnten nicht wie geplant in einer sich drehenden Kapillare durchgeführt werden. Die Probe musste auf einen Kupferstempel gegeben und in Transmissionsstellung gemessen werden. Die Messungen zeigten zum Teil starke Unterschiede in den Intensitäten der Reflexe was auf die Ausrichtung von einzelnen Kristalliten zurückzuführen ist. Es kam zu einer großen Asymmetrie wodurch nicht das komplette Pulverdiffraktogramm ausgewertet werden. Nur der vordere Bereich bis zu einem 2θ Bereich von 47° wurde verwendet. Die verwendete Wellenlänge $\lambda = 0.549800 \text{ \AA}$.

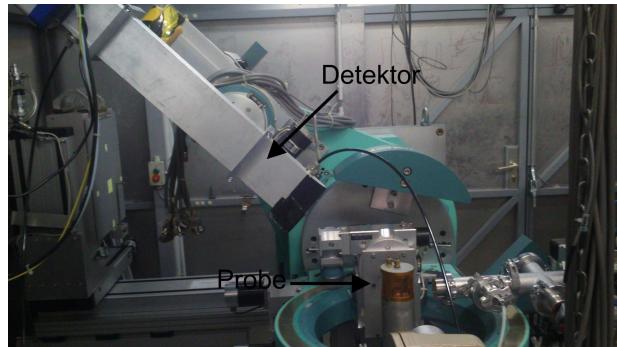


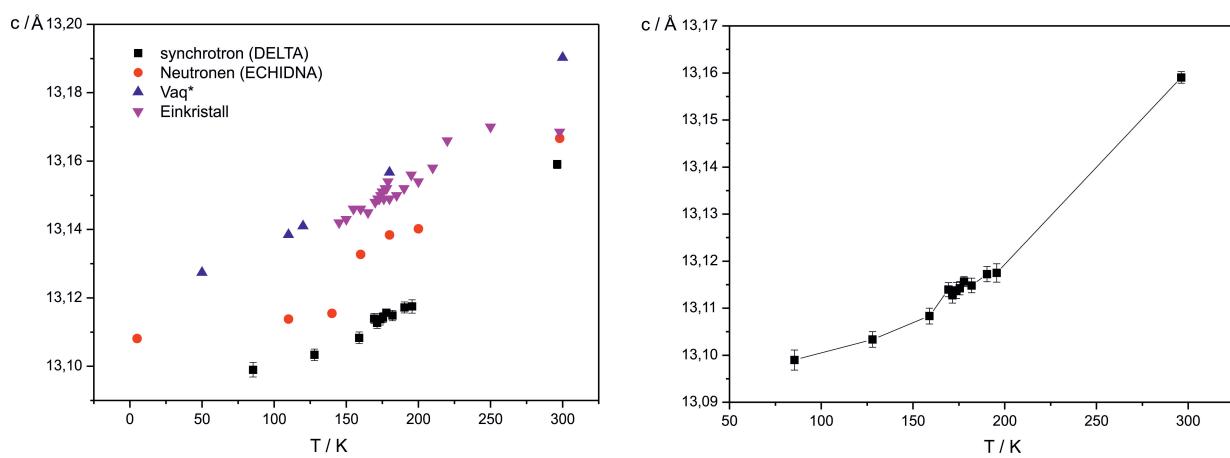
Abbildung 6.14: Messanordnung der Synchrotron Messungen am DELTA in Dortmund

Aus der Auswertung der Daten wurden systematisch kürzere c_{hex} erhalten. Diese ist einer großen Nullpunktsverschiebung geschuldet. Die Kurve liegt systematisch unter den anderer Messungen. An dem Curie Punkt T_c kommt es am Anfang und am Ende der Phasenumwandlung zu einer Vergrößerung der c_{hex} Achse. Ein vollständiger Beweis für Magnetoristiktioneffekte konnte nicht erbracht werden. Jedoch ist zu erkennen, dass beim Übergang vom para- zu ferromagnetisch eine Strukturverzerrung stattfindet, die auch für die hohen Intensitätsunterschiede in den Neutronenmessungen verantwortlich sein könnte.

Zusätzlich hat sich die Probe während der Messung aus dem Drehpunkt bewegt. Um wirklich belastbare Ergebnisse zu bekommen, müsste man das Experiment mit einer Kapillare, Probendrehung und Kryostream wiederholen, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich war.

Tabelle 6.8: Gitterkonstanten aus den Synchrotron Daten

Temperatur K	a_{hex}	c_{hex}	Messnummer
296.15	5.3573(2)	13.159(1)	78
195.521	5.3511(4)	13.116(2)	82
195.552	5.3487(4)	13.117(2)	83
190.303	5.3493(3)	13.117(2)	84
181.945	5.3490(3)	13.115(2)	85
177.796	5.3485(2)	13.116(1)	86
175.470	5.3485(3)	13.114(1)	87
173.600	5.3491(4)	13.114(2)	88
171.415	5.3492(4)	13.113(2)	89
169.306	5.3487(3)	13.114(2)	90
158.930	5.3491(3)	13.108(2)	91
127.950	5.3484(4)	13.103(2)	92
85.340	5.3483(5)	13.099(2)	93
127.278	5.3480(3)	13.099(2)	95
171.413	5.3487(3)	13.115(1)	96
175.476	5.3494(4)	13.114(2)	97
195.560	5.3492(3)	13.113(3)	98

**Abbildung 6.15:** c_{hex} -Achse von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ rechts und im Vergleich zu anderen Messungen.
*=[118]

6.8 Tieftemperatur XRD Mesungen zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$

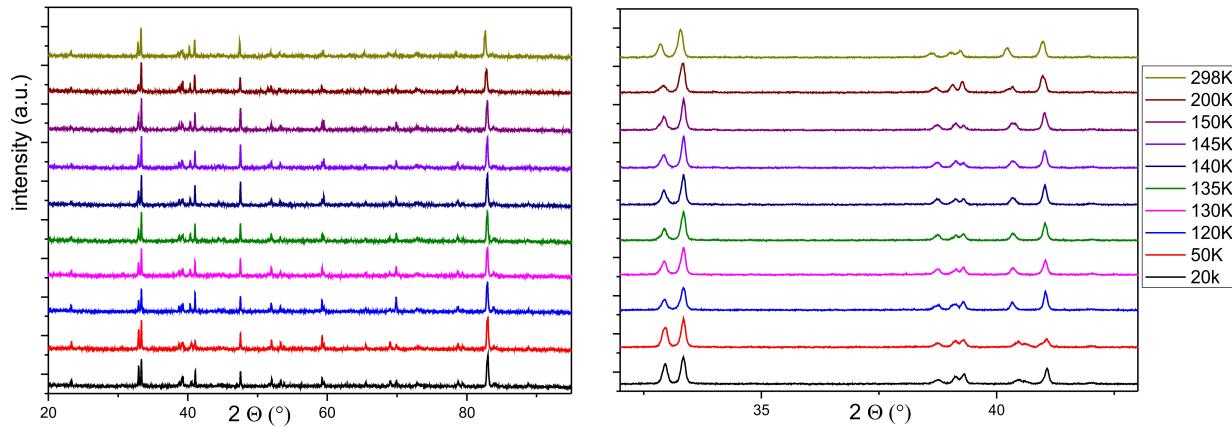
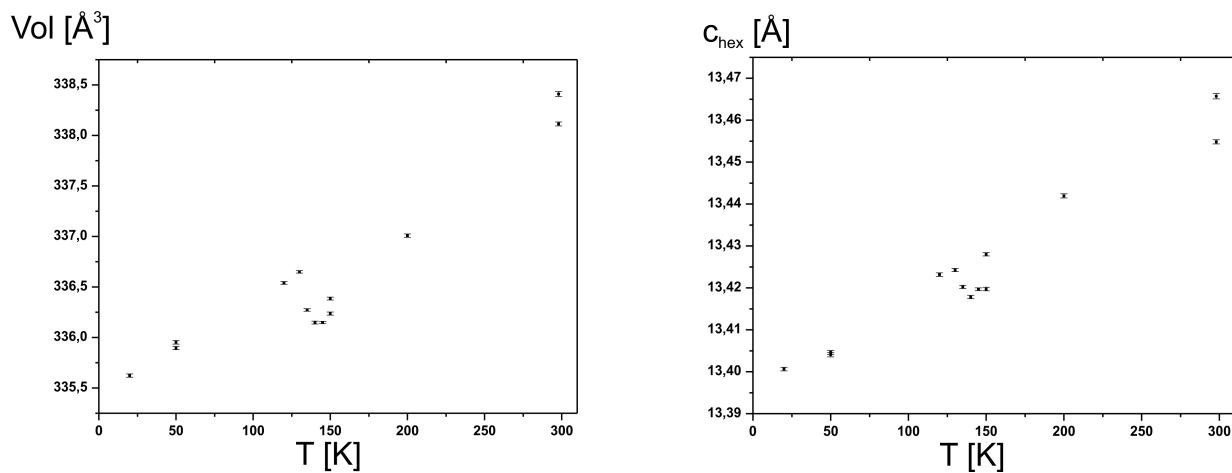
Die feste Lösung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ konnte bis zu einen Selengehalt von 1.2 phasenrein dargestellt werden [116, 121, 111]. Hier soll die 1:1 Verbindung bezüglich Magnetoristrektionseffekte am Curiepunkt und ein möglicher Strukturübergang bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Die Messungen wurden am Huber G670-Diffraktometer durchgeführt. Durch die Substitution von Schwefel durch Selen verzerrt die Struktur und weicht vom idealen $\frac{c}{a}$ Verhältnis und einem Winkel von 60° ab. Dadurch spalten die Reflexe auf und können so besser in Hinsicht auf Strukturverzerrung untersucht werden. Die Gitterparameter sind in Tabelle 6.9 gezeigt. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 298 bis zu 20 K durchgeführt. Die Messzeit betrug 1 Stunde pro Messpunkt. Die Probe wurde in einer Aluminium Folie gemessen. Die Fremdphasen CoSn und Co_9S_8 wurden im Diffraktogramm nicht separat verfeinert. Die Verbindung konnte für den gesamten Temperaturbereich in der Shanditstruktur mit Raumgruppe 166 verfeinert werden. Das Volumen nimmt wie erwartet für niedrigere Temperaturen stetig ab. Um den Curie Punkt (140 K siehe 6.18) tritt eine Volumenabnahme mit anschließender Relaxation zum linearen Verhalten ein. Die Gitterparameter fallen etwas kleiner aus als man für einem Vegard-Verhalten erwarten würde. Dies hängt damit zusammen, dass die Struktur nicht vollständig phasenrein dargestellt werden konnte. Die eingewogene Menge Selen befindet sich dann für große $x(\text{Se})$ nicht komplett im Shandit [111]. Auch die VASP Strukturoptimierungen sagen etwas größere Gitterparameter voraus. Die Strukturverzerrung und das $\frac{c}{a}$ Verhältnis wird bei tiefen Temperaturen kleiner. Die Strukturverzerrung kann auch an den aufspaltenden Reflexen bei 33θ und deren sich ändernden Intensitätsverhältnis beobachtet werden. Die Messungen zeigen das die Strukturänderung bei tiefen Temperaturen für die $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ grösser als für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ist.

Tabelle 6.9: Tieftemperatur XRD Messungen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$

T [K]	a_{hex} [\AA]	c_{hex} [\AA]	Vol [\AA ³]	$\frac{c}{a}$
298	5.387(2)	13.466(7)	338.41(3)	2.49
200	5.381(1)	13.442(5)	337.01(2)	2.498
150	5.378(1)	13.428(4)	336.38(1)	2.497
50	5.379(1)	13.405(5)	335.90(2)	2.492
20	5.378(1)	13.401(4)	335.62(2)	2.492
50	5.380(1)	13.404(5)	335.95(2)	2.492
120	5.381(1)	13.423(4)	336.54(1)	2.495
130	5.381(1)	13.424(4)	336.65(1)	2.495
135	5.379(1)	13.420(4)	336.27(1)	2.495
140	5.378(1)	13.418(4)	336.15(1)	2.495
145	5.378(1)	13.420(3)	336.15(1)	2.495
150	5.378(1)	13.420(4)	336.24(2)	2.497
298	5.387(2)	13.455(5)	338.11(2)	2.498

Tabelle 6.10: VASP GGA Strukturoptimierungen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 1, 2$)

	a_{hex} [\AA]	c_{hex} [\AA]	Vol [\AA ³]
$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	5.3686	13.151	328.27
$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{SSe}$	5.3980	13.459	339.64
$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{Se}_2$	5.4567	13.666	352.39

Abbildung 6.16: Tief temperatur messungen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ Abbildung 6.17: Volumen und c_{hex} Achse für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$

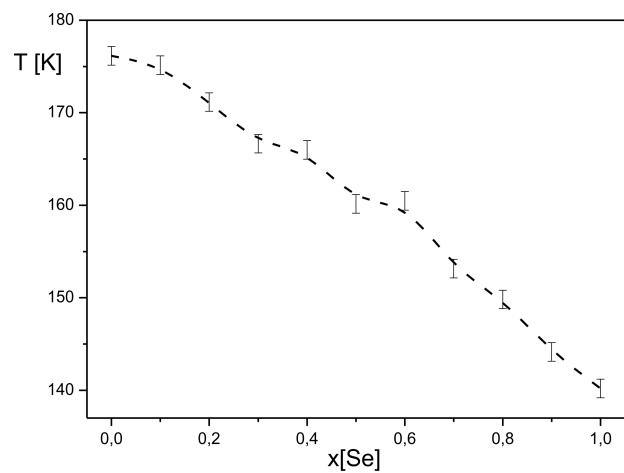


Abbildung 6.18: DSC Daten für Selen Substitution [116, 121]

6.9 ^{119}Sn Mößbauer Messungen zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$

Die lokale Auswirkung der Selensubstitution auf den Magnetismus und die Anisotropie der Bindung der beiden Zinnalgen wurden mit ^{119}Sn Mößbauer-Messungen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 0$ [9], 0.2, 0.6, 0.9) untersucht. Die Spektren erlauben eine Unterscheidung der beiden kristallographisch unabhängigen Zinn Lagen (3a, 3b) durch die Quadrupolaufspaltung und ihre Hyperfeinfelder. Beide Zinnlagen zeigen die gleiche chemische Verschiebung von 2.2 mms^{-1} und können so nicht voneinander unterschieden werden. Dieser Wert liegt im Bereich von α -Zinn (2.0) und β -Zinn (2.5). Ein ionischer Sn^{2+} und Sn^{4+} Zustand kann damit ausgeschlossen werden. Unterhalb von T_c nehmen die Werte für δ_1 und δ_2 leicht zu. Die Quadrupolaufspaltung ist für beide Zinnlagen sehr groß und unterscheidet sich je nach Zinnlage ($\Delta E_{Q1} = 2.09 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_{Q2} = 2.65 \text{ mms}^{-1}$). Dies liegt an der unterschiedlichen Koordination und daraus resultierenden unterschiedlichen anisotroper Besetzung der p-Orbitale. Unterhalb der Curie Temperatur ist eine Hyperfeinfeldaufspaltung zu beobachten. Die Hyperfeinfelder werden zu niedrigeren Temperaturen größer und steigen von 22.3 auf 34.2 T (A2,3b; 140 K) und von 9.4 auf 11.2 T an (A1,3a; 78K)[9, 117].

Die experimentellen und simulierten Spektren von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ mit $x = 0.2$, 0.6 und 0.9 wurden bei Raumtemperatur und 78 K gemessen. Die entsprechenden Anpassungsparameter sind in Tabelle 6.12 aufgeführt. Ähnlich wie in der Ausgangsverbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ zeigen auch die Spektren der Selensubstituierten Proben eine Überlagerung von zwei Signalen mit unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen. Die $\delta_{1,2}$ Werte bleiben zu höherem Selengehalt und zu tieferen Temperaturen nahezu konstant. Alle drei Proben zeigen eine CoSn Nebenphase als Verunreinigung. Die Anteil der Nebenphase ist jedoch so gering das eine unabhängige Verfeinerung dieser Phase nicht möglich ist. Die Daten wurden mit Hilfe von Literaturwerten abgestimmt [124, 125]. Die Selensubstitution hat nur geringen Einfluss auf die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung. Allerdings sinken die übertragenen Hyperfeinfelder von 34.2 auf 26.8 T für Sn2 und 11.2 bis 7.7 T für Sn1 bei 787 K in der Reihenfolge $x = 0.2$, 0.6, 0.9. Die Verschiebung des Hyperfeinfeldes bei

Tabelle 6.11: Messergebnisse aus Mößbauer Messungen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bei 77 und 298 K [9]

T [K]	$\delta_1[\text{mms}^{-1}]$	ΔE_{Q1}	B_{hf1}	Γ_1	$\delta_2[\text{mms}^{-1}]$	ΔE_{Q2}	B_{hf2}	Γ_2	A1:A2
298	2.14(1)	2.09(1)	-	0.84(1)	2.15(1)	2.65(1)	-	0.88(1)	53:47
77	2.25(1)	-2.67(1)	34.23(1)	1.94(8)	2.21(1)	2.21(1)	11.23(1)	1.36(2)	51:49

der isoelektronischen Substitution kann auf eine Verzerrung der Struktur zurückzuführen welche an der Veränderung des c zu a Verhältnis abgelesen werden kann. Bei der In/Sn Substitution [15, 11] im Kapitel 7.4 auf S.111 wird die elektronische Struktur verändert, was zu einer Verringerung und letztlich zum Zusammenbruch des Magnetismus führt. Auch die Mößbauer Messungen an der Selensubstituierten Proben zeigen eine Abschwächung des Magnetismus.

Tabelle 6.12: Gefittete Parameter aus den ^{119}Sn Mößbauer- Messungen von Proben von Proben aus der festen Lösung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ bei 298 und 78 K. δ = Isomerieverschiebung, ΔE_q = elektrische Quadrupolaufspaltung, Γ = experimentelle Linienbreite, B_{Hf} = magnetische Hyperfeinfeld. Die Werte für CoSn Verunreinigung aus[9] übernommen. Die markierten Parameter wurden während des Fitting Prozesses festgehalten

Verbindung	T/K	δ/mms^{-1}	$\Delta E_q/\text{mms}^{-1}$	Γ/mms^{-1}	B_{Hf}/T	Area %
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$						
Sn1	298	2.12(1)	2.55(1)	0.94(1)	-	46*
Sn2	298	2.20(1)	2.06(1)	1.08(1)	-	46*
CoSn Verunreinigung	298	1.84*	1.56*	0.97(4)	-	8*
Sn1	78	2.21(1)	2.26(1)	1.84(1)	10.8(1)	47(1)
Sn2	78	2.22(1)	-2.56(1)	1.74(1)	33.3(1)	47(1)
CoSn Veunreinigung	78	1.88*	1.57*	1.23(4)	-	6(1)
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$						
Sn1	298	2.15(1)	2.47(2)	0.95(1)	-	49.5*
Sn2	298	2.17(1)	2.04(2)	1.15(2)	-	49.5*
CoSn Veunreinigung	298	1.84*	1.56	0.81*	-	1*
Sn1	78	2.17(1)	2.53(2)	2.17(1)	8.9(1)	51(1)
Sn2	78	2.24	-2.55(2)	2.67(3)	30.0(1)	48(1)
CoSn Veunreinigung	78	1.88*	1.57*	0.80*	-	1(1)
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.1}\text{Se}_{0.9}$						
Sn1	298	2.15(1)	2.39(1)	0.89(2)	-	48*
Sn2	298	2.20(1)	2.03(2)	1.36(3)	-	48*
CoSn Veunreinigung	298	1.84*	1.56*	0.81*	-	4*
Sn1	78	2.16(1)	2.43(2)	2.83(3)	7.7(1)	50(1)
Sn2	78	2.16(1)	-2.59(2)	2.82(4)	26.8(1)	46(1)
CoSn Veunreinigung	78	1.88*	1.57*	0.92(5)	-	4(1)

Zum Verständnis der Daten wurden DFT- Rechnungen mit CRYSTAL14 durchgeführt. In der Tabelle 6.13 sind die berechneten Fermikontakte aufgelistet. Der Fermikontakt gibt die Elektronendichte am Kern an und lässt sich mit der Isomerieverschiebung aus dem Mößbauer Experiment korrelieren. Um die Rechnungen besser vergleichen zu können, wur-

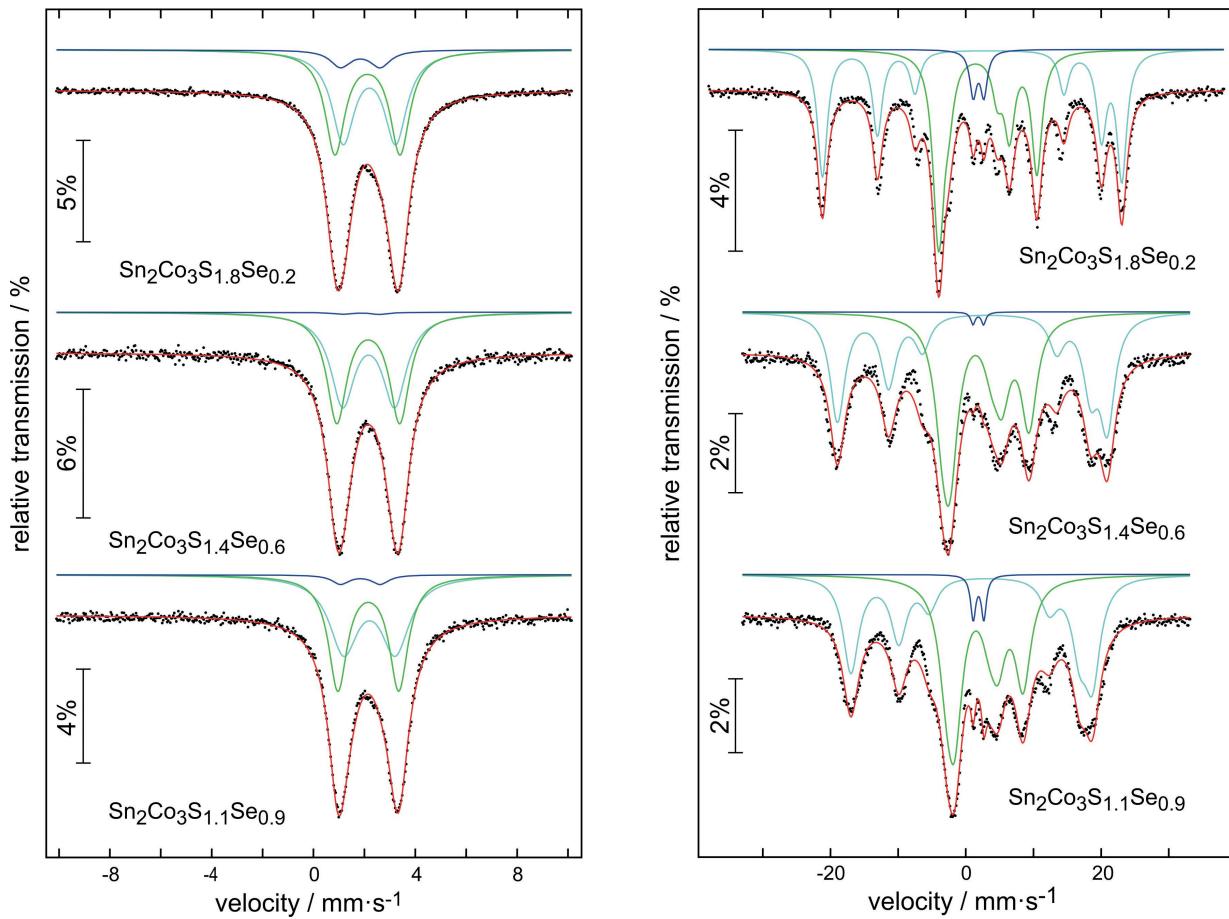


Abbildung 6.19: Gemessene und simulierte ^{119}Sn Mößbauer-Spektren von Proben aus der festen Lösung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ bei Raumtemperatur (links) und bei 78 K (rechts). Grüne und hellblaue Linien entsprechen der unterschiedlichen Zinn Lagen, Sn1 und Sn2. Die CoSn Verunreinigung wird durch eine dunkelblaue Linie gezeichnet.

den zusätzlich einige andere Zinnverbindungen gerechnet. Wie im Experiment, in dem SnCl_2 eine hohe und SnO_2 eine niedrige Isomerieverschiebung hat, besitzt auch in der Rechnung SnO_2 die niedrigste und SnCl_2 die höchsten Wert für den Fermikontakt. Die Elektronendichten von α und β Zinn liegen in der Mitte der berechneten Fermikontakte. Für die Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$ unterscheiden sich die Elektronendichten für das Sn1 und Sn2 Atom nicht. Dies ist identisch mit den experimentellen Daten, in denen man die Zinnatome nicht über ihre Isomerieverschiebung unterscheiden werden können. Die Elektronendichte nimmt wie im Experiment zu den stärker Selendotierten Proben leicht zu.

Die Selensubstitution hat einen deutlichen Einfluss die Stärke des Magnetismus im

Tabelle 6.13: CRYSTAL14 Rechnungen zur Elektronendichte am Zinn (Fermikontakt) für verschiedene Verbindungen

Verbindung	e^- Dichte am Sn-Kern / Bohr ³
BaSnO_3	86616.972
SnO_2	86617.127
SnS_2	86621.052
SnCl_4	86621.528
α Sn	86624.336
β Sn	86626.526
SnO	86627.481
SnS	86631.172
SnCl_2	86634.906
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$	86625.059 (Sn1)
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$	86625.057 (Sn1)
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Se}_2$	86625.107 (Sn1)
	86625.10 (Sn2)
	86625.17 (Sn2)
	86625.27 (Sn2)

$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, im Gegensatz zur Indiumsubstitution bei der die Fermienergie verschoben wird. Bei einer isoelektronischen Substitution wird die Lage des Fermiplateaus nicht verändert. DOS und Bandstruktur der Selen Probe zeigen eine Abnahme der Zustände an der Fermienregie. Selen verbreitert das Maximum an der Fermienergie, verschiebt es aber nicht. Der Energiegewinn der durch Spinpolarisation erreicht wird, fällt demnach geringer aus als bei der Schwefelverbindung, was mit den fallenden Curietemperaturen einhergeht.

Kapitel 7

InSnCo₃S₂

Über die Verbindung InSnCo₃S₂ wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Publikationen verfasst.

J. Rothballer, F. Bachhuber, T. Söhnle, R. Weihrich, *RSC Adv.*, **2014**, 4 (79), 42183 - 42189, Origin and effect of In-Sn ordering in InSnCo₃S₂: a neutron diffraction and DFT study.

(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

J. Rothballer, F. Bachhuber, F. Pielnhofer, F. M. Schappacher, R. Poettgen, R. Weihrich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 248. Effect of In-Sn Ordering on Semiconducting Properties in InSnCo₃S₂ X ray, ¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy, and DFT Studies.

7.1 Einleitung

Ausgehend von der Valenzelektronen-Zahl liegt InSnCo₃S₂ zwischen dem Halbmetallischen Ferromagneten (HMF) Sn₂Co₃S₂ (47) und In₂Co₃S₂ (46). Die Kristallstruktur sowie die elektronische Struktur wird durch die nicht isoelektronische Substitution und durch die damit verbundene Besetzung der 3a und der 3b Lage durch Indium bzw. Zinn bestimmt. Die elektronische Struktur ist eng mit den benachbarten Verbindungen verwandt. Auf den ersten Blick sind die halbleitenden Eigenschaften von InSnCo₃S₂ (46 VE) ausschließlich eine Folge einer Fermi-Niveau Verschiebung, welche ausgehend vom *rigid-band* Modell zu erwarten ist. Der halbleitende Grundzustand der Verbindung InSnCo₃S₂ wurde von [12] durch Leitfähigkeitsmessungen erstmals entdeckt. Thermoelektrische Eigenschaften an InSnCo₃S₂

konnten durch [126] nachgewiesen werden. Substituiert man ausgehend vom Cobalt *Shandit*

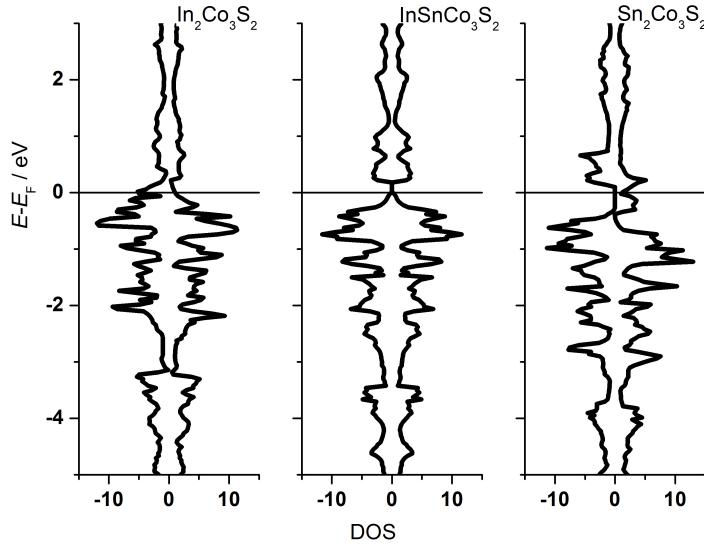


Abbildung 7.1: DOS für $\text{In}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Co}_3\text{S}_2$ ($x = 2, 1, 0$)

eine Zinn Lage gegen Indium, so kann Indium bzw. Zinn 2 unterschiedliche kristallographische Lagen (3a, 3b) besetzen. Die Besetzung der Lagen hat unterschiedliche Effekte sowohl auf die kristallographische als auch auf die elektronische Struktur. Der vollständig geordnete halbleitende Grundzustand wird erreicht, wenn Indium zwischen der Cobalt Kagomé Schicht (3a, A1) und Zinn in der Cobalt Kagomé Schicht (3b, A2) liegt. Dieser Zustand ist nach theoretischen Berechnungen in der Energie um 0.11 eV [11] gegenüber der invertierten Besetzung, die zu einem metallischen Zustand führt, bevorzugt. Erstmals wurde die feste Lösung $\text{In}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Co}_3\text{S}_2$ von [44] hergestellt. Die experimentellen kristallografischen Daten der festen Lösung von $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Co}_3\text{S}_2$ zeigen eine Abweichung von einem Vegard-Verhalten [10, 43]. Bei einer 1 zu 1 Zusammensetzung von Indium und Zinn gibt es eine Abweichung zu einem kleineren Volumen der Elementarzelle. Dies deutet auf einen geordneten Grundzustand [10]. Vaqueiro et al. [126] und Matoba et. al [111] untersuchten thermoelektrische Eigenschaften an diesen Verbindungen. $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ zeigt ein ZT Wert von 0.3 bei Raumtemperatur. Der Übergang von einem Halbleiter zu einem Metall bei Temperaturen von ca. 300 K konnte mit Leitfähigkeitsmessungen beobachtet werden [12, 126, 111]. Nach DFT-Berechnungen kann ein Metall Halbleiter Übergang mit einer Veränderung der Besetzung von der In-Sn auf den 2 unterschiedlichen Lagen erklärt werden [11]. Eine geeignete Methode, die Situation der Ordnung der Indium und Zinnatome auf den

2 unterschiedlichen Lagen in $\text{InSnCo}_3\text{S}_3$ zu klären, sind Neutronenmessungen. Da Indium (49 VE) und Zinn (50 VE) benachbarte Elemente sind und fast gleiche Elektronenzahlen haben, können sie durch Röntgenstrahlen nicht unterschieden werden. Das Streuverhalten von Elementen bei Neutronen-Messungen hängt jedoch nicht von der Elektronenzahl ab und kann sich für benachbarte Elemente stark ändern. Die Neutronen Messungen wurden am ANSTO Institut in Sydney am hochauflösenden Pulverdiffraktometer ECHIDNA [47] von $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ durchgeführt. Zusätzlich wurden Mößbauer-Spektroskopische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Bindungssituation und die Triebkraft für die Bevorzugung von Indium auf der 3a Lage zu klären, wurden DFT Rechnungen und Analysen der ELF und AIM durchgeführt. Die Auswirkung einer teilweisen Ordnung auf die elektronische Struktur wurde mit Hilfe einer Superzelle untersucht. Die Superzelle wurde auch als Modell für die Rietveld Verfeinerung verwendet um sie auf ihre Richtigkeit zu testen. Zum einen wurde so kontrastiert, ob der Grund für den Übergang von einem halbleitenden zu einem metallischen Zustand geklärt werden kann, wenn Indium und Zinn die Lagen tauschen und zum anderen konnte die Triebkraft für die Bevorzugung von Indium auf der Zwischenlage und der damit verbundenen Auswirkungen auf die kristallographische Struktur verstanden werden.

7.2 Neutronenpulverdiffraktometrie Messungen

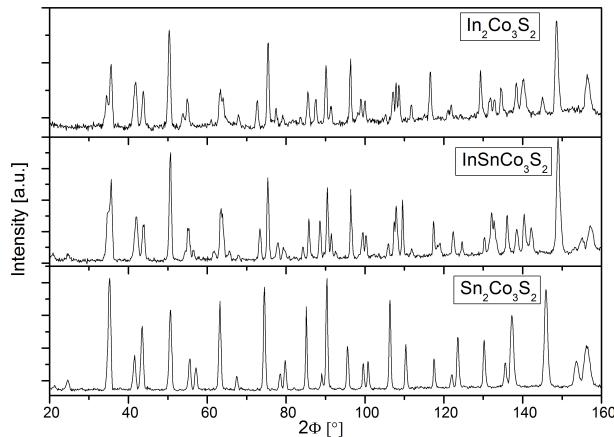


Abbildung 7.2: Neutronen Messungen zu $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Co}_3\text{S}_2$ ($x = 2, 1, 0$).

Die Messungen wurden am hochauflösenden Pulverdiffraktometer ECHIDNA [47] am

OPAL Forschungsreaktor am ANSTO Institut in Sydney durchgeführt. Die Neutronen-Diffraktogramme der Raumtemperaturmessungen von $\text{In}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Co}_3\text{S}_2$ ($x = 2, 1, 0$) sind in der Abbildung 10.3 gezeigt. Im Allgemeinen ist zu beobachten, dass die R-Werte vom Zinn zum Indium schlechter werden, was dem geringeren Steuquerschnitt vom Indium gegenüber Zinn geschuldet ist.

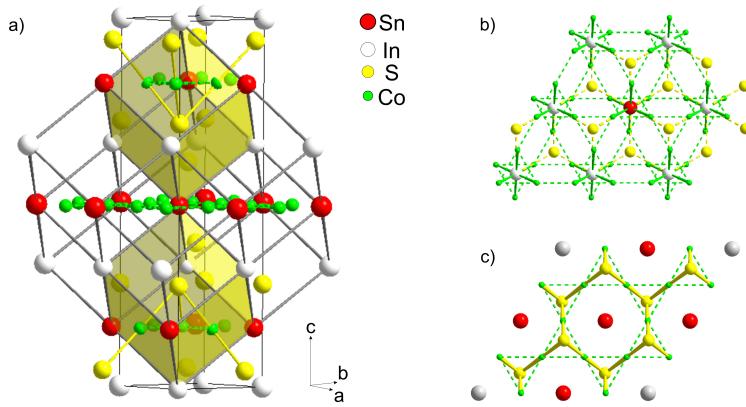


Abbildung 7.3: a) hexagonale Elementarzelle (a_{hex} , c_{hex}) und Superzelle mit (a_{sup} , c_{sup})
b) Teilweise Besetzung von 3a (A1) und A2 Lagen zwischen und c) in der Kagomé Schicht

In einem ersten Schritt wurden die Messungen für $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ in der *Shandit*-Struktur (Raumgruppe $R\bar{3}m$) verfeinert und in der Tabelle 7.1 zusammengefasst. In der Tabelle 7.4 werden die Daten auch mit verschiedenen XRD-Messungen verglichen. Die trigonale Verzerrung, die mit zunehmenden Indiumanteil zu beobachten ist, kann an der Aufspaltung zahlreicher Reflexe beobachtet werden (Abbildung 7.2). $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ besitzt eine nahezu kubische Metrik ($a = 5.36\text{\AA}$, $c = 13.16\text{\AA}$) mit einem α_{rho} nahe an 90° . Die $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ (5.31\AA , 13.48\AA) und $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ (5.31\AA , 13.65\AA) Verbindungen besitzen kleinere c_{hex} und a_{hex} Achsen, wobei die c_{hex} -Achse im Vergleich stärker abnimmt, was zu einem größeren $\frac{c}{a}$ Verhältnis führt und eine stärkere Abweichung von der kubischen Metrik bedeutet. Die Werte der Achsen von $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ liegen näher an $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ als an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$. Um eine unvollständige Ordnung von Indium und Zinn besser zu untersuchen und deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, wurde eine Superzelle konstruiert. Die Superzelle erhält man, indem man die a_{hex} -Achse in der hexagonalen Aufstellung verdoppelt ($a_{\text{sup}} = 2 \cdot a_{\text{hex}}$). Sie ermöglicht eine 3 zu 1 Besetzung (75% : 25%) der 3a(A1) bzw. 3b(A2) Lagen zueinander. Die dazugehörige primitive Zelle entspricht der aus [10] vorgeschlagenen

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten aus den Neutronen Messungen [14](CCDC 933688, 933689 and 933690. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4ra03800b)

	In ₂ Co ₃ S ₂	InSnCo ₃ S ₂	Sn ₂ Co ₃ S ₂
Diffraktometer	ECHIDNA		
Temperatur (K)	298	298	298
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
$a_{\text{hex}}/\text{\AA}$	5.3129(7)	5.3124(6)	5.3638(4)
$c_{\text{hex}}/\text{\AA}$	13.652(2)	13.478(2)	13.166(1)
$a_{\text{sup}}/\text{\AA}$	7.6384(8)	7.6035(5)	7.5909(3)
$\alpha_{\text{sup}}^{\circ}$	88.143(1)	88.642(1)	89.919(1)
$z(\text{S})$	0.2791(3)	0.2808(3)	0.818(2)
$\gamma \text{ calc/gcm}^3$	7.017	7.175	7.261
$V / \text{\AA}^3$	333.72(9)	329.42(7)	328.06(4)
R_p	3.70	3.65	3.40
R_{wp}	4.83	4.90	4.62

Tabelle 7.2: Isotrope Auslenkungsparameter

	B _{iso} [Å] ²	Co	In1 (3a)	Sn1	In2 (3b)	Sn2	S
InSnCo ₃ S ₂	0.51(4)	0.90(9)	0.90(9)	0.65(8)	0.65(8)	0.77(6)	
In ₂ Co ₃ S ₂	0.68(5)	1.59(8)			1.36(9)		0.77(7)
Sn ₂ Co ₃ S ₂	0.49(5)		0.70(7)			0.26(6)	0.37(7)

Aufstellung, die sie sich vom Perowskit ableiten lässt. Dabei entspricht der a_{sup} Wert in etwa den doppelten Gitterparamter wie im Antiperovskit MgNi₃C (3.8Å) [127]. Die trigonale Verzerrung kann aus der Abweichung des Winkels von $\alpha_{\text{sup}} = 90^\circ$ abgelesen werden, der für In₂Co₃S₂ 88° und für Sn₂Co₃S₂ nahe 90° liegt. Die hexagonale Aufstellung der Shanditstruktur wird in Abbildung 6.1 gezeigt. In der Verbindung InSnCo₃S₂ können die 3a und 3b Lagen sowohl von Indium als auch von Zinn besetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der Besetzung sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Bei Modell I besetzen alle Indiumatome die 3a und alle Zinnatome auf 3b Lage (Schema SI). Umgekehrte Besetzung ist für Schema V realisiert. Aus den R-Werten der Rietveld-Verfeinerung wird Variante SI gegenüber SV bevorzugt. In der Variante SIII werden die Indium und Zinn Lagen und deren Besetzung miteinander gekoppelt und verfeinert. Aus der Verfeinerung ergibt sich eine Bevorzugung von Indium auf der Zwischenlage (3a). Die Ausordnung der Lagen aus der Verfeinerung für Modell SIII beträgt 69% für Indium auf der 3a Position. Dies ist in

Tabelle 7.3: Verfeinerungen für unterschiedliche In-Sn Besetzungen

Besetzungs Schema	I	II	III	IV	V
% In on 3a	100 %	75 %	69(4) %	25%	0 %
% In on 3b	0 %	25 %	31(4) %	75 %	100 %
R_p	3.78	3.67	3.67	3.88	4.15
R_{wp}	5.08	4.94	4.93	5.20	5.68

Tabelle 7.4: Vergleich der Kristallographischen Daten von InSnCo₃S₂

	a_{hex}	c_{hex}	Vol Å ³
Neutronen Daten Echidna	5.3120(6)	13.478(2)	329.36 (1)
Einkristall [11]	5.3141(3)	13.483(2)	329.74
XRD Daten Huber RT	5.3124 (6)	13.463(1)	329.06 (1)
XRD Daten Huber 20 K	5.3046 (6)	13.404 (2)	326.67 (1)
HAP 3 [10]	5.3115	13.476	329.25
Natarajan [12]	5.3	13.46	327.44
Vaqueiro [126]	5.3145	13.4882	329.92

guter Übereinstimmung mit den Mößbauermessungen [11]. Die Abbildung 7.3 zeigt die zuvor konstruierte Superzelle für eine 25% und 75%-ige Besetzung für Indium und Zinn zwischen den Schichten (3a) und in der Cobalt Kagomé Schicht (3b). Diese Besetzungsvarianten sind für die Varianten SII und SIV realisiert. Die hexagonale Aufstellung der Superzelle lässt sich mit Hilfe eines klassengleichen Symmetrieabbaus durch Verdoppelung der a_{hex} Achse ($a_{\text{sup}} = 2 a_{\text{hex}}$) realisieren. Die primitive Aufstellung der Superzellen zeigt die aus dem HAP Konzept eingeführte 8 fache Perowskit Überstruktur [128, 10]. Dabei spaltet die 3a Lage in eine 1a (0,0,0) und eine 3d (0,0, $\frac{1}{2}$) Lage auf. Die 3b Lage spaltet in eine 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) und eine 3e ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) Lage auf. Für die jeweilige hexagonale Aufstellung spaltet die A1 (3a) in 3a und 9e ($\frac{1}{2}, 0, 0$), und die A2 (3b) Lage in 3b und 9e ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) auf [15]. Die Superzelle wurde als Modell für die Rietveldverfeinerung verwendet (SII und SIV). Die Variante SII liegt nach den erhaltenen R-Werten nahe an dem für Variante in der die Besetzung mit verfeinert wurde (SIII). Diese Aufstellung ist somit nahe am Experiment und kann so als Grundlage für theoretische Rechnungen und die Analyse der Bindungen verwendet werden. Die Ergebnisse der DFT Rechnungen für die verschiedenen Besetzungsvarianten zeigen, dass die Gitterparameter direkt mit der Ordnung von Indium und Zinn zusammenhängen. Die trigonale Verzerrung kann am besten am $\frac{c}{a}$ Verhältnis und am Winkel der Superzelle (α_{sup}) abgelesen werden. In allen Fällen lässt sich ein Knick

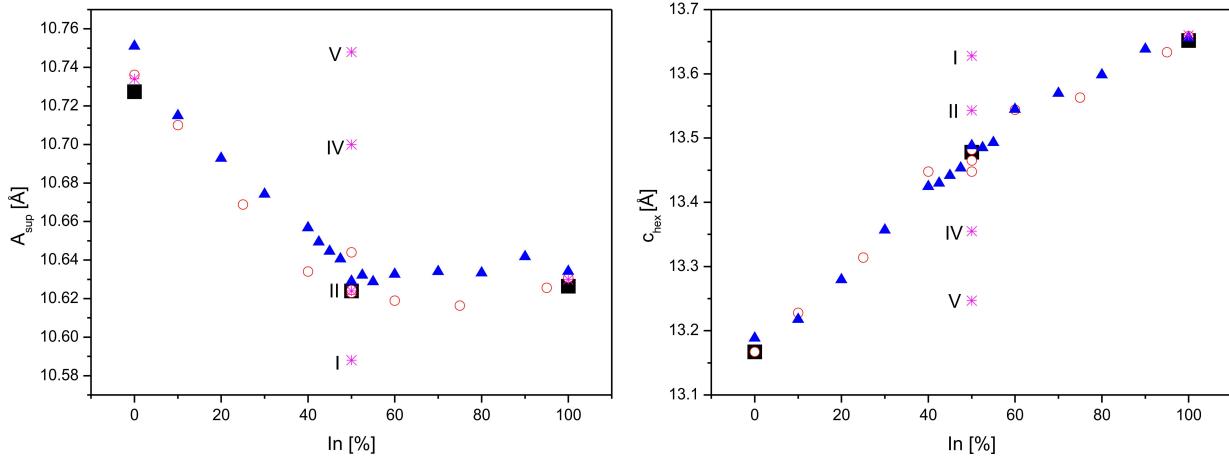


Abbildung 7.4: Strukturparameter aus den Neutronen Messungen (Viereck), DFT Optimierung (Sterne) für $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ (SI, SII, SIV und SV), im Vergleich zu anderen XRD Daten (Dreiecke und Kreise)

beobachten, der die Abweichung vom Vegard-Verhalten zeigt. Die theoretischen Ergebnisse des Bestzugsvariante SII ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Alle andere Besetzungsvarianten sind entweder näher an denen für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ (SII, SIV) oder $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ (SI). Demnach ist die Besetzung der 3a Lage für die Strukturverzerrung im *Shandit* verantwortlich. Indium auf der 3a (A1) Lage ergibt eine Struktur, die nahe an der von $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ist wohingegen die umgekehrte Besetzung zu einer c_{hex} führt, die näher an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ liegt.

7.3 DFT Rechnungen

7.3.1 Bandstrukturen

Die Geometrieoptimierung der Strukturen und der Superzelle wurden mit dem VASP code durchgeführt. Die Berechnung der ELF und der Ladungsdichteanalyse wurde der CRYSTAL09/98 und TOPOND09/98 verwendet. Die Bandstrukturen wurden mit FPLO9/14 berechnet.

Die Bandstrukturen für die verschiedenen Besetzungsvarianten sind in Abbildung 7.5 gezeigt. Der Übergang vom halbleitenden in einen metallischen Grundzustand in Abhängigkeit der unterschiedlichen Besetzung der Lagen durch Indium und Zinn ist gut zu erkennen. Bei zunehmender Besetzung von Indium auf der Zwischenlage (3a) nimmt die Dispersion der Bänder ab und eine Bandlücke entsteht. Die Rechnungen zeigen, dass nicht nur eine

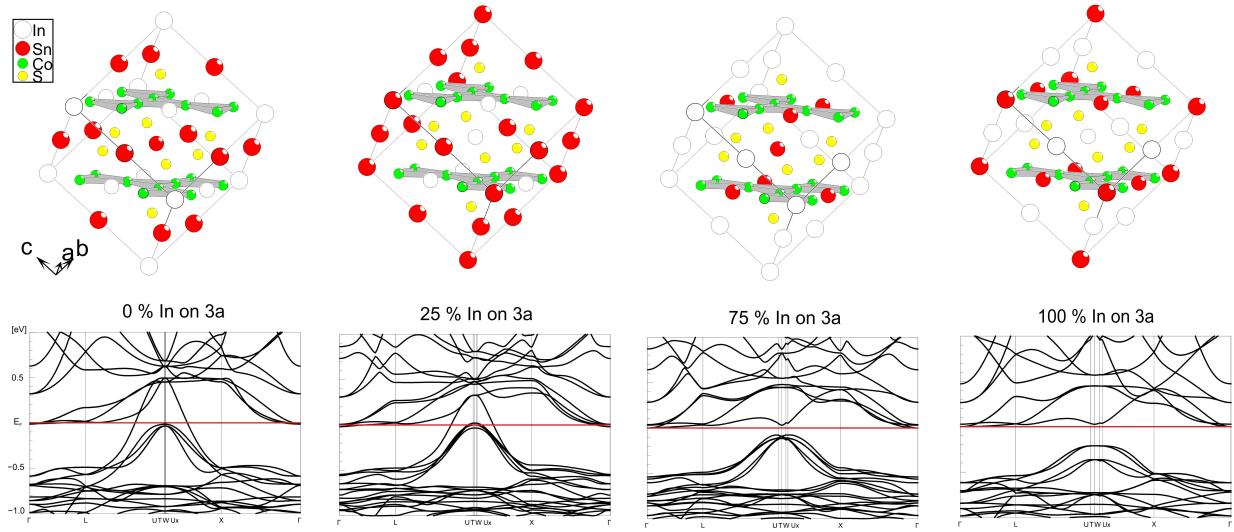


Abbildung 7.5: Bandstrukturen für die verschiedenen Besetzungsvarianten (SV, SII - SII, SI von links nach rechts)

komplette Ausordnung der Indium und Zinnatome zu einem Halbleitenden Grundzustand führt [11], sondern bereits eine Besetzung von 75 % Indium auf der 3a Lage ausreichend ist, um einen halbleitenden Grundzustand zu erreichen. Die Besetzungsvariante II gibt die halbleitenden Eigenschaften ziemlich genau wieder, wie sie in den Experimenten gefunden wird [12, 126, 11]. Der metallische Zustand ist bereits bei einer 75 % Besetzung von In auf der 3b Lage realisiert. Eine Besetzung von mehr als 25% von Indium auf der 3b Lage führt dazu, dass in der Cobalt Schicht die Sn-Co-Sn-Co Ketten noch nicht unterbrochen werden und der halbleitende Zustand erhalten bleiben kann.

7.3.2 Analyse der DOS

Die DOS und die PDOS sind in Abb.7.7 und 7.6 für die Varianten I und V gezeigt. Die DOS Maxima bei (-10:5 eV) sind hauptsächlich auf die Co 3d und Schwefelatomen zurückzuführen. Die Co 3d Orbitale spalten in bindende und antibindende e_g bzw t_{2g} Orbitale auf, wie es in einer oktaedrischen Umgebung zu erwarten ist. Die d-Orbitale des Cobalt überlappen ausreichend stark, um delokalisierte Bänder zu bilden. Die Rechnungen zeigen für die DOS der beiden Ordnungsvarianten (SI und SV) eine sehr ähnliche Struktur. Für beide Besetzungsvarianten kann man die Aufspaltung und die Maxima der Cobalt 3d Orbitale an der Fermienergie erkennen. Diese führen zu einer Bandlücke und sind für den Magnetismus im Sn₂Co₃S₂ verantwortlich [10]. Die Aufspaltung ist auf die Koordination

des Cobalt zum Schwefel zurückzuführen. Indium und Zinn sind quadratisch-pyramidal koordiniert ($S_2In_2Sn_2$).

Ein wesentlicher Unterschied in der elektronischen Struktur der beiden Besetzungsvarianten sind die bindenden und antibindenden Anteile der Zinn 5s und Indium 5s Orbitale. Die bindenden Anteile von Zinn 5s liegen bei -8 eV. Die Indium 5s sind zu höheren Energien verschoben (-7 eV). Die Indium und Zinn 5s Anteile nehmen auch antibindende Zustände in der Nähe der Fermienergie ein. Für Zinn auf der 3b Lage kann man für diese eine Aufspaltung in bindende und antibindende Anteile beobachtet. Für Indium auf der 3b Lage sind diese Anteile zu höheren Energien verschoben. Die Anteile knapp unterhalb der Fermienergie bestehen größtenteils aus Zinn 5s und nicht aus Indium 5s. Ein weiterer Effekt betrifft das DOS Maximum bei -2.5 eV, das zum großen Teil aus Zinn 5p besteht. Eine Analyse der p-Orbitale zeigt, dass diese auf der 3a Lage hauptsächlich aus p_z und für die 3b Lage aus p_x und p_y Orbitale bestehen. Demnach wird durch die Bindungen zu den Cobaltatomen die Energie der p-Orbitale der 3a (A1) Lage erniedrigt. Die Anisotropie der Bindungen wird durch die unterschiedliche Besetzung der p-Orbitale der 3a und 3b Lage widergespiegelt und lässt sich mit der Quadrupolaufspaltung aus dem Mößbauer Experiment korrelieren. Die Schwefel 3p-Orbitale besitzen oberhalb der Fermienergie noch signifikante Anteile und sind damit nicht wie das ionische Modell von S^{2-} erwarten lässt vollständig besetzt, sondern besitzen somit auch kovalente Bindungsanteile. Für die Variante V findet man beim Schwefel ein kleines Maximum, dass auf eine Wechselwirkung mit den Sn p_z Orbitalen hindeutet.

Aus der DOS ist zu erkennen das die 5s und $5p_{x,y}$ Orbitale der 3b Lage für das Öffnen der Bandlücke verantwortlich sind [15]. Die Indium 5s und 5p Anteile sind zu höheren Energien verschoben, wenn Indium die 3a Lage besetzt. Genau umgekehrt verhält es sich für das Zinn. Dies liegt an der unterschiedlichen Koordination der 3a und 3b Lage. Für die 3b Lage werden mehr Elektronen gebraucht, was durch Sn besser zu realisieren ist. die Rechnungen zeigen demnach, dass die A2 Lage (3b) für das Öffnen und Schließen der Bandlücke und die 3a Lage für die Strukturverzerrung verantwortlich ist.

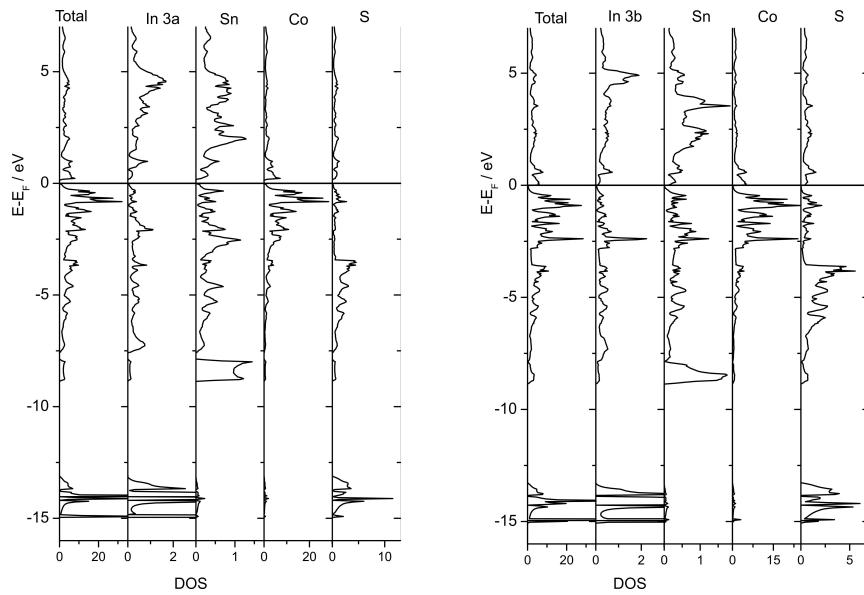


Abbildung 7.6: PDOS für die Unterschiedlichen Besetzungen (S1 und SV)

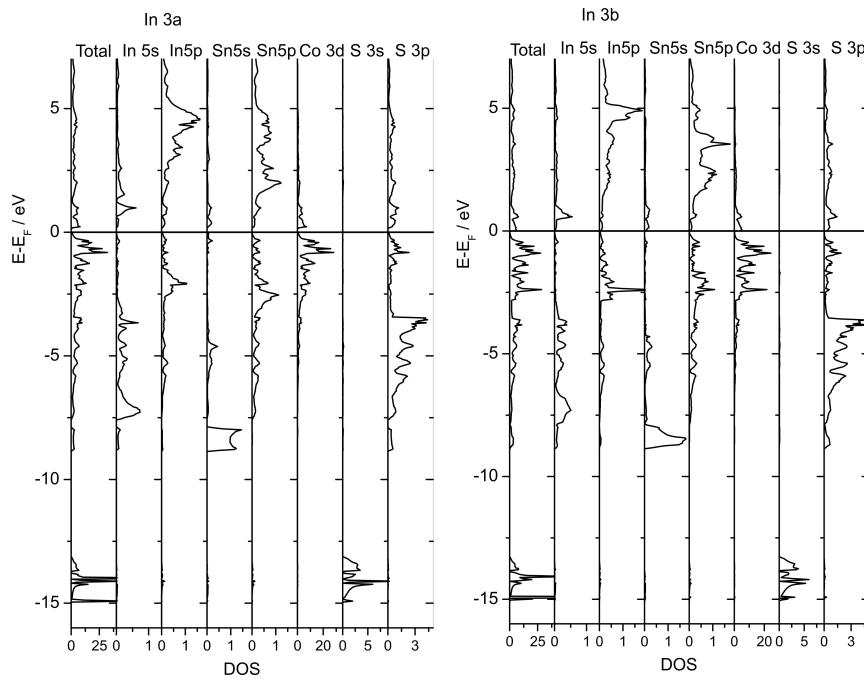


Abbildung 7.7: PDOS der Indium und Zinn Orbitale für die Unterschiedlichen Besetzungen (S1 und SV)

7.3.3 Analyse der IDOS

Um des Bild der anisotropen Bindungssituation und der daraus resultierenden Orbitalbesetzung zu vertiefen wurden die intigrierten Zustandsdichten (IDOS) der 5s und 5p Orbitale für die 3a und 3b Lage berechnet (Abb. 7.8). Die Besetzung der Zinn 5s Orbitale können direkt mit den Isomerieshift δ aus den Mößbauer-Messungen korreliert werden. Der Isomerieshift ist proportional zu Veränderungen an der Elektronendichte am Kern, die hauptsächlich durch die s-Orbitale beeinflusst wird. Über die unterschiedliche Besetzung der p-Orbitale kann auf die Anisotropie der Bindung geschlossen werden, welche mit der Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) aus der Mößbauer-Messung korreliert. Die Besetzung der Zinn 5s liegt mit 1.7, 1,3 e^- unter denen, die man für $5s^2$ lone pairs erwarten würde, welche für eine Zinnverbindung mit dem Oxidationszustand von Sn^{2+} üblich sind. Dies stützt die Aussage, das das ionische Modell eines Sn^{2+} nicht ausreichend ist um die Bindungssituation im Cobalt *Shandit* zu beschreiben [9, 109].

Aus der Analyse der IDOS geht hervor, dass für die 3a-Lage die p_z Orbitale höher und die $p_{x,y}$ Orbitale niedriger besetzt werden. Für die 3b Lage verhält es sich genau anders herum. Die Unterschiedliche Besetzung der p-Orbitale ist ein Ergebnis der hohen Anistropie der Bindung im *Shandit*. Die $p_{x,y}$ Orbitale sind für die 3b Lage höher besetzt was an den 6-fach koordinativen Bindungen zu den Cobaltatomen liegt. Wohingegen die p_z der 3a Lage aufgrund ihrer antiprismatischen Koordination zum Cobalt höher besetzt sind und in der Energie angehoben sind. Die Rechnungen zeigen, dass die Cobalt 5p-Orbitale stärker besetzt werden wenn Sn in der Kagomé Schicht (A2;3b), als wenn Indium in der Schicht liegt.

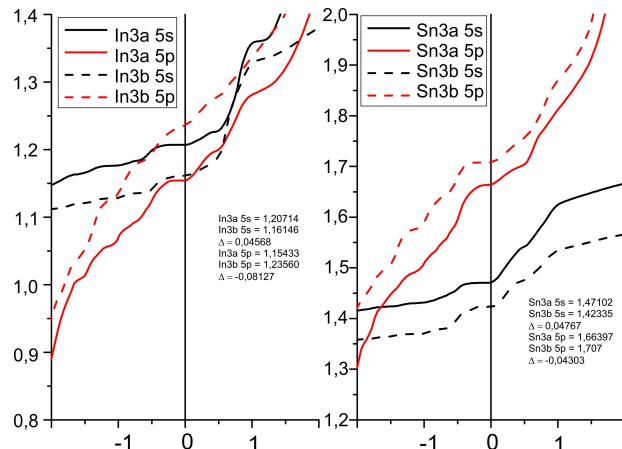


Abbildung 7.8: Besetzung der In/Sn 5s und 5p Orbitale $InSnCo_3S_2$

7.3.4 ELF

Um das Besetzungsverhältnis von Indium und Zinn auf den unterschiedlichen Lagen und die daraus resultierende unterschiedliche Bindungssituation in InSnCo₃S₂ zu verstehen, wurde eine Analyse mit Hilfe der ELF durchgeführt.

Abbildung 7.9 zeigt die ELF für die (200) Ebene für die Besetzungsvarianten I (links) und V (rechts). In der Mitte ist die hexagonale Elementarzelle abgebildet mit einem Schnitt durch die gleiche Ebene, die die Elektronendichte anzeigt. In beiden Besetzungsvarianten sieht man die hohe Anisotropie der Indium und Zinnatome auf den unterschiedlichen Lagen. Die ELF Verteilung lässt sich nicht mit einem 5s lone-pair erklären, wie es für In(+I) ($5s^25p^0$) und Sn(+II) ($5s^25p^0$) erwarten wird. Auf beiden Positionen zeigen sich Maxima von Indium und Zinn in die Richtung der Cobaltatome, wohingegen keine gemeinsamen Maxima für Schwefel zu den A1- und A2-Atomen gefunden wird. Der Schwefel besitzt ein Maximum in Richtung der a_{hex} Achse zur A1 (3a) Lage, was auf eine polarisiert ionische Bindung hindeutet. Die Wechselwirkung der dz^2 Orbitale der 3a (A1) Lage zum Schwefel zeigt sich auch an gemeinsamen Maxima in der DOS. Indium und Zinn zeigen unterschiedliches Bindungsverhalten zu seinen Nachbarn (anisodesmisch [129]). Dies Verhalten zeigt auch die ELF. In Richtung der Cobaltatome fungieren sie als Elektronendonoren wohingegen sie sich gegenüber Schwefel wie ein kationischer Elektronenakzeptor verhalten. Wenn man Indium und Zinn vergleicht, stellt man fest, das Zinn stärkere ELF Maxima ausbildet. Die ELF Maxima von Indium auf der 3b Lage sind gegenüber der Zinn ist weit weniger stark ausgeprägt. Dies deutet auf einen Elektronendefizit hin. Für Zinn auf der 3a Lage ist die ELF fast sphärisch ausgebildet. Eine Erklärung für die unterschiedliche Bevorzugung ist, dass Indium zu wenige Elektronen besitzt um die 6-fache Koordination in der Cobalt Kagomé Schicht zu bewerkstelligen, wohingegen das Zinn auf der 3b (A2) Lage zu viele Elektronen besitzt und dadurch so höher liegende Zustände besetzt werden und dazu führt das sich die Bandlücke schließt.

Die ELF zeigt auch zwei 4-Zentren-Bindungen zu den Cobaltatomen für die A1 Lage (antiprismatische Koordination) und sechs 3-Zentren Bindungen für die A2 Lage in der Kagomé Schicht zu den benachbarten Cobalt. Eine ähnliche Bindungscharakteristik wurde auch in der Verbindung Cd₄Cu₇As[16] gefunden. Im *Shandit* sind die Metall-Metall Wechselwirkungen für die elektronische Struktur und die kristallographische Verzerrung verantwortlich. Auf der A1 Lage bildet das In/Sn 2 sp-Orbitale und 4-Zentren Bindungen von eckenverknüpften Tetraedern. Die $5p_x$ und p_y Orbitale zeigen in Richtung Schwefel und bleiben weitgehend leer. Auf der A2 Lage müssen die $5p_y$ Orbitale mit den d-Orbitalen des

Co Wechselwirken und bilden d^3sp^2 Orbitale.

Indium hat weniger Valenzelektronen und eine geringere Ladung als Zinn, was auf der A1 Lage zu einer Vergrößerung der c_{hex} führt. Auf der A2 Lage werden die In 5p-Orbitale relativ zu den Co 5d-Orbitalen angehoben, die Bandlücke schließt sich und führt zu einem metallischen Grundzustand. Die unterschiedliche Koordination der Lagen und die daraus resultierenden Mehrzentren Bindungen sind verantwortlich für die Bevorzugung von Indium und Zinn für die unterschiedlichem Lagen. Indium bevorzugt längere, aber stark gerichtete Bindungen entlang der c_{hex} Achse. Im Gegensatz dazu bevorzugt Sn, Bindungen innerhalb der Co Kagomé Schicht was es aufgrund der größeren Anzahl von Elektronen besser realisieren kann.

Tabelle 7.5: Vergleich der Atomabstände für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ aus den Neutronenverfeinerung

	Co-S	Co-Co	A1-Co	A2-Co	A1-S	A2-S	α_{rh} [°]
$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$	2.162 (2)	2.686(1)	2.686 (1)	2.686 (1)	3.172 (1)	2.880 (3)	59.90(1)
$\text{InSnCo}_3\text{S}_2$	2.169(3)	2.656(1)	2.70 (1)	2.656 (1)	3.148 (1)	2.958 (4)	58.46 (1)
$\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$	2.170(3)	2.657(1)	2.744 (1)	2.657 (1)	3.156 (4)	3.016 (4)	57.90 (1)

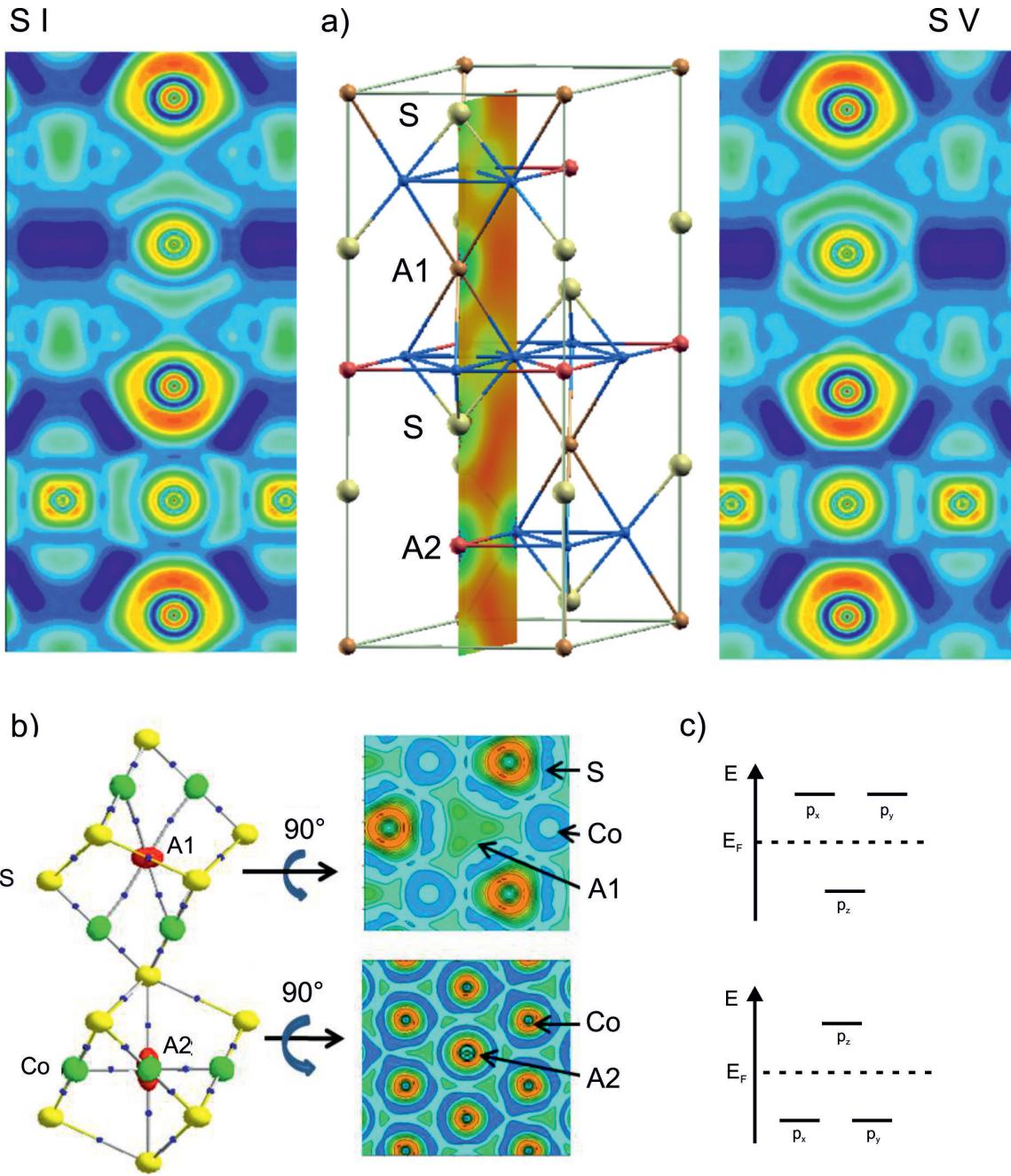


Abbildung 7.9: a) Darstellung der ELF für die Besetzungsvarianten: In zwischen und Sn innerhalb der Co Kagomé Schichten (links SI) und umgekehrt (rechts SV). Ein Teil der hexagonalen Elementarzelle wir in der Mitte gezeigt mit einem Schnitt der (200) Ebene welche die Elektronendichte zeigt. b) AIM Analyse der und BCP und die dazugehörige ELF welche senkrecht auf der c Achse stehen. c) zeigt die Orbitalaufspaltung für die 3a (A1) und 3b (A2) Lage.

7.3.5 Bader Analyse

Die Bindung der 2 unterschiedliche Lagen wurde zusätzlich durch eine Elektronendichtheanalyse nach Bader's AIM Theorie untersucht. Es werden BCP's zwischen A1-Co, A2-Co und zwischen Co und Schwefel gefunden, wie es aus der Koordination einer tetragonalen Bipyramide zu erwarten ist. Zwischen Schwefel und Schwefel und der A2 Lage und Schwefel können auch BCP's gefunden werden. Es existieren jedoch keine Minima in der Elektronendichte zwischen Co und Co und zwischen S und A2 was im Falle von Cobalt-Cobalt ungewöhnlich ist da der Abstand in elementaren Cobalt von 2.49 Å nur unwesentlich kleiner ist. Tabelle 7.6 zeigt die Ladung aus der Nullflussflächenintergration (ZFS) für die 3a und 3b Lagen für die Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$. Bild 6.2 zeigt die ZFS und ihre dazugehörigen Koordinationspolyeder. Die Nullflussfläche vom Cobalt ist durch die kurzen Abstände zum Schwefel ($d_{\text{Co}-\text{S}} = 2.18\text{\AA}$) geprägt. Die Flächen zu den weiter entfernten Zinnatomen, deren Abstände über $d_{\text{Co}-\text{A}1} = a_{\text{hex}}/2$ und $d_{\text{Co}-\text{A}1} = a_{\text{rh}}/2$ berechnet werden und vom $\frac{c}{a}$ Verhältnis abhängig sind. Dies sind weit weniger stark ausgeprägt. Für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ findet man einen Rhomboeder-Winkel von fast 60° und die Abstände vom Cobalt zum Sn sind gleich groß ($d_{\text{Co}-\text{A}1} = d_{\text{Co}-\text{A}1}$). Für größere *fracca* (kleinere Rhomboeder-Winkel) Verhältnisse ergeben sich größere $d_{\text{Co}-\text{A}1}$ im Vergleich zu $d_{\text{Co}-\text{A}2}$. Die Nullflussflächen der A1 und A2 Lage werden durch die Cobalatatome bestimmt, die eine trigonale antiprismatische Koordination für die A1 Lage bilden und eine sechsfach planare Koordination für die A2 Lage. Die Wechselwirkung der A2 Lage zum Schwefel ($d_{\text{Sn}2-\text{S}} = 2.88\text{\AA}$, $d_{\text{In}2-\text{S}} = 3.01\text{\AA}$) sind gut durch die 2 definierten Flächen Richtung c_{hex} Achse zu erkennen. Die Cobalatatome haben den größten Einfluss auf die Schwefelatome, was man an den 3 gleich großen stark ausgeprägten Flächen erkennen kann.

Die integrierten Ladungen aus den ZFS zeigen für die Indiumatome im Allgemeinen höhere Ladungen aber kleiner Volumina als für Zinn. Beim $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ kommt es zu einer leichten Ladungsdisproportionierung der 3a und 3b Lage. Zinn zeigt für die Besetzungsvarianten SI und SV fast gleiche Ladungen. Die höchste Ladung besitzt Indium auf der 3a Lage für die Besetzungsvariante SI. Niedrigere Ladungen werden für Indium in der Besetzungsvariante SV und in der $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ Verbindung erreicht. Eine unvollständige Ausordnung erniedrigt die Ladung von Indium auf der 3a Lage. Die Ladungen in $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ der 3a und 3b Lage sind im Vergleich zur Rhodium ($\text{Sn}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$) Verbindung niedriger. Bei diesen Verbindungen erhält man eine Ladung für Indium und Zinn von +1 [130]. Dies deutet auf einen höheren kovalenten Bindungsanteil.

Tabelle 7.6: Ladungen, und Atomvolumina von InSnCo₃S₂ für die verschiedenen Aufstellungen nach Bader AIM.

Verbindung	Atom	Ladung	V[Å ³]
Sn ₂ Co ₃ S ₂	Sn1 3a	0.638	19.49
	Sn2 3b	0.646	19.00
	Co	-0.026	11.71
	S	-0.612	18.05
InSnCo ₃ S ₂ I	In 3b	0.830	17.54
	Sn 3a	0.689	18.93
	Co	-0.046	11.94
	S	-0.686	18.68
InSnCo ₃ S ₂ V	Sn 3b	0.672	19.78
	In 3a	0.767	17.47
	Co	-0.033	12.18
	S	-0.658	18.53
In ₂ Co ₃ S ₂	In1 3a	0.752	18.39
	In2 3b	0.699	18.07
	Co	-0.035	12.29
	S	-0.670	16.06

Tabelle 7.7: Eigenschaften am BCP für Variante I

A - BCP - B	d(A-BCP) Å	d(BCP-B) Å	ρ	Laplace	Elliptizität	ELF
In1 - BCP - Co	1.404	1.345	0.0379	0.0512	0.1465	0.2973
S - BCP - Co	1.158	1.2024	0.0943	0.1835	0.0217	0.3093
Sn2 - BCP - Co	1.363	1.2700	0.0480	0.0579	0.3371	0.3509
Sn2 - BCP - S	1.420	1.580	0.0271	0.0394	0.0000	0.2294
S - BCP - S	1.682	1.682	0.0122	0.0342	0.0991	0.0483

Tabelle 7.8: Eigenschaften am BCP für Variante V

A - BCP - B	d(A-BCP) Å	d(BCP-B) Å	ρ	Laplace	Elliptizität	ELF
Sn1 - BCP - Co	1.406	1.300	0.4316	0.04672	0.01205	0.36263
S - BCP - Co	1.150	1.019	0.09650	0.18478	0.01973	0.31502
In2 - BCP - Co	1.376	1.314	0.03989	0.05997	0.37978	0.27909
In2 - BCP - S	1.379	1.545	0.02883	0.06192	0.0000	0.16284
S - BCP - S	1.704	1.704	0.01101	0.03298	0.14237	0.03976

7.4 ^{119}Sn Mößbauer-Messungen

Die Bevorzugung von Zinn auf der A2(3b) Lage und die anisotrope Koordination genauer zu untersuchen wurden ^{119}Sn Mößbauer Messungen bei Raumtemperatur und bei 77 K durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine Bevorzugung von Indium (74%) auf der A1 (Tab.:7.9), was in guter Übereinstimmung mit den Neutronenmessungen ist. Die Bevorzugung für Indium auf der A1 Lage nimmt für höhere Temperaturen. Dies steht im Einklang mit den Leitfähigkeitsmessungen. Die Auswertung der Daten ergibt das die beide unterschiedlichen Zinnlagen die gleiche Isomerieverschiebung besitzen. Das Mössabauer-Spektrum zeigt ein Dublett Signal für die $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ Verbindung. Das Signal hängt mit der Quadrupolaufspaltung zusammen. Die große Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_{Q1} = 2.16$, $\Delta E_{Q2} = 2.82$; bei RT) ist der anisotropen Koordination der Lagen geschuldet. Die Quadrupolaufspaltung bei der Tieftemperaturmessung wird im Vergleich zur Raumtemperatur Messung kleiner. Zinn besetzt bei Raumtemperatur beide Lagen und der identische Isomereshift lässt nicht auf unterschiedliche Zinn Oxidationsstufen schließen. Der IS von 2.18 ist in der Nähe des Wertes für α -Zinn ($\delta = 2.0\text{mms}^{-1}$) und β -Zinn ($\delta = 2.55\text{mms}^{-1}$). Sn^{2+} ($\delta = 3.4\text{mms}^{-1}$ für SnS) und Sn^{4+} ($\delta = 1.3\text{mms}^{-1}$ für SnS_2) können für $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ausgeschlossen werden. Der Wert für $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ liegt eher im Bereich von intermetallischen Verbindungen wie LiAuSn [131] ($\delta = 1.9\text{mms}^{-1}$) und CaPdSn_2 [132] ($\delta = 2.2\text{mms}^{-1}$). Ein IS von 2.0mms^{-1} lässt sich mit teilgefüllten 5s-Orbitalen korrelieren wie in [133] gezeigt ist. Die Messungen zeigen, dass man bei der Substitution von Indium gegen Zinn eine identische Quadrupolaufspaltung zur $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ Verbindung findet. Die magnetischen Hyperfeinfelder nehmen mit steigenden Indiumgehalt ab und verschwinden ab einem Gehalt von 0.5 vollständig. Die Quadrupolaufspaltung nimmt mit höheren Indiumgehalt zu, was mit einer zunehmenden Strukturverzerrung zu erklärt werden kann. Der IS bleibt bei steigenden Indium Gehalt nahezu gleich und eine Änderung der Valenz kann ausgeschlossen werden.

Tabelle 7.9: Messergebnisse aus ^{119}Sn Mößbauer Messungen von $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ bei 77 und 298 K [11]

T [K]	$\delta_1[\text{mms}^{-1}]$	ΔE_{Q1}	Γ_1	$\delta_2[\text{mms}^{-1}]$	ΔE_{Q2}	Γ_2	A1:A2
298	2.18(1)	2.16(8)	0.80(5)	2.15(1)	2.82(3)	0.83(2)	26(5):74(5)
77	2.16(2)	2.25(3)	0.85(2)	2.18(1)	2.92(1)	0.86(1)	34(5):66(5)

7. InSnCo₃S₂

Tabelle 7.10: ¹¹⁹Sn Mößbauer Messungen an Sn_{2-x}In_xCo₃S₂ [15]

T / K	$\delta_1 / \text{mms}^{-1}$	$\Delta E_{Q1} / \text{mms}^{-1}$	$\Gamma_1 / \text{mms}^{-1}$	B_{Hf1}/T	$\delta_2 / \text{mms}^{-1}$	$\Delta E_{Q2}/\text{mms}^{-1}$	$\Gamma_2 / \text{mms}^{-1}$	B_{Hf2}/T	A1:A2
x=0									
298	2.14(1)	2.09(1)	0.88(1)	-	2.15(1)	2.65 (1)	0.84(1)	-	53:47
77	2.25(1)	2.21(1)	1.43(5)	11.2(1)	2.25(1)	-2.67(1)	1.87(8)	34.2(1)	51:49
4.2	2.22(1)	2.23(3)	1.25(3)	12.3(1)	2.25(1)	-2.57(2)	1.31(4)	37.2(1)	50:50
x=0.2									
298	2.29(1)	2.39(1)	0.84(2)	-	2.01(1)	2.38(1)	0.82 (2)	-	50:50
77	2.23(3)	2.13(3)	1.62(4)	9.2(1)	2.07(1)	-2.65(6)	3.7(4)	29.0(1)	47:53
4.2	2.21(1)	2.19 (5)	1.68(8)	10.1(1)	1.04(4)	-2.75(5)	4.0(5)	31.9(1)	43:56
x=0.5									
298	2.29(1)	2.46(1)	0.86(1)	-	2.00(1)	2.51(1)	0.81(1)	-	51:59
77	2.25(1)	2.31(1)	0.86(1)	-	2.26(1)	2.31(1)	1.77(1)	-	51:49
x=1.0									
298	2.18(1)	2.16(1)	0.79(1)	-	2.15(1)	2.82(1)	0.83(1)	-	26:74
77	2.16(1)	2.26(1)	0.87(1)	-	2.18(1)	2.92(1)	0.86(1)	-	36:64
x=1.5									
298	2.18(1)	2.37(1)	0.84(1)	-	2.13(1)	2.91(1)	0.80(1)	-	43:57
77	2.17(1)	2.41(1)	0.93(1)	-	2.19(1)	3.02(1)	0.83(1)	-	46:54
x=1.8									
298	2.21(1)	2.30(1)	0.84(1)	-	2.12(1)	2.85(7)	0.78(3)	-	34:66
77	2.17(1)	2.25(1)	0.87(1)	-	2.18(1)	2.94(1)	0.83(1)	-	32:68
4.2	2.19(1)	2.24(7)	0.76(5)	-	2.21(1)	2.89(3)	0.86(2)	-	23:77

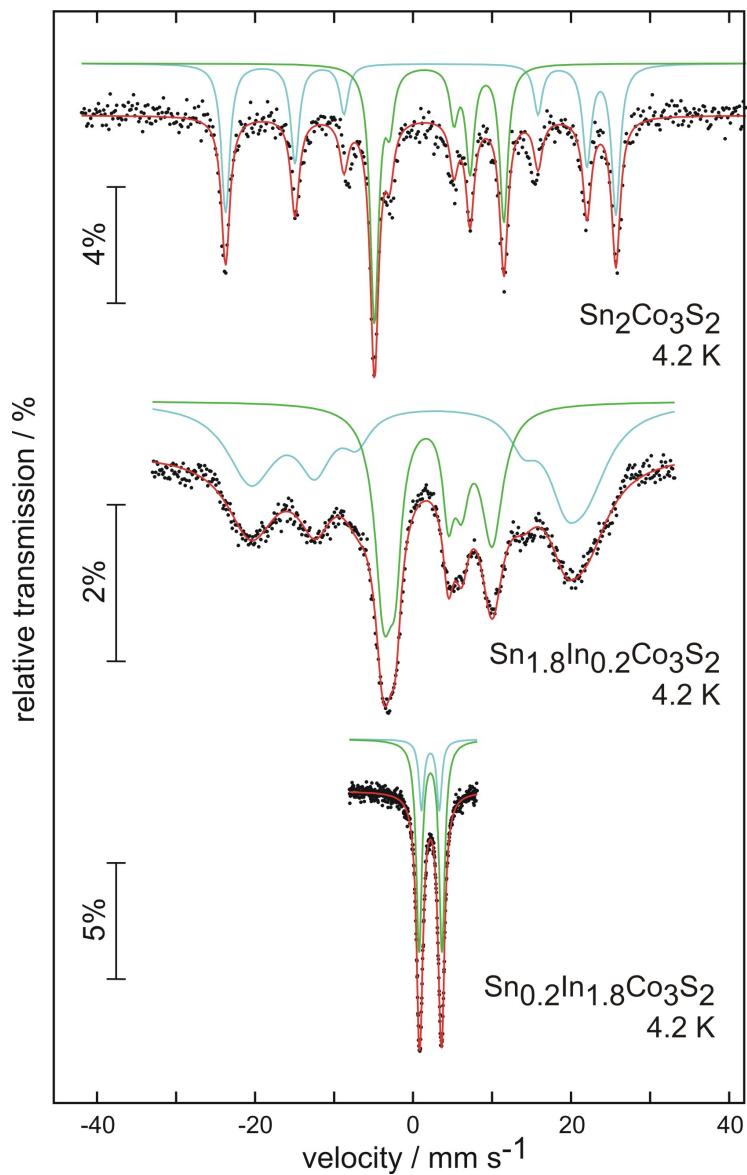


Abbildung 7.10: ^{119}Sn Mößbauer Messungen an $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$

7.5 Leitfähigkeitsmessungen

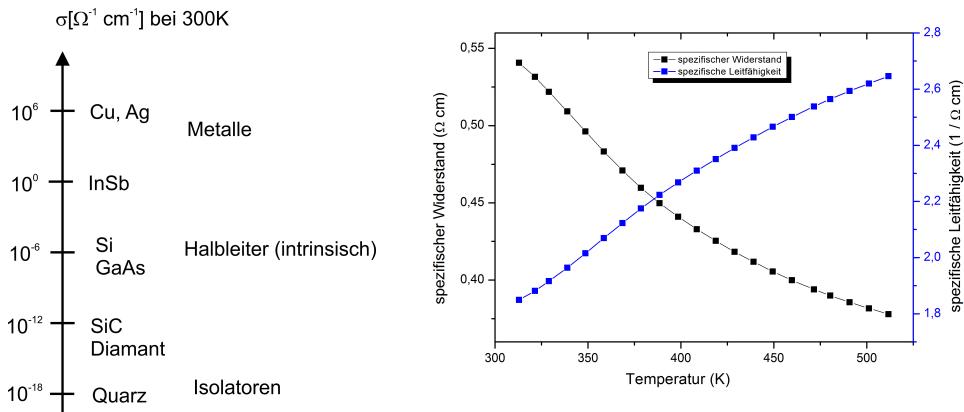


Abbildung 7.11: Typische Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern und Isolatoren [134] (links); Leitfähigkeitsmessung zum InSnCo₃S₂ (rechts)

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an der TU-München am Lehrstuhl von Prof. Nilges durchgeführt. Die Verbindung zeigt bei der Auftragung des spezifischen Widerstands gegen die Temperatur den typischen Verlauf einer halbleitenden Substanz. Mit steigender Temperatur nimmt der elektrische Widerstand ab und die Leitfähigkeit zu. Die aus der Steigung des Arrhenius-Plots bestimmte Bandlücke ist mit 0.022 eV kleiner als über die DFT Rechnungen bestimmt. Die Steigung nimmt zu höheren Temperaturen ab und erreicht eine Art Sättigung. Die Messung zeigt das InSnCo₃S₂ mit $2 - 2.5 \text{ } \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im Bereich eines Halbleiters liegt.

7.6 DFT Untersuchungen zu $A_2\text{Co}_3\text{S}_2$ $A = \text{Si, Ge, Sn, Pb; Al, Ga, In, Tl}$

Die elektronische und kristallografische Struktur von isoelektronischen Verbindungen zum InSnCo₃S₂ wurde mit DFT Rechnungen untersucht, Dabei wurde entweder In oder Sn durch Al, Ga, Tl, Si, Ge, Pb substituiert (siehe Tabelle 7.11). Die Ergebnisse zeigen halbleitende Eigenschaften, wenn das Element der III Hauptgruppe auf der A1 (3a) und das der IV Hauptgruppe auf der A2 (3b) Lage sind. Eine Reduzierung des Zellvolumen um 10 % für die Verbindungen InSiCo₃S₂, InGeCo₃S₂ und InSnCo₃O₂ vergrößert die Bandlücke und führt nicht wie erwartet zu einem metallischen Grundzustand. Eine Inverse Besetzung

schließt die Bandlücke und führt systematisch zu einem größeren α_{rh} , wie man es in Tabelle 7.11 für $\text{PbInCo}_3\text{S}_2$, $\text{SnTlCo}_3\text{S}_2$ $\text{SnInCo}_3\text{S}_2$ sieht. Kleinere Bandlücken werden für eine Substitution von Indium durch Aluminium und Gallium hervorgesagt, genauso wie bei einer Substitution von Schwefel durch Selen. Für die die Verbindung $\text{InSnCo}_3\text{Te}_2$ wird ein metallischer Grundzustand berechnet. Dieses Verhalten zeigt das die gefunden Eigenschaften von $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ auf andere Isoelektronische Shanditverbindungen übertragen werden kann. Bis auf eine teilweise Selen Substitution [120] konnte bisher keine der Verbindungen hergestellt werden.

Tabelle 7.11: Kristallographische Daten für $A_1A_2\text{Co}_3\text{Ch}_2$ $A = \text{Si, Ge, Sn, Pb; Al, Ga, In, Tl}$.

A_1	A_2	Ch	$V/\text{\AA}^3$	$a_{rh}/\text{\AA}$	α/\circ	$z(\text{S})$	E_{gap} [eV]
In	Si	S	100.8	5.423	55.4	0.282	0.329
In	Ge	S	103.9	5.442	56.2	0.281	0.300
In	Sn	O	99.3	5.262	58.4	0.259	0.291
In	Sn	S	110.2	5.472	57.9	0.280	0.206
Sn	In	S	111.0	5.405	59.7	0.228	0
In	Pb	S	114.4	5.522	58.3	0.277	0.187
Pb	In	S	114.7	5.519	58.5	0.276	0
In	Sn	Se	118.3	5.673	56.5	0.285	0.153
In	Pb	Se	122.5	5.706	57.1	0.283	0.151
In	Sn	Te	136.9	6.017	55.2	0.288	0
Sn	In	S	111.0	5.405	59.7	0.228	0
Al	Sn	S	103.1	5.285	59.5	0.283	0.077
Ga	Sn	S	104.1	5.281	60.0	0.283	0.066
Tl	Sn	S	113.4	5.529	57.8	0.277	0.197
Sn	Tl	S	114.2.0	5.478	59.2	0.276	0
Tl	Sn	Se	121.3	5.702	56.8	0.283	0.163

7.7 DFT Untersuchungen zu $A_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ $A = \text{In, Sn, Tl, Pb}$

Die Verbindungen $A_2\text{Co}_3\text{S}_2$ mit $A = \text{In, Sn, Tl, Pb}$ besitzen 45 bzw. 47 Valenzelektronen und sind isoelektronisch zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ [130]. Sie kristallisieren alle in der Shanditstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166). Die Rhodiumverbindungen sind experimentell bekannt [130]. Wenn ein Zinn bzw. Blei gegen Indium bzw. Thallium ausgetauscht wird er-

reicht man wie beim InSnCo₃S₂ 46 Valenzelektronen und ein halbleitender Grundzustand sollte erreicht werden. Wie bei InSnCo₃S₂ Verbindung und deren isoselektronischen Verbindungen (Kapitel 7.6) sind auch bei den Rhodiumverbindungen die physikalischen Eigenschaften und die strukturelle Verzerrung von der unterschiedlichen Besetzung der A1(3a) und A2(3b) Lage abhängig.

Die Strukturen wurden mit VASP unter Verwendung des PBE Funktional optimiert. Die Elektronische Struktur wurde mit FPLO untersucht. Für die gemischten Besetzungen der Verbindungen wurde wie beim InSnCo₃S₂ mit den Besetzungsvarianten I und V gerechnet. Dies entspricht einer vollen Besetzung auf der 3a und der 3b Lage. Die berechneten kristallographischen Daten überschätzen die Gitterparameter im Vergleich zum Experiment etwas (Tabelle 7.13).

Unterschiede in den Strukturen zeigen sich durch das Verhältnis von $c_{\text{hex}} / a_{\text{hex}}$ und der daraus resultieren Verzerrung. Für $A = \text{In}$ und Tl sind die c_{hex} Achsen länger als für $A = \text{Sn}$ und Pb . Der α_{rh} reicht von 59.55° ($\text{Tl}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$) bis 61.56° ($\text{Sn}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$). Die Verzerrung hat Einfluss auf die Abstände zwischen den A und den Rhodiumatomen, welche von 2.75 Å ($\text{Sn}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$) bis 2.84 Å ($\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$) reichen. Für α_{rh} größer als 60° werden die Abstände in der Kagomé Schicht größer als die Abstände von Rhodium zum 3a Atom entlang der a_{rh} Achse. Das $c_{\text{hex}} / a_{\text{hex}}$ Verhältnis in $\text{Sn}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ verursacht die größte Abweichung, was überrascht da im Vergleich dazu die Zinnverbindung ($\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$) nahezu kubische Metrik zeigt.

Das Zellvolumen ist für die Thalliumverbindung kleiner als für die Bleiverbindung. Bei Indium und Zinn verhält sich das Zellvolumen genau anders herum, aber analog zur Cobalt In/Sn-Verbindung. Die größte Abweichung zur kubischen Metrik ergibt sich im Gegensatz zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ die Verbindung $\text{Sn}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$. Analog weist diese Verbindung ein kleineres Volumen auf als die $\text{In}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$.

Die Bandstrukturrechnungen und die DOS zeigen nach dem *rigid band* Modell für alle Verbindungen $A_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ ($A = \text{In}, \text{Sn}, \text{Tl}, \text{Pb}$) ähnliche Charakteristika [130] und sind vom Aufbau her den Cobaltverbindungen gleich zu setzen. Alle Verbindungen besitzen einen metallischen Grundzustand. Was für die Verbindungen in der elektronischen Struktur auffällt ist eine Pseudolücke an der Fermienergie. Für Indium und Thallium liegt diese unterhalb der Fermienergie, für Zinn und für Blei oberhalb. Diese Pseudobandlücke führt im $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ zu einem HMF und bei einer Erniedrigung der Elektronenzahl zu einem Halbleiter ($\text{InSnCo}_3\text{S}_2$). Für die Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ und $\text{Pb}_2\text{Rh}_3\text{S}_2$ befindet sich ein Maximum der DOS direkt an der Fermienergie und das Stoner Kriterium [135, 26] sollte erfüllt

sein. Das Maximum ist im Vergleich zur Cobaltverbindung weniger stark ausgeprägt und der Energiegewinn fällt für eine Spinpolarisierung geringer aus. Man erhält durch DFT Rechnungen ein magnetisches Moment von $0.2 \mu_B$ (FPLO GGA) für die Zinnverbindung. Bei den Bleiverbindungen ist der nicht spin-polarisierte Grundzustand stabiler. Man muss feststellen, dass sowohl die Bildung einer Pseudobandlücke als auch das DOS Maximum mit der bipyramidalen Koordination von Rhodium in S_2Sn_4 und der Aufspaltung der d-Orbitale in t_{2g} und e_g zusammen hängt. Eine genaue Analyse der DOS für $Sn_2Rh_3S_2$ ergibt, dass die DOS Maxima bei -15 eV den Schwefel s-Orbitalen, von -10 bis -6 eV den In 5s, Sn 5s und den Tl 6s Orbitalen zugeordnet werden können. Die Schwefel p-Orbitale befinden sich darüber (-5;-3 eV). An der Fermienergie befinden sich die Rhodium 5d Orbitale die in t_{2g} und e_g Aufspalten.

Tabelle 7.12: Kristallographische Daten für $ABRh_3S_2$ $A = In, Tl; B = Sn, Pb$.

Verbindung	a_{Rh}	α_{rh}	$z(S)$	a_{hex}	c_{hex}	Vol \AA^3
$In_2Rh_3S_2$ [130]	5.565	60.34(1)	0.2858(2)	5.5938(2)	13.5959(4)	371.16
$In_2Rh_3S_2$ VASP PBE	5.628	60.588	0.285	5.678	13.724	383.22
$Sn_2Rh_3S_2$ [130]	5.498	61.56(1)	0.2880(2)	5.6268(3)	13.3067(7)	362.76
$Sn_2Rh_3S_2$ VASP PBE	5.569	61.832	0.288	5.723	13.450	381.57
$Tl_2Rh_3S_2$ [130]	5.679	59.55(1)	0.2826(2)	5.6401(3)	13.9579(8)	383.71
$Tl_2Rh_3S_2$ VASP PBE	5.774	59.517	0.280	5.732	14.196	403.92
$Pb_2Rh_3S_2$ [130]	5.657	60.55(1)	0.2841(2)	5.7041(4)	13.800(1)	388.34
$Pb_2Rh_3S_2$ VASP PBE	5.752	60.456	0.283	5.791	14.041	407.91

Bei den gemischt besetzten Verbindung $SnARh_3S_2$ zeigt sich sowohl mit $A = In$ als auch mit $A = Tl$ ein halbleitender Grundzustand für die Variante in der Zinn in der Kagomé Schicht (3b). Analog verhält es sich bei $InSnCo_3S_2$.

Die Bandstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 7.12 zu sehen. Die Verbindungen $InSnRh_3S_2$ und $TlSnRh_3S_2$ zeigen für die Variante I also Indium bzw. Thallium auf der 3a Lage halbleitende Eigenschaften. An den Bandstrukturen erkennt man, dass die 3b Lage für die elektronische Struktur verantwortlich ist. Die Bandstruktur sieht immer der Verbindung ähnlich, die die 3a Lage besetzt. Die Verbindungen mit halbleitenden Eigenschaften sollten analog zu $InSnCo_3S_2$ potentielle Verbindungen für Thermoelektrika sein [136].

Tabelle 7.13: Kristallographische Daten aus VASP PBE Rechnungen für ABRh₃S₂ $A = \text{In, Tl}$; $B = \text{Sn, Pb}$.

Verbindung		a_{rh}	α_{rh}	$z(\text{S})$	a_{hex}	c_{hex}	Vol [Å ³]	E_{gap} [eV]
InSnRh ₃ S ₂ I	In 3a	5.635	60.268	0.285	5.658	13.775	381.93	0.09163
InSnRh ₃ S ₂ V	In 3b	5.574	61.781	0.285	5.723	13.4670	382.08	0
InPbRh ₃ S ₂ I	In 3a	5.684	60.61	0.283	5.737	13.859	394.96	0
InPbRh ₃ S ₂ V	In 3b	5.698	60.23	0.283	5.719	13.933	406.20	0
TlPbRh ₃ S ₂ I	Tl 3a	5.742	60.21	0.282	5.760	14.043	403.59	0
TlPbRh ₃ S ₂ V	Tl 3b	5.770	59.85	0.280	5.758	14.150	406.21	0
TlSnRh ₃ S ₂ I	Tl 3a	5.700	59.78	0.284	5.682	13.985	390.96	0.2143
TlSnRh ₃ S ₂ V	Tl 3b	5.651	61.27	0.283	5.759	13.708	393.78	0

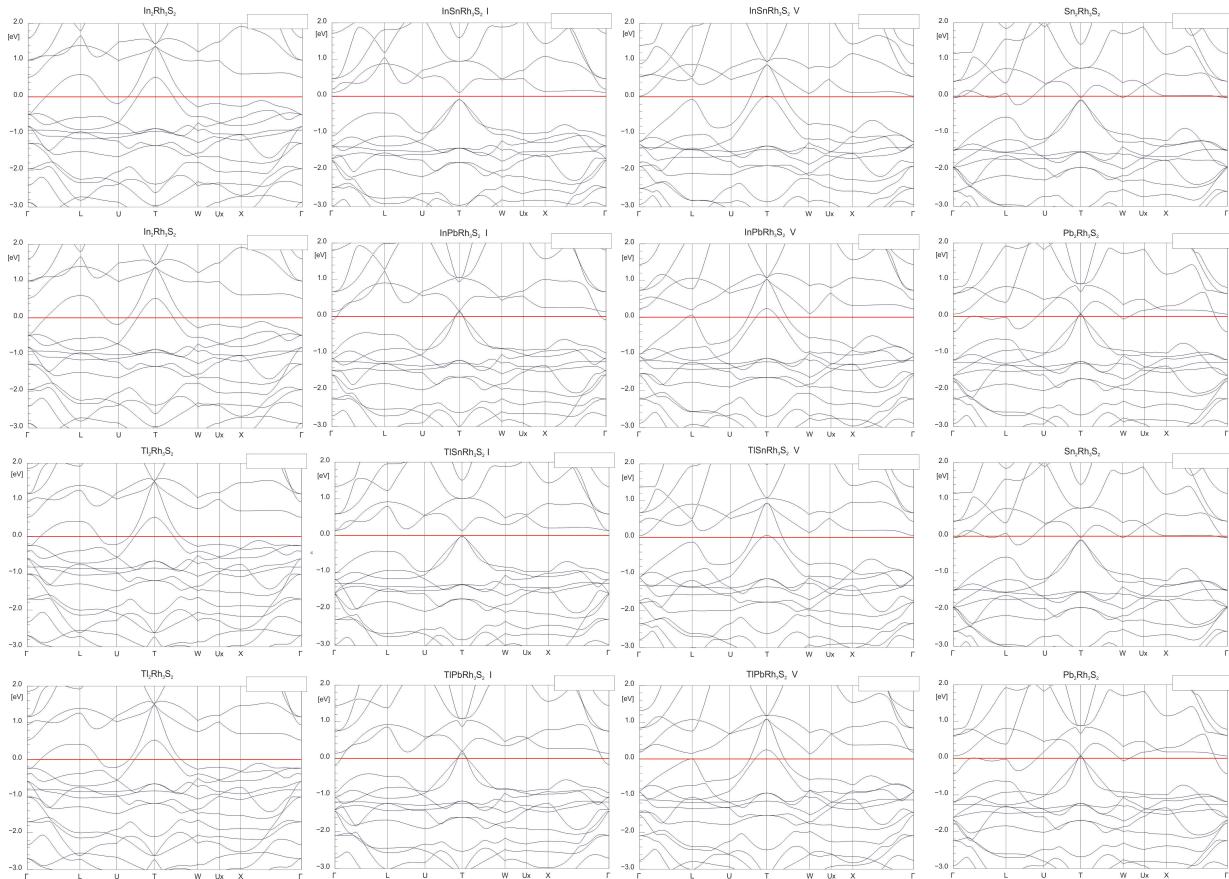


Abbildung 7.12: Isoelektronische Verbindungen zum InSnCo₃S₂

Kapitel 8

$\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$

Reprinted (adapted) with permission from (O. Osters, T. Nilges, M. Schöneich, P. Schmidt, J. Rothbäller, F. Pielnhofer, R. Weihrich, *Inorg. Chem.*, **2012** 51, 8119–8127, $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$, The First Representative of a Fully Ordered, Orthorhombically Distorted MgCu_2 Laves Phase). Copyright (2012) American Chemical Society

In Zusammenarbeit mit dem AK Nilges wurde die elektronische Struktur, die ELF und die Elektronendichte analysiert und in [16] veröffentlicht. Die intermetallische Verbindung $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ lässt sich als ternäre Laves-Phase beschreiben und ist die erste Verbindung im Cd-Cu-As System. In der Struktur sind die Kupfer- und Arsenatome über Tetraeder miteinander verknüpft. Cadmium bildet eine verzerrte Diamantstruktur. Um die Laves-Phase zu klassifizieren wurden die atomaren Eigenschaften und der Ladungstransfer nach der AIM Theorie vom Bader berechnet. Es wurde das Programm CRYSTAL mit TOPOND verwendet. Die Nullflussflächen wurden bestimmt, um den Ladungstransfer und die atomaren Volumina mit anderen Verbindungen zu vergleichen. Die Ladungen wurden nach Gleichung 2.49 berechnet. Man erhält negative Werte für As (-0.5 e^-) und Cu (-0.1 e^-) und einen positiven Wert für Cd ($+0.3 \text{ e}^-$) (siehe Tabelle 8.2). Die nur leicht unterschiedlichen Elektronegativitäten zwischen Cd und Cu lassen solche Werte erwarten. Daraus ergibt sich eine positivierte Cd-Teilstruktur und eine leicht negative CuAs Teilstruktur.

Tabelle 8.1: Elektronegativitäten nach Pauling und Rochow

	Cd	Cu	As
Elektronegativität (Rochow)	1.46	1.75	2.20
Elektronegativität (Pauling)	1.69	1.9	2.18

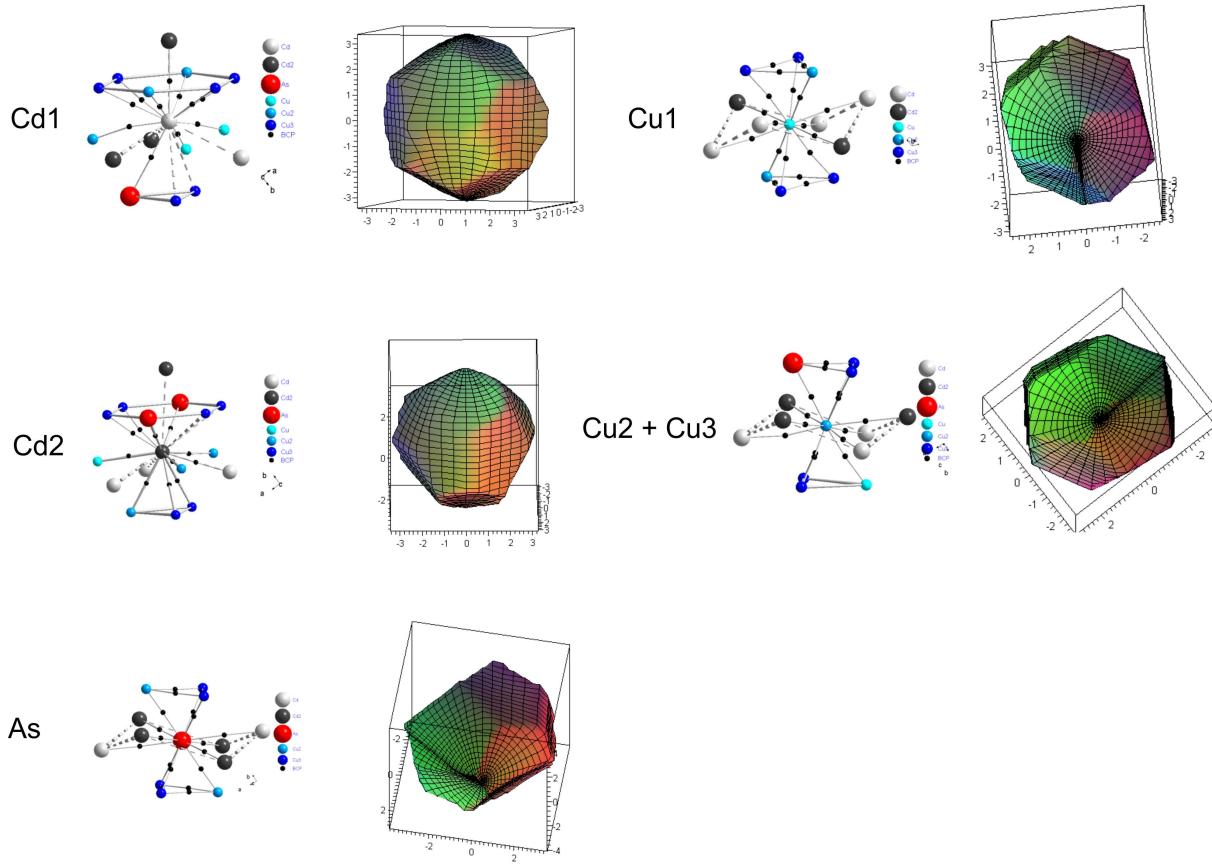


Abbildung 8.1: ZFS und koordinationen für $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$

Im Vergleich zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{Sn}_2$ und $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ ist der Ladungstransfer in $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ ähnlich gering. Der Wert der Ladungsübertragung ist vergleichbar mit anderen Laves Phasen wie CdCu_2 aber niedriger als in anderen Laves Phasen [105]. Die beta r_β betragen = 1.11 \AA^2 (Cu), 1.47 \AA^2 (Cd), und 1.34 \AA^2 für (As). Die integrierten Atomvolumina zeigen, dass die Arsenatome (18 \AA^3) in $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ ein ähnlich großes Volumen wie die Cadmium (17.5 \AA^3) haben, aber im Vergleich zu Kupfer größer sind (13 \AA^3). Dadurch kommt es zu einer strukturellen Verzerrung. Die Arsenatome verursachen eine unregelmäßige Ladungsverteilung. Die berechneten Dipol Momente μ betragen für die Cd (0.13 D), Cu2 (0.17 D) und Cu3 (0.19 D). Nach der AIM Theorie von Bader wurden die Elektronendichte nach BCP's untersucht und analysiert. In der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$ werden BCP zwischen Cu und As innerhalb der Tetraeder sowie zwischen Cu und As zu den Cd-Atomen gefunden (schwarze Punkte in der Abbildung 8.1). Die Maxima in der ELF deuten auf 4- und 3-Zentrenbindungen hin. Aus der Analyse nach Bader und der ELF kann man schlussfolgern,

Tabelle 8.2: Ergebnisse aus der AIM Analyse

Atom	r_β / Å	V_{at} / Å ³	Z	N_{ZFS} / e	Q_{at} / e	BM_{at} (D)
Cd1	1.47	17.63	48	47.71	+0.29	0.131
Cd2	1.45	17.47	48	47.67	+0.33	0.132
As	1.31	18.04	33	33.49	-0.496	0.005
Cu1	1.11	13.24	29	29.14	-0.14	0.003
Cu2	1.11	13.03	29	29.10	-0.10	0.167
Cu3	1.11	13.20	29	29.10	-0.10	0.189

dass Arsen entscheidend für die Bildung der Verbindung ist, da es sowohl die erforderlichen Bindungen zum Kupfer bildet und so die Verbindung stabilisiert.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es Struktur-Eigenschaftsbeziehungen durch theoretische Rechnungen und experimentelle Beobachtungen herauszuarbeiten. Es wurden Analysen der elektronischen Struktur im Reziproken- und Realraum, als auch die Analyse nach Bader für Verbindungen mit Pyrit- und Shanditstruktur durchgeführt. Dadurch konnten die Erkenntnisse über deren physikalische, strukturelle und elektronische Eigenschaften, vertieft und erweitert werden. Bei der Auswertung der Elektronendichte kamen sowohl grafische als auch numerische Methoden zum Einsatz. Es wurden so, bindungskritische Punkte, Laplace-Operator, ELF und ZFS von APn_2 und Shanditverbindungen untersucht. Die experimentellen Messungen an den Shanditverbindungen vertieften das Bild vom Magnetismus in $Sn_2Co_3S_2$ und die Triebkraft der Ausordnung von In und Sn und dem damit verbundenen halbleitenden Grundzustand in $InSnCo_3S_2$.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit quantenmechanischen Untersuchungen an APn_2 Verbindung. Dabei wurde eine systematische Analyse der Bindungen mit Hilfe von DFT Rechnungen durchgeführt. Der Metall-Halbleiter Übergang und die Bindung wurden genauer betrachtet. Diese konnten mit Hilfe der ELF, berechneten Schwingungsspektren und der AIM Methode nach Bader systematisch eingeordnet werden. Der Ladungstransfer wurde durch die ZFS Integration berechnet und verhält sich gemäß den unterschiedlichen Elektronegativitäten. Ein systematischer Trend entlang der APn_2 Reihe im Hinblick auf die Art der Bindung und der Bindungsordnung konnte gezeigt werden.

Die APn_2 Verbindungen können als Zintl-Verbindungen angesehen werden, wohingegen die Verbindung Cd_4Cu_7As eine Laves-Phase ist. Für die Verbindung Cd_4Cu_7As wurde eine Bindungsanalyse mit Hilfe der ELF der Elektronendichte nach Bader durchgeführt. Aus der Analyse geht hervor, das Arsen die entscheidende Rolle für die Stabilisierung der Struktur

verantwortlich ist.

Der zweite Teil beschäftigte sich mit Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$. Die ND Messungen und DFT Rechnungen in Verbindung mit den Magnetismus und Mößbauer Messungen geben aber einen detaillierten Einblick auf den die magnetische Eigenschaften der Cobaltshandite wieder. Demnach hängt der Magnetismus von der elektronischen Struktur ab, was durch die unterschiedlichen Arten der Substitution gezeigt werden konnte. Die magnetischen Momente der Cobaltatome kopeln über die p-Orbitale der Schwefelatome entlang der c_{hex} Achse. Dies wird durch die Selensubstitution erschwert, da diese zu einer Vergrößerung der c_{hex} -Achse führt. In der elektronischen Struktur wird dies durch eine Verbreiterung des DOS Maximums an der Fermienergie deutlich. Dies führt zu einer Verringerung des Energiegewinns bei einer Spin-polarisation und führt zu einem Absenken der Curie Temperatur. Die Mößbauer-Messungen und die abnehmenden Hyperfeinfelder zeigen den gleichen Trend. Suszeptibilitätsmessungen bei niedrigen Feldern zeigen bei tiefen Temperatur einen Abfall der Magnetisierung. Dies ist einer Verkipfung der magnetischen Momente geschuldet. Die Momente sind abwechselnd leicht in Richtung der ab-Ebene gekippt. Diese Verkipfung kann durch hohe magnetische Felder unterdrückt werden. Eine Strukturverzerrung am Phasenübergang konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden, jedoch geben die XRD und Synchrotron Daten Hinweise auf einen solchen Magnetorestriktionseffekt während der Magnetisierung.

Die Verbindung $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ wurde bezüglich der Besetzung von Indium und Zinn und den damit verbunden unterschiedlichen Eigenschaften untersucht. Die Neutronen und Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen zeigen eine Bevorzugung von Indium in der Zwischenschicht (3a) und für Zinn in der Kagomé Schicht. Die Analysen zeigen, dass die 3a Position in der Shanditstruktur für die lange c_{hex} Achse und die 3b Position für die halbleitenden Eigenschaften verantwortlich ist. Quantenchemische Untersuchungen in Hinblick auf die Bindungssituation in $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ brachten zusätzliche Erkenntnisse über die Triebkraft der Ausordnung und den Einfluss der Besetzung auf Eigenschaften und Struktur. Die unterschiedliche Bindungssituation der 3a und der 3b Lage ist für die Bevorzugung von Zinn in der Kagomé und Indium zwischen den Schichten verantwortlich. DFT Rechnungen zu isoelektronischen Verbindungen zeigen ähnliche Trends und zeigen potentielle Kandidaten für neue thermoelektrische Materialien.

Literatur

- [1] R. F. W. Bader. *Atoms in molecules*. Wiley Online Library, 1990.
- [2] A. Kulkarni u. a. „Global Exploration of the Enthalpy Landscape of Calcium Carbide“. In: *J. Phys. Chem. B* 114.47 (2010), S. 15573–15581.
- [3] O. Gutfleisch u. a. „Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient“. In: *Adv. Mater.* 23.7 (2011), S. 821–842.
- [4] A. Smith u. a. „Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices“. In: *Adv. Energy Mater.* 2.11 (2012), S. 1288–1318.
- [5] R. F. W. Bader. In: *Atoms in molecules: a quantum theory* Clarendon Press (1990).
- [6] F. Bachhuber u. a. „Phase stabilities at a glance II: Ternary ordering variants of pyrite and marcasite type structures“. In: *Comp. Mater. Sci.* 89.0 (2014), S. 114 –121.
- [7] F. Bachhuber u. a. „Phase stabilities at a glance: Stability diagrams of nickel diphosphides“. In: *J. Chem. Phys.* 139.21 (2013), S. 214705.
- [8] U. Müller. *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen: Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie; unter Verwendung von Textvorlagen von Hans Wondratschek und Hartmut Bärnighausen*. Vieweg Teubner ko, 2012.
- [9] W. Schnelle u. a. „Ferromagnetic ordering and half-metallic state of Sn₂Co₃S₂ with the shandite-type structure“. In: *Physical Review B* 88.14 (2013), S. 144404.
- [10] R. Weihrich und I. Anusca. „Half antiperovskites. III - Crystallographic and electronic structure effects in Sn_{2-x}In_xCo₃S₂“. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632.8-9 (2006), S. 1531–1537.

- [11] J. Rothballer u. a. „Effect of In-Sn Ordering on Semiconducting Properties in In-SnCo₃S₂ - X-ray, ¹¹⁹Sn Moessbauer Spectroscopy, and DFT Studies“. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013), S. 248–255.
- [12] S. Natarajan u. a. „Synthesis and electrical properties of shandite-parkerite phases, A₂M₃Ch₂“. In: *J. Less-Common Met.* 138 (1988), S. 215–24.
- [13] M. Fujioka u. a. „The effect of simultaneous substitution on the electronic band structure and thermoelectric properties of Se-doped Co₃SnInS₂ with the Kagome lattice“. In: *Solid State Commun.* (2014).
- [14] J. Rothballer u. a. „Origin and effect of In-Sn ordering in InSnCo₃S₂: a neutron diffraction and DFT study“. In: *RSC Adv.* 4 (79 2014), S. 42183–42189.
- [15] F. Pielnhofer u. a. „Half Antiperovskites VI: On the Substitution Effects in Shandites In_xSn_{2-x}Co₃S₂“. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2014).
- [16] O. Osters u. a. „Cd₄Cu₇As, The First Representative of a Fully Ordered, Orthorhombically Distorted MgCu₂ Laves Phase“. In: *Inorg. Chem.* 51.15 (2012), S. 8119–8127.
- [17] W. Massa. „Kristallstrukturbestimmung“. In: *Teubner Verlag* 3 (202).
- [18] R. Allmann. „Einsatz der Rohdatei“. In: *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*. Springer, 2003, S. 205–255.
- [19] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 2004.
- [20] V.F. Sears. „Neutron scattering lengths and cross sections“. In: *Neutron News* 3 (1992), S. 26–373.
- [21] H. Weitzel. „Kristallstrukturuntersuchungen mit Neutronenbeugung“. In: *Physik in unserer Zeit* 4.1 (1973), S. 14–20.
- [22] Rainer J. Jelitto und A. Ziegler. „Ferromagnetismus bei Übergangsmetallen“. In: *Physikalische Blätter* 39.4 (1983), S. 95–101.
- [23] W. Heisenberg. „Zur theorie des ferromagnetismus“. In: *Zeitschrift für Physik* 49.9-10 (1928), S. 619–636.
- [24] Edmund C. Stoner. „Collective electron ferromagnetism“. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* (1938), S. 372–414.
- [25] E. P. Wohlfarth und P. Rhodes. „Collective electron metamagnetism“. In: *Philos. Mag.* 7.83 (1962), S. 1817–1824.

- [26] Edmund C. Stoner. „Collective electron ferromagnetism. II. Energy and specific heat“. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* (1939), S. 339–371.
- [27] R. L. Mössbauer. „Kernresonanzabsorption von gamma-Strahlung in Ir191“. In: *Z. Naturforsch. A* 14 (1959), S. 211.
- [28] P. Gütlich. „Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I“. In: *Chemie in unserer Zeit* 4.5 (1970), S. 133–144.
- [29] P. E. Lippens. „Interpretation of the ^{119}Sn Mössbauer isomer shifts in complex tin chalcogenides“. In: *Phys. Rev. B* 60.7 (1999), S. 4576.
- [30] P. Herzig. „Electrostatic potentials, fields and field gradients from a general crystalline charge density“. English. In: *Theoretica chimica acta* 67.4 (1985), S. 323–333.
- [31] P. Blaha u. a. „Calculation of electric hyperfine interaction parameters in solids“. In: *Hyperfine Interactions* 97.1 (1996), S. 1–10.
- [32] P. Hohenberg und W. Kohn. „Inhomogeneous electron gas“. In: *Phys. Rev.* 136.3B (1964), B864.
- [33] D. Sholl und J. A. Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof. „Generalized gradient approximation made simple“. In: *Phys. Rev. Lett.* 77.18 (1996), S. 3865.
- [35] C. Gatti. In: *Z. Krist* 220 (2005), S. 399–457.
- [36] M. S. Schmokel, J. Overgaard und B. B. Iversen. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013), S. 1922–1932.
- [37] P. Popelier. *Atoms in molecules an introduction*. Prentice Hall, 2000.
- [38] P. Mori-Sánchez, A. M. Pendas und V. Luana. In: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), S. 14721–14723.
- [39] R. Dronskowski. *Computational chemistry of solid state materials: a guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. John Wiley & Sons, 2008.
- [40] A. Savin u. a. „A new look at electron localization“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 30.4 (1991), S. 409–412.
- [41] A. Becke, D. Edgecombe und E. Kenneth. „A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems“. In: *J. Chem. Phys.* 92.9 (1990), S. 5397–5403.

- [42] A. Savin, B. Silvi und F. Coionna. „Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds“. In: *Canadian journal of chemistry* 74.6 (1996), S. 1088–1096.
- [43] R. Weihrich, I. Anusca und M. Zabel. „Half-antiperovskites: Structure and type-antitype relations of shandites M(3/2)AS (M = Co, Ni; A = In, Sn)“. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631.8 (2005), S. 1463–1470.
- [44] H.P. Bortner. In: *Dissertation* Regensburg (1985).
- [45] J. Rodriguez-Carvajal und T. Roisnel. In: *European Powder Diffraction Epdic* 8 123 (2004), S. 443–4.
- [46] V. Petricek, M. Dusek und L. Palatinus. In: *Institute of Physics* Jana2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. (2006). The crystallographic computing system.
- [47] Shane J. Kennedy. „Construction of the neutron beam facility at Australia’s {OPAL} research reactor“. In: *Physica B: Condensed Matter* 385–386, Part 2.0 (2006), S. 949 –954.
- [48] ANSTO NBIP. In: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:ECHIDNA_HRPDdesign.jpg (2003).
- [49] O. Osters. „Untersuchungen zur Phasenbildung und der Eigenschaften von Gruppe XV. und XVI. Elementen und Verbindungen: Polyanionen und Netzwerke“. Diss. Technische Universitat Munchen, 2012.
- [50] G. Kresse. „Ab initio molecular dynamics for liquid metals“. In: *J. Non-Cryst. Solids* 192 (1995), S. 222–229.
- [51] G. Kresse und J. Hafner. „Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium“. In: *Phys. Rev. B* 49.20 (1994), S. 14251.
- [52] G. Kresse und J. Furthmüller. „Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set“. In: *Comp. Mater. Sci.* 6.1 (1996), S. 15–50.
- [53] G. Kresse und J. Furthmüller. „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set“. In: *Phys. Rev. B* 54.16 (1996), S. 11169.
- [54] G. Kresse und D. Joubert. „From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method“. In: *Phys. Rev. B* 59.3 (1999), S. 1758.

- [55] P. E. Blöchl. „Projector augmented-wave method“. In: *Phys. Rev. B* 50.24 (1994), S. 17953.
- [56] H. J. Monkhorst und J. D. Pack. „Special points for Brillouin-zone integrations“. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 13.12 (1976), S. 5188.
- [57] I. Opahle, K. Koepernik und H. Eschrig. In: *Phys. Rev. B* 60 14035 (1999).
- [58] K. Koepernik und H. Eschrig. In: *Phys. Rev. B* 59 1743 (1999).
- [59] D. G. Anderson. „Iterative procedures for nonlinear integral equations“. In: *Journal of the ACM (JACM)* 12.4 (1965), S. 547–560.
- [60] C. Gatti. *Topond09 and Topond98*. 2009.
- [61] MA OriginLab Northampton. *Origin*.
- [62] Waterloo Maple Inc. *maple8*.
- [63] J.C. Crowhurst. In: *Science* 311.5765 (2006), S. 1275–1278.
- [64] R. Weihrich, V. Eyert und S. F. Matar. In: *Chem. Phys. Lett.* 373.5-6 (2003), S. 4866–4870.
- [65] S. Furuseth, K. Selte und A. Kjekshus. In: *Acta Chem. Scand.* 19.3 (1965), S. 735–741.
- [66] T. Wadsten. In: *Acta Chem. Scand.* 21.5 (1967), S. 1374–1376.
- [67] T. Wadsten. In: *Acta Chem. Scand.* 21.2 (1967), S. 593–594.
- [68] M. Wessel und R. Dronskowski. „A New Phase in the Binary Iron Nitrogen System?—The Prediction of Iron Pernitride, FeN₂“. In: *Chem. Eur. J.* 17.9 (2011), S. 2598–2603.
- [69] Y. Saeed u. a. „Thermoelectric performance of electron and hole doped PtSb₂“. In: *J. Appl. Phys.* 113.16 (2013), S. 163706.
- [70] K. Mori u. a. „Theoretical Expectation of Large Seebeck Effect in PtAs₂ and PtP₂“. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 83.2 (2014).
- [71] J. Rothballer. „Substitutionseffekte bei AX₂ Verbindungen vom Pyrit Typ“. In: *Maseterarbeit* (2010).
- [72] M. Meier und R. Weihrich. „Ab initio simulation of the fundamental vibrational frequencies of selected pyrite-type pnictides“. In: *Chem. Phys. Lett.* 461.1 (2008), S. 38–41.

- [73] F. Bachhuber u. a. „First principles calculations on structure, bonding, and vibrational frequencies of SiP2“. In: *J. Chem. Phys.* 135.12 (2011), S. 1245081–1245087.
- [74] D. Dai u. a. In: *Solid state sci.* 173 (2003), S. 114–121.
- [75] Nathaniel E. Brese und H. G. von Schnering. „Bonding trends in pyrites and a reinvestigation of the structures of PdAs₂, PdSb₂, PtSb₂ and PtBi₂“. In: *Z. anorg. allg. Chem.* 620.3 (1994), S. 393–404.
- [76] Gilbert N. Lewis. „THE ATOM AND THE MOLECULE“. In: *JACS* 38.4 (1916), S. 762–785.
- [77] M. Jansen und U. Wedig. „Das Teil im Ganzen—Missverständnisse um chemische Konzepte“. In: *Angew. Chem.* 120.52 (2008), S. 10176–10180.
- [78] F. Wöhler. *Grundriss der chemie.* 1854.
- [79] R. Ahlrichs und C. Ehrhardt. „Chemische Bindung anschaulich: Populationsanalysen“. In: *Chem. unserer Zeit* 19.4 (1985), S. 120–124.
- [80] E. Gregoryanz u. a. „Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride“. In: *Nat. mater.* 3.5 (2004), S. 294–297.
- [81] E. Dahl. „Refined Crystal Structures of PtP₂ and FeP₂“. In: *Acta Chem. Scand.* 23.8 (1969), S. 2677–2684.
- [82] R.D. Stassen W.N. and Heyding. „Crystal structures of RuSe₂, OsSe₂, PtAs₂, and α -NiAs₂“. In: *Can. J. Chem.* 46.12 (1968), S. 2159–2163.
- [83] P.C. Donohue, W.J. Siemons und J.L. Gillson. „Preparation and properties of pyrite-type SiP₂ and SiAs₂“. In: *J. Phys. Chem. Solids* 29.5 (1968), S. 807 –813.
- [84] M. Wessel und R. Dronskowski. „Nature of NN Bonding within High-Pressure Noble-Metal Pernitrides and the Prediction of Lanthanum Pernitride“. In: *JACS* 132.7 (2010), S. 2421–2429.
- [85] R. Weihrich, V. Eyert und S.F. Matar. „Structure and electronic properties of new model dinitride systems: a density-functional study of CN₂, SiN₂, and GeN₂“. In: *Chem. Phys. Lett.* 373.5–6 (2003), S. 636 –641.
- [86] A. H. Cowley u. a. „Synthese und Struktur eines Diarsen-Chromkomplexes mit freier Arsen-Arsen-Doppelbindung“. In: *Angew. Chem.* 95.12 (1983), S. 1019–1019.
- [87] F. Chiker u. a. „MgSiAs₂ Birefringence of optically uni-axial ternary semiconductors“. In: *Solid State Commun.* 151.21 (2011), S. 1568–1573.

- [88] C. S. Barrett, P. Cucka und K. Haefner. „The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298 Degrees K“. In: *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 16.6 (1963), S. 451–453.
- [89] A. Zevalkink u. a. „Thermoelectric properties and electronic structure of the Zintl phase Sr₅Al₂Sb₆“. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 43.12 (2014), S. 4720.
- [90] W.-S. Kim. „Platinum antimonide (3/1)**“. In: *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials* 26.4 (1988), S. 321–328.
- [91] G. Cordier, H. Schäfer und M. Stelter. „Ca₃AlSb₃ und Ca₅Al₂Bi₆, zwei neue Zintlphasen mit kettenförmigen Anionen“. In: *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 39.6 (1984), S. 727–732.
- [92] P. Canepa u. a. „J-ICE: a new Jmol interface for handling and visualizing crystallographic and electronic properties“. In: *J. Appl. Crystallogr.* 44.1 (2010), S. 225–229.
- [93] H. Vogt, T. Chattopadhyay und H.J. Stolz. „Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS₂, MnS₂ and SiP₂ “. In: *J. Phys. Chem. Solids* 44.9 (1983), S. 869 –873.
- [94] A. Kornath, A. Kaufmann und M. Torheyden. „Raman spectroscopic studies on matrix-isolated phosphorus molecules P₄ and P₂“. In: *J. Chem. Phys.* 116.8 (2002), S. 3323–3326.
- [95] K. Manzel u. a. „Raman-Matrixspektrum von As₄“. In: *J. Mol. Spectrosc.* 46 (1973), S. 240.
- [96] B. Muller und H.D. Lutz. In: *Phys. Chem. Miner.* 17.716 (1991).
- [97] H. D. Lutz, G. Schneider und G. Kliche. „Far-infrared reflection spectra, TO-and LO-phonon frequencies, coupled and decoupled plasmon-phonon modes, dielectric constants, and effective dynamical charges of manganese, iron, and platinum group pyrite type compounds“. In: *J. Phys. Chem. Solids* 46.4 (1985), S. 437–443.
- [98] Z. T. Y. Liu, D. Gall und S. V. Khare. „Electronic and bonding analysis of hardness in pyrite-type transition-metal pernitrides“. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matte* 90 (2014), S. 134102.
- [99] M. Knapp und U. Ruschewitz. „Structural phase transitions in CaC₂“. In: *Chem. Eur. J.* 7.4 (2001), S. 874–880.

- [100] G. Vajenine u. a. „Preparation, crystal structure, and properties of barium pernitride, BaN₂“. In: *Inorg. Chem.* 40.19 (2001), S. 4866–4870.
- [101] S. B. Schneider, R. Frankovsky und W. Schnick. „Synthesis of Alkaline Earth Diazides MAEN₂ (MAE= Ca, Sr, Ba) by Controlled Thermal Decomposition of Azides under High Pressure“. In: *Inorg. Chem.* 51.4 (2012), S. 2366–2373.
- [102] N. Elliott. „interatomic distances of FeS₂, CoS₂ and NiS₂“. In: *J. Chem. Phys.* 33 (1960), S. 903–905.
- [103] A. Karpov u. a. „Covalently Bonded [Pt]-Chains in BaPt: Extension of the Zintl-Klemm Concept to Anionic Transition Metals?“ In: *JACS* 126.43 (2004), S. 14123–14128.
- [104] R. Dovesi u. a. *CRYSTAL98 User's Manual*. 1998.
- [105] A. Ormeci, A. Simon und Y. Grin. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010), S. 8997–9001.
- [106] M. Jansen. „A Concept for Synthesis Planning in Solid-State Chemistry“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41.20 (2002), S. 3746–3766.
- [107] M. Jansen, K. Doll und J. C. Schon. „Addressing chemical diversity by employing the energy landscape concept“. In: *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 66.5 (2010), S. 518–534.
- [108] J. M. D. Coey und S. Sanvito. „Magnetic semiconductors and half-metals“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37.7 (2004), S. 988.
- [109] M. Holder u. a. „Photoemission study of electronic structure of the half-metallic ferromagnet Co₃Sn₂S₂“. In: *Phys. Rev. B* 79.20 (2009), Rosner2009.
- [110] C. Felser, G.H. Fecher und B. Balke. In: *Angew. Chem.* 119 (2007), S. 680.
- [111] Y. Sakai, Y. Kamihara und M. Matoba. „Magnetic properties of shandite-type Co₃Sn₂S₂-xSex“. In: *physica status solidi c* 10.7-8 (2013), S. 1130–1131.
- [112] K.D. Liss u. a. „Echidna-the new high-resolution powder diffractometer being built at OPAL“. In: *Phys. B (Amsterdam, Neth.)* 385-386 (2006), S. 1010–1012.
- [113] P. Ramdohr. „Sitz Berl Akad Wiss“. In: *Math-Nat Kl, VI* (1949), S. 1.
- [114] J.W. Du Preez. In: *Ann. Univ. Stellenbosch* 22A.94-104 (1944).
- [115] M. A. Peacock. „On parkerite and shandite and the crystal structure of Ni₃Pb₂S₂“. In: *Am. Mineral* 35 (1950), S. 425–439.

- [116] S. M. Rommel. „Struktur-Eigenschafts-Effekte bei Substitutionen an Sn₂Co₃S₂“. In: *Bachelorarbeit* (2010).
- [117] R. Dr. Weihrich. „Das Konzept geordneter Halb-Antiperowskite mit Strukturmodellierung, Hyperfeinwechselwirkungen und Spintronik-Eigenschaften“. In: *Habilitationsschrift* (2011).
- [118] P. Vaqueiro und G. G. Sobany. „A powder neutron diffraction study of the metallic ferromagnet Co₃Sn₂S₂“. In: *Solid State Sci.* 11.2 (2009), S. 513–518.
- [119] V. Petříček, M. Dušek und L. Palatinus. „Jana2006“. In: *The crystallographic computing system* (2006).
- [120] M. Fujioka u. a. „The effect of simultaneous substitution for thermoelectric property of shandite-type Co₃Sn₂-xIn_xS₂-ySey“. In: *arXiv preprint arXiv:1211.4467* (2012).
- [121] J. Rothballer. „Selen Substitution an Sn₂Co₃S₂“. In: *Bachelorarbeit* (2008).
- [122] X. Lin, S. L. Bud'ko und P. C. Canfield. „Development of viable solutions for the synthesis of sulfur bearing single crystals“. In: *Philos. Mag.* 92.19-21 (2012), S. 2436–2447.
- [123] O. Meshcheriakova u. a. „Large Noncollinearity and Spin Reorientation in the Novel Mn₂RhSn Heusler Magnet“. In: *Phys. Rev. Lett.* 113 (8 2014), S. 087203.
- [124] L. Häggström, T. Ericsson und R. Wäppling. „An investigation of CoSn using Mössbauer Spectroscopy“. In: *Phys. Scr.* 11.2 (1975), S. 94.
- [125] C. Djega-Mariadassou, P. Lecocq und A. Michel. „Étude Magnétique et Structurale des Phases MSn₂ et MSn (M= Fe, Co) et des Solutions Solides (FexM1-x) Sn,(FexM1-x) Sn₂ (M= Co, Ni)“. In: *Ann. Chim.(Paris)* 4 (1969), S. 175–182.
- [126] J. Corps, P. Vaqueiro und A. Powell. „Co₃M₂S₂ (M= Sn, In) Shandites as Tellurium-Free Thermoelectrics“. In: *J. Mater. Chem. A* 1 (2013), S. 6553–6557.
- [127] L. J. Huetter und H. H. Stadelmaier. „Ternary carbides of transition metals with aluminum and magnesium“. In: *Acta Metall.* 6.5 (1958), S. 367–370.
- [128] R. Weihrich u. a. „Structure, ordering, and bonding of half antiperovskites: Pb-Ni₃/2S and BiPd₃/2S“. In: *Prog. Solid State Chem.* 35.2-4 (2007), S. 309–327.
- [129] A. Baranov u. a. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008), S. 2747–2753.

- [130] I. Anusca u. a. „Half Antiperovskites: IV. Crystallographic and Electronic Structure Investigations on A(2)Rh(3)S(2) (A = In, Sn, Tl, Pb, Bi)“. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635.15 (2009), S. 2410–2428.
- [131] Z. Wu u. a. „Magnetic and spectroscopic properties of LiAuSn“. In: *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 58.6 (2003), S. 501–504.
- [132] R.-D. Hoffmann u. a. „New Stannides CaTSn₂ (T= Rh, Pd, Ir) and Ca₂Pt₃Sn₅–Synthesis, Structure and Chemical Bonding“. In: *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 54.6 (1999), S. 709–717.
- [133] R. Weihrich, S. Lange und T. Nilges. „Chemical bonding and Mossbauer spectroscopic investigations on ternary polyphosphides AgSbP₁₄, [Ag₃Sn]P-7 and [Au₃Sn]P-7“. In: *Solid State Sci.* 11.2 (2009), S. 519–527.
- [134] Prof. D. Weiss und Prof. W. Wegscheider. „script Halbleiterphysik“. In: (2008).
- [135] G. A. Landrum und R. Dronskowski. „The orbital origins of magnetism: from atoms to molecules to ferromagnetic alloys“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 39.9 (2000), S. 1560–1585.
- [136] M. M. Y. Sakai u. a. In: *The 18th International conference on ternary and multinary compounds (ICTMC18)* (2012), Salzburg.

Kapitel 10

Anhang

10.1 wissenschaftliche Beiträge

Publikationen:

J. Rothballer, F. Bachhuber, T. Söhnel, R. Weihrich, *RSC Adv.*, **2014**, 4 (79), 42183 - 42189, Origin and effect of In-Sn ordering in $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$: a neutron diffraction and DFT study.

J. Rothballer, F. Bachhuber, F. Pielnhofer, F. M. Schappacher, R. Poettgen, R. Weihrich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 248. Effect of In-Sn Ordering on Semiconducting Properties in $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ X ray, ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy, and DFT Studies.

O. Osters, T. Nilges, M. Schöneich, P. Schmidt, J. Rothballer, F. Pielnhofer, R. Weihrich, *Inorg. Chem.*, **2012** 51, 8119–8127, $\text{Cd}_4\text{Cu}_7\text{As}$, The First Representative of a Fully Ordered, Orthorhombically Distorted MgCu_2 Laves Phase.

S. M. Rommel, J. Rothballer, N Schall, C. Brünig, R. Weihrich, *Ionics*, **2014**, 1-9, Characterization of the carbon-coated $\text{LiNi}_{y-1}\text{CoPO}_4$ solid solution synthesized by a non-aqueous sol-gel route.

F. Bachhuber, J. Rothballer, T. Söhnel, and R. Weihrich, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139:214 705, Phase stabilities at a glance: Stability diagrams of nickel dipnictides.

F. Bachhuber, J. Rothballer, T. Söhnel, and R. Weihrich; *Comput. Mater. Sci.*, **2014**,

89,114-121, Phase stabilities at a glance II: Ternary ordering variants of pyrite and marcasite type structures.

F. Bachhuber, J. Rothballer, F. Pielnhofer, R. Weihrich, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 124508, First principles calculations on structure, bonding, and vibrational frequencies of SiP_2 .

F. Pielnhofer, J. Rothballer, P. Peter, W. Yan, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, R. Weihrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, Half Antiperovskites VI: On the Substitution Effects in Shandites $\text{In}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Co}_3\text{S}_2$

F. Pielnhofer, S. Amadeus, J. Rothballer, R. Weihrich, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*; **2013**, In Search for Novel $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ -based Half-metal Ferromagnets

S. Seidlmayer, F. Bachhuber, I. Anusca, J. Rothballer, M. Bräu, P. Peter, R. Weihrich, *Z. Kristallogr.*, **2010**, 225 (9), 371-38; Half antiperovskites: V. Systematics in ordering and group-subgroup-relations for $\text{Pb}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$, $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{Se}_2$, and $\text{Bi}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$

F. Bachhuber, I. Anusca, J. Rothballer, F. Pielnhofer, P. Peter, R. Weihrich, *Solid State Sci.*, **2011**, 13 (2), 337-343, Is $\text{Tl}_2\text{N}_3\text{S}_2$ a mixed valent compound? Crystal and electronic structure investigations.

Vorträge

XXXVIII congress of theoretical chemists of Latin expression in Natal/Brasil **2012**, topic: combination of theory and experiments in solid state chemistry.

Poster

F. Bachhuber, J. Rothballer, T. Söhnel, R. Weihrich, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638 (10), 1612-1612, **2012**, DFT Calculations on Pn Site Ordering in Dipnictides PtPnPn

J. Rothballer, F. Pielnhofer, F. Bachhuber, R. Weihrich, *Acta. Cryst.* 67 (A67), C645, **2011** Madrid, Extending the concept of half antiperovskites

J. Rothballer, F. Pielnhofer, F. Bachhuber, R. Weihrich, **CRYSTAL summerschool 2009**, Turin, DFT studies on pyrite type compounds

10.2 Ergänzende Daten und Abbildungen

10.2.1 verwendete Basissätze

```

SIN2
PYRIT
CRYSTAL
 0 0
205
4.49810822
2 4 0. 0. 0.
7 4.03089885086E-01 4.03089885086E-01 4.04
OPTGEM
END
END
END
1 0 7 8 2 0 1.0
149866.0 0.0001215
22080.6 0.0009770
4817.5 0.0055181
1273.5 0.0252
385.11 0.0926563
128.429 0.2608729
4.4472 0.4637538
16.2589 0.2952
0 1 8 8 0. 1.0
881.111 0.0003 0.0006809
205.840 0.0005 0.0059446
64.8552 0.0368 0.0312
23.9 0.0797 0.1084
10.001 0.0134 0.2387
4.4722 0.3643 0.3560066
2.034 0.5685 0.341
0.9079 0.2065 0.1326
0 1 8 8 1.0
3.644 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0.481794 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
1.0928 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.3462 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.151 1.0 1.0
7 5
0 1 7 2 0 1.0
7590.0 0.000889
991.2 0.008994
190.1 0.05287
52.49 0.10
18.10 0.3612
7.048 0.4027
2.922 0.1549
0 1 1 1 0. 1.0
18.40 -0.02807 0.01869
4.242 -0.1146 0.10130
1.129 0.1890 0.2394
0 1 1 0.0 1.0
0.57 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.2 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.
0.45 1.
99 0
END

SIP2
CRYSTAL
 0 0
205
2 7
0 0 8 2 0 1.0
149866.0 0.0001215
22080.6 0.0009770
4817.5 0.0055181
1273.5 0.0252
385.11 0.0926563
128.429 0.2608729
4.4472 0.4637538
16.2589 0.2952
0 1 8 8 0. 1.0
881.111 0.0003 0.0006809
205.840 0.0005 0.0059446
64.8552 0.0368 0.0312
23.9 0.0797 0.1084
10.001 0.0134 0.2387
4.4722 0.3643 0.3560066
2.034 0.5685 0.341
0.9079 0.2065 0.1326
0 1 8 8 1.0
3.644 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0.481794 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
1.0928 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.3462 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.151 1.0 1.0
0 0 8 2 0 1.0
202703.0 0.0001
22413.0 0.0013
46.08 0.0056
1312.41 0.0275
425.149 0.0951
146.0 0.257
51.8363 0.4781
18.5913 0.2971
0 1 8 8 0. 1.0
65.609 0.0023 0.0017
156.337 -0.0022 0.0135
55.0699 -0.0022 0.0489
23.44 -0.0975 0.1457
10.574 -0.2387 0.3113
4.5646 0.4896 0.4133
2.1712 0.5822 0.3411
0.971 0.1725 0.1118
0 1 3 1 0. 1.0
3.2411 -0.04 0.0593
1.2745 -0.0818 -0.1816
0 1 1 0.0 1.0
0.0928 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.175 1.0 1.0
99 0
END

SIAS2
PYRIT
CRYSTAL
 0 0

```

```

205
6.07021109
2
14 0 0 0
33 3 .829946541879E-01 3.829946541879E-01 3.829946541879E-01
OPTGECOM
FULLOPTG
END
END
14 7
0 0 2.0 1.0
149866.0 0.0001215
22080.6 0.0009770
4817.3 0.0055181
127.5 0.02387
385.11 0.0926563
128.429 0.2608729
43.4475 0.4637538
16.2589 0.2952
0 1 8 8.0 1.0
881.111 -0.0003 0.0006809
2251360.0 -0.0003 0.0059446
64.8552 -0.0368 0.0312
23.9 -0.1079 0.1084
10.001 0.0134 0.2387
4.4722 0.3673 0.3560066
2.034 0.5685 0.341
0.9079 0.2065 0.1326
0 1 1 4.0 1.0
3.644 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0 4 1 0.0 1.0 1.0
0 1 0 0.0 1.0
1.0928 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0 1 0 0.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.151 1.0 1.0
31 9 0 2.0 0.9675
2251360.0 0.000039
318731.0 0.000338
64.8552 0.0312
13635.6 0.0113
4345.19 0.0481
1367.46 0.1582
46.8316 0.2554 0.4462
19.7531 0.7258 0.3947
4.4466 0.2375 0.4232
75.0323 0.1513
0 1 7 10.0 1.0 0.9637
5232.18 -0.0000 0.000994
1189.1 -0.00744 0.00949
353.247 -0.0642 0.0575
10.001 -0.0134 0.2387
46.8316 0.2554 0.4462
19.7531 0.7258 0.3947
2.6556 0.939 1.2297
1.0928 0.2646 0.3746
0 1 6 8.0 0.959
101.553 0.00424 -0.0152
36.0316 -0.061 0.072
18.0186 -0.0134 0.02
6.3283 0.277 0.9829
2.6556 0.939 1.2297
1.0928 0.2646 0.3746
0 3 5 10.0 1.0
196.144 0.00503
57.7924 0.0393
20.0981 0.1582
8.1519 0.3581
3.1246 0.4938
0 3 1 0.0 1.0
0.9931 1.0
0 1 3 5.0 1.0
2.2178 -0.5641 -0.3054
0.0407 -0.0134 0.015
0.407 1.8308 5.5545
0 1 1 0.0 1.0
0.175 1.0 1.0
99 0
END
$15b2
CRYSTAL
0 0 0
200
6.66936898
2
14 0 0 0
51 3 .769818468614E-01 3.769818468614E-01 3.769818468614E-01
OPTGECOM
FULLOPTG
END
END
14 7
0 0 2.0 1.0
149866.0 0.0001215
22080.6 0.0009770
4817.3 0.0055181
127.5 0.02387
385.11 0.0926563
128.429 0.2608729
43.4475 0.4637538
16.2589 0.2952
0 1 8 8.0 1.0
881.111 -0.0003 0.0006809
2251360.0 -0.0003 0.0059446
64.8552 -0.0368 0.0312
23.9 -0.1079 0.1084
10.001 0.0134 0.2387
4.4722 0.3673 0.3560066
2.034 0.5685 0.341
0.9079 0.2065 0.1326
0 1 1 4.0 1.0
3.644 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0.481794 1.0 1.0
0 1 0 0.0 1.0
1.0928 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.344 1.0 1.0
0 1 0 0.0 1.0
0.151 1.0 1.0
31 9 0 2.0 1.0687
380050.0 0.0000486
564308.0 0.000386
321328.0 0.00017
30957.32 0.0112
8957.34 0.0462
2854.27 0.1547
1846.04 0.1609
401.637 0.4279
168.558 0.1944
0 1 7 10.0 1.0788
10787.4 -0.000266 0.00106
2519.06 -0.00602 0.00955
775.298 -0.052 0.0564
121.394 0.0134 0.2387
110.914 0.1223 0.4507
51.5139 0.5905 0.4396
24.8344 0.4507 0.2011

```

```

0 1 6 8.0 1.0942
 234.618  0.00668  -0.0134
 92.7012  -0.03     -0.0667
 38.1966  -0.096   0.0138
 17.4224  -0.0112  0.8425
 8.1227  -0.0139  1.293
 4.1535  0.4359  0.4201
0 3 6 10.0 1.0
 370.506  0.0133
 110.315  0.093
 40.156  0.171
 17.0678  0.471
 7.4459  0.3145
 3.0282  0.0507
0 1 3 8.0 1.0
 7.6379  -4.7123  -0.0785
 3.7156  -1.291  0.5824
 1.1515  11.0387  1.026
0 1 1 5.0 1.0
 0.754  1.0  1.0
0 3 3 10.0 1.0
 1.0506  0.2184
 2.3142  0.5543
 0.927  0.4463
0 3 1 0.0 1.0
 0.3488  1.0
0 1 1 0.0 1.0
 0.185  1.0  1.0
99 0
END
$1812
CRYSTAL
0 0 0
209
7.00138248
2
14 0 0 0
283 3.734134364177E-01 3.734134364177E-01
OPTGEM
FULLOPTG
END
END
14 7
0 0 1 2.0 1.0
 248866.0  0.0001235
 22080.6  0.0009770
 4817.5  0.0055181
 120.15  0.0001235
 385.11  0.0926563
 128.429  0.2608729
 45.4475  0.4637739
 16.1652  0.2932
0 1 8 8.0 1.0
 881.111  -0.0003  0.0006609
 64.8552  -0.0368  0.0312
 23.9  -0.1079  0.1084
 10.001  0.0134  0.2387
 3.032  0.0001235
 2.034  0.5683  0.341
 0.9079  0.2065  0.1326
0 1 1 4.0 1.0
 1.644  1.0
0 3 1 0.0 1.0
 0.481794  1.0  1.0
0 1 1 0.0 1.0
 1.0928  1.0  1.0
0 1 1 0.0 1.0
 0.344  1.0  1.0
0 1 1 0.0 1.0
 0.151  1.0  1.0
283 5
INPUT
5 6 6 6 6 0 0
223.3091971 -0.1833520 -2
86.4492203 -1.3328421 0
20.6492203 -2.1177841 0
9.3823622 -76.3115295 0
2.7614708 -24.2578468 0
0.5398329  0
155.9783914 -2.7916510 -2
54.4591139 71.8553817 -1
20.1794538 252.4327444 0
6.1280523  28.630204 0
1.1805983 61.1744136 0
0.9932464 -33.0471906 0
74.1426747  0
28.0487647 65.6883396 -1
12.0168508 166.2619673 0
3.6914327 54.1939329 0
0.960154 28.630204 0
0.7394617 -12.3452204 0
68.0856671 -3.2183832 -2
23.722303 54.1939329 -1
9.37053 116.5932708 0
1.8452292 69.0760662 0
1.2209853 -72.6410870 0
0.3974081 38.9400053 0
0 0 3 2. 1.
 0.574406  -1.360422
 0.3854000  1.5862740
 0.1360000  0.6266090
0 2 3 3. 1.
 0.910500  -0.1188660
 0.2350000  0.6000000
 0.074550  0.3241060
0 0 1 0. 1
 0.15  1.0
 0.12  1.0
0 3 1 0. 1
 0.13  1.0
99 0
END
$PTN2
CRYSTAL
0 0 0
209
4.78858
2
278 4.0 0.0
7 4.141261251916E-01 4.141261251916E-01
OPTGEM
FULLOPTG
END
END
278 6
INPUT
18.5 6 4 5 0 0
728.9394056 -0.1619268 -1
520.6567805 -132.5137383 0
53.512774 -298.5137335 0
12.0280128 -87.5837065 0
3.5238913 -8.1493274 0
409.40923  2.1493274 -2
274.9419231 59.7024329 -1
127.5658570 891.4589550 0
32.9036631 368.4467656 0

```

```

5.0593880 238.0263090 0
4.1506556 -107.0556454 0
466.1728892 1.8878568 -2
120.6678585 70.4445194 0
36.4118791 343.5511116 0
5.6985408 119.4911786 0
249.6650763 59.3306571 -2
126.6678585 59.3306571 0
63.1430586 452.4445194 0
17.9059470 210.4769479 0
4.2239373 58.6254112 0
0 0 4 2. -1.
2.5470 -1.484838
1.6140 -0.873152
0.5167 0.395138
0.2651 -0.009530
0 2 3 6. -0.521248
1.8360 0.960745
0.5982 0.540240
0 0 4 1. 0
2.5470 -0.599635
1.6140 -0.873152
0.5167 -0.455152
0.1370 0.205456
0 3 1 0. 1.
0.30 0.1.
7 5
0 0 7 2. 0 1. 0
70.4445194 0.000889
991.2 0.008994
190.1 0.05287
52.69 0.10
18.10 0.3612
7.048 0.4027
2.922 0.1549
0 1 5 6. 1. 0
18.40 -0.02807 0.01869
4.242 -0.1146 0.10130
1.347 0.1890 0.2394
0 1 5 6. 1. 0
0.57 1.0 1.0
0 1 1 0. 0 1. 0
0 3 1 0. 1.
0.45 1.
99 0
END
Ptp2
CRYSTAL
0 0 0
205
3.6950
3
278 0 3 0. 0
15 0.38955 0.38955 0.38955
OPTGCOM
FULLOPTG
END
END
278 6
INPUT
3 2 6 4 5 0 0
328.0394056 -0.1619268 -1
320.6567800 -1320.2873852 0
52.8680174 -298.3178135 0
110.6678585 452.4445194 0
3.5238913 -8.1493274 0
409.4437358 2.7334218 -2
274.5437358 59.7024328 -1
120.6678585 88.4445194 0
32.9036631 368.4467656 0
5.0593880 238.0263090 0
4.1506556 -107.0556454 0
466.1728892 1.8878568 -2
120.6678259 76.0138629 -1
36.4118791 343.5511116 0
5.6985408 119.4911786 0
249.6650763 59.3306571 -2
126.6678585 59.3306571 0
63.1430586 452.4445194 0
17.9059470 210.4769479 0
4.2239373 58.6254112 0
0 0 4 2. -1.
2.5470 -1.484838
1.6140 -0.873152
0.5167 0.395138
0.2651 -0.009530
0 2 3 6. -0.521248
1.8360 0.960745
0.5982 0.540240
0 0 4 1. 0
2.5470 0.599635
1.6140 -0.873152
0.5167 -0.455152
0.1370 0.205456
0 3 1 0. 1.
0.30 0.1.
7 5
0 0 8 2. 0 1. 0
202703.0 0.0001
22413.1 0.0013
46.408 0.0268
1312.41 0.0275
425.149 0.0951
148.057 0.1133
51.8363 0.4781
18.5913 0.2971
0 1 8 0. 1. 0
6.056 0.0023 0.0017
156.337 -0.0022 0.0135
55.0699 -0.0503 0.0489
10.0574 0.0651 0.1487
4.5648 0.4896 0.4135
2.1712 0.5822 0.3411
0.1725 0.1725 0.1118
0 1 3 5. 0 1. 0
3.2411 -0.04 0.0593
3.2745 -0.0418 -0.1865
0.028 0.02182 -1.3788
0 3 1 0. 0 1. 0
0.5051 1.0
0 1 1 0. 0 1. 0
0.28 1.0 1.0
0 1 1 0. 0 1. 0
0.18 1.0 1.0

```

```

99 0
END


---


PtAs2
CRYSTAL
0 0 0
205
5.9665
2
278 0 0 0
33 0.383 0.383 0.383
OPTGCOM
FULLOPTG
END
END
278 6
INPUT
18 5 6 4 5 0 0
728.9394056 -0.1619268 -1
320.6567800 -1320.2873852 0
52.6880174 -298.3178135 0
12.0280128 -87.5837065 0
3.5238913 -8.1493274 0
409.4437358 2.7334218 -2
278.9394056 1.39343678 -1
274.3419231 59.7024329 0
127.5658570 891.4589550 0
32.9036631 368.4467656 0
5.0593868 40.4445194 0
4.1506556 -107.0556454 0
466.1728892 1.8878568 -2
120.788259 76.0138629 -1
30.1118791 343.3531116 0
5.6985408 119.4911786 0
249.5650763 2. 9.343678 -2
120.788259 59.7024329 0
63.1430586 452.4445194 0
17.9059470 210.4769479 0
4.2239373 58.6254112 0
0 0 1.0
2.5470 -1.484838
1.6140 1.925735
0.3180 0.960748
0.2651 -0.009530
0 2 3 6. 1.
2.9110 1.521248
1.8370 0.960745
0.5982 0.540240
0 0 4 1. 1.
3.4070 -0.599635
1.6140 -0.871512
0.5167 -0.455152
0.2651 0.559561
0 3 1 0. 1.
0.12 1. 1.
0 3 3 9. 1.
1.1870 0.502262
0.4271 0.494451
0.1370 0.205456
0 3 1 0. 1.
0.25 1. 1.
33 7
0 0 9 2.0 0.9675
223.1924 0.000039
318731.0 0.000338
64842.8 0.00215
15635.6 0.0113
40.49 0.013
1367.46 0.1582
483.808 0.3526
187.063 0.4232
15.523 0.523
0 1 7 8.0 0.9637
5232.18 -0.0004 0.000994
16.0316 -0.00744 0.00994
353.247 -0.0642 0.0575
121.416 -0.1461 0.2192
46.8316 0.2554 0.4462
18.059 0.3526 0.4747
8.3967 0.2375 0.0945
0 1 6 8.0 0.959
10.0316 0.00424 -0.0152
16.0316 -0.061 0.072
15.2776 -0.3222 0.1302
6.3283 0.277 0.9829
2.1809 0.59 1.2239
1.0932 0.2646 0.3746
0 3 5 10.0 1.0
198.1924 0.000039
17.7924 0.0393
20.6184 0.1598
8.1519 0.3581
3.5446 0.4938
0 3 1 0.0 1.0
0.9939 1.0
0 1 3 5.0 0.959
2.2178 -0.5641 -0.3054
0.9156 -0.6271 0.505
0.407 1.8308 5.5545
0 1 1 0.0 1.0
0.175 1.0 1.0
99 0
END


---


PtSb2
Pyrit
CRYSTAL
0 0 0
205
6.4400
2
278 0 0 0
51.075 0.375 0.375
OPTGCOM
FULLOPTG
END
END
278 6
INPUT
18 5 6 4 5 0 0
728.9394056 -0.1619268 -1
320.6567800 -1320.2873852 0
52.6880174 -298.3178135 0
12.0280128 -87.5837065 0
3.5238913 -8.1493274 0
409.4437358 2.7334218 -2
278.9394056 1.39343678 -1
274.3419231 59.7024329 0
127.5658570 891.4589550 0
32.9036631 368.4467656 0
5.0593868 40.4445194 0
4.1506556 -107.0556454 0
466.1728892 1.8878568 -2
120.788259 76.0138629 -1
30.1118791 343.3531116 0
5.6985408 119.4911786 0
249.5650763 2. 9.343678 -2
126.6678585 59.3306571 -1
63.1430586 452.4445194 0
17.9059470 210.4769479 0
4.2239373 58.6254112 0
0 0 4 2. 1.

```

```

2.5470 -1.484838
1.6140 1.925735
0.5167 0.393138
0.4857 0.090530
0 2 1.6 1.
2.9110 -0.521248
1.8360 0.960745
0.8360 0.540240
0 4 1 1.
2.5470 -0.599635
1.6140 -0.000000
0.5167 -0.455152
0.2651 -0.559561
0 1 1 0 1.
2.5470 -0.599635
1.6140 -0.000000
0.5167 -0.455152
0.2651 -0.559561
0 3 3 9 1.
1.2430 0.502262
0.4272 0.494451
0.4272 0.020546
0 3 1 0 1.
0.30 0.30 1.
52 0 2 9 0 1.0687
3800050.0 0.0000486
564308.0 0.0000386
1270.0 0.000027
30898.2 0.0112
8577.34 0.0462
2854.77 0.1547
1024.06 0.0304
401.637 0.4279
168.558 0.1944
0 1 6 0 1.0942
324.618 0.006666
92.7012 -0.03
38.5282 -0.3196
27.7442 -0.0000
110.914 0.1223
51.5139 0.5905
24.8330 0.4507
0 3 6 0 1.0942
10787.6 0.7888
2519.06 -0.000266
775.298 -0.052
227.082 0.0000
110.914 0.1223
8.1227 0.9139
3.8715 0.4359
0 1 6 0 1.0942
370.506 0.0133
110.315 0.093
41.3256 0.3003
17.7872 0.0000
7.4459 0.3145
8.1227 0.0287
0.057
0 1 3 0 1.0942
7.6379 -4.7123 -0.01
3.7156 -0.3196
1.6815 11.0387
0 1 1 0 1.0942
0.754 1.0
0 3 3 0 1.0942
5.8363 0.2184
1.6342 0.1555
0.927 0.4463
0 3 1 0 1.0
0.188 1.0
0 1 0 1 0.1
0.185 1.0
99 0
END
PTB12
0 0 0
205
6 55595
278 0. 0. 0.
283 0.3753 0.3753 0.3753
DEGM
FULLOPT
END
END
6 5
INPUT
18.5 6 4 5 0 0
73.658769 -1.01 16139388 -1
30.658769 -1320 -0.383829
68.8680174 -298.3178135 0
12.020128 -87.5837065 0
12.020128 -87.5837065 0
409.443758 2.7334218 -2
274.5419231 59.7024329 -1
56.558570 891.4598550 0
24.8330 0.0000
5.0538808 238.0263090 0
4.156056 -107.056454 0
46.8680174 -298.3178135 -2
46.8680174 -298.3178135 -2
78.8680174 -298.3178135 -2
68.8680174 -298.3178135 -2
36.118791 343.5511116 0
5.6985408 119.491786
24.8330 0.0000
126.7853 59.7024329 -1
63.1430586 452.4544934 0
17.9059470 210.4769479 0
1.6140 -0.8751248
0.8360 0.960745
0.5982 0.020546
0 4 2 1.
2.5470 -1.484838
1.6140 -0.8751248
0.5167 -0.455152
0.2651 -0.090530
0 2 3 6 1.
2.5470 -0.599635
1.6140 -0.8751248
0.5167 -0.455152
0.2651 -0.090530
0 3 3 9 1.
0.14 1.1.
0 3 1 9. 1.
0.14 1.1.
0 3 1 0. 1.
0.14 1.1.
0 3 1 0. 1.
0.14 1.1.
0 3 1 0. 1.
0.14 1.1.
0 283 1.
INPUT
18.5 6 4 5 0 0
223.3091971 -0.1833520 -2
64.4699216 -53.3389492 -1
26.8429203 -201.917841 0
26.8429203 -201.917841 0
26.8429203 -201.917841 0
2.7614708 2.9313500 0
0.9432939 -4.0193700 0
15.97839314 2.7195150 -1
15.97839314 2.7195150 -1
20.1794558 252.4327444 0
6.1273104 89.6045109 0

```

```
1.1805983 61.1744136 0
0.9932464 -33.0471906 0
74.5091386 4.8462914 -2
128.0168504 65.2619673 -1
12.0168504 166.2619673 0
3.6914327 54.1393329 0
0.90856679 48.6240200 0
0.7394617 -12.21852200 0
68.0856679 3.2183832 -2
23.7250353 54.8952681 -1
9.4245292 166.0760662 0
1.8452292 69.0760662 0
1.2209859 -72.6410870 0
0.8740940 38.9400055 0
0 0 2 1
0.574400 -1.360422
0.385100 1.5862740
0.105000 0.6266690
0 2 3 1
0.910500 -0.1188660
0.219400 0.6064640
0.00350 0.5241060
0 0 1 0
0.12 1.0
0 0 1 1
0 1 0 1
0 3 1 0.1
0.33 1.0
99 0
END
```

10.2.2 Abbildungen

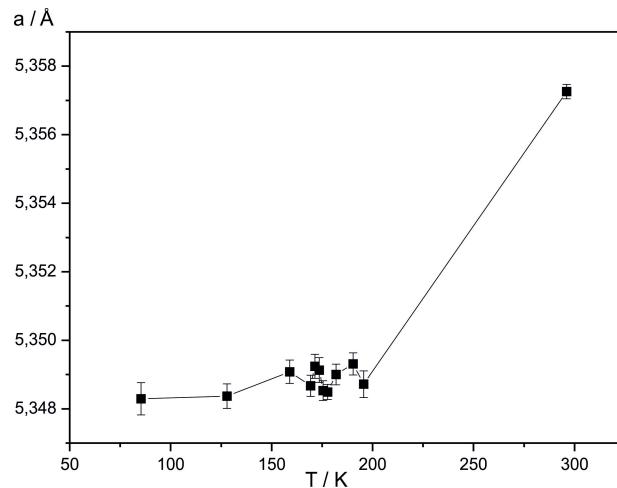


Abbildung 10.1: a_{hex} Achse von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

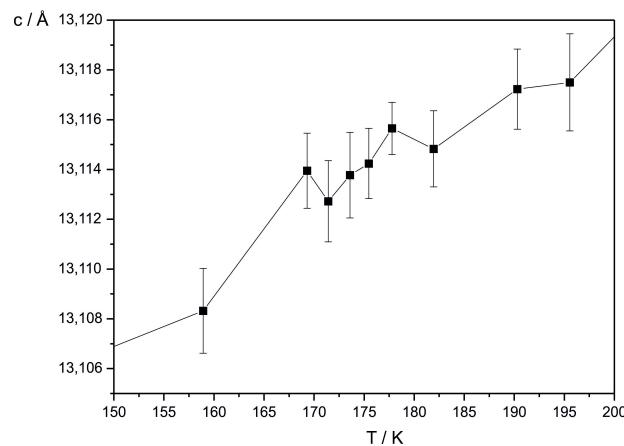


Abbildung 10.2: Vergrößerter Ausschnitt von a_{hex} -Achse von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

10.2.3 Verfeinerungen aus Pulverdaten

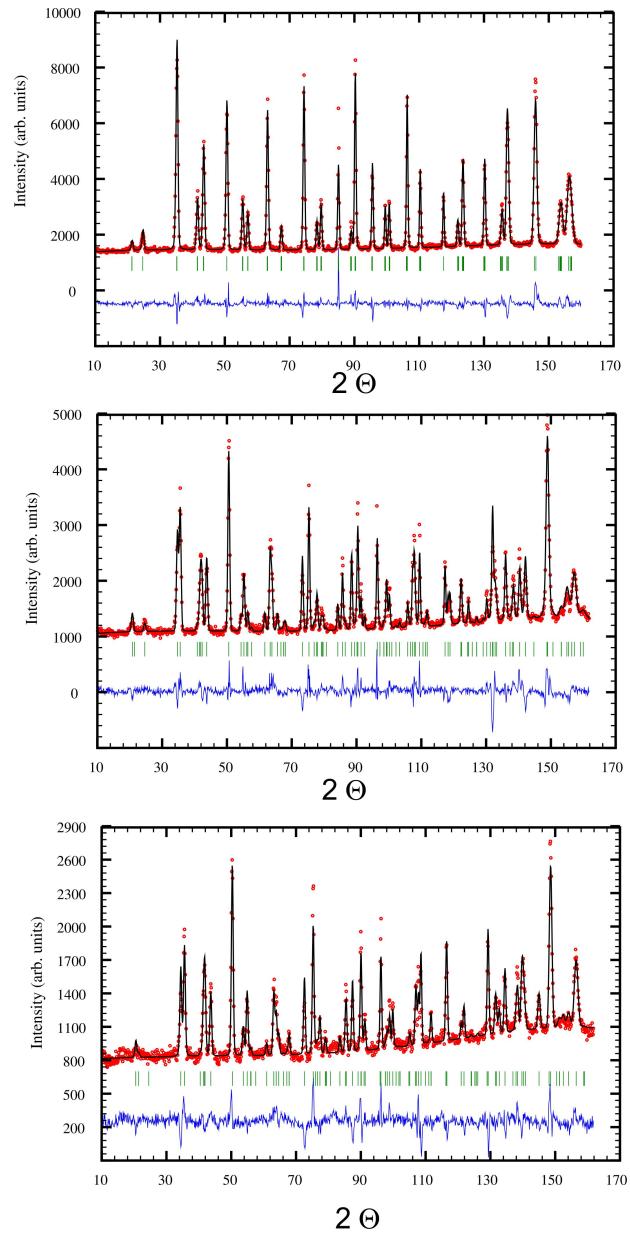


Abbildung 10.3: Neutronen Messungen an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ oben, $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ mitte und $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ unten

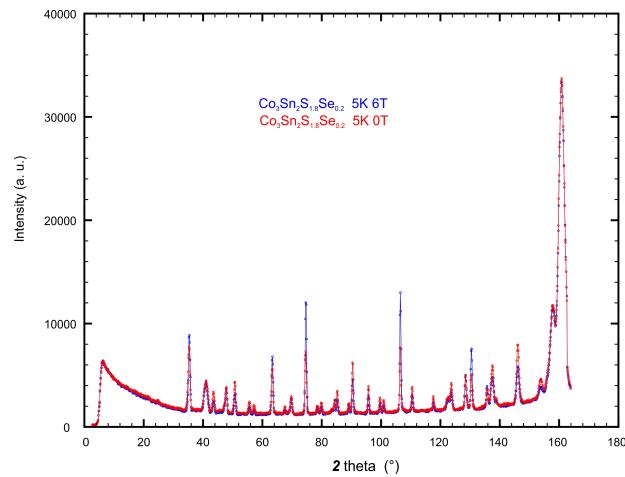


Abbildung 10.4: ECHIDNA Messungen an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.8}\text{Se}_{0.2}$ bei 5 und 0T

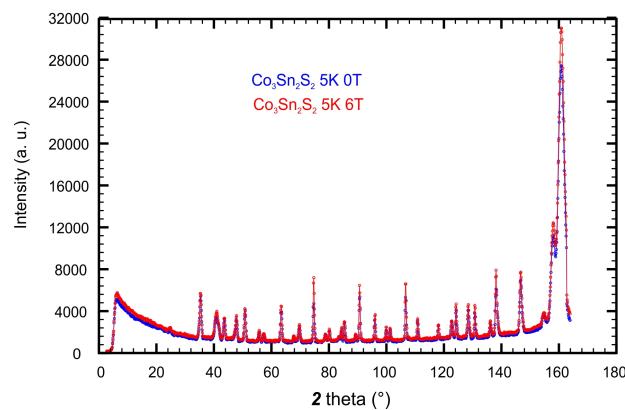


Abbildung 10.5: ECHIDNA Messungen an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bei 5 und 0T

```

** PROGRAM FullProf2 (Version 5.30 - Mar 2012-ILL JRC) **
***** M U L T I - P A T T E R N ****
Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
Refinement of X-ray and/or Neutron Data

Data: 01/07/2014 Time: 18:45:06.655

--> PCR file code: Inco2b2
--> DAT file code: Inco2b2.dat > Relative contribution: 1.0000
--> Title: Synthesis and electrical properties of shandite-parkerite phases, A2
--> CONDITIONS OF THIS RUN FOR PATTERN No.: 1

--> Global Refinement of neutron powder data
--> The 7th default profile function was selected

--> X-Y type of data: Theta/2Theta/E(Kev) Intens sigma for pattern: 1
--> Wavelengths: 1.62209 1.62209
--> Cos(Monochromator angle): 1.0000
--> Beam divergence (AC), rad-eff = 1.2000 0.0000
--> AC: Cylinder Debye-Scherer (Hewitt formula)
--> Beam peaks: 2.0792
--> Angular step and number of points:
  2Thmin : 3.500000 2Thmax: 163.875000 Step: 0.125097 No. of point: 1000000
--> Crystal Structure Refinement for phase: 1
--> The density (volumic mass) of phase 1 is: 7.020 g/cm3
--> Scorr: 2.0792

-->> RESULTS OF REFINEMENT:

--> No. of fitted parameters: 24

-->> Phase No. 1 Synthesis and electrical properties of a166

--> No. of reflections for pattern#: 1: 1000

-->> ATOM PARAMETERS:

Name      X      Y      Z      A1      A2      B      R      S00      S02      S20      S22      Mult
Cn1      0.500000 (0) 0.000000 (0) 0.000000 (0) 0.6844 (52) 0.2501 (0) 9
In1      0.000000 (0) 0.000000 (0) 0.000000 (0) 1.362 (90) 0.0831 (0) 3
O1       0.000000 (0) 0.000000 (0) 0.000000 (0) 1.4861 (52) 0.2521 (0) 3
Si       0.000000 (0) 0.000000 (0) 0.223938 (31) 0.7846 (65) 0.1461 (0) 6

-->> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

--> Cell parameters :
  5.31288 0.000073
  5.31288 0.000073
  11.65320 0.000075
  90.00000 0.000000
  90.00000 0.000000
  120.00000 0.000000

--> Overall scale factor: 14.151219368 0.251499802
--> Elip(g=0) or Rwp(g=0) : 0.000000
--> Overall tem. factor: 1 0.000000
--> Halfwidth parameters: 0.08032 4.98423
--> Preferred orientations: 0.00000 0.00000
--> Asymmetry parameters: 0.04235 0.00000
--> X and y parameters: 0.01731 0.00000
--> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000
--> Generalized S_HKL strain parameters >>

--> S_400     S_004     S_112     S_211
 1.0952  0.03430  0.48971 -0.05137
-0.11215  0.78983  13.90711  0.19530

-->> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN: 1

--> Zero-point: 0.0004 0.0015
--> Background Polynomial Parameters >>
  834.73 3.3577
  13.479 5.2525
  -4.273 9.8892
  17.508 15.107
  1.178 8.4937
  -2.881 1.5494

--> Cos(Theta)-shift parameter: -0.0521 0.0254
--> Sin(Theta)-shift parameter: 0.1339 0.0381

-->> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1

--> Cycles: 5 MaxCycle: 15
--> NDF: 1110
--> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
--> Rgt: 3.72 Rwp: 4.83 Rexp: 3.07 Chi2: 2.50 L.S. refinement
--> Rgt: 3.72 Rwp: 4.83 Rexp: 3.07 Chi2: 2.50 L.S. refinement
--> Rgt: 31.0 Rwp: 24.0 Rexp: 15.18 Chi2: 2.50
--> DW-Stat: 0.29684 DW-exp: 0.29684
--> DW-Stat: 0.29684 DW-exp: 0.29684
--> N-sigma of the GoF: 36.572

-->> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN: 1

--> N-Pcfc: 1156
--> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
--> Rgt: 3.70 Rwp: 4.83 Rexp: 3.06 Chi2: 2.50 L.S. refinement
--> Rgt: 3.70 Rwp: 4.83 Rexp: 3.06 Chi2: 2.50 L.S. refinement
--> Rgt: 30.0 Rwp: 23.7 Rexp: 14.97 Chi2: 2.50
--> Deviance: 0.287E+04 Dev*: 1.243
--> DW-Stat: 0.29684 DW-exp: 0.29684
--> N-sigma of the GoF: 35.966

--> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 2.57

-->> BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

-->> Phase No. 1 Synthesis and electrical properties of shandite-parkerite phases, A2
--> Bragg-R factor: 14.7 Vol: 333.725 (0.088) Fract(%): 100.00 (2.51)
--> Rf-Rfactor: 10.6 ATZ: 1442.575 Brindley: 1.0000

CPU Time: 0.287 seconds
          0.005 minutes

--> Run finished at: Date: 01/07/2014 Time: 18:45:06.458

```

```

***** PROGRAM FullProf.2k (Version 5.30 - Mar2012-ILL JRC) ****
***** M U L T I P A T T E R N ****
Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
Refinement of X-ray and/or Neutron Data

Date: 01/07/2014 Time: 10:15:53.097
-> PCR file code: inancon3a2_pc
-> DAT file code: inancon3a2.dat <- Relative contribution: 1.0000
-> Title: INCON3A2 Synthesis and electrical properties of shandite-paskovite phases, A2
-> CONDITIONS OF THIS RUN FOR PATTERN No.: 1
-> Global Refinement of neutron powder data
The sin(theta)/theta default profile function was selected
-> X-Y type of data: 2theta/2theta(kev) Intens sigma for pattern: 1
-> wavelength (A) or energy (keV): 0.0000000000000000
-> Cos(Monochromator angle): 0.0000
-> Absorption correction (AC), muR-corr = 0.8000 0.0000
-> Scale factor: 1.0000000000000000
-> Basis of peaks: 2.0*W2 8.00
-> Angular range, step and number of points: 10.0000000000000000 0.0750000 0.125097 No. of points: 1284
-> Cspace: Pattern 1
-> Cspace: Rietveld Refinement for phase: 1
-> The density (volume/mass) of phase 1 is: 7.173 g/cm3
-> Scorr: 1.9400
-> RESULTS OF REFINEMENT:
-> No. of fitted parameters: 24
-----> Phase No.: 1 Synthesis and electrical properties of a168
-> No. of reflections for pattern#: 1: 100
-> ATOM PARAMETERS:
Name x y z sx sB goc. socc. Mult
In1 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.108( 6) 0.250( 0) 9
In1 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.481( 88) 0.024( 5) 3
In1 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.481( 88) 0.059( 5) 3
In1 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.481( 88) 0.059( 4) 3
Sn2 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.722( 90) 0.027( 4) 3
S1 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.21923( 25) 0.550( 69) 0.166( 0) 6
-> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN 1
-> Cell parameters :
  x 5.3141 0.0056
  y 5.2124 0.0000
  z 13.47824 0.00177
  a 90.00000 0.00000
  b 90.00000 0.00000
  c 120.00000 0.00000
-> overall scale factor: 1 11.614817619 0.298293978
-> Eta(p-v) or m(p-vii): 0.14208 0.06228
-> Overall tem. factor: 1 0.00000 0.00000
-> Halfwidth parameters: 1 -0.58341 0.02580
-> Preferred orientations: 1 0.64270 0.02047
-> Asymmetry parameters: 1 0.00000 0.00000
-> X and y parameters: 1 0.00481 0.01398
-> Zeta parameters (G,L): 1 0.00065 0.00062
-> Size parameters (G,L): 1 0.00000 0.00000
-> Generalized Sijkl strain parameters -->
-> 8.401 8.024 8.112 8.261
-> -23.15378 -0.25412 -5.73389 0.58648
35.00117 0.47512 8.15618 0.54448
-> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN 1
-> Zero-point: 0.0292 0.0563
-> Background Polynomial Parameters -->
  x 0.0000
  y -8.5740 0.0000
  z 1.5110 0.0000
  a 14.37 0.0000
  b -23.215 0.0000
  c 2.6511 0.0000
-> Cos(2theta)-shift parameter: -0.0757 0.0236
-> Sin(2theta)-shift parameter: 0.01015 0.0449
-> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1
-> Cycles: 1 <-> MaxCycle: 15
-> N-F-C1: 1191
-> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
-> Rgt: 9.65 Rwp: 4.91 Rexp: 2.62 Chi2: 3.48 L.S. refinement
-> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
-> Rgt: 9.75 Rwp: 4.97 Rexp: 2.67 Chi2: 3.44
-> Deviance: 0.420E+04 Dev2: 3.530
-> DW-Stat.: 0.9531 DW-exp: 1.8615
-> N-sigma of the GOF: 61.629
-> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN: 1
-> N-F-C1: 1154
-> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
-> Rgt: 9.47 Rwp: 4.34 Rexp: 2.62 Chi2: 3.65 L.S. refinement
-> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
-> Rgt: 9.57 Rwp: 4.97 Rexp: 3.39 Chi2: 3.55
-> Deviance: 0.415E+04 Dev2: 3.609
-> DW-Stat.: 0.9651 DW-exp: 1.8599
-> N-sigma of the GOF: 61.348
-> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib): 3.60
-----> BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern: 1
-> Phase: 1 Synthesis and electrical properties of shandite-paskovite phases, A2
-> Bragg R-factor: 9.11 Vol: 328.4177( 0.065) Fract(4): 100.00( 3.83)
-> Rf-factor: 6.05 AT2: 1422.575 Brindley: 1.00000
-> CPU Time: 0.078 seconds
          0.001 minutes
-> Run finished at: Date: 01/07/2014 Time: 10:15:53.182

```



```

Refinement program
    page= 1
structure :
    13:46:23 27-11-14

The following lines were read as a control data :
=>cycles 11 damp 0.1<=
=>restrict * 12<=
=>!fixed all *<=
=>!fixed value 0 mx0[*] my0[*] mz0[*]<=
=>fixed value 0 uiso[*]<=

*****
* Run parameters *
*****

Structure refinement in 11 cycles with damping 0.1 will be performed
The refinement will stop if max(change/s.u.)<0.05
The damping factor will be reduced by the factor 2 if wRp is larger by more than 10% from the
previous value
In the case that in 3 consecutive cycles refinement converge, the damping factor will change back
Atoms reaching uiso>0.2 will be disabled from the refinement
Calculation of sig(I) is as minimum from profile fit and error propagation formula

Only not-matching reflections flagged by # (see below) will be printed
Print of reflections after last cycle of refinement
Reflections with |I-3sig(I)| will be classified as unobserved - flag *
Reflections with |Fo-Fc|>3sig(I) will be flagged by #
Correlations larger than 0.9 will be printed
Automatic procedure for setting of refinement keys will be applied
Automatic procedure for setting of restrictions on atoms/molecules at special positions will applied

*****
* Powder parameters *
*****

15 terms of Legendre polynoms will be used to describe background
2theta interval from : 2.75 to : 19.56 will be skipped
2theta interval from : 38.29 to : 41.58 will be skipped
2theta interval from : 45.88 to : 49.16 will be skipped
2theta interval from : 68.92 to : 71.03 will be skipped
2theta interval from : 82.50 to : 84.78 will be skipped
2theta interval from : 121.53 to : 123.57 will be skipped
2theta interval from : 126.89 to : 129.74 will be skipped
2theta interval from : 151.24 to : 164.04 will be skipped
Gaussian profile function
The profile is cut outside 8*FWHM range

*****
* Radiation *
*****

Radiation type: Neutrons
Wave length: 1.62209

*****
* Structure data *
*****

Refinement program
    page= 2
structure :
    13:46:23 27-11-14

Cell parameters : 5.3548 5.3548 13.1126 90.000 90.000 120.000 volume :
325.6
Reciprocal parameters : 0.215639 0.215639 0.076263 90.000 90.000 60.000 volume :
0.003071

Centrosymmetric space group: R-3m' Number : 166

List of centring vectors:
0.000000 0.000000 0.000000
0.666667 0.333333 0.333333
0.333333 0.666667 0.666667

Symmetry operators:
    x      y      z      m
    -y     x-y     z      m
    -x+y   -x     z      m
    y      x      -z     -m
    x-y   -y     -z     -m
    -x     -x+y   -z     -m
    -x     -y     -z      m
    y     -x+y   -z      m
    x-y   x      -z      m

```

```
-y   -x   z   -m
-x+y  y   z   -m
x   x-y  z   -m

Neutron scattering lengths
Co          2.490  0.000
S           2.847  0.000
Sn          6.225  0.000

Magnetic form factors
Co2+        0.433 14.355  0.586  4.608 -0.038  0.134  0.018  0.071

F(000) for x-rays : 638.9990
F(000) for neutrons : 76.8419

Equations induced by symmetry :
x[Sn1]=0
y[Sn1]=0
z[Sn1]=0
x[Sn2]=0
y[Sn2]=0
z[Sn2]=0
x[Co1]=0.5
y[Co1]=0
z[Co1]=0.5
Refinement program
    page= 3
structure :
13:46:23 27-11-14

my0[Co1]=2*mx0[Co1]
x[S1]=0
y[S1]=0
alpha=90
beta=90
gamma=120
b=a
*****
* User defined constrains/restrains *
*****
```

Restrictions defined by user :

```
Restriction of atoms : *
... ADP and modulation will be kept identical
*****
* User defined keep commands *
*****
```

None

Refinement program

```

page= 4
structure :
13:46:23 27-11-14

*****
* Fo/Fc list after last cycle *
*****

      h   k   l   Fo      FC      A       B       Fo-Fc    sig(Fo)  sqr(1/wt)  sqr(wdFq)  nref
  sinthl  ext  sc
  1   0   1   2.3749   5.5405   4.2419   0.0000  -3.1655   0.7237   0.7237   -4.3740
1*# 0.114363 1.000 1
  0   0   3   5.6526  13.1869  -13.1869   0.0000  -7.5343   1.7225   1.7225   -4.3740
2*# 0.114394 1.000 1
  1   -1  2   11.2799  14.0224  14.0179   0.0000  -2.7425   0.5648   0.5648   -4.8554   3
# 0.132064 1.000 1
  2   -1  0   43.9672  47.0869  46.9619   0.0000  -3.1197   0.4971   0.4971   -6.2757   4
# 0.186748 1.000 1
  1   0   4   39.5850  42.3937  42.2560   0.0000  -2.8088   0.4476   0.4476   -6.2757   5
# 0.186786 1.000 1
  2   0   2   38.6370  44.2379  43.8979   0.0000  -5.6009   0.5196   0.5196  -10.7800   9
# 0.228727 1.000 1
  0   0   6   45.9730  52.6374  52.6374   0.0000  -6.6644   0.6182   0.6182  -10.7800  10
# 0.228787 1.000 1
  2   -2  4   64.1147  72.2551  72.1360   0.0000  -8.1405   0.7729   0.7729  -10.5325  11
# 0.264128 1.000 1
  3   -1  1   4.0244   4.6033   4.2419   0.0000  -0.5789   0.0741   0.0741  -7.8073  12
# 0.287800 1.000 1
  2   0   5   31.8877  36.4746  -36.3106   0.0000  -4.5869   0.5875   0.5875  -7.8073  13
# 0.287836 1.000 1
  1   0   7   21.1280  24.1671  24.0625   0.0000  -3.0391   0.3893   0.3893  -7.8073  14
# 0.287872 1.000 1
  3   -2  2   13.2580  14.1766  14.0179   0.0000  -0.9186   0.2838   0.2838  -3.2368  15
# 0.295281 1.000 1
  2   -1  6   21.3635  22.8437  22.7574   0.0000  -1.4802   0.4573   0.4573  -3.2368  16
# 0.295328 1.000 1
  3   0   3   14.7954  16.7701  16.6931   0.0000  -1.9747   0.4507   0.4507  -4.3813  20
# 0.343090 1.000 1
  3   -2  3   14.7391  16.7063  16.6931   0.0000  -1.9672   0.4490   0.4490  -4.3813  21
# 0.343090 1.000 1
  3   -2  5   5.9015   6.6892  -6.4306   0.0000  -0.7876   0.1798   0.1798  -4.3813  22
# 0.343110 1.000 1
  2   -2  7   5.5090   6.2442  -5.8175   0.0000  -0.7353   0.1678   0.1678  -4.3813  23
# 0.343141 1.000 1
  0   0   9   34.6939  39.3243  -39.3243   0.0000  -4.6304   1.0569   1.0569  -4.3813  24
# 0.343181 1.000 1
  4   -2  0   82.8914  76.9054  76.8419   0.0000  5.9859   0.9511   0.9511  6.2938  25
# 0.373497 1.000 1
  2   0   8   65.4016  60.6381  60.6112   0.0000  4.7635   0.7497   0.7497  6.3543  26
# 0.373571 1.000 1
  4   -3  1   3.9019   4.4863   4.2419   0.0000  -0.5844   0.1030   0.1030  -5.6756  27
# 0.390614 1.000 1
  4   -2  3   11.7155  13.4702  -13.1869   0.0000  -1.7548   0.3092   0.3092  -5.6756  28
# 0.390622 1.000 1
  3   -1  7   20.9379  24.0740  24.0625   0.0000  -3.1361   0.5526   0.5526  -5.6756  29
# 0.390667 1.000 1
  2   -1  9   8.2814   9.5218  -9.4443   0.0000  -1.2404   0.2185   0.2186  -5.6756  30
# 0.390702 1.000 1
  4   -1  2   13.1727  14.0832  14.0179   0.0000  -0.9105   0.2489   0.2489  -3.6583  31
# 0.396158 1.000 1
  3   0   6   21.3259  22.7999  22.7574   0.0000  -1.4740   0.4029   0.4029  -3.6583  32
# 0.396193 1.000 1
  3   -3  6   21.2865  22.7578  22.7574   0.0000  -1.4713   0.4022   0.4022  -3.6583  33
# 0.396193 1.000 1
  1   0   10  33.1701  35.4452  35.4212   0.0000  -2.2751   0.6253   0.6253  -3.6383  34
# 0.396263 1.000 1
  4   -3  4   38.6768  42.2756  42.2560   0.0000  -3.5989   0.5441   0.5441  -6.6142  35
# 0.417599 1.000 1
  3   -2  8   28.1396  30.7580  30.7312   0.0000  -2.6184   0.3959   0.3959  -6.6142  36
# 0.417649 1.000 1
  4   0   1   28.3710  25.7417  -25.6381   0.0000  2.6293   0.8615   0.8615  3.0521  37
# 0.432959 1.000 1
  4   -1  5   7.1807   6.5152  -6.4306   0.0000  0.6655   0.2180   0.2180  3.0521  38
# 0.432983 1.000 1
  1   -1  11  24.5782  22.3004  22.2899   0.0000  2.2778   0.7463   0.7463  3.0521  39
# 0.433079 1.000 1
  4   0   4   67.7490   72.1615   72.1360   0.0000  -4.4125   0.9477   0.9477  -4.6559  43
# 0.457454 1.000 1
  0   0   12  45.7402   48.6173   48.6173   0.0000  -2.8772   0.6403   0.6403  -4.4931  44
# 0.457575 1.000 1
  5   -3  2   12.7983  14.0296  14.0179   0.0000  -1.2313   0.2587   0.2587  -4.7604  51
# 0.476121 1.000 1
  3   -1  10  32.3154  35.4244  35.4212   0.0000  -3.1090   0.6531   0.6531  -4.7604  52
# 0.476208 1.000 1
  5   -1  0   51.0960  46.9677  46.9619   0.0000  4.1283   0.5998   0.5998  6.8829  53
# 0.494090 1.000 1
  5   -2  4   45.9775  42.2628  42.2560   0.0000  3.7148   0.5397   0.5397  6.8830  54

```

```

# 0.494104 1.000 1
# 0.494146 1.000 1
# 0.494216 1.000 1
# 0.507160 1.000 1
# 0.507160 1.000 1
# 0.507173 1.000 1
# 0.507194 1.000 1
# 0.507221 1.000 1
Refinement program
    page= 5
structure :
13:46:23 27-11-14

3 -2 11 20.0797 22.3033 22.2899 0.0000 -2.2237 0.3012 0.3012 -7.3819 62
# 0.507255 1.000 1
# 0.507296 1.000 1
# 0.528257 1.000 1
# 0.575600 1.000 1
# 0.575673 1.000 1
# 0.575745 1.000 1
# 0.590562 1.000 1
# 0.590656 1.000 1
Statistics as a function of sin(th)/lambda and structure factors
sin(th)/lambda
0.590657      limits      0.287818 0.343161 0.396228 0.464547 0.494125 0.536361 0.571802
      number +      0      0      2      3      8      2      10
      5
      5
      together      10     11     10     11     10     10     11
      10      av. wd F  52.5532 21.8792 26.8184 17.7597 14.0393 54.8134 0.6151
10.2571      numerator +  0.0      0.0     10.7     5.6     8.2     4.6     2.9
      15.9
      -0.5
      16.4
      386.4
      4.25
struct. factors      denominator 295.1 244.9 283.6 430.3 233.9 206.6 325.9
      R factor     10.82    7.82    9.15    6.18    5.38    11.28   0.96
83.0      unobs      limits      6.3      13.7     19.5     24.4     33.4     42.5     51.0
      number +      1      4      3      4      3      4      5
      6      0
      4      2
      together      10     11     10     11     10     10     11
      10      2      av. wd F  30.1520 13.1060 15.5158 21.8260 17.3117 33.2849 25.9794
39.4937 19.1321      numerator +  0.0      0.8     0.4     2.5     5.1     3.7     9.2
      26.2      0.0
      -22.4     -10.7
      48.6      10.7
      671.1     8.0
      7.24     133.29
final check      structure factors
      number +      30      30
      -      53      53
      together      83      83
      numerator +  48.0     48.0
      -      -111.1   -111.1
      together      159.1   159.1

```

denominator	2406.7	2406.7
R-factor	6.61	6.61

```
Refinement program
    page= 6
structure :
13:46:23 27-11-14
```

Last screen information window:

```
-----[R factors : [85=83+2/4]
|R(obs)= 6.61  wR(obs)= 7.53  R(all)= 7.03  wR(all)= 7.60
=====
Profile R factors :[926/21+4], Damping factor: 0.1000
|GOF = 3.45 Rp = 5.68 wRp = 7.93
|Last wRp: 7.96 7.91 7.87 8.08 8.00 7.94 7.89 7.88
|Maximum change/s.u. : 4.5359 for Mz0[Co1]
-----
```

```
*****
* R-factors overview *
*****
```

Cycle	Rp	wRp	cRp	cwRp	npnts	nppwd	np	npnts/np	damp	gof	av	ch/su
max ch/su												
6	5.78	8.08	27.58	24.14	926	21	25	37.040	0.1000	3.51	0.2899	
-5.6850	Mz0[Co1]											
7	5.73	8.00	27.33	23.92	926	21	25	37.040	0.1000	3.48	0.2547	
-5.0673	Mz0[Co1]											
8	5.69	7.94	27.12	23.74	926	21	25	37.040	0.1000	3.45	0.2310	
-4.4314	Mz0[Co1]											
9	5.65	7.89	26.95	23.60	926	21	25	37.040	0.1000	3.44	0.2948	
-3.6704	Mz0[Co1]											
10	5.64	7.88	26.90	23.56	926	21	25	37.040	0.1000	3.43	0.4356	
4.5359	Mz0[Co1]											
11	5.68	7.93	27.07	23.70	926	21	25	37.040				

Cycle	RFobs	RFwobs	RFall	RFwall	nobs	nall	np	nall/np	RBobs	RBwobs	RBall	RBwall
6	6.90	7.95	7.41	8.05	83	85	3	28.33	13.59	16.64	13.78	31.27
7	6.76	7.74	7.23	7.82	83	85	3	28.33	13.39	16.14	13.57	28.99
8	6.63	7.56	7.07	7.64	83	85	3	28.33	13.22	15.75	13.38	26.97
9	6.54	7.44	6.93	7.51	83	85	3	28.33	13.08	15.46	13.23	25.29
10	6.51	7.41	6.88	7.47	83	85	3	28.33	13.04	15.39	13.19	24.61
11	6.61	7.53	7.03	7.60	83	85	3	28.33	13.18	15.68	13.34	26.30

```
Refinement program
    page= 7
structure :
13:46:23 27-11-14
```

```
*****
* Changes overview *
*****
```

More realistic s.u.'s can be achieved by applying the Berar's factor : 2.205
The correction hasn't been applied

	Prfscale
6	1.553031* 0.07
7	1.553087* 0.06
8	1.553131* 0.03
9	1.553152* -0.08
10	1.553093* -0.33
11	1.552843
su	0.007677

	Toverall	RhoMag	GMag	sclam/2
6	0.000000	1.000000	1.000000	0.000000 0.00
7	0.000000	1.000000	1.000000	0.000000 0.00
8	0.000000	1.000000	1.000000	0.000000 0.00
9	0.000000	1.000000	1.000000	0.000000 0.00
10	0.000000	1.000000	1.000000	0.000000 0.00
11	0.000000	1.000000	1.000000	0.000000 0.00
su	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

	shift	syccos	sysin
6	-12.98174*	0.000000	0.000000 0.00
7	-12.98176*	0.000000	0.000000 -0.03
8	-12.98294*	0.000000	0.000000 -0.04
9	-12.98498*	0.000000	0.000000 -0.06
10	-12.98752*	0.000000	0.000000 -0.02
11	-12.98826	0.000000	0.000000
su	0.45461	0.000000	0.000000

	bckg1	bckg2	bckg3	bckg4	bckg5	bckg6	bckg7	bckg8	bckg9
bckg10									
6	1470.061	96.08823*	731.8350	-178.9533	254.1117	-83.67300	52.73383	-58.95817	43.50969
-47.40069	-0.07								
7	1470.085	96.01795	731.8708	-178.9353	254.0844	-83.67635	52.81394	-59.08593*	43.63023
-47.44588	-0.07								
8	1470.099	95.96781	731.8997	-178.9315	254.0811	-83.69976	52.89990	-59.21409	
43.75782*-47.52059	0.08								
9	1470.097	95.95266	731.9180	-178.9558	254.1293	-83.76772	53.00244	-59.35345	43.91255
-47.67439*	-0.18								
10	1470.029	96.07309	731.8868	-179.0800	254.3611	-83.95210	53.04669	-59.35649	44.00277
-48.03821*	0.49								
11	1469.971	96.34489	731.7045	-178.9044	254.0155	-83.58103	52.55227	-58.66048	43.14897
-47.02500									
su	5.261	9.22986	10.7061	12.7987	15.3192	15.76938	16.83940	19.18574	20.32468
20.49979									

	bckg11	bckg12	bckg13	bckg14	bckg15
6	22.39848	62.33181*-45.86867	36.95503	-8.587163	0.06
7	22.31096	62.46681 -45.98773*	36.97821	-8.548710	-0.03
8	22.28653	62.54256 -46.07322	37.01691	-8.570719*	-0.07
9	22.40606	62.48863 -46.09456	37.10533	-8.746814*	-0.31
10	23.07008	61.88619 -45.82954	37.39063	-9.541724*	0.65
11	22.07261	62.25417 -45.67428	36.39015	-7.874613	
su	22.47940	23.84462	24.42594	24.28073	25.609627

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume	Density
6	5.354794	5.354794	13.11259	90.00000	90.00000	120.0000	325.6153	7.315762* -0.06
7	5.354795	5.354795	13.11260	90.00000	90.00000	120.0000	325.6154	7.315760* -0.07
8	5.354795	5.354795	13.11260	90.00000	90.00000	120.0000	325.6156	7.315756* -0.07
9	5.354796*	5.354796	13.11261	90.00000	90.00000	120.0000	325.6158	7.315751 0.04
10	5.354797	5.354797	13.11261	90.00000	90.00000	120.0000	325.6160	7.315747* 0.36
11	5.354797	5.354797	13.11261	90.00000	90.00000	120.0000	325.6161	7.315744
su	0.000242	0.000000	0.00099	0.00000	0.00000	0.00000	0.0208	0.000467

```
=====
GU      GV      GW      GP
6  361.5546 -1128.269 1254.661* 0.000000 -0.09
7  361.3996 -1127.798 1254.259* 0.000000 -0.06
8  361.2895*-1127.492 1253.996 0.000000 -0.03
9  361.2294 -1127.381 1253.899* 0.000000 0.07
10 361.2739 -1127.711 1254.189* 0.000000 0.22
11 361.5060 -1128.836 1255.098 0.000000
su   17.9910   58.471   42.167 0.000000
=====
=====
Sn1      ai      x      y      z      uiso
6  0.083333  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
7  0.083333  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
8  0.083333  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
9  0.083333  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
10 0.083333  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
11 0.083333  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
su   0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
=====
=====
Sn2      ai      x      y      z      uiso
6  0.083333  0.000000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
7  0.083333  0.000000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
8  0.083333  0.000000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
9  0.083333  0.000000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
10 0.083333  0.000000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
11 0.083333  0.000000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
su   0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
=====
=====
Refinement program
      page= 9
structure :
      13:46:23 27-11-14
Co1      ai      x      y      z      uiso
6  0.250000  0.500000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
7  0.250000  0.500000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
8  0.250000  0.500000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
9  0.250000  0.500000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
10 0.250000  0.500000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
11 0.250000  0.500000  0.000000  0.500000  0.000000  0.00
su   0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.00
=====
=====
Co1      Mx0      My0      Mz0
6  -0.163913 -0.327827 0.697534* -5.68
7  -0.148721 -0.297442 0.552078* -5.07
8  -0.133297 -0.266595 0.386096* -4.43
9  -0.115052 -0.230104 0.175501* -3.67
10 -0.063183 -0.126366 -0.155122* 4.54
11 -0.125598 -0.251196 0.371111
su   0.663561  0.000000  1.160142
=====
=====
S1      ai      x      y      z      uiso
6  0.166667  0.000000  0.000000  0.280262* 0.000000  0.03
7  0.166667  0.000000  0.000000  0.280263* 0.000000  0.01
8  0.166667  0.000000  0.000000  0.280264* 0.000000 -0.02
9  0.166667  0.000000  0.000000  0.280263* 0.000000 -0.15
10 0.166667  0.000000  0.000000  0.280257* 0.000000  0.03
11 0.166667  0.000000  0.000000  0.280258 0.000000
su   0.000000  0.000000  0.000000  0.000401 0.000000
=====
=====
There were 2 correlations larger than 0.900 in last refinement cycle
-0.961 correlation : GU/GV
-0.940 correlation : GV/GW
```

```
Refinement program
                  page= 10
structure :
13:46:23 27-11-14

*****
* Interpretation of magnetic parameters *
*****

Atom          Magnetic moment in Bohr magnetons
      along a      along b      along c      length
Co1           -0.126(664)    -0.251(1327)    0.371(1160)    0.430(1883)

Program started at 13:46:24 ended   at 13:46:32 cpu time :      6.88
```

```
*****
** PROGRAM FullProf.2k (Version 5.30 - Mar2012-ILL JRC) **
*****
M U L T I -- P A T T E R N
Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
Refinement of X-ray and/or Neutron Data

Date: 25/08/2014 Time: 12:52:34.474

=> PCR file code: 001
=> DAT file code: cosnsse11_K0020.0.as -> Relative contribution: 1.0000
=> Title: Ternaere Chalkogenide M3 M2' X2 mit Shandit-Struktur
==> CONDITIONS OF THIS RUN FOR PATTERN NO.: 1
=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
=> Bragg-Brentano(x-rays) or Debye-Scherrer geometry(Neutrons)
=> The 5th default profile function was selected
=> X-Y type of data: 2theta/TOF/E(Kev) Intens sigma for pattern: 1
=> Wavelengths: 1.54059 0.00000
=> Cos(Monochromator angle)= 0.0000
=> Absorption correction (AC), mur-eff = 0.0000 0.0000
=> Base of peaks: 2.0*Hw2 8.00
=> Angular range, step and number of points:
 2Theta min: 4.030000 2Theta max: 100.000000 Step: 0.005000 No. of points: 19195
=>-----> Pattern# 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 1
=> The density (volumic mass) of phase 1 is: 7.794 g/cm3
=> Scor: 5.273
==> RESULTS OF REFINEMENT:
=> No. of fitted parameters: 6

----->
=> Phase No. 1 Ternaere Chalkogenide M3 M2' X2 mit Shandit -3 M
----->

=> No. of reflections for pattern#: 1: 63/2

==> ATOM PARAMETERS:


| Name | x           | sx          | y           | sy          | z            | sz        | B         | SB        | occ.      | socc.     | Mult |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| Co1  | 0.50000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0)  | 0.000( 0) | 0.000( 0) | 0.250( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 9    |
| Sn1  | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0)  | 0.000( 0) | 0.000( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 3    |
| Sn2  | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.50000( 0)  | 0.000( 0) | 0.000( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 3    |
| S1   | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.21339( 38) | 0.000( 0) | 0.000( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 6    |
| SE1  | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.00000( 0) | 0.21339( 38) | 0.000( 0) | 0.000( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 0.083( 0) | 6    |


==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Cell parameters :
 5.37772 0.00013
 5.37772 0.00013
 13.40064 0.00043
 90.00000 0.00000
 90.00000 0.00000
 120.00000 0.00000
=> overall scale factor : 0.000045480 0.0000000109
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.23699 0.00000
=> Overall tem. factor : -0.05431 0.06523
=> Halfwidth parameters :
 0.20396 0.00000
 -0.10781 0.00000
 0.01259 0.00000
=> Preferred orientation: 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
=> Asymmetry parameters :
 0.53457 0.00921
 -0.00745 0.00000
 -0.56928 0.00000
 0.39604 0.00000
=> x and y parameters : 0.00747 0.00000
 0.00000 0.00000
=> Strain parameters : 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
=> Size parameters (G,L): 0.01083 0.00000
```

```

0.00000 0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Zero-point: 0.0431 0.0000
=> Cos(theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000
=> Sin(2theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000

==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1

=> Cycle: 1 => MaxCycle: 15
=> N-P+C: 18292
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 1.28 Rwp: 2.25 Rexp: 2.68 Chi2: 0.706 L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 80.2 Rwp: 47.0 Rexp: 56.00 Chi2: 0.706
=> Deviance: 0.133E-05 Dev*: 0.7252
=> DW-Stat.: 0.1215 DW-exp: 1.9549
=> N-sigma of the GoF: -28.153

==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN: 1

=> N-P+C: 11069
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 1.48 Rwp: 2.67 Rexp: 2.67 Chi2: 0.996 L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 64.9 Rwp: 44.2 Rexp: 44.28 Chi2: 0.996
=> Deviance: 0.114E-05 Dev*: 1.025
=> DW-Stat.: 0.1422 DW-exp: 1.9422
=> N-sigma of the GoF: -0.287

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 1.17

-----
BRAZG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----

=> Phase: 1 Ternaere Chalkogenide M3 M2' X2 mit Shandit-Struktur
=> Bragg R-factor: 33.4 Vol: 335.623( 0.016) Fract(%): 100.00( 0.34)
=> RF-factor= 20.4 A1Z: 7841.233 Brindley: 1.0000

CPU Time: 5.193 seconds
          0.087 minutes

=> Run finished at: Date: 25/08/2014 Time: 12:52:39.720

```

10.3 Lebenslauf

Lebenslauf

persönliches

Name	Rothballer, Jan
Adresse	Gotthelfstr. 111 81677 München Deutschland
e-mail	jan.rothballer@gmail.com
Geburtsdatum	05-07-1982
Geburtsort	München
Nationalität	Deutsch

Ausbildung

04/2011 - 08/2014	Promotionsstudent an der Universität Regensburg am Lehrstuhl anorganische Chemie I am Arbeitskreis PD. Dr. Weihrich
01/2011 - 04/2011	Forschungsprojekt mit der Universität Auckland mit Neutronen Messungen am OPAL Forschungsreaktor in Sydney (Thema: Magnetische Effekte durch Substitution an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$).
10/2010 - 01/2011	Promotionsstudent an der Universität Ulm am Arbeitskreis PD. Dr. Weihrich
10/2008 - 10/2010	Master of science in (Chemie), Universität Regensburg Schwerpunkte: Anorganische Chemie, Physikalische Chemie, Physik (Halbleiter und Oberflächenphysik) Thema der Masterarbeit: Substitutionseffekte bei AX_2 Verbindungen vom Pyrit Typ
10/2005 - 09/2008	Bachelor of science (Chemie), Universität Regensburg Vertiefungsfächer: Anorganische Chemie, Nanoscience Thema der Bachelorarbeit: Substitutionseffekte an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$
10/2003 - 10/2005	Chemieingenieur-Studium an der Technischen Universität München
1993 - 2002	Gymnasium: St- Anna Gymnasium München Fremdsprachen: Englisch Französisch

Jan Rothballer
Gotthelfstr. 111, 81677 München | Deutschland | email: jan.rothballer@gmail.com