

Synthese, Einkristallzüchtung und Charakterisierung von binären Siliciumboriden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Barbara Hirsche
aus Bayreuth

Bayreuth 2005

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie / Chemie / Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Tag der Einreichung	14.03.2005
Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums	22.07.2005

1. Gutachter	Prof. Dr. H. Hillebrecht
2. Gutachter	Prof. Dr. J. Breu

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2001 bis Februar 2005
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
der Universität Bayreuth
unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Harald Hillebrecht.

Ihm danke ich für die interessante Aufgabenstellung, das entgegengebrachte
Vertrauen und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Josef Breu für die Betreuung und Unterstützung
in den letzten Monaten.

Des weiteren möchte ich allen Kollegen danken, namentlich
Volker Adasch, Beate Bojer, Dr. Johannes Etzkorn, Dr. Knuth Gebhardt, Dr. Sabina
Hartwig, Lisa Herrmann, Dominikus Huttner, Brigitte Korff, Dr. Marina Krekhova,
Stefan Lösel, Sonja Lutschinger, Dr. Rainer Lux, Dr. Ruslan Mariychuk, Dr. Falko
Meyer, Dr. Wolfgang Milius, Bernd Putz, Katrin Sattler, Wolfgang Seidl, Jörg Weber,
Dieter Will, Christine Wirth.

Ihr seid die besten!!!

Zudem herzlichsten Dank an Sonja Bimmler, Nana Lutz, Kristin Müller und Simone
Zeuschel.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei meinen Praktikanten, meinen Freunden und
allen, die mich unterstützt haben.

Meiner Mama, meinem Bruder und meinem Freund gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Allgemeiner Teil	5
2.1 Präparative Methoden	5
2.1.1 Hilfsmetallbadmethode	6
2.1.2 Vollglas-Vakuum-Schutzgas-Anlage	9
2.1.3 Reaktionsöfen	11
2.2 Analytisches	13
2.2.1 Röntgenographie	13
2.2.1.1 Pulvermethoden	16
2.2.1.2 Einkristallverfahren	18
2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse	21
2.2.3 Optische Spektroskopie	26
2.2.3.1 UV-Vis-Spektroskopie	27
2.2.3.2 IR- und Raman-Spektroskopie	28
2.2.4 Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermische Analyse (DTA)	31
2.2.5 Härtemessung	33
3. Literaturüberblick	36
3.1 Das β -rhomboedrische Bor	36
3.2 Binäre Verbindungen des Systems	40
3.2.1 Die Struktur von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$	43
3.2.2 Die Struktur von SiB_6	44
3.2.3 Die Struktur von SiB_n ($n = 14-40$)	47
3.3 Weitere borreiche Boride	50
4. Ergebnisse	55
4.1 $\text{SiB}_{2,89-4,3}$	56

II

4.1.1	Darstellung und Eigenschaften	56
4.1.2	Strukturbestimmung	57
4.1.3	Strukturbeschreibung	60
4.1.4	Röntgenmikroanalyse	64
4.2	SiB ₆	66
4.2.1	Darstellung und Eigenschaften	66
4.2.2	Strukturbestimmung	71
4.2.3	Strukturbeschreibung	82
4.2.4	Röntgenmikroanalyse	89
4.3	SiB ₃	90
4.3.1	Darstellung und Eigenschaften	90
4.3.2	Strukturbestimmung	94
4.3.3	Strukturbeschreibung	99
4.3.4	Röntgenmikroanalyse	103
4.3.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	104
4.3.5.1	IR-spektroskopische Untersuchungen	104
4.3.5.2	Raman-spektroskopische Untersuchungen	106
4.3.5.3	UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen	108
4.3.6	Thermoanalytische Untersuchungen	109
4.3.7	Härtebestimmung	111
4.4	Einbau von Silicium und Kupfer in β -rhomboedrisches Bor	115
4.4.1	Darstellung und Eigenschaften der borreichen Phasen	117
4.4.2	Die Problematik bei röntgenographischen Untersuchungen	123
5	Zusammenfassung	128
6	Ausblick	132
7	Summary	133
8	Outlook	136
9	Literaturverzeichnis	137
	Anhang A - Abbildungsverzeichnis	143
	Anhang B - Tabellenverzeichnis	146
	Anhang C - Verzeichnis der Gleichungen	148

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bereits 6000 v. Chr. begann die Geschichte der Entwicklung von Werkstoffen mit dem Brennen der ersten Keramiken aus Ton. Seitdem wurde kontinuierlich daran gearbeitet, die Eigenschaften und die Qualität von keramischen Werkstoffen hinsichtlich ihrer Verwendung zu optimieren. Der geschichtliche Exkurs führt dabei über das Glasieren von Ziegeln durch die Babylonier (ca. 1600 v. Chr.), die Herstellung von Weichporzellan in China (ab ca. 600 n. Chr.) bis zum Steingut, das in Europa seit dem 15. Jahrhundert bekannt ist. Hartporzellan wurde 1709 erstmals in Dresden hergestellt^[1]. Mit dem Beginn der Industrialisierung Mitte des 18. Jahrhunderts begann auch die Geschichte der modernen Chemie. Verbunden mit der Entdeckung und Klassifizierung zahlreicher neuer Elemente und der Aufstellung des Periodensystems wandelte sich die Chemie zu einer exakten Wissenschaft^[2]. Die Erweiterung der eingesetzten Rohstoffe über die Tonminerale hinaus und der Einsatz neuer Technologien vor allem seit Mitte des 19. Jahrhunderts veränderten auch das Verständnis des Begriffs „Keramik“ (von griech.: keramos = Ton oder aus Ton hergestelltes) im allgemeinen Sprachgebrauch^[3].

Keramische Werkstoffe sind Materialien, die überwiegend kristallin und aus anorganischen nichtmetallischen Verbindungen oder Elementen aufgebaut sind, wobei je nach Gehalt an Tonmineralien zwischen Tonkeramiken und Sonderkeramiken unterschieden wird. Die Entdeckung von Oxiden wie Al_2O_3 ^[4] und anderer binärer Verbindungen (z.B. Boride, Carbide, Nitride, Silicide)^{[5],[6],[7]} mit refraktärem Charakter erlaubte nach der zunächst irrümlichen Annahme, es handle sich dabei um nicht mehr weiter zerlegbare Elemente, eine weitere Unterteilung der sonderkeramischen Werkstoffe in oxidische und nichtoxidische Keramiken. Mit fortschreitender Entwicklung und Charakterisierung dieser nichtmetallischen Werkstoffe wuchs die Vielfalt an Hochleistungskeramiken, die inzwischen häufig aufgrund ihrer Eigenschaften eingeteilt werden.

Hohe thermische Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und Härte sorgten in den letzten Jahren für große Erwartungen hinsichtlich des Anwendungspotentials keramischer

Werkstoffe, wodurch die Materialforschung zunehmend in den Blickpunkt der Festkörperchemischen Grundlagenforschung geriet^[8]. Die zusätzlich zu den außerordentlich guten Materialeigenschaften der oxidischen Keramiken höhere thermische Stabilität sowie die größere Härte und Festigkeit auch bei hohen Temperaturen verstärkten das Interesse von Forschung und Industrie an nichtoxidischen Keramiken. Die gezielte Entwicklung neuer Werkstoffe sowie Vorhersagen und Verbesserung von Materialeigenschaften bieten bis heute ein ungeheures Potential, erfordern jedoch eine genaue Charakterisierung der kristallchemischen Gegebenheiten, in denen sowohl die mechanischen als auch die thermischen Eigenschaften begründet sind. Zur Erforschung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist es daher unerlässlich, die chemischen und physikalischen Zusammenhänge auf atomarer Ebene verstehen zu können.

Nichtoxid-Keramiken weisen häufig eine große, dem Diamant vergleichbare Härte auf. Untersuchungen der Kristallstrukturen solcher Hartstoffe ergaben, dass sowohl Bindungsart als auch Bindungsabstand Einfluss auf die Härte einer Verbindung haben. Stoffe mit vielen kovalenten Bindungen von geringen Bindungslängen lassen hohe Härtegrade erwarten^[9]. Kubisches Bornitrid und Borcarbid weisen nach dem Diamant die größte Härte auf, wodurch weiteren Boriden, vor allem auch den borreichen Boriden, die dem Borcarbid strukturverwandt sind, besonderes Interesse zukommt.

Bor selbst weist bereits bezüglich seiner Elementmodifikationen eine große Vielfalt auf. Neben einer amorphen Form existieren drei kristalline Modifikationen, deren Härte die von Korund übertrifft. In den borreichen Boriden wird die ausgeprägte Neigung des Bors zur Ausbildung von Bindungen mit überwiegend kovalentem Charakter besonders deutlich. Eine genauere Betrachtung der Bindungsverhältnisse in borreichen Boriden zeigt den für Bor charakteristischen Elektronenmangel, der durch Mehrzentren-Bindungen, Addukt- oder Clusterbildung sowie durch $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen kompensiert wird, da durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen mit nur drei Valenzelektronen lediglich ein Elektronensextett erreicht werden kann^[10]. Die Strukturen enthalten als bestimmendes Merkmal ein B_{12} -Ikosaeder, das bereits selbst einen Elektronenmangel aufweist^{[11],[12]}. Dadurch erklärt sich auch die Neigung zum Einbau geringer Mengen von Fremdatomen wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder auch anderer Elemente, die wahrscheinlich durch Abgabe von

Elektronen an das elektronenarme Borgerüst die Struktur stabilisieren. Die B_{12} -Icosaeder sind in borreichen Phasen direkt oder über weitere Bor- bzw. Fremdatome miteinander zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Diese elektronischen Verhältnisse ergeben eine immense Vielfalt an Strukturen für die borreichen Boride, aber auch Schwierigkeiten für die Lösung dieser Strukturen, was sich auch in den vielen Widersprüchen und Unterschieden der Literaturangaben niederschlägt.

So wurden auch die Siliciumboride in der Vergangenheit sehr unterschiedlich beschrieben und heftig kontrovers diskutiert. Ihre Charakterisierung ist äußerst schwierig, da viele der gängigen Analysemethoden versagen. Die Strukturlösung mit beispielsweise röntgenographischen Methoden ist durch die elektronischen Verhältnisse erschwert, da das Streuvermögen der Atome und damit letztlich die Intensität der Reflexe von der Elektronenzahl abhängt. Die geringe Differenz der Elektronenzahl bei derart leichten Elementen verhindert ihre Unterscheidung, was speziell bei den borreichen Phasen eine quantitative Analyse oftmals unmöglich macht.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich aus den hohen Schmelzpunkten von Bor (2100 °C) und Silicium (1410 °C) und der daraus resultierenden geringen Reaktivität bei niedrigen Temperaturen^[13]. Zur Darstellung von Siliciumboriden und Einlagerung anderer Fremdatome in borreiche Phasen sind hohe Reaktionstemperaturen erforderlich, was nicht nur mit technischen Problemen verbunden ist, sondern oft auch den Zugang zu Einkristallen verhindert. Da vor allem bei Bor, aber auch bei Silicium die Reaktivität mit der Temperatur stark zunimmt, werden nicht nur fast alle in Reaktionsmischungen und Atmosphäre vorhandenen Fremdatome eingebaut, sondern häufig auch Tiegelmateriale angegriffen.

Die Problematik bei Synthese und Charakterisierung schlägt sich auch in der Fachliteratur nieder. Im Fall der borreichen Boride zeigt sie sich vor allem in der Diskussion über auftretende Phasenbreiten und der großen Bandbreite der elektrischen Eigenschaften. Gerade diese Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit, Härte, thermische Stabilität und Beständigkeit gegenüber Oxidation und Korrosion steigern das Interesse an neuen Materialien, die gegenüber den metallischen Werkstoffen den Vorteil einer geringeren Dichte besitzen.

Den hohen Erwartungen an die prognostizierten vielfältigen Materialeigenschaften von Siliciumboriden steht jedoch eine deutlich begrenzte Anzahl an verwendbaren

Untersuchungsergebnissen in der Fachliteratur gegenüber, da das System aufgrund der genannten präparativen und analytischen Schwierigkeiten nur schlecht charakterisiert ist. Aus diesen Gründen war das Ziel der Dissertation, die bislang bekannten binären Verbindungen in diesem System anhand der bereits beschriebenen Synthesewege zu reproduzieren, die verhältnismäßig wenigen vorhandenen Daten zu überprüfen und neue Informationen zu Reaktionszeiten und -temperaturen sowie Aufheiz- oder Abkühlraten zu sammeln. Im Hinblick auf Effizienz und Wirtschaftlichkeit von Herstellung und Aufarbeitung wurden neue Routen zur Synthese untersucht, durch die schwerpunktmäßig eine Erniedrigung der erforderlichen hohen Synthesetemperaturen erreicht werden sollte. Neben der Herstellung und Entdeckung von neuen binären Siliciumboriden sollten auch die bereits bekannten Phasen untersucht werden, um so bisherige Widersprüche aufklären zu können und grundlegende Kenntnisse zu Phasenumwandlungen, Zusammensetzungen solcher Phasen und ihrer Existenzbereiche zu erlangen. Die erhöhte Reaktivität der Edukte bei hohen Temperaturen und die damit verbundene Neigung zum Einbau von Fremdatomen führten dabei zum Einsatz unterschiedlicher Tiegelmateriale (Al₂O₃, BN, Graphit), die eine grundlegende Untersuchung des Einflusses anwesender Fremdatome auf Syntheseparameter und Produktbildung erforderte.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparative Methoden

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen wurden aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Bors bei hohen Temperaturen unter Schutzgas durchgeführt. Die Edukte wurden auf einer Feinwaage eingewogen, im Achat-Mörser innig verrieben und in einer hydraulischen Presse (Graseby-Specac) mit einem Anpreßdruck von ca. 2 kN zu Tabletten mit einem Durchmesser von 8, 10 oder 13 mm verdichtet. Die Tabletten wurden in Al₂O₃-Tiegel (Degussit®Al 23, 99,7% Al₂O₃, Friatec AG, Mannheim) eingebracht, welche in einen Al₂O₃-Glühkasten (Alsint 99,7, 99,7% Al₂O₃, Haldenwanger GmbH & Co. KG, Berlin) gegeben wurden.

Bei Reaktionstemperaturen über 1600 °C wurde als Tiegelmaterial Graphit (Halbzeug, SGL Carbon, Bonn bzw. Huber, Nürnberg) bzw. Bornitrid (Halbzeug, Henze BNP GmbH, Kempten) verwendet. Als Edukte wurden kommerziell erhältliche Pulver der Elemente verwendet (Tab. 1).

Edukt	Hersteller	Reinheit
B	Chempur, Karlsruhe	95 - 97 %
C	Heraeus, Karlsruhe	99,9+ %
Cu	Merck, Darmstadt	p. A.
Ga	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,9999 %
Ge	Acros Organics, Belgien	99,999 %
In	Chempur, Karlsruhe	99,999 %
Si	Chempur, Karlsruhe	99,9 %
Sn	Merck, Darmstadt	99,9 %

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien

2.1.1 Hilfsmetallbadmethode^[14]

Struktur und Eigenschaften von Verbindungen können oft nur dann ausreichend untersucht werden, wenn sie in einkristalliner Form vorliegen. In der präparativen Festkörperchemie spielt deshalb die Zucht geeigneter Einkristalle eine wichtige Rolle. Klassische Festkörperreaktionen laufen sehr langsam ab und das Produkt fällt nur in wenigen Fällen nach dem Erkalten in einkristalliner Form an.

Hochschmelzende Boride, Carbide oder Silicide erfordern oft Synthesetemperaturen von mehr als 2000 °C. Neben den technischen Schwierigkeiten zur Erzeugung hoher Temperaturen treten unter diesen Bedingungen weitere Probleme auf. Viele Metalle haben bei diesen Temperaturen einen hohen Dampfdruck, es treten korrosive Wechselwirkungen mit den Tiegelmaterialien auf und inkongruent schmelzende Phasen zersetzen sich vor Erreichen des Schmelzpunktes. Im Fall der borreichen Boride kommt hinzu, dass der Einbau von Fremdatomen besonders begünstigt ist, da auf diesem Wege der für Bor charakteristische Elektronenmangel ausgeglichen werden kann. Die üblicherweise langen Reaktionszeiten der Festkörperreaktionen unter Schutzgas erfordern erheblichen Aufwand und sind Ausdruck der geringen Mobilität der Atome im Festkörper bei hohen Temperaturen. Die gezielte Synthese von Einkristallen erfordert somit nicht nur Kenntnisse der thermodynamischen Daten eines Systems, die für nahezu alle binären Gemische und deren Phasendiagramme zugänglich sind. Die Wahl des Reaktionswegs wird auch von kinetischen Faktoren (Reaktionsgeschwindigkeit, Diffusionskoeffizienten etc.) bestimmt.

Da die Diffusionsgeschwindigkeiten im Festkörper deutlich geringer sind als in Flüssigkeiten, stellt die Anwendung der Hilfsmetallbadtechnik bei der Synthese hochschmelzender Boride^[15], Silicide^[16] und Carbide^[17] eine gute Alternative zu anderen festkörperchemischen Umsetzungen dar. Als Lösungsmittel wird dem Reaktionsgemisch ein niedrig schmelzendes Metall zugesetzt. Das Arbeiten in Metallschmelzen ermöglicht eine deutliche Absenkung der Reaktionstemperaturen, wodurch sich häufig eine Zugangsmöglichkeit zu peritektischen Verbindungen im Subsolidusbereich ergibt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Edukte in der Metallschmelze gelöst sind und damit die Diffusionsgeschwindigkeit deutlich erhöht wird. Die verbesserte Mobilität der Edukte führt zu einem gleichmäßigen Kristallwachstum^[18].

Die Anforderungen an das Schmelzmetall sind vielfältig. Geeignet sind Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt und großem Flüssigkeitsbereich, die bei den gewählten Reaktionstemperaturen einen möglichst niedrigen Dampfdruck aufweisen sollten. Ein gutes Löslichkeitsverhalten der Metallschmelze gegenüber den Edukten hat großen Einfluss auf die Umsetzung, wobei möglichst keine Nebenreaktion zwischen dem Metall und den Edukten stattfinden sollte. Ein gutes Löslichkeitsverhalten des Hilfsmetalls gegenüber dem Produkt ist dagegen nicht erwünscht. Weitere Kriterien für die Auswahl eines Schmelzmetalls sind die leichte Abtrennbarkeit, das inerte Reaktionsverhalten gegenüber Tiegelmaterialien, die Umweltverträglichkeit und nicht zuletzt der Preis.

Obgleich Angaben zu Schmelzpunkten und Dampfdrücken über Tabellen leicht zugänglich sind und nahezu alle binären Phasendiagramme in der Vergangenheit so gut untersucht wurden, dass zumindest eine Abschätzung des Löslichkeitsverhaltens eines Metalls möglich ist, bleibt die Wahl des Hilfsmetalls doch ein weitgehend empirischer Vorgang, da die gängigen analytischen Methoden zur Untersuchung in flüssigen Phasen bei Metallschmelzen und den damit verbundenen hohen Temperaturen meist versagen. Bisher fand sich keine Möglichkeit, chemische und physikalische Prozesse in der Schmelze analytisch zu untersuchen, da diese Systeme für die vielfältigen spektroskopischen Methoden nicht zugänglich sind. Die heutigen Erkenntnisse beruhen allein auf Untersuchungen der Reaktionsprodukte nach dem Erkalten der Schmelze, da Berechnungen der Phasendiagramme mit thermochemischen Daten die Kenntnis der existierenden Phasen voraussetzt.

Als Hilfsmetalle sind nach den bekannten Auswahlkriterien nahezu alle Hauptgruppenmetalle, besonders aber Aluminium, Gallium, Indium und Zinn geeignet. Aufgrund ihres Schmelzverhaltens eignen sich auch die Nebengruppenmetalle der Kupfer- und der Zinkgruppe. Eine nahezu unüberschaubare Anzahl an Lösungsmitteln ergibt sich durch Kombination von Hilfsmetallen. Da jedoch nur wenige Informationen zu ternären Systemen erhältlich sind, kann die Beeinflussung der Eigenschaften dieser Metalle nur abgeschätzt werden. Eine weitere Variante dieses Verfahrens ergibt sich, wenn ein metallisches Edukt im Überschuss gleichzeitig als Hilfsmetall fungiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Schmelzmetalle verwendet (Tab. 2). Metallgemische wurden für Versuche zur Syntheseoptimierung sowie zur

Untersuchung des Einflusses möglicher Verunreinigungen auf die Produktbildung eingesetzt. Kupfer wurde nach der Reaktion nasschemisch mit Salpetersäure (Hedinger, Stuttgart), alle anderen mit Salzsäure (Hedinger, Stuttgart) entfernt. Nach der Aufarbeitung mit den verdünnten Säurelösungen, die mehrere Tage in Anspruch nahm, wurden die Rückstände filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Hilfsmetall	Flüssigkeitsbereich [°C]	Hersteller	Reinheit
Cu	1083 - 2595	Merck, Darmstadt	p. A.
In	156,17 - 2070	Chempur, Karlsruhe	99,999 %
Ga	29,78 - 2403	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,9999 %
Ge	947,4 - 2830	Acros Organics, Belgien	99,999 %
Sn	231,91 - 2687	Merck, Darmstadt	99,9 %

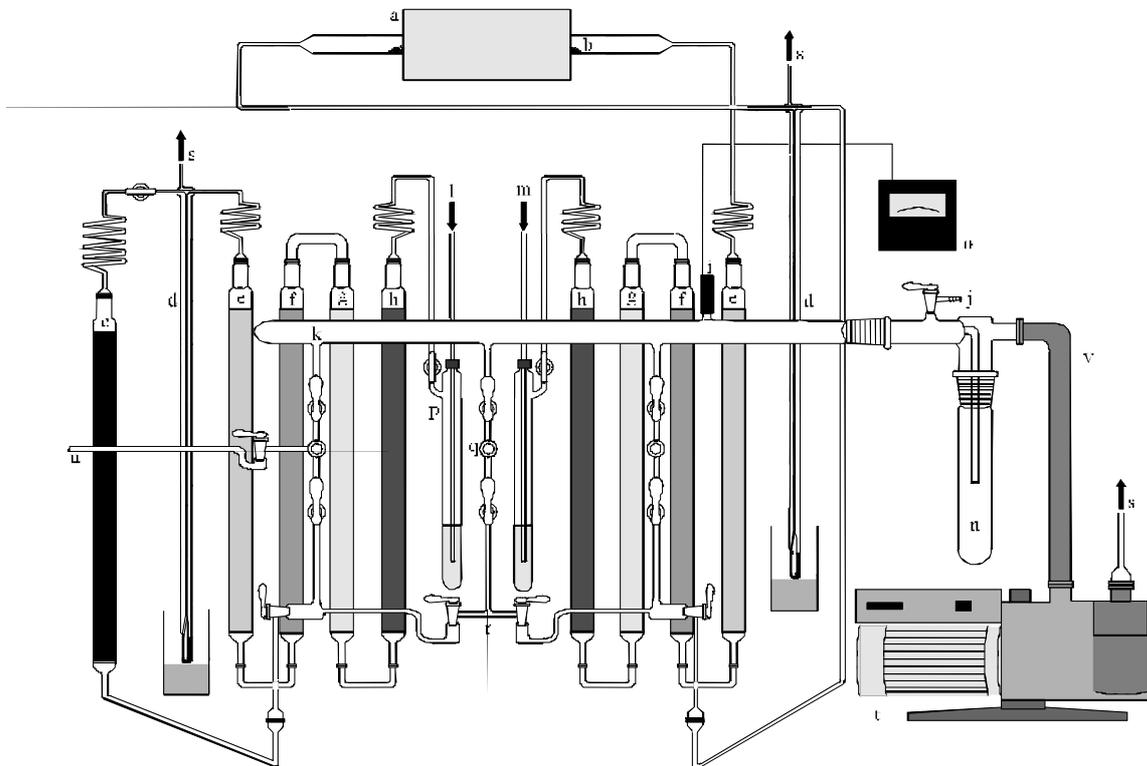
Tabelle 2: Verwendete Hilfsmetalle

2.1.2 Vollglas-Vakuum-Schutzgas-Anlage

Zur Reinigung und Trocknung der verwendeten Gase wurde eine kombinierte Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage (Abb. 1) verwendet, die im Wesentlichen in zwei miteinander verbundene Teilbereiche untergliedert ist.

Zur Reinigung und Trocknung der Gase, wahlweise Stickstoff (5.0, Riessner, Lichtenfels) oder Argon (4.8, Riessner, Lichtenfels), wurden diese zunächst jeweils durch einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler, anschließend über vier aufeinander folgende Glassäulen geleitet. Die Säulen waren in der Reihenfolge mit Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator (Blaugel, Merck, Darmstadt), Kaliumhydroxid (KOH-Plätzchen, Hedinger, Stuttgart), Molekularsieb (Porenweite 5 Å, Roth, Karlsruhe) sowie Phosphorpentoxid (Granulopent®, Roth, Karlsruhe) gefüllt. Zur Entfernung letzter Sauerstoffspuren wurde der Stickstoff zusätzlich über eine Säule mit BTS-Katalysator (Fluka, Neu-Ulm) geleitet. Argon wurde hingegen durch einen auf ca. 770 °C erhitzten Titanschwamm (99,5 %, ABCR, Karlsruhe) von letzten Sauerstoff-, Stickstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit. Der Titanschwamm wurde durch einen Rohrofen (Eigenbau, Universität Bayreuth) erhitzt.

Der andere Bereich der Anlage bestand aus einem Verteilerrechen mit drei separaten Anschlüssen, der sowohl eine Evakuierung über den Vakuumstrang, als auch ein Fluten mit Schutzgas über den Gasverteilerstrang ermöglichte. Zur Vakuumerzeugung wurde eine zweistufige Drehschieberpumpe (Modell RZ 8, Vakuubrand, Wertheim) verwendet, die eine Evakuierung bis zu einem Restdruck von 10^{-3} mbar erlaubte. Die Druckmessung erfolgte durch einen Pirani-Drucksensor, die Kontrolle der Messwerte ermöglichte ein Thermovac-Kontrollgerät (Modell TM 20, Leybold Heraeus, Köln). Eine zusätzliche Verzweigung führte zu den verschiedenen Öfen. Auftretende Gasüberdrücke wurden über Quecksilber-Überdruckventile ausgeglichen.



- | | | |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------|
| a Röhrenofen | i Pirani-Drucksensor | q Abgriffe |
| b Titan-Schwamm | j Belüftungshahn | r Gasverteilerstrang |
| c Säule mit BTS-Katalysator | k Vakuumstrang | s zur Abluft |
| d Quecksilber-Überdruckventil | l Zuleitung für Stickstoff | t Drehschieberpumpe |
| e Säule mit Granulopent® | m Zuleitung für Argon | u Verzweigung zum Ofen |
| f Säule mit Molekularsieb | n Kühlfalle | v Metallbalgenschlauch |
| g Säule mit Kaliumhydroxid | o Thermovac-Kontrollgerät | |
| h Säule mit Blaugel | p Blasenähler | |

Abbildung 1: Vollglas-Vakuumschutzgasanlage^[19]

2.1.3 Reaktionsöfen

Je nach Reaktionstemperatur wurden zwei verschiedene Reaktionsöfen verwendet. Im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1600 °C wurde ein Rohröfen verwendet (Thermal Technologies GmbH, Bayreuth), in dem hauptsächlich Al_2O_3 als Tiegelmaterialeinsatz kam. Der Glühkasten mit den Reaktionstiegeln wurde möglichst genau mittig in den Ofen gestellt, um Temperaturunterschiede zu vermeiden und die Heizzone optimal nutzen zu können. Jeweils vor und hinter dem Glühkasten mit den Ansätzen wurde ein mit Gettersubstanz gefüllter Glühkasten positioniert und die Anlage etwa 30 Minuten mit Schutzgas gespült. Unter einem konstanten schwachen Schutzgasstrom und Wasserkühlung der Rohrflansche wurde dann das gewählte Temperaturprogramm gestartet. Abb. 2 zeigt den schematischen Aufbau eines Rohröfens.

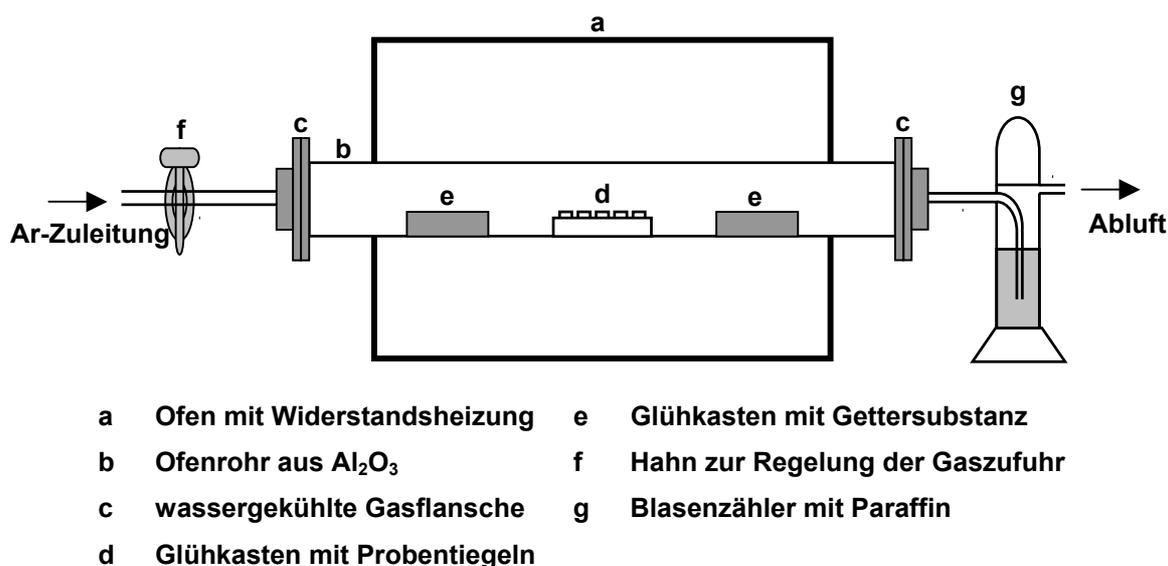


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Rohröfens

Dieser Ofentyp arbeitet mit einer Widerstandsheizung. Temperaturen bis ca. 1400 °C werden dabei mit Heizdrähten aus Speziallegierungen (Kanthal®) erreicht, während im Temperaturbereich von 1400 °C bis etwa 1700 °C MoSi_2 -Heizstäbe (Kanthal Super®) erforderlich sind. Die eingesetzten Gettersubstanzen werden jeweils nach der gewünschten Maximaltemperatur gewählt. Im Temperaturbereich bis ca. 1500 °C wird zur Entfernung letzter Stickstoff- und Sauerstoffspuren aus der

Schutzgasatmosphäre elementares Titan (99,5 %, ABCR, Karlsruhe) eingesetzt, für Temperaturen darüber ist elementares Zirkonium (99,8 %, Chempur, Karlsruhe) erforderlich.

Für höhere Maximaltemperaturen wurde ein Graphit-Hochtemperatur-Ofen (Modell ME 200995-000, Gero GmbH, Neuhausen) verwendet. Bei Temperaturen über 1600 °C wird Al_2O_3 jedoch spröde und damit durchlässig für Sauerstoff. Graphit und Bornitrid halten diesen Temperaturen stand und eignen sich deshalb besser als Tiegelmateriale für hohe Temperaturen.

Die Graphit-Probentiegel wurden in einen Graphit-Schutztiigel gesetzt und in den Ofenraum gestellt, der dann mehrmals mit einer Vakuumpumpe evakuiert und mit Schutzgas gespült wurde. Unter einem konstantem Schutzgasstrom und Wasserkühlung wurde das Temperaturprogramm gestartet. Abb. 3 zeigt den schematischen Aufbau eines Graphit-Hochtemperaturofens.

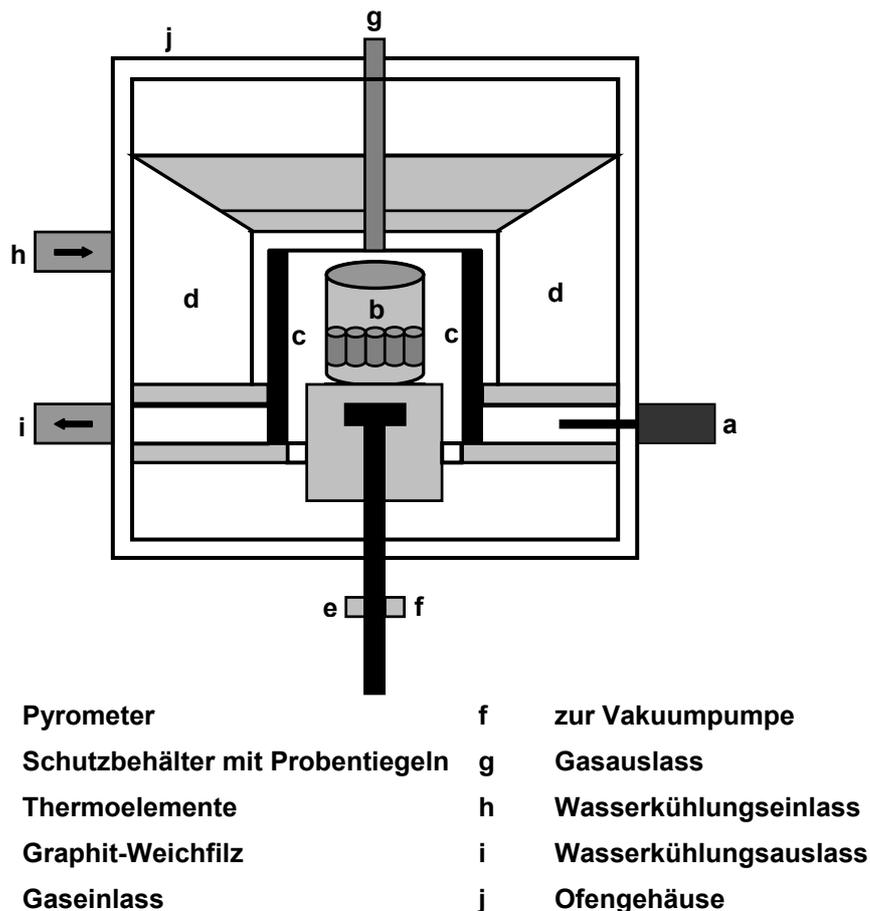


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Graphit-Hochtemperaturofens

Zur Temperaturmessung dient ein Thermoelement (Graphit) mit einem Einsatzbereich von Raumtemperatur bis etwa 1300 °C. Ab 1300 °C erfolgt eine automatische Umschaltung auf den Betrieb mit Pyrometer, das über einen Einsatzbereich von 1000 °C bis zur Maximaltemperatur von 2200 °C verfügt. Die Steuerung des Ofens übernimmt eine speicherprogrammierbare Regelanlage (Modell RETTH 400/16, Gero GmbH, Neuhausen).

2.2 Analytisches

Alle Ansätze wurden nach dem Aufarbeitungsprozess routinemäßig sowohl einer optischen Kontrolle unter einem Lichtmikroskop (Hund, Wetzlar) sowie einer Untersuchung mittels Pulverdiffraktometrie unterzogen. Hierfür wurden zunächst für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle optisch aussortiert und mit etwas Schliff fett auf eine Glaskapillare präpariert. Anschließend wurde eine möglichst repräsentative Probe entnommen und für die pulverdiffraktometrische Untersuchung fein vermörsert.

2.2.1 Röntgenographie^[20]

Die Röntgenstrukturanalyse ist heute das wichtigste Verfahren zur Strukturaufklärung kristalliner Substanzen. Sie bietet die größte Vielfalt an Möglichkeiten, eine Substanz zu analysieren, da sie nicht nur zu deren Identifizierung dient, sondern damit auch Gemische und Reaktionsverläufe, sowie Kristallstrukturen untersucht werden können.

Voraussetzung für das umfassende Verständnis des Aufbaus von Kristallstrukturen sind genaue Kenntnisse der räumlichen Anordnung der Atome in der jeweiligen Elementarzelle. Sie ermöglichen sehr genaue Aussagen über Bindungslängen und -winkel, Konstitution, stöchiometrische Zusammensetzung und Symmetrie. Die

Abstände zwischen Atomen in einem Kristallgitter fallen mit 1 bis 4 Å in den Größenordnungsbereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung.

Das energiereiche elektrische Feld der Röntgenstrahlung kann mit geladenen Teilchen in Wechselwirkung treten. Elektronen haben nur geringe Masse und werden dabei zu Resonanzschwingungen angeregt. Nach dem Huygens'schen Prinzip breiten sich nun von jedem Elektron kugelförmige Wellenfronten aus, die sich überlagern. Dies führt zu Interferenzen, die je nach Gangunterschied der Wellen zu Auslöschungen oder Verstärkungen führen, was Minima bzw. Maxima entspricht. Im dreidimensionalen Raum können diese Interferenzen durch die Laue-Gleichungen oder durch die Braggsche Theorie erklärt werden.

Die Laue-Gleichungen^[21] (Gl. 1) beruhen dabei auf der Grundlage, dass ein Maximum nur entstehen kann, wenn die interferierenden Wellen gleiche Wellenlängen haben und ganzzahlige Gangunterschiede besitzen. Hieraus ergibt sich eine Richtungsabhängigkeit der Beugungsmuster für die Beugung der Röntgenwellen am Kristallgitter.

$$h \lambda = a (\cos \mu_x - \cos \nu_x)$$

$$k \lambda = b (\cos \mu_y - \cos \nu_y)$$

$$l \lambda = c (\cos \mu_z - \cos \nu_z)$$

Gl. 1

h, k, l	Miller'sche Indizes
a, b, c	Gitterperiode in x, y, z-Richtung
μ_x, μ_y, μ_z	Beugungswinkel
ν_x, ν_y, ν_z	Winkel des Primärstrahls zur Atomreihe

Bragg^[22] ging bei seiner Beschreibung von Reflexen davon aus, dass Kristalle aus Netzebenen aufgebaut sind, die stets von gleichwertigen parallelen Netzebenen in einem konstanten Abstand begleitet werden. Die Röntgenstrahlen spiegeln sich an den mehr oder weniger dicht mit Atomen besetzten Netzebenen und interferieren je nach Phasenunterschied miteinander (Abb. 4).

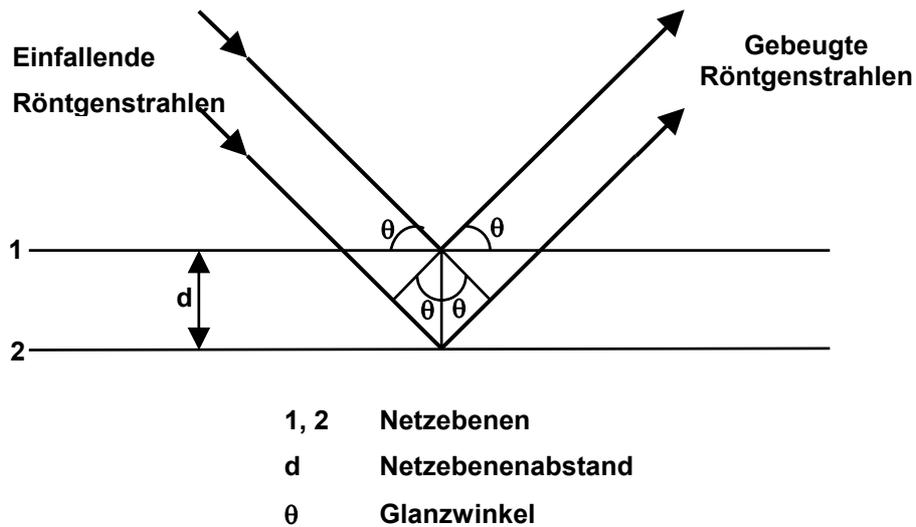


Abbildung 4: Reflexion an Netzebenen

Die Bragg'sche Gleichung beschreibt das Auftreten von Interferenz und damit von Reflexen (Gl. 2).

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

Gl. 2

- n Ordnung des Reflexes
- λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- d Netzebenenabstand
- θ Glanzwinkel

In der Intensität eines Reflexes sind im Prinzip Informationen bezüglich der exakten Atomkoordinaten in der Elementarzelle enthalten (Gl. 3).

$$I_{hkl} \sim L P A G |F_{hkl}|^2$$

Gl. 3

- I_{hkl} Intensität
- G geometrischer Faktor
- L Lorentz-Faktor
- P Polarisationsfaktor
- A Absorptionsfaktor
- F_{hkl} Strukturfaktor

Dabei enthält der Strukturfaktor die gesamten Informationen zu den Atomkoordinaten. Aus der beobachteten Intensität geht jedoch nur der quadratische Betrag des Strukturfaktors hervor, wobei die Phase verloren geht. Der Strukturfaktor selbst ergibt sich aus der Summe über die Teilwellen aller Atome in einer Elementarzelle (Gl. 4).

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp \{2 \pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

Gl. 4

F_{hkl}	Strukturfaktor
f_j	Atomformfaktor
$h k l$	Miller'sche Indizes
$x_j y_j z_j$	Atomkoordinaten

Der Atomformfaktor gibt den Streubeitrag des Atoms an und ist bei $2\theta = 0^\circ$ direkt proportional zur Elektronenzahl. Der Phasenbeitrag wird durch den Exponentialausdruck wiedergegeben.

2.2.1.1 Pulvermethoden

In der vorliegenden Arbeit wurde die Röntgenbeugung an Pulvern zur routinemäßigen Überprüfung der entstandenen Reaktionsprodukte, zur Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Phasenanalyse verwendet.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern wurden an einem Pulverdiffraktometer (Typ D5000, Siemens, Karlsruhe) durchgeführt, das in parafokussierender Transmissionsgeometrie arbeitet. Als Röntgenstrahlung wurde $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 154.056 \text{ pm}$) verwendet. Die austretende Röntgenstrahlung wurde über einen Germanium-Monochromator fokussiert und anschließend auf die Probe geleitet. Die auftretenden Reflexe wurden mittels eines Punktdetektors registriert, in diesem Fall ein mit einem Argon-Methan-Gasgemisch (90% Ar/10% Methan Spektrum) gefülltes Proportionalzählrohr (Abb. 5).

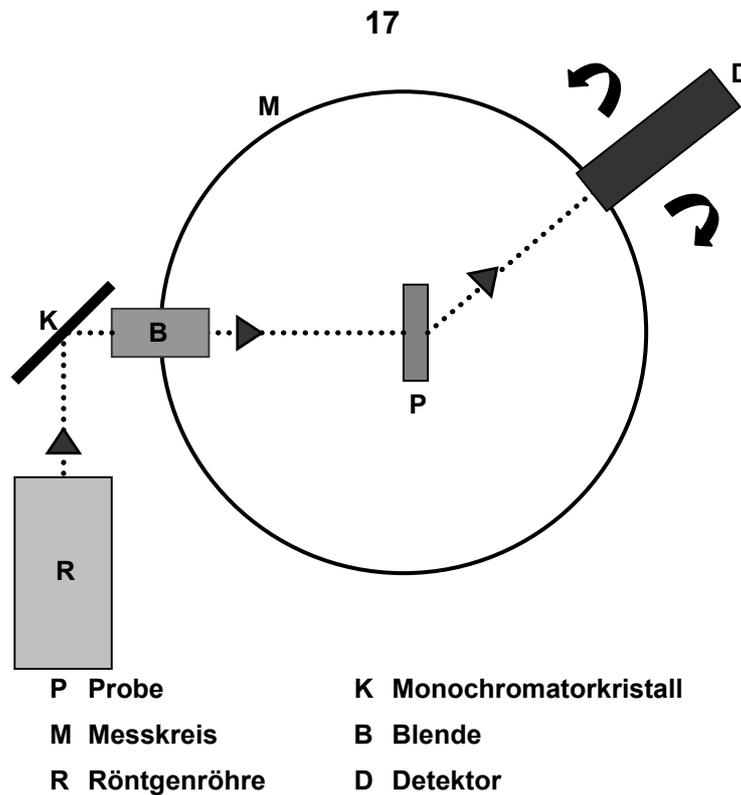


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Pulverdiffraktometers

Die zu untersuchenden Proben wurden flächenförmig auf transparentem Klebfilm präpariert und in den Probenhalter eingespannt. Die Probe wurde während der Messung in der Ebene des 2θ -Kreises gedreht, um die statistische Orientierung zu verbessern.

Da das Beugungsdiagramm für jede Substanz charakteristisch ist, kann es zur Identifizierung unbekannter Verbindungen herangezogen werden.

Werden monochromatische Röntgenstrahlen an Kristallpulvern gebeugt, so entstehen Beugungskegel mit dem halben Öffnungswinkel 2θ (Abb. 6).

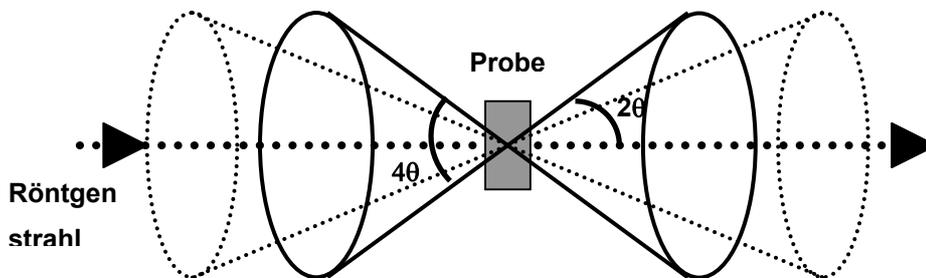


Abbildung 6: Beugungskegel von Röntgenstrahlung an Kristallpulvern

Die charakteristische Strahlung durchtritt einen Filter sowie ein Blendensystem und trifft auf ein pulverförmiges Präparat. Die beim Auftreffen monochromatisierter Strahlung entstehenden Interferenzkegel werden mittels Zählrohren oder Filmen registriert. Im Allgemeinen werden von den Beugungskegeln nur kleine Ausschnitte abgebildet.

Bei der Auswertung von Pulveraufnahmen werden zunächst die Beugungswinkel sämtlicher Interferenzen erhalten, aus denen nach der Bragg'schen Beziehung die Netzebenenabstände d_{hkl} berechnet werden können. Als Indizierung einer Pulveraufnahme wird die Zuordnung der beobachteten Interferenzen zu bestimmten Ebenen hkl im Kristall und die Bestimmung des Kristallsystems und der Elementarzelle bezeichnet. Eine erfolgreiche Indizierung liefert die Gitterkonstanten. Häufig ist eine Identifizierung einer unbekanntes Substanz durch Datenbankrecherchen (PDF-2^[23], JCPDS int. 1999^[24]) oder anhand von Vergleichen mit isotypen Verbindungen (Diffrac^{plus} V5.0, Bruker AXS 1999^[25]) möglich. Zudem kann ein theoretisches Pulverdiffraktogramm einer bislang unbekanntes Phase berechnet (WinX^{POW}, Stoe & CIE GmbH 1999^[26]) und mit der eigenen Messung verglichen werden.

2.2.1.2 Einkristallverfahren

Röntgenbeugung an Einkristallen wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zur Kristallstrukturanalyse neu synthetisierter Substanzen eingesetzt, aber auch zur routinemäßigen Überprüfung der entstandenen Reaktionsprodukte, da die meisten Kristalle aufgrund Farbe und Form nicht eindeutig unterscheidbar waren. Die Messungen erfolgten zum größten Teil an einem Imaging Plate Detecting System (IPDS, Firma Stoe, Darmstadt). Einzelne Messungen erfolgten jedoch auch an einem Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer mit Vollkreis-Eulerwiegegeometrie (Typ P4, Siemens, Karlsruhe), das über vier unabhängige, computergesteuerte Kreise verfügt und so beliebige Kristallorientierungen und Meßgeometrien ermöglicht (Abb. 7).

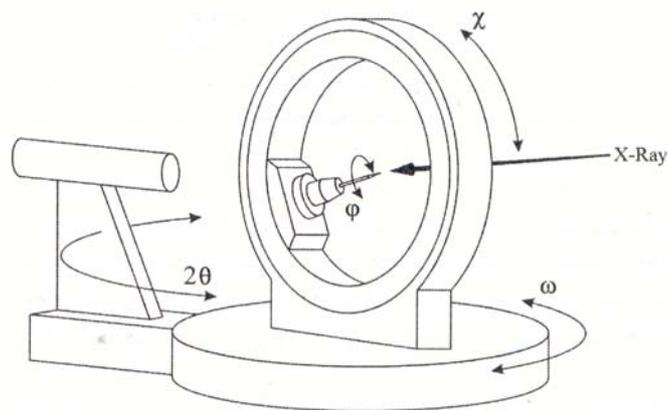


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers^[27]

Der φ -Kreis und der χ -Kreis bestimmen die Orientierung des Kristalls gegenüber des Goniometers, der ω -Kreis verändert die Orientierung der Gitterebenen zum Röntgenstrahl und der 2θ -Kreis dient der Einstellung des Zählrohres. Durch computergesteuertes Einstellen der vier Meßkreise wird jeder Reflex nacheinander in Reflexionsstellung gebracht bzw. durch die Reflexionsstellung bewegt und die Intensität bestimmt. Als Detektor dient bei diesem System ein Szintillationszähler mit Thallium-dotiertem Natriumiodid als aktives Material.

Nach dem Zentrieren des Kristalls am Diffraktometer werden in einem bestimmten Winkelbereich eine beschränkte Anzahl von Reflexen gemessen, eine Orientierungsmatrix bestimmt und nach Indizierung der Reflexe die Gitterkonstanten berechnet und verfeinert. Aus den Auslöschungsbedingungen können Hinweise auf die mögliche Raumgruppe erhalten werden. Die Kristallklasse (Laue-Klasse) bestimmt den Messbereich. Aus Symmetriegründen ist es vielfach nicht notwendig, alle möglichen Reflexe zu registrieren.

Die meist verbreitete Methode der Intensitätsmessung misst den Untergrund vor dem Reflex, summiert die Impulse beim Scannen des Reflexes und misst wieder den Untergrund. Durch Differenzbildung wird die Nettointensität ermittelt. Oft wird erst das Peak-Maximum vermessen und ein Intensitätswert bestimmt, um die Messbedingungen auf die beabsichtigte Standardabweichung einzustellen und gegebenenfalls die Intensität mittels Filter in den gewünschten Messbereich zu bringen.

Durch periodisches Messen von Standardreflexen wird geprüft, ob sich die Kristallqualität verändert hat oder ob Justierfehler auftreten. Übersteigen die Abweichungen eine vorgegebene Grenze, erfolgt Fehlermitteilung oder Abschalten der Messung.

Die gemessenen Intensitäten werden korrigiert, die Standardabweichungen berechnet und die Daten als Grundlage für die Kristallstrukturbestimmung gespeichert.

Das Imaging Plate Detecting System unterscheidet sich hauptsächlich in der Detektion. Eine filmähnlich aufgebaute Platte (\varnothing 18 cm), die mit mikrokristallinem Bariumfluoridbromid beschichtet ist, das mit Eu^{2+} als Lumineszenzzentrum dotiert ist, detektiert hier die Reflexe. Diese lichtempfindliche Schicht ist etwa 150 μm dick auf einen Polyester-Träger aufgedampft. Dieser Film fängt und speichert die Strahlungsenergie. Die gespeicherte Energie wird von einem Laserstrahl gelesen, der sie in Form von Lumineszenz abgibt. Die Intensität der Lumineszenz, die von einem Photomultiplier registriert wird, ist der Intensität der Röntgenstrahlung auf dieser Position proportional. Ein Vorteil dieses Systems liegt darin, dass die Belichtungszeit durch die Speicherung der Strahlungsenergie erhöht werden kann und so die Empfindlichkeit steigert. Im Unterschied zu Szintillationszählern und ortsempfindlichen Detektoren können so sehr viele Impulse in kurzer Zeit zweidimensional registriert werden. Deshalb ist auch eine Drehung des Kristalls um den φ -Kreis, also eine Drehung in nur einer Ebene, ausreichend. Der Kristall, der sich im Zentrum des Primärstrahls befindet, wird schrittweise um einen vorgegebenen Winkel gedreht und eine vorgegebene Zeit dem Röntgenstrahl ausgesetzt. Zusätzlich zur Belichtungszeit für ein Winkelinkrement kann der Abstand des Detektors zum Kristall variiert werden.

Eine gute Kristallqualität ist die wichtigste Voraussetzung für eine Kristallstrukturuntersuchung. Die Einkristalle müssen sorgfältig mittels eines Mikroskops auf Homogenität geprüft werden und sollten nicht verwachsen sein. Zu kleine Kristalle geben zu geringe Intensitäten, zu große Fehler durch Absorption. Der optimale Kristalldurchmesser ($\varnothing \sim 1/\mu$) lässt sich vom linearen Absorptionskoeffizienten μ abschätzen, der um die Materialabhängigkeit einzubeziehen häufig durch den Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) ersetzt wird.

Die Strukturbestimmung im Rahmen dieser Arbeit erfolgte mittels Direkter Methoden. Die gemessenen Intensitäten der Reflexlagen im reziproken Raum repräsentieren die Fouriertransformation der periodischen Elektronendichtefunktion eines Kristalls. Da aus den Intensitäten aber nur die Absolutwerte der Strukturfaktoren hervorgehen (siehe Gl. 4), fehlen die Phaseninformationen (Phasenproblem) zur Strukturberechnung. Direkte Methoden nutzen den Umstand, dass vielen Intensitätswerten nur wenige zu bestimmende Parameter gegenüberstehen. Mit statistischen Rechenprogrammen wird anhand der gemessenen Daten ein Strukturmodell erstellt, die Strukturfaktoren aller Reflexe berechnet und mit den beobachteten verglichen. Dieses zunächst grobe Strukturmodell wird dann verfeinert, indem die beobachteten und gemessenen Strukturfaktoren so korrigiert werden, dass ihre Fehlerquadrate minimiert werden (Least-squares-Methode).

Qualitätsmerkmal einer Strukturverfeinerung ist der sogenannte R-Wert (Residual). Dieser Gütefaktor ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren (Gl. 5).

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

Gl. 5

F_o beobachteter Strukturfaktor

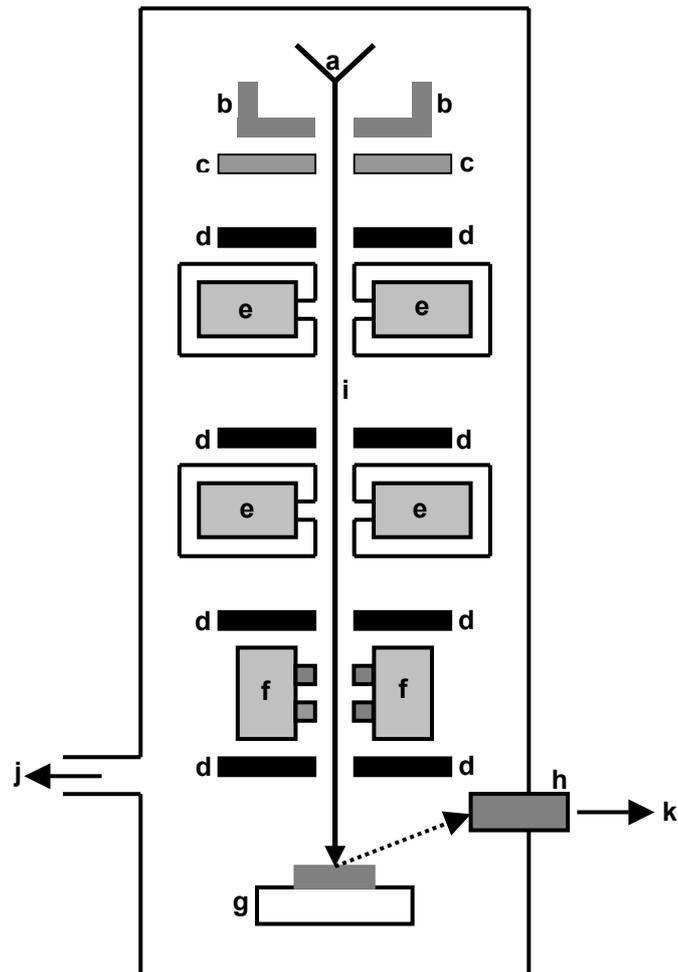
F_c berechneter Strukturfaktor

2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse^{[28],[29]}

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) bietet gegenüber einem Lichtmikroskop große Vorteile. Ein weitaus höheres Vergrößerungsvermögen ermöglicht die Abbildung von glatten und rauen Oberflächen mit einer großen Schärfentiefe und einer deutlich höheren Auflösung. Das führt zu einem dreidimensionalen Eindruck von REM-Bildern, die so leicht interpretierbar sind.

Der wesentliche Unterschied eines REM gegenüber eines Transmissionselektronen- oder Lichtmikroskops besteht in der Bilderzeugung. Abbildungen im REM entstehen

durch Wechselwirkung eines Elektronenstrahls ($\varnothing < 100 \text{ nm}$) mit Materie, wobei kein Strahlengang zwischen der Probe und dem REM-Bild existiert, da signalerzeugendes und signalverarbeitendes System getrennt sind (Abb. 8).



- | | |
|----------------------------------|-------------------------|
| a Kathode | g Probentisch mit Probe |
| b Wehnelt-Zylinder | h Detektor |
| c Anode | i Elektronenstrahl |
| d Blenden | j Vakuumsystem |
| e Kondensorlinsen | k Signalverarbeitung |
| f Objektivlinse mit Ablenkspulen | |

Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Die signalerzeugende Einheit besteht dabei aus einem Filament (Wolfram-Haarnadel-Kathode), einem Wehnelt-Zylinder und einer Anode. Durch Aufheizen des Glühfadens der Kathode auf hohe Temperaturen können Elektronen die Kathode

verlassen und werden durch eine Beschleunigungsspannung zur Anode hin beschleunigt. Der Wehnelt-Zylinder besitzt eine etwas höhere negative Spannung und dient als Linse, die aus der Kathode austretenden Elektronen zu einem schmalen Strahldurchmesser (Crossover, \varnothing 20-50 μm) fokussiert. Durch zwei Kondensoren und eine Objektivlinse wird der Crossover vor dem Auftreffen auf die Probe nochmals verkleinert, so dass ein maximaler Strahlstrom in einem möglichst kleinen Strahldurchmesser entsteht. Die Ablenkspulen sorgen dabei für eine zeilenweise Abtastung (Rasterung) der Probenoberfläche durch den Primärelektronenstrahl.

Bei der Wechselwirkung von beschleunigten Elektronen mit Materie sind verschiedene Prozesse zu berücksichtigen. Durch Auftreffen der Primärelektronen auf die Probenoberfläche, dringt ein Teil dieser Elektronen in die Oberfläche ein und gelangt in Wechselwirkung mit den Atomen in der Probe. Die in die Probe eingedrungenen Elektronen werden wiederum teilweise in einem elastischen Mehrfachprozess an verschiedenen Atomkernen gestreut (Rückstreuelektronen). Dabei ändern die Elektronen ihre Bewegungsrichtung, verlieren aber keine Energie. Der verbleibende Teil der Primärelektronen wird unelastisch bei Wechselwirkung mit Hüllenelektronen oder Atomkernen gestreut, wobei die Energieabgabe bis zum Totalverlust der kinetischen Energie reichen kann. Bei Wechselwirkung mit Hüllenelektronen des Probenmaterials kann diese Energie Elektronen aus den äußeren Schalen freisetzen. Diese niederenergetischen Sekundärelektronen (Energie < 50 eV) können aus einer Oberflächenschicht (5-50 nm) austreten, aber auch vorher mit einer Elektronenlücke rekombinieren, was als Kathodolumineszenz bezeichnet wird. Die unelastische Streuung von Primärelektronen an Atomkernen führt zu einem Röntgenbremsspektrum, das durch den Energieverlust der Primärelektronen im Coulomb-Feld des Kerns zustande kommt. Ionisation der inneren Schalen führt zur Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung. Dabei tritt der sogenannte Auger-Effekt auf, also ein strahlungsloser Übergang, bei dem die Ionisationsenergie zur Abspaltung von Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie aus den Valenzschalen der Atome führt.

Für die elektronenoptische Abbildung von Oberflächen im REM sind nur die Sekundär- und Rückstreuelektronen von Bedeutung, deren Signale von einem Detektor registriert werden. Neben Halbleiterdetektoren wird vor allem der Everhart-

Thornley-Detektor genutzt, der eine Kombination aus Kollektor, Szintillator, Lichtleiter und Photomultiplier darstellt. Der Detektor liefert ein elektrisches Signal, das sogenannte Videosignal, das nach Verstärkung zur Modulation der Helligkeit am Monitor dient. Die Auflösungsgrenze des REM und die Eindringtiefe des Elektronenstrahls werden in erster Linie vom Crossover, den Abbildungsfehlern des optischen Systems und von der Probe bedingt, wobei die Abhängigkeit nicht nur auf der elementaren Zusammensetzung und der Dichte der Probe, sondern auch auf ihrer Leitfähigkeit beruht. Nicht-leitende Proben müssen gegebenenfalls mit Gold oder Platin bedampft werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden im Institut für Materialwissenschaften (IMA) der Universität Bayreuth an einem Rasterelektronenmikroskop (Typ JSM 6400, Jeol, USA; max. Beschleunigungsspannung 40 kV) nicht nur im Hinblick auf ihre Morphologie gemessen. Durch Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung, die bei Wechselwirkung der Primär- und Sekundärelektronen mit der Probenmaterie entsteht, konnte auch die elementare Zusammensetzung untersucht werden.

Zur Messung wurden die Proben auf einem Aluminium-Probenträger mittels eines klebenden, leitfähigen Graphitplättchens befestigt und über eine Schleuse in das Gerät eingebracht. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen während der Messung betrug je nach Messvorgang zwischen 8 und 20 kV.

Das Verfahren der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) beruht auf dem Moseley'schen Gesetz (Gl. 6), einer Beziehung zwischen der Frequenz einer Spektrallinie der charakteristischen Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl des emittierenden Elements.

$$\tilde{\nu} = C R (Z - s)^2$$

Gl. 6

- $\tilde{\nu}$: Wellenzahl
C: Zahlenfaktor (für die K_{α} -Linie $C = 3/4$)
R: Rydberg-Konstante
Z: Ordnungszahl
s: Materialkonstante (Abschirmungszahl, für die K_{α} -Linie $s \approx 1$)

Ein genau fokussierter Elektronenstrahl trifft dabei auf die Probenoberfläche, deren Zusammensetzung analysiert werden soll. Die von den Elektronen getroffene Probe sendet ein Röntgenspektrum aus, das die charakteristischen Linien der in der Probe vorliegenden Elemente enthält. Deren Konzentrationen können in der Regel mit einer Genauigkeit von ca. 1 % ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Größe des Wechselwirkungsvolumens eines Materials sehr stark von der Beschleunigungsspannung abhängt, d.h. nimmt die Beschleunigungsspannung ab, wird der Bereich, in dem Röntgenstrahlung erzeugt wird, kleiner. Zur Anregung charakteristischer Röntgenstrahlung eines Elements ist eine Beschleunigungsspannung erforderlich, deren Energie etwa das Dreifache der Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung beträgt. Emittierte Röntgenstrahlen, die in Abhängigkeit von der Energie analysiert werden, ermöglichen die Identifizierung der in der Probe enthaltenen Elemente, die nach Kalibrierung des Messgeräts quantifiziert werden können. Besonders bei den leichten Elementen (Ordnungszahl < 10) ist die Fehlerquote bei der quantitativen Analyse jedoch sehr hoch. Bor wird meist nicht eindeutig identifiziert. Deshalb wurde die Methode in erster Linie für qualitative Aussagen genutzt.

Zur Detektion der Röntgenintensitäten ist das REM mit einem energiewahlweisen Halbleiterdetektor (HPGe, high purity Germanium) ausgestattet.

Höhere Genauigkeit bei der quantitativen Elementaranalyse bietet die wellenlängendispersive Röntgenemissionsspektroskopie (WDX), die vor allem die Bestimmung leichter Elemente ermöglicht. Im Gegensatz zur EDX wird hierbei die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung vor der Detektion an einem Analysatorkristall gebeugt, der zum einfallenden Röntgenstrahl fest orientiert ist. Nach der Bragg'schen Gleichung (siehe Gl. 2) können so nur diskrete Energiequanten den Detektor erreichen, da unter diesen Umständen die Reflexionsbedingung nur für jeweils eine Wellenlänge erfüllt ist.

Vor der eigentlichen WDX-Messung werden zur Kalibrierung des Geräts Standardproben bestimmt. Die Menge der gesuchten Elemente in den Standards ist dabei exakt definiert, wodurch jeweils der Untergrund sowie die Linienlagen bestimmt werden können. Bei der Probenmessung werden dann nur die bereits bestimmten Energiequanten gezählt, was ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und eine höhere Auflösungsgrenze zur Folge hat. Die höhere Genauigkeit und die niedrigere

Nachweisgrenze dieser Bestimmung gehen jedoch zu Lasten der Zählrate, da der Großteil des emittierten Röntgenspektrums nicht betrachtet wird. Die dadurch deutlich geringeren Intensitäten erfordern längere Messzeiten. Auch die Probenpräparation ist aufwändiger. Um Oberflächenreaktionen während des Messvorgangs zu vermeiden werden die zu bestimmenden Proben entweder zwischen Objektträger aus Glas präpariert oder in Kunstharz eingebettet.

Für die WDX-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit stand im Bayerischen Geoinstitut (BGI) der Universität Bayreuth ein REM mit WDX (Typ JXA-8200, Jeol, USA) zur Verfügung.

2.2.3 Optische Spektroskopie^{[30],[31]}

Im elektromagnetischen Spektrum (Abb. 9) wird der Wellenlängenabschnitt von 25000 – 50000 cm^{-1} der ultravioletten Strahlung zugeordnet, der sich zwischen dem optischen Fenster des sichtbaren Lichts (25000 – 12500 cm^{-1}) und dem Bereich der Röntgenstrahlung befindet. Die infrarote Strahlung, auch Wärmestrahlung genannt, schließt sich im elektromagnetischen Spektrum an den sichtbaren Bereich zu höheren Wellenlängen an (4000 – 400 cm^{-1}).

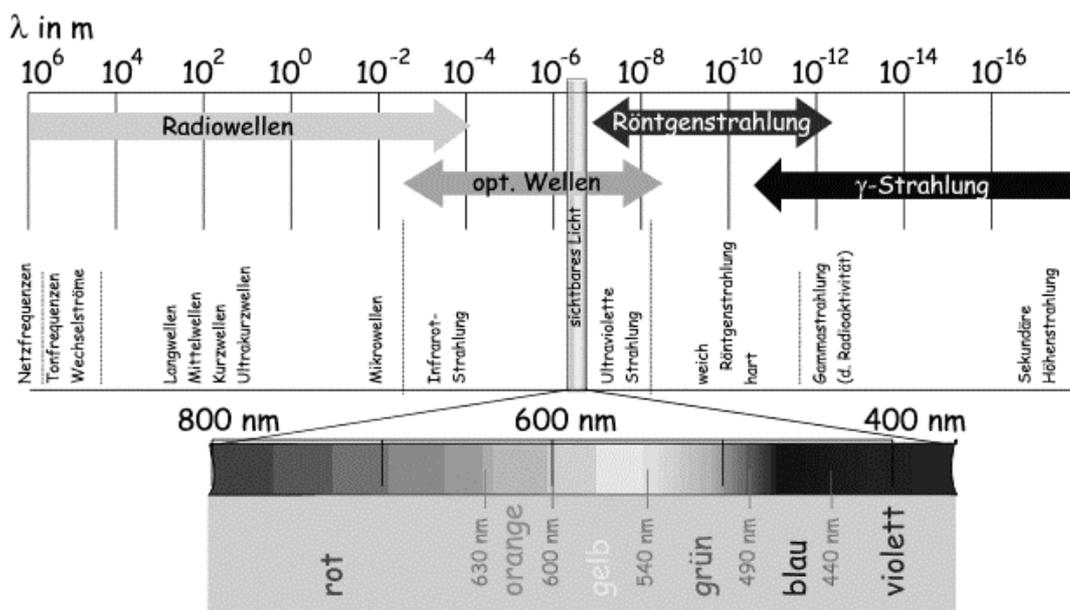


Abbildung 9: Elektromagnetisches Spektrum^[32]

2.2.3.1. UV-Vis-Spektroskopie

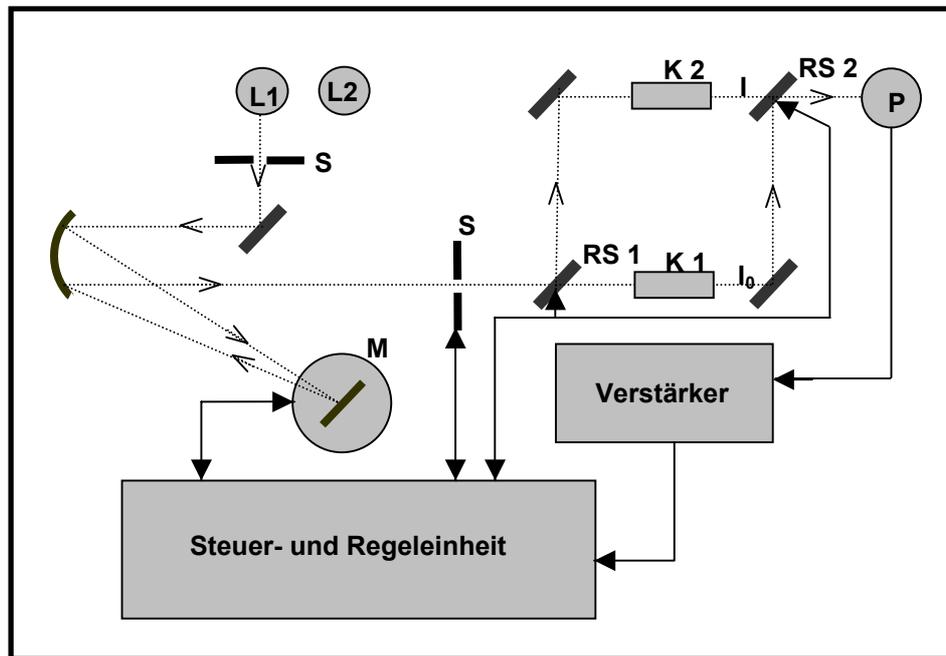
Bei der Absorption im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts führt die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen im Allgemeinen zur Anregung von Valenzelektronen. Ein Molekül im Grundzustand kann ein Lichtquant geeigneter Frequenz absorbieren und dadurch in einen angeregten Zustand übergehen. Die Intensität eines einfallenden Lichtstrahles wird also abgesehen von Streuungs- und Reflexionsverlusten durch Absorption geschwächt. Das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gl. 7) stellt eine Beziehung zwischen der Intensität des eingestrahlteten Lichts und der Intensität des die Probe verlassenden Messstrahls her. Dies ermöglicht die Bestimmung der Absorption für alle Wellenlängen und damit auch des substanzspezifischen Extinktionskoeffizienten, wobei die Extinktion der Schichtdicke und der Konzentration proportional ist.

$$\log I_0/I = E = \varepsilon c d$$

Gl. 7

- I_0 :** Intensität des eingestrahlteten Lichts
- I :** Intensität des austretenden Strahls
- E :** Extinktion, Absorption
- ε :** Extinktionskoeffizient
- c :** Konzentration
- d :** Schichtdicke

UV-VIS-Absorptionsspektren werden gewöhnlich in Lösung mit Zweistrahl-Spektrometern (Abb. 10) aufgenommen. Als Strahlungsquellen werden Kontinuumstrahler wie Wasserstoff- oder Deuterium-Entladungslampen, Xenon-Hochdrucklampen und in zunehmendem Maße auch UV-Laser verwendet. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgt meist an Beugungsgittern, bevor ein Spiegel im Probenraum die Strahlung teilt und wechselweise durch die zwei Küvetten mit der Probenlösung und des reinen Lösungsmittels als Referenz leitet. Die Intensitäten werden von einem Photomultiplier in Abhängigkeit von der Wellenzahl registriert und voneinander subtrahiert.



L 1, L 2	Lichtquellen	K 1	Messküvette
S	Spalt	K 2	Vergleichsküvette
M	Monochromator	I	Strahlungsintensität
RS	rotierender Spiegel	I ₀	Vergleichswert Strahlungsintensität
P	Photomultiplier		

Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV-VIS-Spektrometers

Die Untersuchung fester Proben erfordert eine Messanordnung für Reflexionsmessungen, wofür ein zusätzliches Spiegelsystem in den Probenraum eingebaut wird. Die Messung erfolgt mit nur einer Strahlungsquelle, mit der Probe und Standard nacheinander vermessen werden, deren Spektren danach computergestützt voneinander subtrahiert werden. Farbige Probensubstanzen werden mit Bariumsulfat vermengt, um Transparenz und Durchlässigkeit zu gewährleisten.

2.2.3.2. IR- und Raman-Spektroskopie

Während UV-VIS-Spektren durch Elektronensprünge zustande kommen, werden durch Absorption von Infrarotstrahlung Molekülschwingungen und -rotationen angeregt, d.h. innerhalb der Moleküle führen die an den Bindungen beteiligten Atome Schwingungen bzw. Rotationen um ihre Gleichgewichtslage aus. Bedingung für die Anregung ist, dass mit der Schwingung eine periodische Änderung des Dipolmoments des Moleküls verbunden ist. Daraus folgt, dass bei symmetrischen Molekülen alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-inaktiv sind, da sich das Dipolmoment nicht ändert. Diese Schwingungen können jedoch durch die Raman-Spektroskopie untersucht werden, bei der sie nicht direkt als Absorption, sondern indirekt als Streustrahlung detektiert werden. Bei Wechselwirkung des eingestrahnten Lichts mit den Molekülen tritt elastische Streuung (Rayleigh-Streuung) auf, bei der die Streustrahlung die Frequenz des eingestrahnten Lichts besitzt. Ein wesentlich geringerer Teil des Lichts wird von den Molekülen unelastisch gestreut. Die Streustrahlung ist im Vergleich zum eingestrahnten Licht energieärmer (Stokes-Linien), wenn ein Molekül nach der Anregung nicht in den Grundzustand, sondern in einen höheren schwingungsangeregten Zustand zurückkehrt. Befindet sich das streuende Molekül bei Anregung in einem thermisch angeregten Schwingungszustand, ist die Streustrahlung energiereicher (anti-Stokes-Linien). Für das Auftreten dieses Raman-Effekts muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändern.

Ein Fourier-Transform-IR-Spektrometer (Abb. 11) ermöglicht die simultane Erfassung aller Frequenzen des IR-Spektrums, indem die polyfrequente IR-Strahlung der Lichtquelle mit einem Interferometer in ein Interferogramm umgewandelt wird, das eine Funktion der Zeit ist und nicht der Frequenz. Als Lichtquelle dient ein Globar aus Siliciumcarbid. Die emittierte IR-Strahlung trifft auf ein Michelson-Interferometer, das im Wesentlichen aus einem Strahlenteiler und einem System aus festen und beweglichen Spiegeln besteht. Nach Durchstrahlung der Probe registriert ein DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) die ankommende IR-Strahlung als Interferogramm und wandelt die optischen in elektrische Signale um. Die Erzeugung des Bandenspektrums erfolgt computergestützt durch Fourier-Transformation.

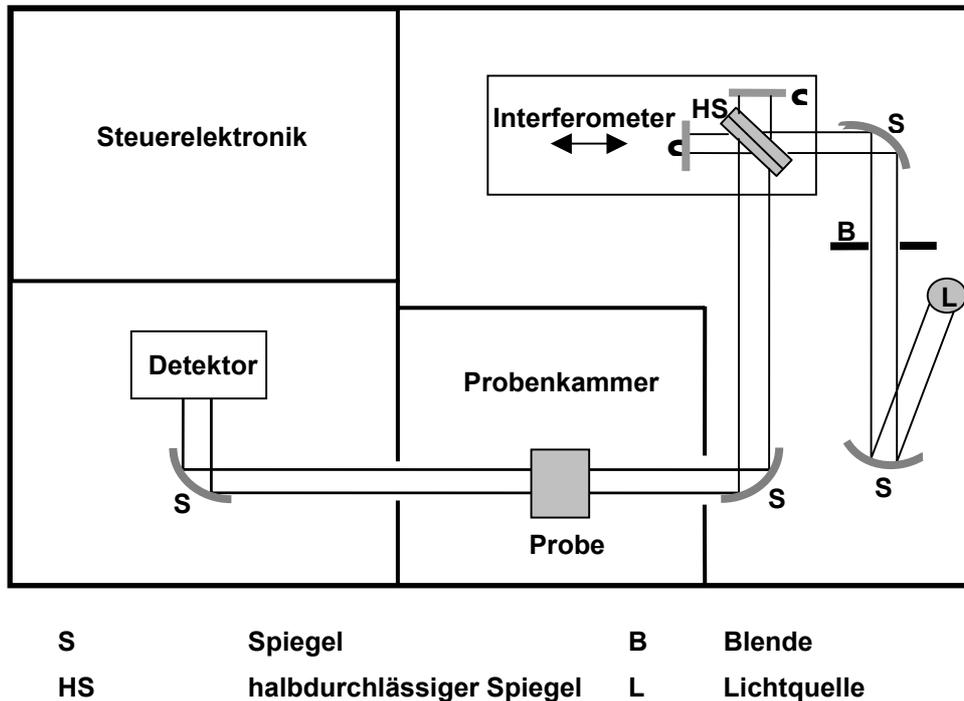
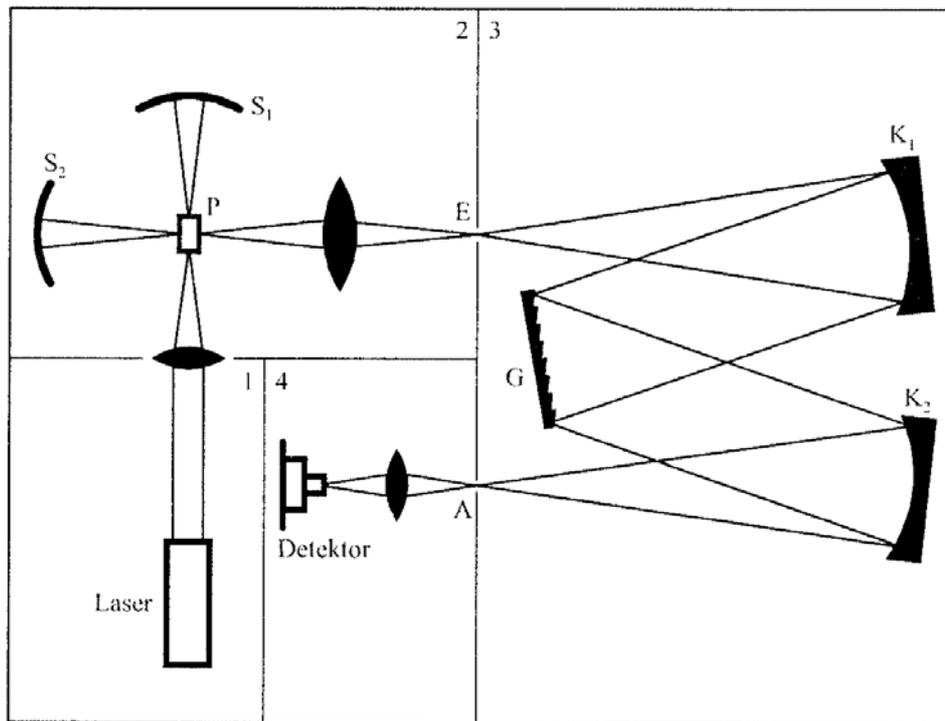


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers

Die Messungen wurden mit einem Einstrahl-Fourier-Infrarot-Spektrometer (Typ 66 V, Bruker, Karlsruhe) an der Universität Freiburg durchgeführt. Die Spektren wurden an CsI-Presslingen gegen eine CsI-Referenz gemessen.

Ein Raman-Spektrometer (Abb. 12) benötigt monochromatisches Licht aus einer sehr intensiven Lichtquelle. Ein Laserstrahl (Nd-YAG-Laser, Wellenlänge von 1064 nm) wird durch eine Linse auf die Probe fokussiert. Zwei Spiegel verdoppeln durch Reflexion die Intensität des eingestrahnten und des Streulichts, welches von einem Gittermonochromator spektral zerlegt wird. Als Detektor dient ein Photomultiplier.



1	Lichtquelle	P	Probe
2	Probenraum	S1, S2	Spiegel
3	Monochromator	E	Eintrittsspalt
4	Detektor	G	Gitter
		K1, K2	Kollimatorspiegel
		A	Austrittsspalt

Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers^[33]

Die Messungen wurden mit einem Raman-Laser (Typ 66 V, Bruker, Karlsruhe) an der Universität Freiburg durchgeführt.

2.2.4 Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermische Analyse

(DTA)^[34]

Die Thermogravimetrie (TG) bietet die Möglichkeit, die chemische Beständigkeit bezüglich Verdampfung, Sublimation, Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten oder

Dissoziation einer Substanz in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit zu untersuchen. Mit sogenannten Thermowaagen (Abb. 13) kann die Massenänderung einer Probe in einer definierten Atmosphäre kontinuierlich als Funktion der Zeit oder der Temperatur verfolgt werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt wird.

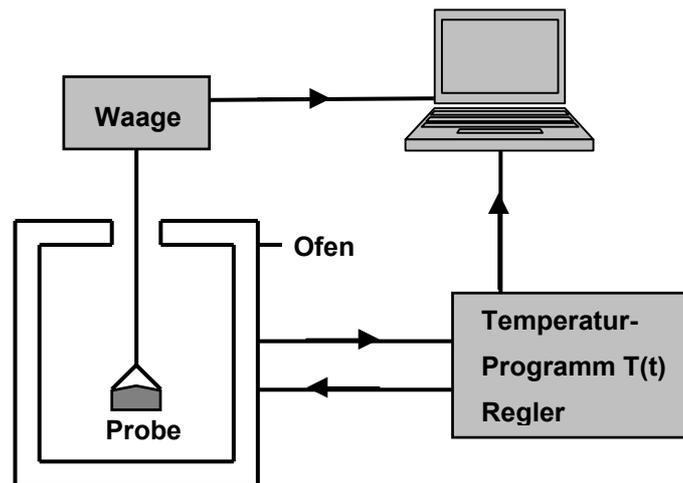


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Thermowaage

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung des thermischen Verhaltens einer Substanz bietet die Differentialthermoanalyse (DTA). Sie erlaubt Rückschlüsse auf Phasenumwandlungen, Stabilität von Reaktionsgemischen, Reaktionskinetik sowie auf Kristallstrukturen und deren Umwandlungspunkte. Die DTA (Abb. 14) besteht im Wesentlichen aus einem Ofen, in dem die Probe und eine Vergleichssubstanz einem definierten Temperaturprogramm unterworfen werden. Die Vergleichssubstanz zeigt dabei im untersuchten Temperaturbereich keinerlei thermische Reaktion. Während des Aufheiz- bzw. Abkühlprozesses wird die Temperatur der Probe, die der Vergleichssubstanz sowie die Differenz zwischen beiden durch Thermoelemente gemessen und ihr zeitlicher Verlauf registriert. Bei einem endothermen Verhalten (z.B. Zersetzung) der Probe liegt ihre Temperatur unter dem der Vergleichssubstanz, bei exothermer Reaktion (z.B. Kristallisation) darüber.

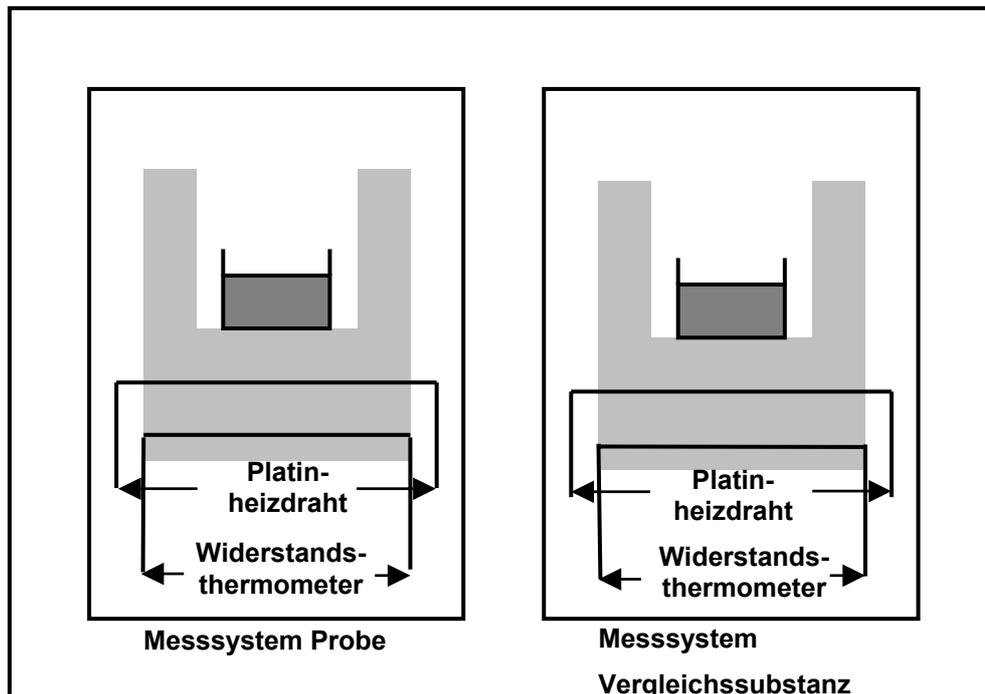


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Anlage zur Differentialthermoanalyse

Die Messungen wurden an einer kombinierten TG-DTA-Anlage mit einem Platin-Rhodium-Differential-Thermoelement (Linseis Messgeräte GmbH, Selb) gemessen.

2.2.5 Härtemessung^{[35],[36]}

Die Untersuchung der physikalischen Härte einer Substanz ist ein wichtiger Bestandteil ihrer materialwissenschaftlichen Charakterisierung. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Form- oder Volumenänderung ist eine anisotrope Materialeigenschaft, die von der Richtung der Kraftwirkung abhängt. Zur Prüfung der Härte einer Substanz werden verschiedene genormte Verfahren eingesetzt, die je nach Beschaffenheit und Größe der Probe sowie der zu erwartenden Härte angewendet werden.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Mikrohärtigkeit nach dem Vickers-Verfahren gemessen, das bevorzugt zur Härteprüfung von Metallen und Keramiken mit

besonders harter Oberfläche angewendet wird. Dabei handelt es sich um ein Eindruckverfahren, bei dem eine quadratische Diamantpyramide mit einem Flächenöffnungswinkel von 136° mit einem definierten Gewicht einen Eindruck verursacht, über dessen Größe dann der Härtewert bestimmt werden kann. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der geringen Größe der Eindrücke, was die Härtebestimmung selbst bei sehr dünnen Schichten ermöglicht.

Für die Härtemessung nach Vickers (HV) ist eine Messanordnung (Abb. 15) erforderlich, deren Herzstück ein computergesteuerter Härteprüfer darstellt. Der Eindruck, der vom Eindringkörper aus Diamant verursacht wurde, kann mit einer CCD-Kamera auf einen Messmonitor übertragen werden. Durch Anlegen von Messlinien wird die Größe des Eindrucks dort exakt bestimmt.

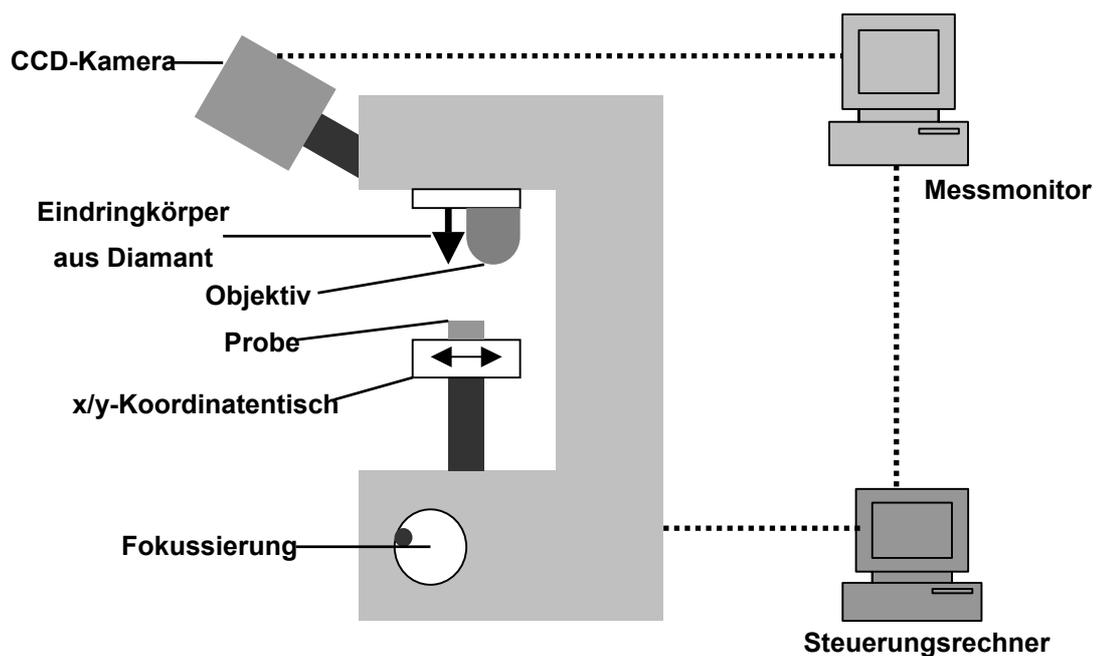


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Mikrohärt nach Vickers^[37]

Die Vickers-Härte (HV) kann über die Proportionalitätsbeziehung zum Quotienten aus Prüflast und Oberfläche des Eindrucks ermittelt werden (Gl. 8).

$$\text{HV} = 0,102 \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}$$

Gl. 8

- α Winkel zwischen den gegenüberliegenden Flächen des Eindringkörpers (136°)
F Prüflast [N]
d arithmetischer Mittelwert der beiden Diagonalen dx und dy [mm] der Grundfläche des Eindringkörpers

Die Messungen für die vorliegende Arbeit wurden an einem automatischen Härteprüfer PC6 (Leco Instrumente GmbH, Kirchheim) am Kompetenzzentrum Neue Materialien in Bayreuth durchgeführt. Die zu messenden Proben wurden dafür in eine Kunstharzmatrix eingebettet. Der Eindringkörper besitzt die Form einer quadratischen Pyramide (Abb. 16).

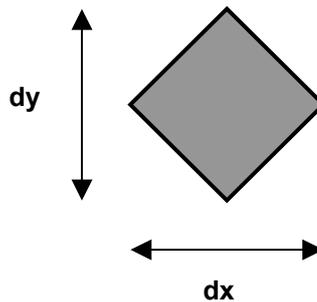


Abbildung 16: Darstellung des Eindrucks, erzeugt vom Eindringkörper mit Messlinien zur Größenbestimmung^[37]

3 Literaturüberblick

3.1 Das β -rhomboedrische Bor^{[38]-[44]}

Die bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation des Bors stellt das β -rhomboedrische Bor dar. Die ausgesprochen komplexe Struktur kann auf unterschiedliche Arten beschrieben werden.

Die einfachste Beschreibungsweise geht von B_{12} -Icosaedern als zentralem Strukturmerkmal aus. Die rhomboedrische Kristallstruktur (Abb. 17) dieser Modifikation des Bors gehört der Raumgruppe $R\bar{3}m$ an, besitzt die Gitterparameter $a = 10,145 \text{ \AA}$ und $\alpha = 65,17^\circ$ und enthält insgesamt 105 Boratome.

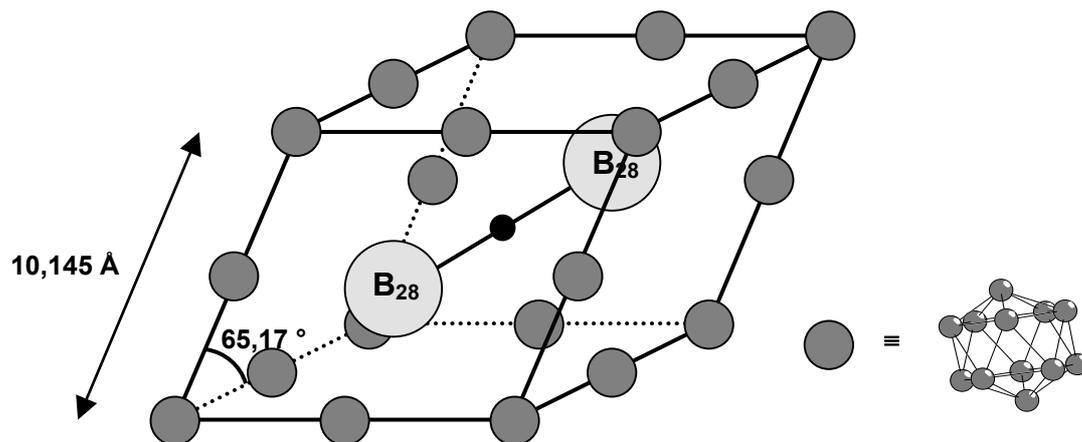


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Elementarzelle von β -rhomboedrischem Bor

Die Boratome verteilen sich auf B_{12} -Icosaeder, die in der Elementarzelle die Ecken und Kantenmitten besetzen. Im Zentrum der Elementarzelle befindet sich ein einzelnes Boratom, das entlang der Raumdiagonalen von zwei B_{28} -Einheiten eingerahmt ist. Eine genauere Betrachtung dieser B_{28} -Einheit zeigt, dass sie aus drei sich gegenseitig durchdringenden B_{12} -Icosaedern besteht (Abb. 18).

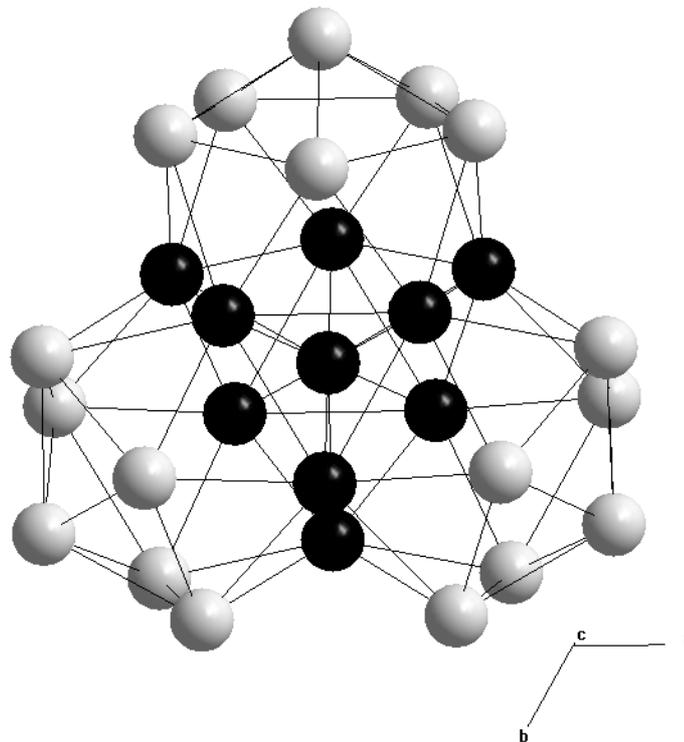


Abbildung 18: B₂₈-Einheit im β -rhomboedrischen Bor mit 10 gemeinsamen Boratomen (schwarz)

Die etwas komplexere Strukturbeschreibung des β -rhomboedrischen Bors betrachtet B₁₀- und B₈₄-Einheiten. Dabei ist das B₁₀-Baugruppe bei genauerer Untersuchung in der B₂₈-Einheit der vorhergehenden Beschreibungsweise zu finden. In den sich durchdringenden B₁₂-Icosaedern der B₂₈-Einheit befinden sich exakt 10 Boratome, die allen drei Icosaedern zugehörig sind. Dieses verbrückende Bauteil ist identisch mit der B₁₀-Einheit (Abb. 18), die aus drei pentagonalen Pyramiden besteht, die sich auf der jeweils vertikalen Achse ein Boratom teilen. Über eine B₁₀-Untereinheit werden drei B₈₄-Einheiten verknüpft. Eine B₈₄-Einheit besteht wiederum aus einem B₁₂-Icosaeder im Zentrum, das von zwölf pentagonalen Pyramiden umgeben ist, von denen sechs mit benachbarten B₈₄-Einheiten über B₁₀-Bauteile verbunden sind. Die anderen sechs dieser halben Icosaeder bilden mit jeweils dem gleichen Strukturbauteil der benachbarten B₈₄-Einheit wieder ein vollständiges Icosaeder (Abb. 19).

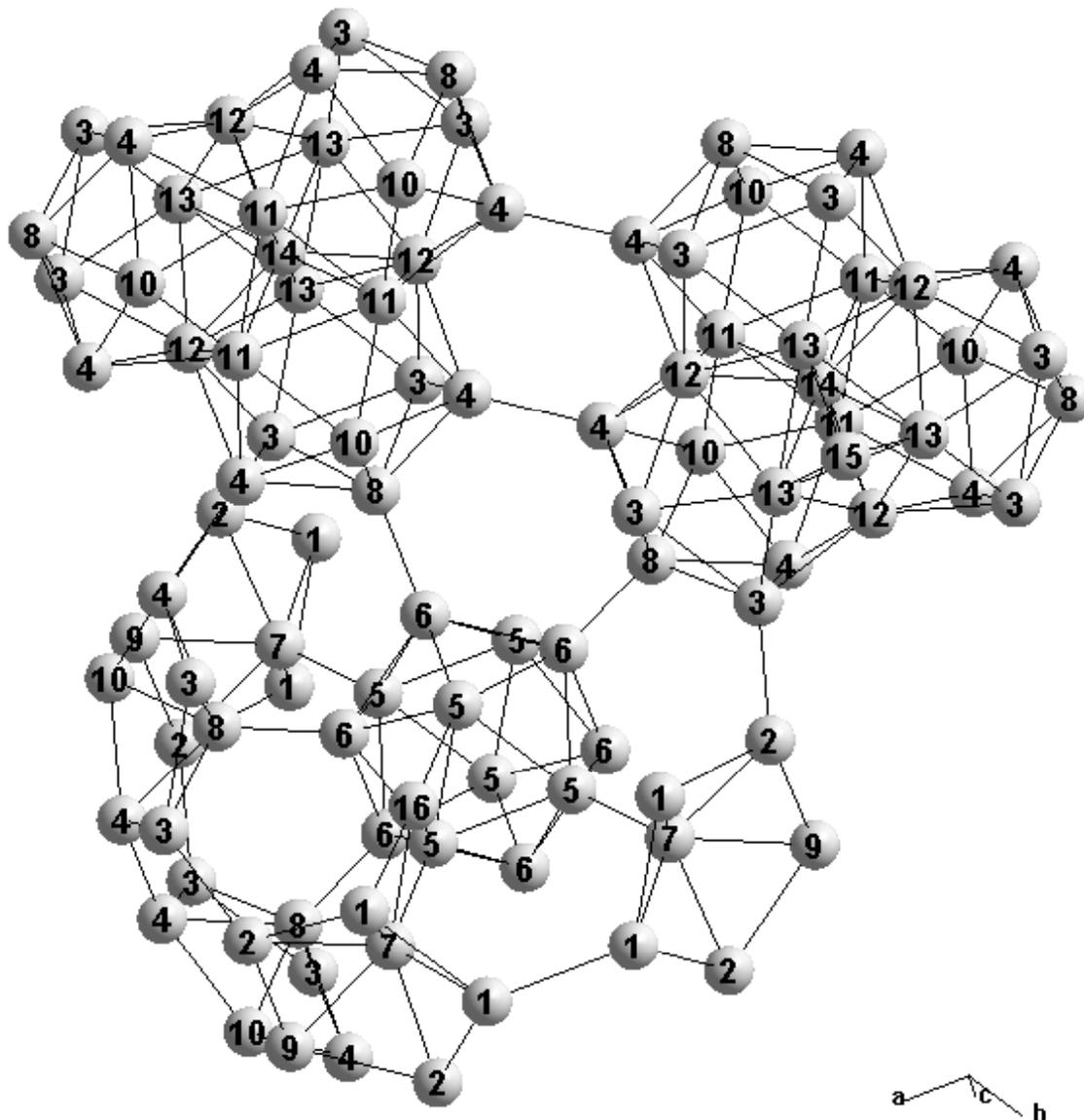


Abbildung 19: Ausschnitt aus einer B_{84} -Einheit mit Verknüpfung zu den benachbarten Baugruppen

Dieser Beschreibung der Struktur kommt die hexagonale Aufstellung der Elementarzelle entgegen, die insgesamt 314,7 Boratome enthält und die Gitterparameter $a = 10,925 \text{ \AA}$ und $c = 23,814 \text{ \AA}$ besitzt. Die hexagonale Elementarzelle enthält drei B_{84} -Einheiten auf den Positionen $(0,0,0)$, $(1/3,2/3,2/3)$ und $(2/3,1/3,1/3)$ und sechs B_{10} -Bauteile, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden, in dem alle Boratome Teil eines Ikosaeders sind. Zusätzlich befinden sich zwei weitere Boratome in der Zelle, die keinem Ikosaeder angehören. Eines davon (B_{15}) ist

oktaedrisch von je drei Atomen (B13) zweier B₁₀-Einheiten umgeben, während das andere (B16) eine Lücke in der B₈₄-Einheit außerhalb des zentralen Ikosaeders und knapp neben der dreizähligen Symmetrieachse besetzt. Bei vollständiger Besetzung aller Positionen würde sich ein idealer Zellinhalt von 333 Atomen ergeben. Tatsächlich sind einige Positionen nur partiell besetzt, was sich auch aus einer Betrachtung der entsprechenden Bindungslängen ergibt (Tab. 3).

Abstände innerhalb der Ikosaeder in Å			
B5 – B6	1,756(4) bis 1,760(3)	B7 – B9	1,826(3)
B5 – B5	1,782(4)	B3 – B4	1,827(3)
B6 – B6	1,750(3)	B3 – B8	1,796(3)
B1 – B2	1,855(3) bis 1,858(3)	B3 – B12	1,778(2)
B1 – B7	1,828(3)	B3 – B13	1,790(4)
B1 – B9	1,845(3)	B4 – B8	1,734(3)
B2 – B7	1,795(3)	B4 – B10	1,843(3)
B2 – B9	1,854(3)	B10 – B11	1,780(2)
Abstände zwischen den Ikosaedern in Å			
B1 – B1	1,880(4)	B5 – B7	1,729(4)
B2 – B3	1,724(3)	B6 – B8	1,623(4)
B4 – B4	1,678(4)	B9 – B10	1,690(4)
Abstände der einzelnen Boratome in Å			
B15 – B13	1,686(4)	B16 – B1	1,797(9)
B16 – B16	1,827(17)	B16 – B5	1,791(10)
		B16 – B7	1,801(4)

Tabelle 3: Ausgewählte Abstände im β -rhomboedrischen Bor^[39]

Dabei fällt zunächst auf, dass die Bindungslängen zwischen den Polyedern signifikant kürzer sind als die innerhalb der Polyeder. Zudem scheint der zentrale Ikosaeder der B₈₄-Einheit der einzig symmetrische zu sein, während die anderen

Polyeder mehr oder weniger große Unregelmäßigkeiten zeigen. Die Abstände zwischen dem einzelnen Boratom (B15) und den sechs umliegenden Atomen der B₁₀-Einheiten sind mit jeweils 1,686(4) Å auffallend klein, was eine oktaedrische Koordination unwahrscheinlich macht. Die Besetzungsfaktoren aus der Strukturanalyse ergeben eine partielle Besetzung von 73,4(15) % für die Position der B13-Atome und von 24,8(16) % für B16. Das B15-Atom befindet sich somit im Zentrum eines trigonalen Antiprismas. Unter der Voraussetzung, dass bei Vollbesetzung aller Positionen die Zelle 333 Atome beinhalten kann, ergibt sich für das β -rhomboedrische Bor eine Unterbesetzung von 5,3 %. Zusätzlich dazu weist das Netzwerk mehrere Hohlräume auf, deren Größe einen Einbau von Atomen verschiedener Elemente erlauben würde.

Von Bor existieren noch wenigstens zwei weitere Elementmodifikationen. Die Struktur von α -rhomboedrischem Bor ist gut aufgeklärt und wandelt sich bei 1200°C in die thermodynamisch stabilere β -rhomboedrische Modifikation um. Bei zwei weiteren in der Literatur beschriebenen tetragonalen Modifikationen konnte zwischenzeitlich das angenommene α -tetragonale Bor als B₄₈B₂C₂ bzw. B₄₈B₂N₂ identifiziert werden, da die Struktur sich nur durch den Einbau geringer Mengen von Fremdatomen stabilisieren lässt.

3.2 Binäre Verbindungen des Systems Si-B

Bereits im Jahr 1900 berichteten H. Moissan und A. Stock von zwei „Borsiliciumverbindungen SiB₃ und SiB₆“, die sie durch Erhitzen von einer Mischung der Elemente in einem Ofen mit elektrischer Widerstandsheizung erhielten. Die Autoren erlaubten dabei auch einen Blick auf vorangegangene Fehlversuche und die mit der Synthese einhergehenden Schwierigkeiten. Schon damals stellte die erforderliche hohe Reaktionstemperatur, die im Bereich des Schmelzpunktes von Silicium (Smp. 1410 °C) liegen musste, ein erhebliches Problem dar, das sich aufgrund der hohen Affinität des Bors zu Sauerstoff und Kohlenstoff bei der Wahl der Tiegelmateriale fortsetzte. Die historische Synthesebeschreibung enthielt bereits

einen Hinweis auf das auch in dieser Arbeit angewandte Hilfsmetallbadverfahren, da ein „Überschuss von Silicium als Lösungsmittel“ eingesetzt wurde^[45].

Ebenso groß wie das Interesse an diesen Verbindungen aufgrund ihrer zu erwartenden Materialeigenschaften ist inzwischen auch die Anzahl an teilweise widersprüchlichen Berichten. Nachdem es aufgrund der bereits bekannten Schwierigkeiten weder gelang, die erwähnten Verbindungen zu reproduzieren noch neue Verbindungen herzustellen, wurde die Existenz der Siliciumboride allgemein in Frage gestellt^[46]. Erst in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts erschienen weitere Berichte über Arbeiten in diesem System. Latysheva und Samsonov synthetisierten SiB_3 erfolgreich durch Heißpressen bei 1600-1800 °C^[47], was jedoch bereits zwei Jahre später wieder in Frage gestellt wurde^[48]. Die kontroverse Diskussion über das System und seine (nicht-)existierenden Verbindungen wurde über mehr als zwanzig Jahre fortgesetzt, gelegentlich unterbrochen von Berichten über erfolgreiche Synthesen und Untersuchungen des Phasendiagramms, die jedoch mehr Fragen aufwarfen als beantworteten^{[49]-[64]}. So ergab sich in den folgenden vier Jahren für das ursprüngliche SiB_3 eine Phasenbreite von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ ^{[55],[65]-[71]}. Zudem wurde die Struktur von SiB_3 nur anhand von Pulverdaten beschrieben, auch wenn erhaltene Kristalle beschrieben wurden. Auch der erste Bericht über eine neue Verbindung SiB_{14} , die zur β -rhomboedrischen Modifikation des Bors isotyp sein sollte, erbrachte zunächst keine neuen Erkenntnisse, da auch für diese Verbindung keine Einkristalldaten erhalten werden konnten^[72]. In den Folgejahren entstand aufgrund weiterer Veröffentlichungen über eine borreiche Phase SiB_n mit $n = 14$ bis 40 eine Diskussion darüber, ob es sich bei dieser dem β -rhomboedrischen Bor analog aufgebauten Phase um eine eigenständige Verbindung oder eine feste Lösung von Silicium in Bor handelt^{[55], [62],[73]-[75]}. Aus all diesen widersprüchlichen Angaben und Untersuchungsergebnissen berechneten zunächst Kaufman^[76], dann Olesinski und Abbaschian^[77] 1984 ein Phasendiagramm (Abb. 20), in dem SiB_3 mit etwa der bereits erwähnten Phasenbreite erscheint, während SiB_6 als stöchiometrisch zusammengesetztes Siliciumborid beschrieben wurde, das sich peritektisch bei ungefähr 1650 °C bilden soll^[64]. Die dem β -rhomboedrischen Bor isotype Phase wurde als stabile feste Phase mit einem Borgehalt von etwa 95 % angegeben.

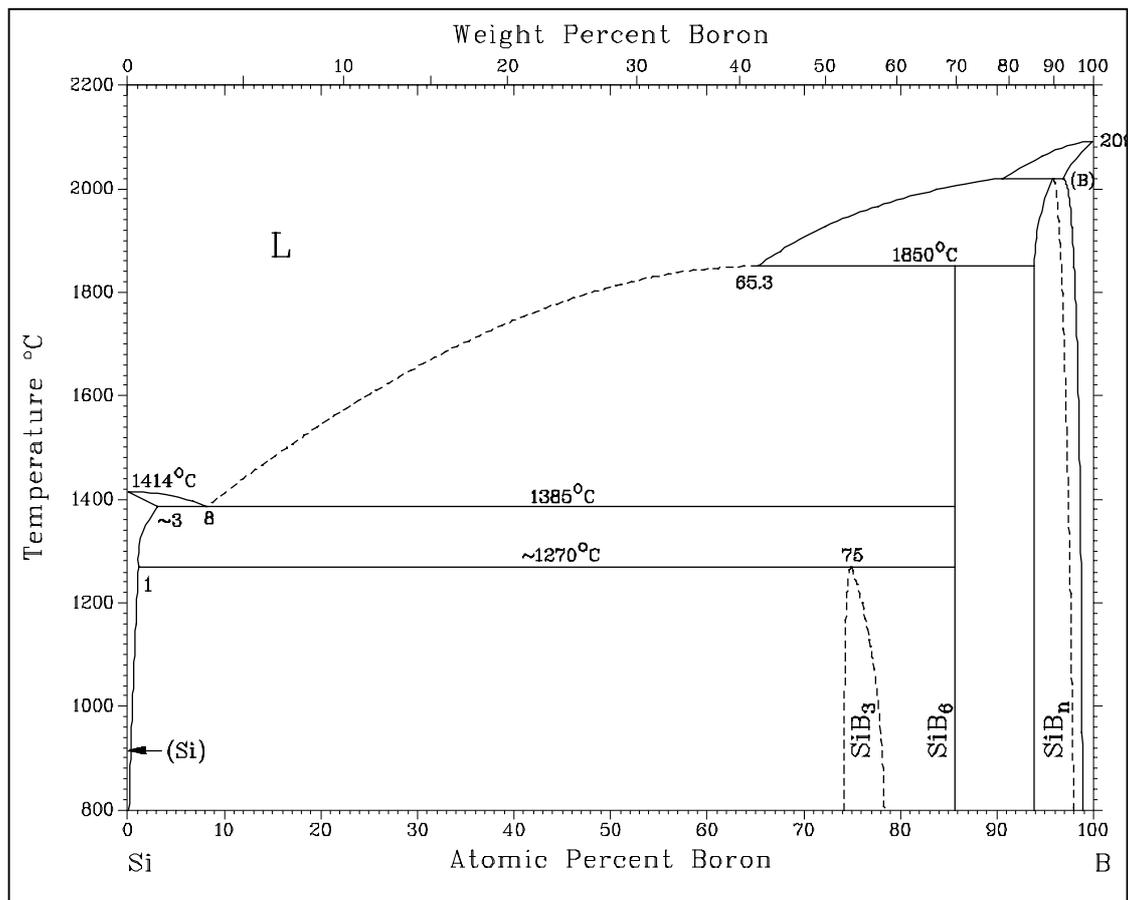


Abbildung 20: Phasendiagramm des Systems Silicium-Bor^[77]

Dieses Phasendiagramm hat bislang im wesentlichen seine Gültigkeit behalten^{[64],[78]}. Vlasse et al. gelang 1986 erstmals die Strukturaufklärung von SiB₆ anhand von Einkristalldaten, woraus eine geringe Phasenbreite erkennbar wurde^[61]. Nach wie vor existieren trotz zahlreicher weiterer Untersuchungsberichte keinerlei Kristalldaten für SiB_{2,89-4,3}. Bis zum heutigen Tag ist das System Silicium-Bor geprägt von kontroversen Ergebnissen und Diskussionen, die speziell die Phasenbreiten und Stabilitätsmerkmale beinhalten.

3.2.1 Die Struktur von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$

Die Struktur von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ wurde erstmals 1962 von B. Magnusson und C. Brosset^[68] beschrieben, die übereinstimmend mit Moissan und Stock^[45] von glänzenden Kristallen grauer bis schwarzer Farbe berichteten. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte anhand von Pulverdaten. Obgleich die Verbindung in kristalliner Form erhalten wurde, wurde bis heute keine Strukturanalyse von Einkristalldaten veröffentlicht.

Die bis heute umstrittene Verbindung kristallisiert in einer rhomboedrischen Struktur der Raumgruppe $R\bar{3}m$, deren Gitterparameter in der hexagonalen Aufstellung der Elementarzelle $a = 6,32 \text{ \AA}$ und $c = 12,71 \text{ \AA}$ betragen. Die Struktur (Abb. 21) ist eng verwandt zu der von B_{13}C_2 . Die drei Atome der verbrückenden CBC-Gruppe entlang der Raumdiagonalen in der rhomboedrischen Elementarzelle, die eine dreidimensionale Vernetzung der B_{12} -Ikosaeder bewirkt, werden durch zwei verbrückende Siliciumatome ersetzt. Dies erklärt sich durch den erhöhten Raumbedarf des Siliciums (Atomradius: $1,176 \text{ \AA}$) im Vergleich zum deutlich kleineren C-Atom (Atomradius: $0,77 \text{ \AA}$)^{[43],[79]}. Zusätzlich werden innerhalb der Ikosaeder Boratome in einer der beiden $18h$ -Lagen ($18h'$) statistisch durch Silicium ersetzt. Diese partielle Besetzung im Ikosaeder ist ungewöhnlich, da die Symmetrie durch das größere Siliciumatom gestört wird. Die Abstände zwischen den Siliciumatomen der verbrückenden Einheit sind dabei mit $2,463 \text{ \AA}$ etwas länger als die Summe der Atomradien. Die mittleren Bindungsabstände der Positionen mit Mischbesetzung zwischen den Ikosaedern betragen $1,721 \text{ \AA}$ und erscheinen verdächtig kurz. Die Betrachtung der Atomradien für Silicium (Atomradius: $1,176 \text{ \AA}$) und Bor (Atomradius: $0,8 \text{ \AA}$) macht deutlich, dass dieser Abstand keinesfalls dem einer Bor-Silicium-Bindung entsprechen kann. Abstände dieser Größenordnung sind für interikosaedrische B-B-Bindungen in den Elementmodifikationen des Bors zu beobachten. $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ ähnelt der Borcarbid-Struktur auch hinsichtlich der Phasenbreite und zersetzt sich peritektisch zu SiB_6 und Silicium bei widersprüchlichen Temperaturangaben. Die Bildungstemperatur liegt nach Berechnungen bei $1543 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{[64],[80]}.

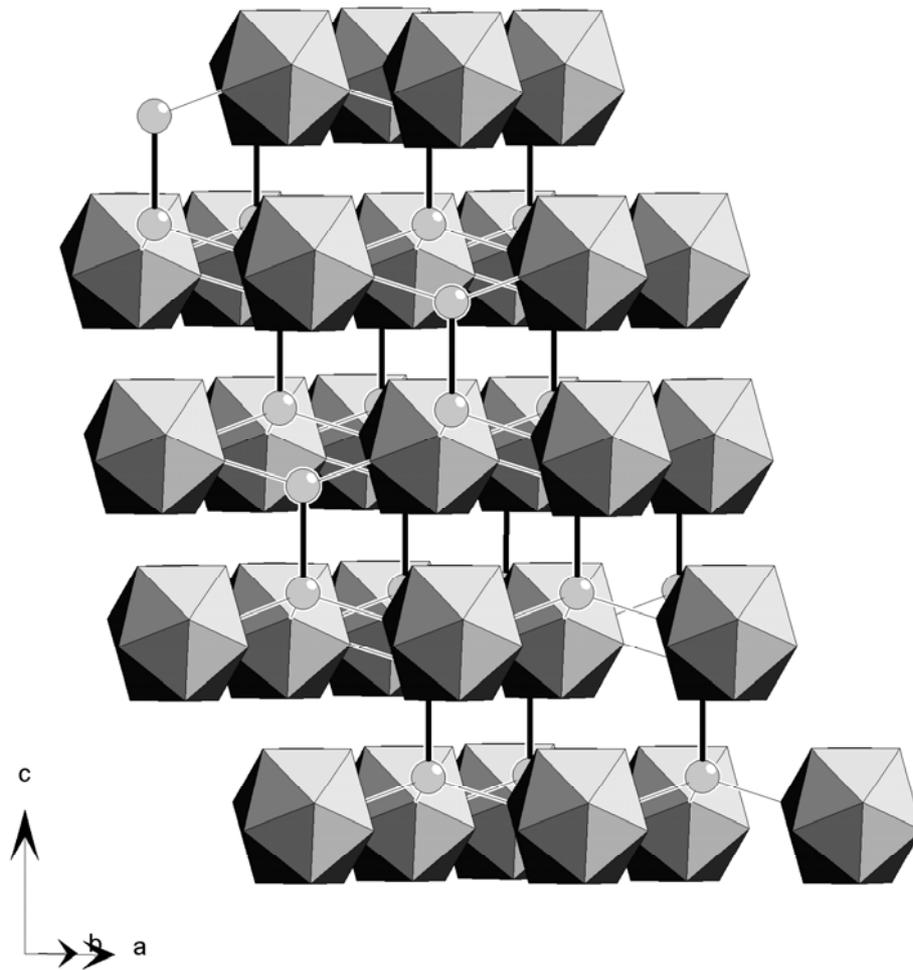


Abbildung 21: Struktur von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$

3.2.2 Die Struktur von SiB_6

SiB_6 bildet sich peritektisch bei 1658 °C und bildet schwarze unregelmäßige Kristalle, die bei ca. 1850 °C inkongruent schmelzen^[64]. Die ersten Daten zu dieser komplizierten Struktur (Abb. 22) wurden 1958 veröffentlicht^{[81]-[83]}, eine Untersuchung anhand von Einkristalldaten gelang jedoch erst 28 Jahre später^[61]. Die orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $Pn\bar{m}$ mit den Gitterparametern $a = 14,397\text{ Å}$, $b = 18,318\text{ Å}$ und $c = 9,911\text{ Å}$ enthält insgesamt 43 Silicium- und 238 Boratome. Diese verteilen sich auf verschiedene Icosaeder, sogenannte Frank-

Kasper-Polyeder, sowie auf Positionen von Einzelatomen, die jedoch nicht alle vollständig besetzt sind.

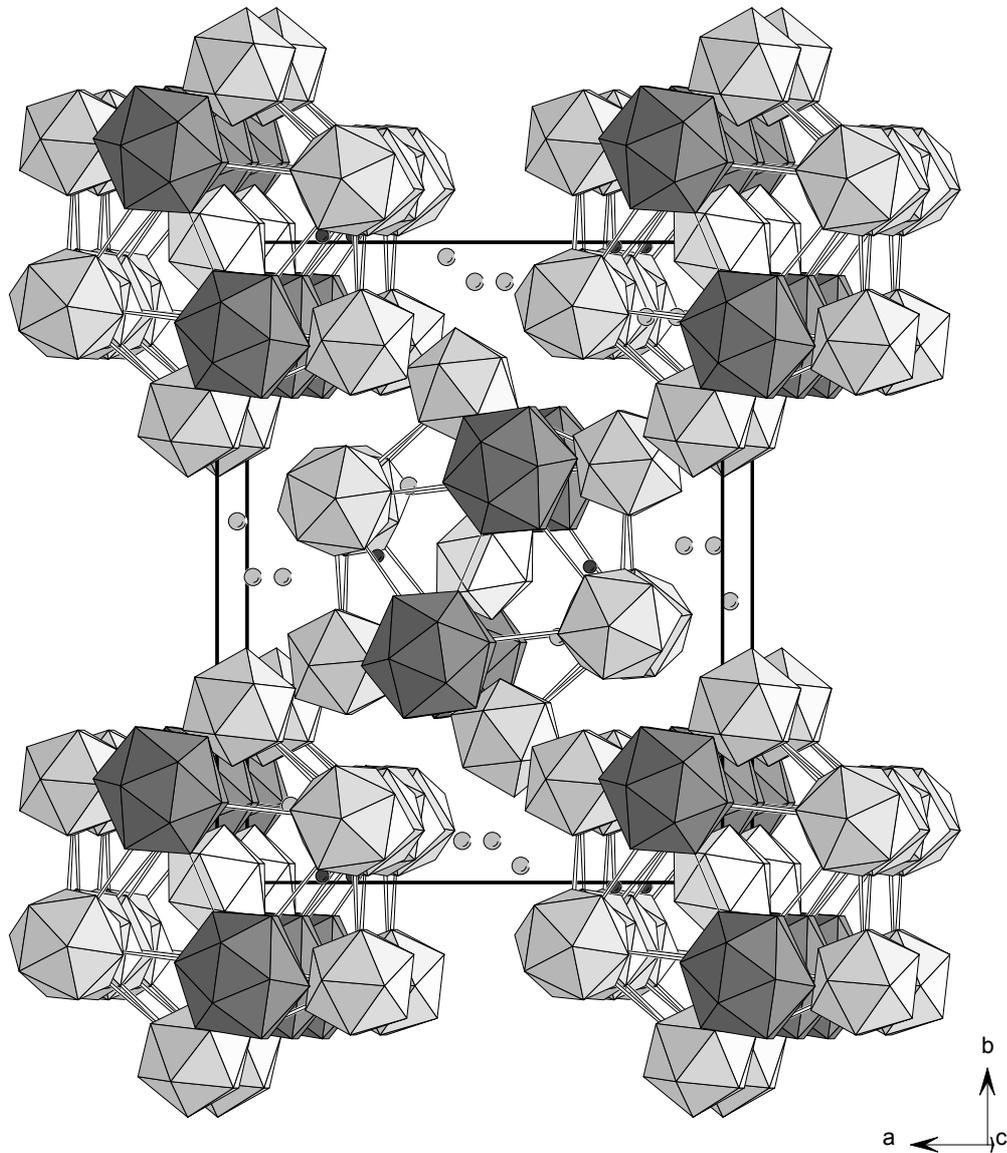


Abbildung 22: Struktur von SiB_6 mit schwarz eingezeichneter Elementarzelle

Neben einem ausschließlich aus Boratomen bestehenden Icosaeder weist die Struktur drei weitere Icosaeder auf, in welchen jeweils zwei Boratome in unterschiedlichen Positionen durch Silicium substituiert sind. Die fünfzehnatomigen Frank-Kasper-Polyeder können auch als Icosihexaeder beschrieben werden und enthalten sowohl Bor- als auch Siliciumatome, wobei die Besetzung stark variiert.

Aus dieser Mischbesetzung ergibt sich eine Phasenbreite für SiB_6 von 5,7-6,1 (entsprechend einem Borgehalt von 85-85,9 At.%). Die verschiedenen Polyeder bilden miteinander Cluster (Abb. 23), innerhalb derer sich jeweils zwei Bor- und Siliciumatome auf Einzelpositionen aufhalten. Die einzelnen Atome, die sich zwischen den Clustern befinden, sind tetraedrisch koordiniert.

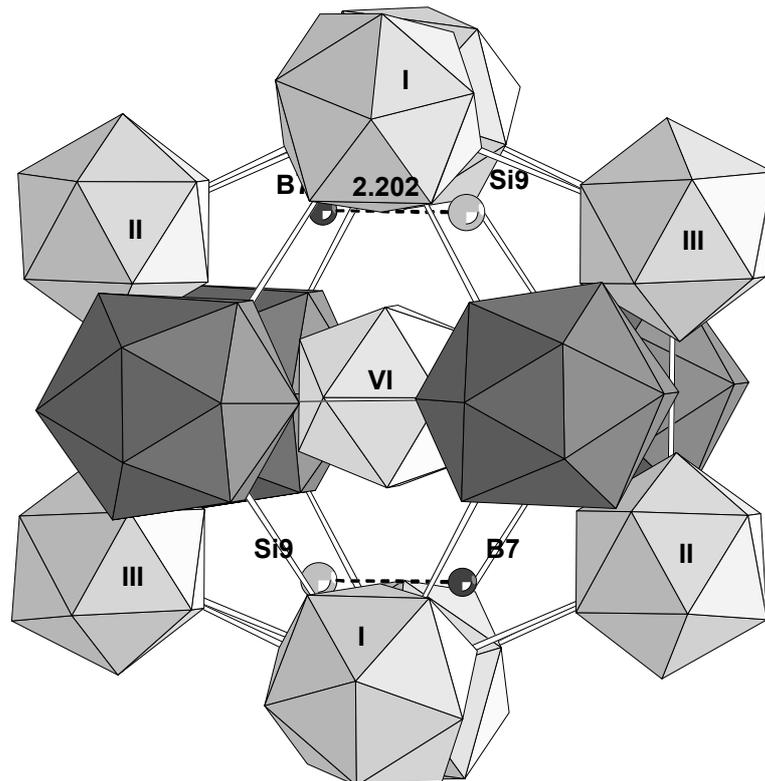


Abbildung 23: Cluster aus Polyedern im SiB_6 mit dunkel gekennzeichneten Frank-Kasper-Polyedern, einem B_{12} -Icosaeder IV im Zentrum, Icosaeder I, II und III mit partieller Substitution von Bor durch Silicium in verschiedenen Positionen sowie Einzelatomen

Insgesamt ist die Elementarzelle des SiB_6 aus achtzehn Icosaedern, vier Icosihexaedern und sechzehn Einzelatomen aufgebaut, wobei sich bei voller Besetzung 292 Atome in der Zelle befinden würden. Die ausschließlich aus Boratomen aufgebauten Icosaeder IV befinden sich jeweils auf den Ecken (Position $(0,0,0)$) sowie im Zentrum der Elementarzelle (Position $(1/2,1/2,1/2)$) und stehen damit im Zentrum eines Polyeder-Clusters. Die interpolyedrischen B-B-Abstände sind mit $1,731 \text{ \AA}$ deutlich kürzer als die innerhalb der Polyeder (Tab. 4). Ein ähnliches

Verhalten ist auch bei den Abständen von Bor zu Silicium (1,898 Å) und von Silicium zu Silicium (1,678 Å) zu beobachten.

Durchschnittliche Abstände innerhalb der Ikosaeder in Å			
B – B (I)	1,849(12)	B – Si (I)	2,018(30)
B – B (II)	1,816(7)	B – Si (II)	2,039(7)
B – B (III)	1,819(6)	B – Si (III)	2,043(8)
B – B (IV)	1,773(10)	Si – Si (I)	2,121(6)
Durchschnittliche Abstände innerhalb der Frank-Kasper-Polyeder in Å			
B - B	1,852(42)	B - Si	2,167(42)
Si - Si	2,214(60)		
Durchschnittliche Abstände der isolierten Atome zwischen den Clustern in Å			
B – Si	2,089(27)	Si - Si	2,170(39)
Durchschnittliche Abstände zwischen den Polyedern in Å			
B – B	1,731(11)	B - Si	1,898(24)
Si – Si	1,678(45)		

Tabelle 4: Ausgewählte Abstände im SiB_6 im Durchschnitt^[61]

3.2.3 Die Struktur von SiB_n ($n = 14$ bis 40)

Die Struktur der borreichen Phase SiB_n ist der von β -rhomboedrischem Bor isotyp^[72]. Die Phasenbreite von $n = 14$ bis 40 ist bislang nicht genauer bestimmt, jedoch ist diese Phase mittlerweile unstrittig als eigenständige Verbindung anerkannt^{[62],[64]}. Die strukturelle Verwandtschaft vom SiB_n zum β -rhomboedrischen Bor zeigte sich erstmals in Form einer als SiB_{14} beschriebenen Verbindung, deren Zellparameter ($a = 11,13 \text{ Å}$, $c = 23,83 \text{ Å}$) denen der Bormodifikation sehr ähnlich waren^[72].

Ausgehend von der Struktur des β -rhomboedrischen Bors ist eine Verbindung SiB_{-36} beschrieben, deren Elementarzelle 305,51 Bor- und 8,443 Siliciumatome enthält^[74]. SiB_{-36} bildet schwarze, glänzende Kristalle und bildet sich peritektisch bei 2310 °C. Die hexagonale Elementarzelle der Raumgruppe $R\bar{3}m$ besitzt die Gitterparameter $a = 11,01 \text{ \AA}$ und $c = 23,90 \text{ \AA}$, die je nach Zusammensetzung leicht variieren. Die bereits beschriebene B_{84} -Einheit im β -rhomboedrischen Bor weist verschiedene Hohlräume auf, in die Fremdatome eingelagert werden können. Zwei dieser Hohlraumpositionen (A1 und A2) werden von Siliciumatomen besetzt^[84]. Die Hohlräume A1, A2 und A3 befinden sich außerhalb des zentralen Ikosaeders der B_{84} -Einheit jeweils über seinen Dreiecksflächen. Die Position A1 besitzt die höchste Symmetrie, da sie auf der dreizähligen Achse liegt (Abb. 24).

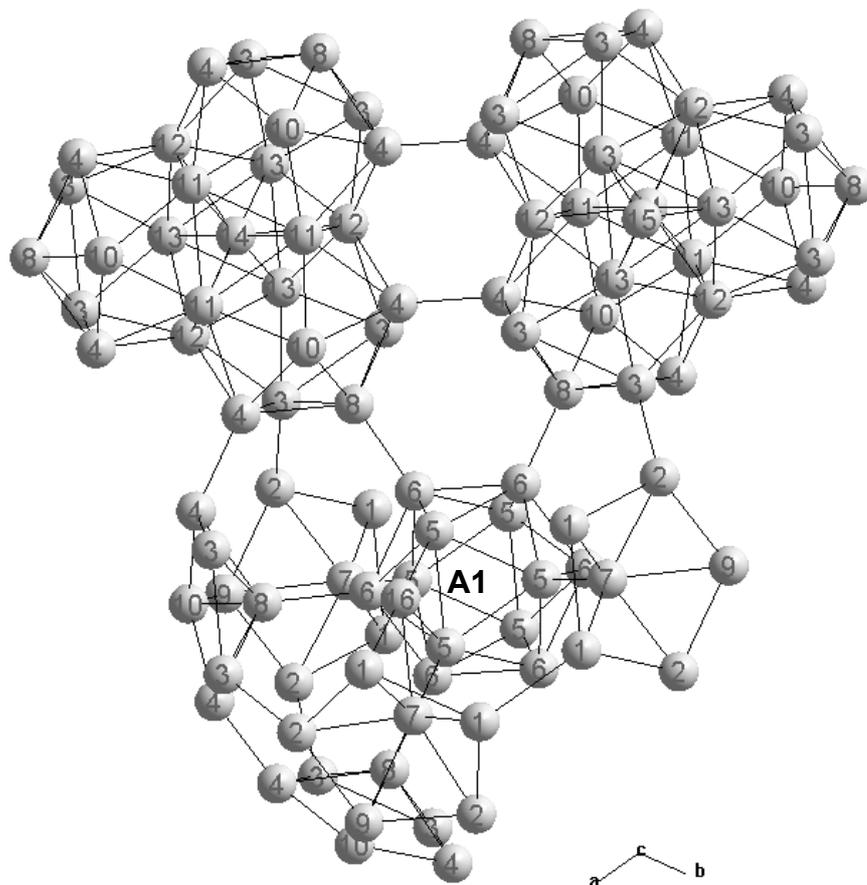


Abbildung 24: Ausschnitt aus einer B_{84} -Einheit im β -rhomboedrischen Bor mit Blickrichtung entlang der c-Achse auf den Hohlraum A1

Si1 findet sich zwischen zwölf benachbarten Boratomen mit Abständen zwischen 2,115 Å und 2,180 Å auf der Position A1. Einige A2-Hohlräume werden von Si2 besetzt. Diese bei SiB₃₆ im Vergleich zum Einbau anderer Metalle in β -rhomboedrisches Bor erstmals beobachtete Besetzung der Position A2 wird durch den verhältnismäßig kleinen Atomradius des Siliciums ermöglicht. Bislang konnte neben Silicium nur Germanium diese Position einnehmen. Die Abstände zu den zwölf benachbarten Boratomen sind mit Werten zwischen 2,052 Å und 2,128 Å etwas kürzer als die Abstände zwischen Si1 und seinen Nachbaratomen, was durch die geringere Größe des A2-Hohlraumes erklärt wird. Si1 und Si2 sind 2,224 Å voneinander entfernt.

Eine Besonderheit beim Einbau von Siliciumatomen liegt darin, dass der größte Teil der Fremdatome jedoch in die Struktur des β -rhomboedrischen Bors integriert werden, indem sie simultan mit Bor die B1-Position einnehmen. Eine ähnlich simultane Besetzung einer Borposition im Netzwerk findet sich außer beim Einbau von Germanium, dass aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Silicium ebenso die B1-Position einnimmt, nur noch für Scandium (ersetzt B4). Si3 und B1 sind statistisch verteilt. Die Abstände von B1 zu den benachbarten Boratomen (1,829 Å bis 1,898 Å) vor allem aber der B1-B1-Abstand von 1,987 Å zeigen, dass diese 36i-Lage die geräumigste innerhalb des Bornetzwerks ist und ermöglichen so die Substitution eines Boratoms durch ein größeres Siliciumatom (Tab. 5).

Abstände zwischen B1 und benachbarten Atomen innerhalb der Ikosaeder in Å			
B1 – B1	1,987(4)	B1 – B7	1,898(3)
B1 – B2	1,887(3) – 1,890(5)	B1 – B9	1,889(3)
Abstände zwischen B1 und benachbarten Atomen außerhalb der Ikosaeder in Å			
B1 – B1	1,829(4)	B1 – Si1	2,180(5)
		B1 – Si2	2,095(10)

Tabelle 5: Abstände zwischen der B1-Position, die von B1 und Si3 simultan besetzt wird und den benachbarten Atomen^[74]

Da die Struktur des β -rhomboedrischen Bors jedoch weitere Hohlräume aufweist, die besetzt werden können, ist diese Mischbesetzung auffällig. Bei einer genaueren Betrachtung der Besetzung der unterschiedlichen Positionen (Tab. 6) fällt weiterhin auf, dass die B13-Position im SiB_{36} etwas höher als im reinen β -rhomboedrischen Bor besetzt ist.

Besetzungsfaktoren ausgewählter Positionen im SiB_{36}		
Atom	Atomlage	Besetzung in %
B1, Si3	36i	B1: 86,7(3), Si3: 13,3(3)
B13	18h	73,9(6)
Si1	6c	46,4(6)
Si2	18h	4,8(2)

Tabelle 6: Partiiell besetzte Positionen im SiB_{36}

Diese strukturellen Besonderheiten können mit den räumlichen und elektronischen Anforderungen des Bornetzwerks und des größeren Atomradius des Siliciumatoms erklärt werden. Der Abstand zwischen B16 und dem Hohlraum A1 ist mit ca. 1,12 Å sehr gering. Ein hier eingebautes Siliciumatom verhindert durch seine Größe somit die Besetzung der Position von B16. Der Besetzungsgrad der B13-Position wird hingegen von der Größe der Atome beeinflusst, die sich in den Hohlräumen D (siehe Abb. 25) einlagern, und diese Hohlräume sind im SiB_{36} vollständig unbesetzt.

3.3 Weitere borreiche Boride^{[85]-[97]}

Die große Affinität von Bor zum Einbau von Fremdatomen führte im Rahmen dieser Arbeit zu Untersuchungen von Einfluss und Auswirkungen auf Reaktion und Produktbildung bei Anwesenheit von Fremdstoffen im binären System Bor-Silicium.

Im Zuge dessen ist ein kurzer Blick auf strukturverwandte Boride aus anderen Systemen sinnvoll.

Die Struktur von β -rhomboedrischem Bor besitzt wie bereits beschrieben mehrere verschiedene Hohlräume (Abb. 25), deren Größe den Einbau unterschiedlicher Atomarten erlaubt. In den bekannten binären borreichen Boriden^[85-97] werden je nach Atomsorte ein oder mehrere dieser Hohlräume gleichzeitig besetzt, wobei Silicium, Germanium und Scandium eine gewisse Sonderstellung einnehmen, da sie zusätzlich durch partielle Substitution von Borpositionen in den Iksaedern in die Struktur dieser Bormodifikation integriert werden. In die Zwischenräume dieses dreidimensionalen Netzwerks aus Iksaedern werden hauptsächlich Atome der Übergangsmetalle oder von Elementen, deren p-Orbitale nur teilweise mit Elektronen besetzt sind, eingebaut, wobei in keinem Fall eine vollständige Besetzung stattfindet (maximal bis zu 5 at.-%).

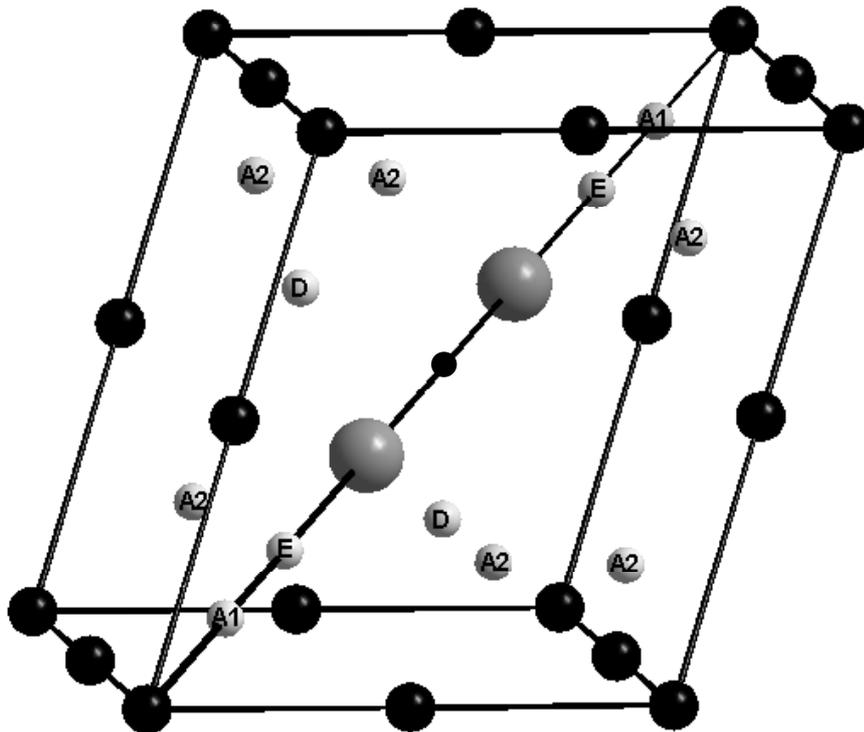


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Elementarzelle von β -rhomboedrischem Bor mit eingezeichneten Hohlraumpositionen

Aus Strukturbeschreibung von SiB_{36} ist bekannt, dass bei der Besetzung der Zwischenräume A1 und D die Größe des eingebauten Atoms unmittelbare Auswirkungen auf den

Besetzungsgrad von zwei Borpositionen (B13 und B16) hat. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Besetzungsgrade der Hohlräume und der davon abhängigen Borpositionen in einigen binären borreichen Boriden.

Besetzung der Hohlräume und der relevanten Borpositionen in binären borreichen Boriden							
Struktur	A1	A2	D	E	B13	B16	Substitution
SiB₋₃₆ ^[74]	46,4 %	4,8 %	0	0	73,9 %	0	Si↔B1 13,3 %
ScB₋₂₈ ^[85]	0	0	31,4 %	72,7 %	61 %	0	Sc↔B4 6 %
CrB₋₄₁ ^[86]	71,9 %	0	18,0 %	0	72 %	0	
MnB₋₂₃ ^[87]	25,6 %	0	43,1 %	66,2 %	65 %	0	
FeB₋₄₉ ^[88]	50,7 %	0	18,5 %	0	73 %	0	
GeB₋₉₀ ^[92]	20,9 %	0,5 %	2,9 %	0	73 %	0	Ge↔B1 3,4 %
CuB₋₂₈ ^[87]	6,1 %	0	43,1 %	50,5 %	61 %	21 %	
CuB₂₃ ^[90]	8 %	0	46 %	61 %	69 %	13 %	

Tabelle 7: Besetzung der wichtigsten Hohlräume und den abhängigen Borpositionen in binären borreichen Boriden

Die Anwendung des Hilfsmetallbadverfahrens erfordert eine genauere Betrachtung der binären Boride, die das eingesetzte Metall beinhalten sowie der entsprechenden Phasendiagramme. Entsprechende Boride von Gallium, Indium und Zinn sind bislang nicht bekannt, während die Strukturen von borreichen Phasen, in welchen Germanium bzw. Kupfer eingebaut ist bereits anhand von Einkristallen untersucht wurden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur die borreichen Kupferboride identifiziert wurden, soll sich an dieser Stelle auf deren Beschreibung konzentriert werden. Abbildung 26 zeigt das Phasendiagramm von Bor und Kupfer.

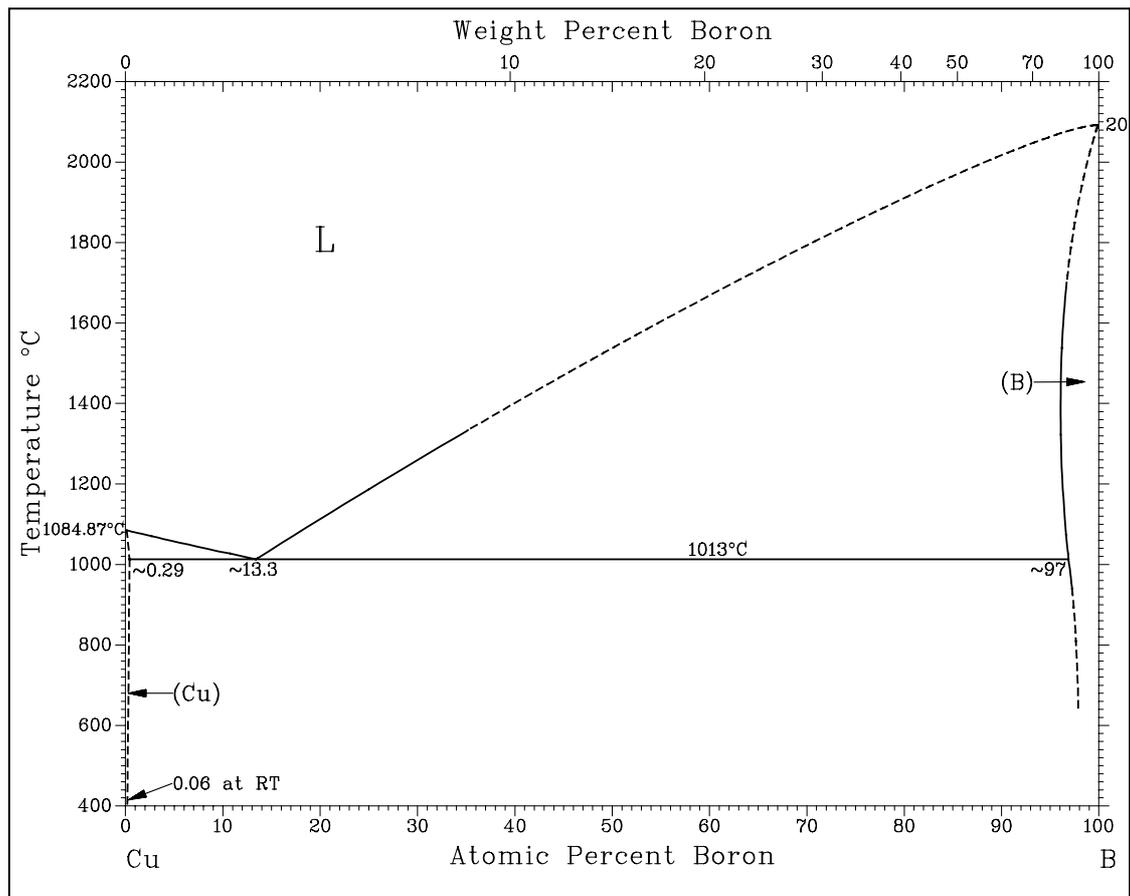


Abbildung 26: Phasendiagramm von Bor und Kupfer^[98]

Die Struktur der borreichen Kupferboride^{[87],[90],[91],[94]} wird abermals von der des β -rhomboedrischen Bors abgeleitet. Die Kupferatome verteilen sich statistisch auf drei Hohlräume des dreidimensionalen Netzwerks aus Bor-Ikosaedern, nehmen aber im Gegensatz zu Silicium im $\text{SiB}_{\sim 36}$ keine Borpositionen ein. Vor allem in den 70er Jahren wurden in der Fachliteratur Kupferboride unterschiedlicher Zusammensetzungen veröffentlicht (z.B. CuB_{23} , CuB_{24} , CuB_{28} , CuB_{41}), die sich letztlich untereinander nur durch unterschiedliche Besetzungsgrade der Zwischenräume unterschieden. Hieraus ergab sich wie schon für andere borreiche Boride eine Phasenbreite für CuB_n mit $n = 22 - 41$. Die Strukturparameter der borreichen Kupferboride mit unterschiedlichem Borgehalt unterscheiden sich untereinander kaum und weisen nahezu keine Abweichungen von denen des β -rhomboedrischen Bors auf. Als Modellbeispiel werden im folgenden die Strukturparameter der Verbindung CuB_{23} vorgestellt^[90].

CuB_{23} kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Zellparametern $a = 10,191 \text{ \AA}$ und $\alpha = 65,23^\circ$, was einer hexagonalen Aufstellung der Elementarzelle mit $a = 10,985 \text{ \AA}$ und $c = 23,925 \text{ \AA}$ entspricht. Die Struktur ist analog zum β -rhomboedrischen Bor, wobei die Kupferatome in die Zwischenräume A1, D und E eingebaut werden. Die Lage der Kupferatome, die den Hohlraum D besetzen wird in zwei Positionen aufgespaltet, die etwa $0,4 \text{ \AA}$ auseinander liegen. Diese strukturelle Besonderheit der Kupferboride kann sonst nur im GeB_{-90} beobachtet werden, in dem die beiden Positionen ca. $0,8 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind.

Der Einbau von Fremdatomen ist durch die erhöhte Reaktivität bei hohen Temperaturen besonders von Bor nicht nur auf Atome aus Metallschmelzen begrenzt. Durch Einsatz unterschiedlicher Tiegelmaterialien oder verunreinigter Chemikalien ergeben sich neue „Quellen“ von Fremdatomen, die in unterschiedlichen Mengen und Kombinationen eingebaut werden können. Der Einbau verschiedener Atomsorten gleichzeitig führt zu einer Vielfalt von ternären und quaternären Verbindungen unterschiedlichster Strukturtypen^{[99]-[102]}.

In Hilfsmetallbadgemischen können ternäre Übergangsmetallboride entstehen, während die Anwesenheit von Kohlenstoff, z.B. aus Graphit-Tiegeln oft zur Bildung von Übergangsmetall-Boridcarbiden^{[64],[103]-[106]} führt. Ein ternäres Übergangsmetallborid mit Silicium ist bislang aber ebenso wenig bekannt wie ein Siliciumboridcarbidgebiet. Das System Si–B–C wurde durch zahlreiche Sinter-Experimente mit Eduktgemischen aus Elementen, Carbiden und Boriden in den unterschiedlichsten Kombinationen untersucht, aus welchen die maximale Löslichkeit von Silicium in B_4C mit 2,5 at.-% bestimmt werden konnte.

4 Ergebnisse

Die oft kontroversen Berichte in der Fachliteratur zum System Silicium-Bor und seinen Verbindungen wirken verwirrend, da sie gemessen an ihrer großen Anzahl nur relativ wenige unumstrittene Daten und Erkenntnisse liefern. In den mehr als 100 Jahren Forschung wurden nahezu mehr Fragen aufgeworfen als beantwortet, was sich nicht zuletzt im Nomenklaturproblem und durch die Erkenntnisse zu Phasenbreiten ausdrückt. Die unterschiedlichen Bezeichnungen für ein- und dieselbe Verbindung und die sich daraus ergebende Unordnung in der Berichterstattung lassen leicht den Überblick verlieren, während die Überprüfung der angegebenen Daten häufig an der mangelnden Reproduzierbarkeit scheitert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem versucht, Zugang zu den in der Literatur beschriebenen Verbindungen zu erlangen, wobei dem Hilfsmetallbadverfahren als Syntheseweg besonderes Interesse zukam.

In verschiedenen Metallschmelzen gelang es, die bereits erwähnten Verbindungen $\text{SiB}_{2,89-4,3}$, SiB_6 und die borreichen Phasen SiB_n ($n = 14-40$) und CuB_n ($n = 22-41$) in kristalliner Form zu synthetisieren. Die Strukturen wurden sowohl pulverdiffraktometrisch als auch anhand von Einkristallen untersucht, die Zusammensetzungen wurden durch Mikrobereichsanalyse überprüft. Die gering vorhandenen Erkenntnisse zur Synthese von Siliciumboriden in Metallschmelzen veranlassten dabei zu einer Art „Breitband-Screening“ bezüglich dem Reaktionsverhalten in verschiedenen Metallen bei unterschiedlichen Zusammensetzungen und Temperaturprogrammen.

Erstmalig konnte über die Hilfsmetallbadmethode ein „echtes“ stöchiometrisches SiB_3 reproduzierbar synthetisiert werden. Die Struktur konnte an Einkristallen aufgeklärt werden und zeigt keinerlei Substitution von Bor durch Silicium. Die Synthese wurde optimiert bis das Produkt nahezu phasenrein erhalten werden konnte.

Die Darstellung und Analyse von SiB_n ($n = 14-40$) waren von Beginn an auch mit der borreichen Phase CuB_n ($n = 22-41$) verbunden, was sich nicht zuletzt aus der Verwendung von Kupfer als Hilfsmetall ergab. Dabei konnte eine borreiche Phase gefunden werden, die der Struktur des β -rhomboedrischem Bor entspricht, in dem

Bor sowohl durch Silicium als auch durch Kupfer gleichzeitig partiell substituiert wird. Die Mikrobereichsanalyse und die Kristallstrukturdaten weisen auf die erste ternäre Verbindung im System Silicium-Bor-Kupfer hin.

Neben der Syntheseoptimierung bei möglichst niedriger Temperatur konnten verschiedene Tiegelmateriale ausprobiert werden, wobei deren Einfluss auf die Reaktion durch die routinemäßig durchgeführte Phasenkontrolle der Produkte mittels Pulverdiffraktometrie untersucht wurde. Aus der Verwendung von Graphit als Tiegelmateriale entstanden die Versuche zum Einfluss von Kohlenstoff auf die Synthesen.

4.1 SiB_{2,89-4,3}

4.1.1 Darstellung und Eigenschaften

SiB_{2,89-4,3} wurde durch Reaktion von Bor und Silicium im Überschuss in einer Kupferschmelze im Rohofen erhalten. Hierzu wurden 2,2202 g Silicium, 0,2565 g Bor und 5,0235 g Kupfer fein verrieben, was einem stöchiometrischen Verhältnis von Si:B:Cu = 20:6:20 entspricht. Die Eduktmischung wurde zu einem Preßling mit einem Durchmesser von ca. 10 mm verarbeitet und in einen Al₂O₃-Tiegel gegeben. Unter einem konstanten Argon-Gasstrom und bei Anwesenheit eines Titan-Getters wurde mit einer Heizrate von 300 °C/h auf 1100 °C erhitzt und die Temperatur für 10 h konstant gehalten. Anschließend wurde in zwei Stufen abgekühlt, zunächst mit 5 °C/h bis 800 °C, dann mit 100 °C/h bis Raumtemperatur.

Die Aufarbeitung erfolgte in einer Mischung aus 90 ml Wasser und 30 ml techn. Salpetersäure, durch die sich das Hilfsmetalle innerhalb von 48 h nahezu vollständig entfernen ließ.

SiB_{2,89-4,3} konnte in Form von sehr kleinen, unregelmäßigen, schwarzen Kristallen als Nebenprodukt in sehr geringer Ausbeute durch röntgenographische Untersuchungen identifiziert werden. Die wenigen Kristalle des SiB_{2,89-4,3} waren optisch aber gut vom Hauptprodukt SiB_n (n = 14-40) zu unterscheiden, welches in Form von sehr großen, glänzenden, schwarzen und stark verwachsenen Kristallen und zugehöriger

gelblicher bis brauner Splitter anfiel. Ein weiteres Nebenprodukt fand sich in Form von rubinroten hexagonalen Kristallen, das als SiB_3 identifiziert werden konnte. Eine Optimierung der Synthese von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ zur Erhöhung der Ausbeute konnte nicht erreicht werden.

4.1.2 Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein Einkristall auf einem IPDS vermessen und die Struktur in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ verfeinert. Der erhaltene Datensatz bestand aus 234 symmetrie-unabhängigen Reflexen, wofür ein Winkelbereich von $67,12^\circ$ vermessen wurde. Die Verfeinerung in der genannten Raumgruppe konvergierte bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0319$ und $wR_2(I) = 0,0733$. Die Gitterparameter betragen $a = 6,3077 \text{ \AA}$ und $c = 12,7294 \text{ \AA}$. Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung und der relevanten Parameter sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

$\text{SiB}_{2,89-4,3}$ – Daten zur Kristallstrukturbestimmung	
Kristallform	unregelmäßiges Polyeder
Farbe des Kristalls	schwarz, metallisch glänzend
Kristallabmessungen	0,02 x 0,1 x 0,15 mm³
Relative Molmasse	661,38 g/mol
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Diffraktometer	Stoe IPDS
Röntgenstrahlung	Mo K_α
Messtemperatur	23 °C
Gitterkonstanten	$a = 6,3077(14) \text{ \AA}$, $c = 12,7294(3) \text{ \AA}$

Zellvolumen	438,61(18) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	12
Röntgenographische Dichte	2,504 g/cm ³
Messbereich (hkl)	- 8 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 19
Messbereich (2 θ)	6 – 67 °
Scanmodus, -geschwindigkeit	90 Aufnahmen 2° φ-Inkrement, 3 min Belichtungszeit
I/σ-Verhältnis	6,0
Gemessene Reflexe	1312
Symmetrieunabhängige Reflexe	260 (davon 247 Reflexe mit I > 4σ(I))
Verfeinerte Parameter	24
Absorptionskoeffizient	0,89 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	0,023766
Max. /min. Restelektronendichte	+ 0,49 e ⁻ /Å ³ / - 0,64 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,11 e ⁻ /Å ³)
Gewichtung	1/[σ ² (F ₀ ²)+(0,0160·P) ² +0,16·P] mit P = (Max(F ₀ ² , 0)+2·F _c ²)/3
GOF	1,168
R-Werte	R ₁ (F) = 0,0319 (247 Reflexe mit I > 4σ(I)) wR ₂ (I) = 0,0733
Strukturlösung	Direkte Methoden, Shelxtl 97 ^[107]

Tabelle 8: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von SiB_{2,89-4,3}

SiB_{2,89-4,3} – Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Besetzungsfaktoren						
Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
B1	18h	0,17678(11)	0,82322(11)	0,64042(10)	0,0137(3)	0,5
B2*	18h	0,56509(8)	0,13019(16)	0,44082(6)	0,0165(11)	0,34502(18)
Si1	6c	0	0	0,40527(4)	0,0087(2)	0,16667
Si2*	18h	0,55145(5)	0,10289(10)	0,45927(3)	0,0129(8)	0,15498(18)

Tabelle 9: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} und Besetzungsfaktoren der Atome in SiB_{2,89-4,3}

* Diese beiden Positionen wurden aneinander gekoppelt verfeinert.

SiB_{2,89-4,3} – Anisotrope Temperaturfaktoren [Å²]						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B1	0,0109(4)	U ₁₁	0,0203(6)	0,0004(18)	- U ₂₃	0,0063(4)
B2	0,0122(10)	0,01740(2)	0,0217(3)	-0,0021(2)	-0,0013(1)	0,0087(12)
Si1	0,0080(2)	U ₁₁	0,0103(3)	0	0	0,0040(12)
Si2	0,0134(8)	0,0121(10)	0,128(13)	0,0090(7)	0,0045(3)	0,0061(5)

Tabelle 10: Anisotrope Temperaturfaktoren in SiB_{2,89-4,3}

SiB_{2,89-4,3} – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände [Å]			
B1 – B1	1,836(2)	B2 – B2 (intraikosaedrisch)	1,922(15)
B1 – B2	1,805(8) und 1,824(4)	B2 – B2 (interikosaedrisch)	2,072(15)
B1 – Si2	1,989(5)	Si1 – Si1	2,412(1)
B1 – Si1	2,017(1)	Si2 – Si2 (intraikosaedrisch)	2,180(9)
B2 – Si2 (intraikosaedrisch)	2,066(4)	Si2 – Si2 (interikosaedrisch)	1,529(8)
B2 – Si2 (interikosaedrisch)	1,800(6)		

Winkel [°]			
B1 – Si1 – B1	112,04(3)	B1 – Si2 – Si2	101,34(13)
Si1 – Si1 – B1	106,76(4)	B2 – Si2 – Si2	136,25(5)
B2 – B1 – B2	108,89(3)	B1 – Si2 – B1	96,09(18)
B1 – B1 – B2	60,13(12)	B1 – B2 – B1	60,78(2)
Si2 – B1 – B2	114,10(3)	B2 – B2 – Si2 (intraikosaedrisch)	62,28(19)
Si1 – B1 – B2	126,20(3)	B2 – B2 – Si2 (interikosaedrisch)	127,79(10)
Si1 – B1 – Si2	109,63(11)	Si2 – B2 – Si2 (intraikosaedrisch)	63,70(4)
		Si2 – B2 – Si2 (interikosaedrisch)	121,01(3)

Tabelle 11: Interatomare Abstände und Winkel in $\text{SiB}_{2,89-4,3}$

4.1.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ (Abb. 27) weist einige Ähnlichkeiten zu der von Borcarbid (B_{13}C_2)^{[108]-[110]} auf, das im wesentlichen aus einer kubisch-dichtesten Kugelpackung aus B_{12} -Icosaedern besteht, in der alle Oktaederlücken durch lineare CBC-Gruppen besetzt sind. Auch die Kristallstruktur von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ besteht aus Icosaedern in dieser Anordnung. Die Oktaederlücken sind hier jedoch von Si-Si-Hanteln besetzt, was sich durch den erhöhten Raumbedarf des Siliciumatoms erklärt. Im Unterschied zur Struktur des Borcarbids sind innerhalb der Icosaeder zusätzlich einige Borpositionen durch Siliciumatome besetzt.

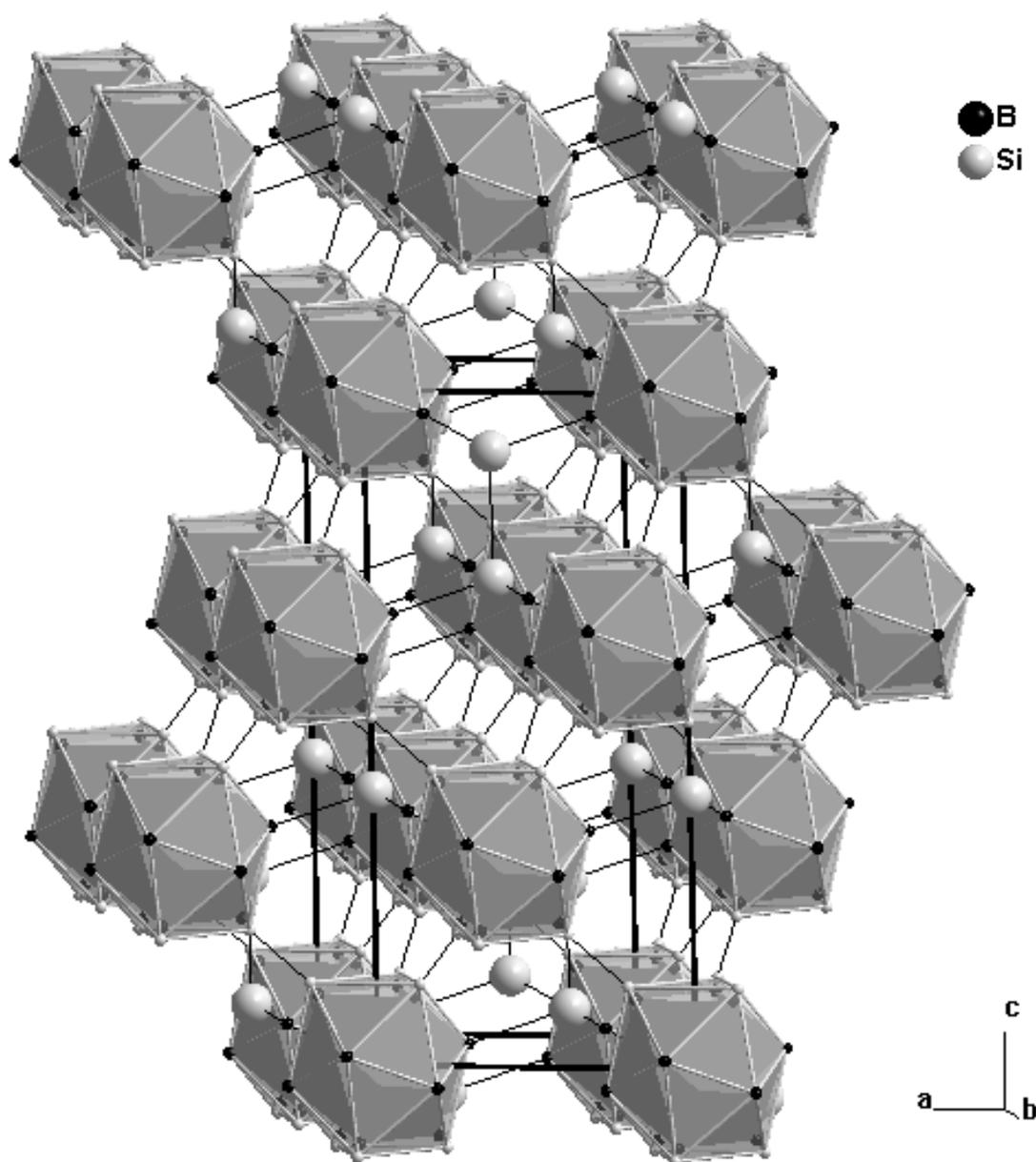


Abbildung 27: Kristallstruktur von $\text{SiB}_{2.89-4.3}$ mit schwarz eingezeichneter Elementarzelle^[111]

Eine genauere Betrachtung der Icosaeder zeigt, dass die partielle Substitution von Bor durch Silicium nicht genau auf den Borpositionen stattfindet. Die bislang angenommenen Mischbesetzungspositionen von B2 und Si2 sind demnach nicht exakt auf einer Lage (18*h*) zu finden. Stattdessen ist wie in SiB_6 eine Aufspaltung dieser Lage in zwei Positionen zu beobachten, die zu einer Verzerrung des Icosaeders führt (Abb. 28).

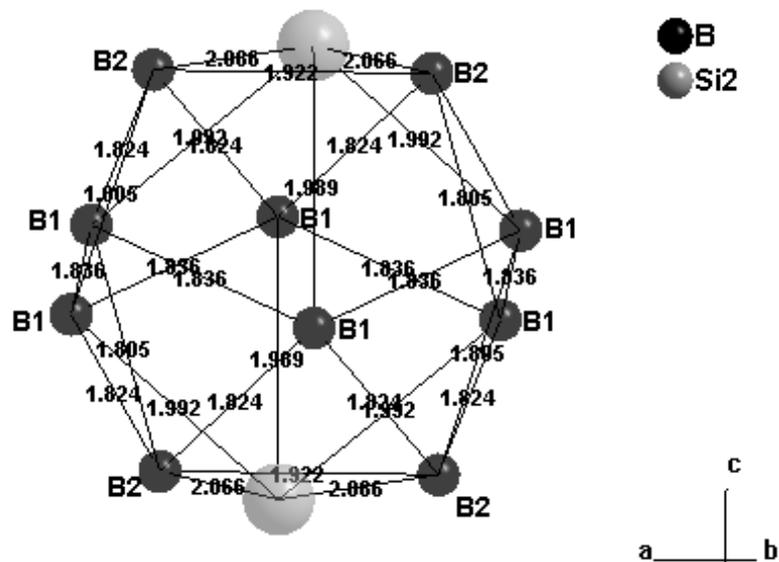


Abbildung 28: Verzerrtes Icosaeder in $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ mit partieller Substitution

Die Aufspaltung der Position und die daraus resultierende Verzerrung des Icosaeders liegt im deutlich größeren Atomradius und dem damit verbundenen erhöhten Raumbedarf des Siliciumatoms begründet, was auch der Vergleich der B-B-Bindungslängen innerhalb des Icosaeders zeigt. Von drei Bindungen, die das B1-Atom zu den benachbarten B2-Atomen ausbildet, stehen zwei mit einer Länge von jeweils 1,824 Å in guter Übereinstimmung mit den Abständen des Atoms zu seinen intraikosaedrischen B1-Nachbarn (B1-B1-Abstand: 1,836 Å). Die dritte Bindung ist mit einem B1-B2-Abstand von 1,805 Å auffällig verkürzt. Die Abstände zwischen der B1-Position und seinen entsprechenden Si2-Nachbarn weichen dagegen kaum voneinander ab (B1-Si2: 1,992 Å (2x) und 1,989 Å).

Die intraikosaedrischen Abstände zwischen den Positionen B2-B2 (1,922 Å) und B2-Si2 (2,066 Å) sind dabei durchaus plausibel, während der Si2-Si2-Abstand mit 2,180 Å für eine Si-Si-Einfachbindung deutlich zu kurz ist (Atomradius von Si: 1,176 Å). Dies zeigt sich auch in den Abständen zwischen den Icosaedern. Auch hier zeigt der interikosaedrische Si2-Si2-Abstand mit 1,529 Å einen Wert, der unmöglich einer Si-Si-Einfachbindung entsprechen kann.

Eine eingehende Betrachtung dieser Splitting-Lage zeigt die Anordnung der B2- und Si2-Atome in gewellten Schichten, die in c-Richtung übereinandergestapelt sind (Abb. 29).

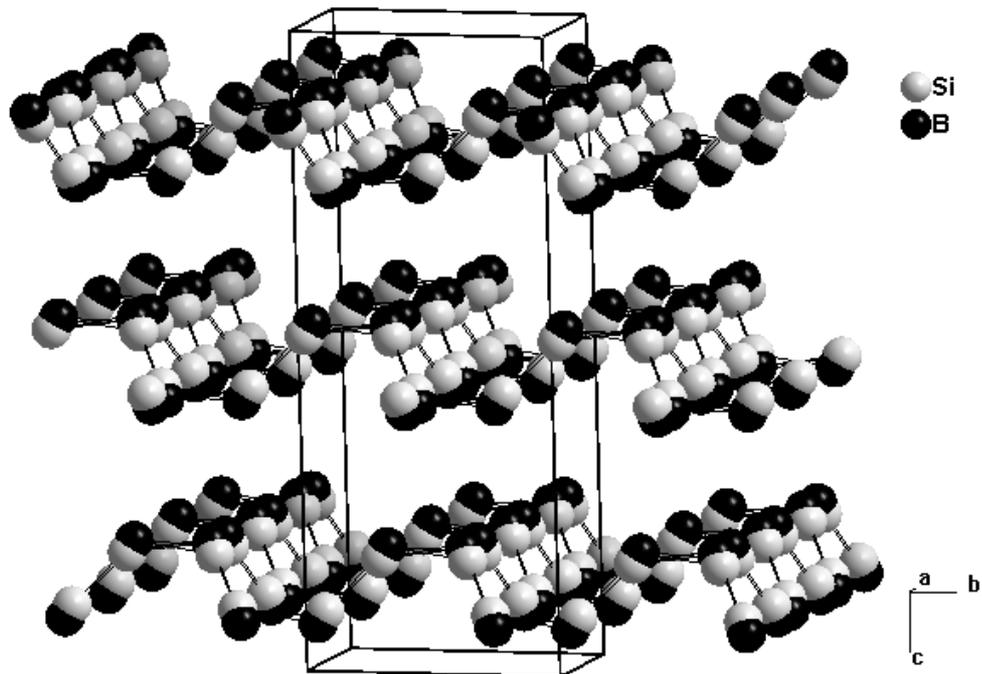


Abbildung 29: Schichten aus B₂- und Si₂-Atomen in SiB_{2,89-4,3}

Die B₂-Atome bzw. die substituierenden Si₂-Atome der oberen Hälfte eines Ikosaeders bilden mit den analogen Atomen der unteren Hälfte eines darüber liegenden Ikosaeders diese gewellte Schichtstruktur. Bei gekoppelter Verfeinerung der Positionen addiert sich der Besetzungsgrad der B₂-Position mit 0,34502 mit dem der Si₂-Position (0,15498) zu 0,5. Die aus dem Splitting hervorgehenden Positionen sind um ca. 0,3 Å voneinander entfernt, was aus der Ansicht einer dieser gewellten Schichten in Blickrichtung der c-Achse und den dabei auftretenden Abständen deutlich wird (Abb. 30).

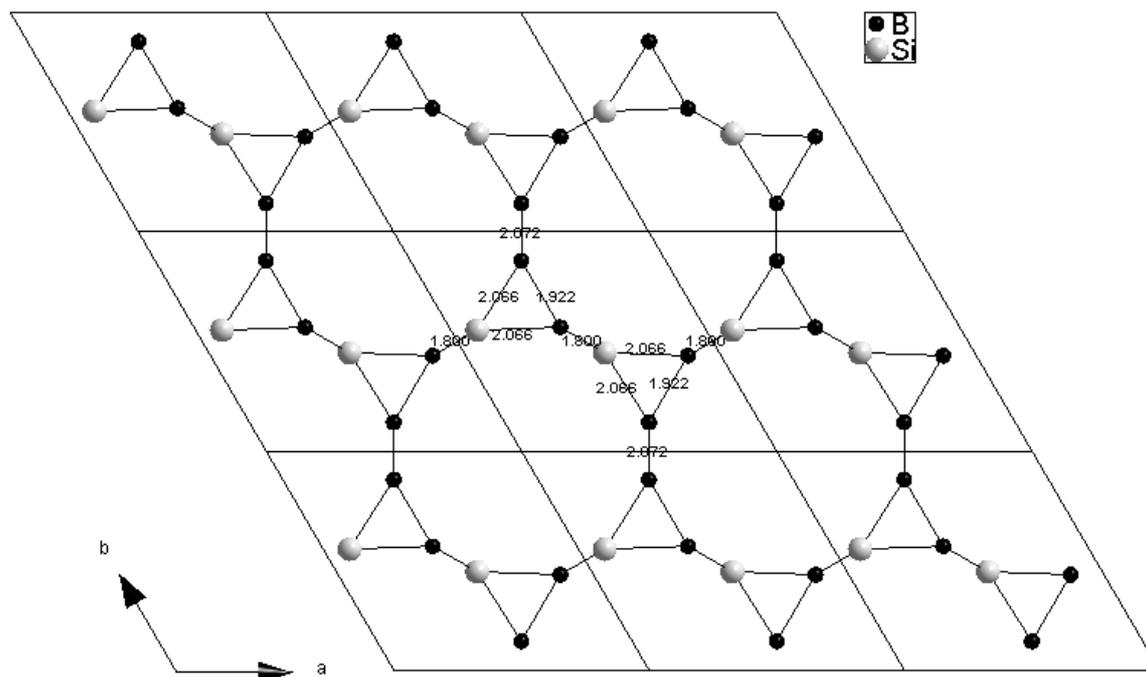


Abbildung 30: Blick auf die B2-Si2-Schicht in c-Richtung

Die B2-Si2-Bindung zwischen den Icosaedern ist mit 1,800 Å signifikant kürzer als der entsprechende B2-B2-Abstand (2,072 Å), während der Vergleich der Abstände innerhalb der Icosaeder genau umgekehrte Abstandsverhältnisse zeigt. Hier beträgt der B2-B2-Abstand 1,922 Å und ist damit kürzer als die intraikosaedrische B2-Si2-Bindungslänge mit 2,066 Å.

Die Betrachtung der Abstände zeigt, dass in einem Icosaeder maximal zwei Boratome durch Silicium substituiert werden, da nur für diesen Fall alle Abstände plausible Werte annehmen.

4.1.4 Röntgenmikroanalyse

Die energiedispersive Mikrobereichsanalyse (EDX) wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der hohen Fehlerquote bei der Bestimmung leichter Elemente nur für qualitative Aussagen genutzt. Die quantitative Ermittlung des Elementverhältnisses erfolgte durch wellenlängendispersive Röntgenmikroanalytik (WDX), der die auf Objektträger präparierten kristallinen Proben unterworfen wurden.

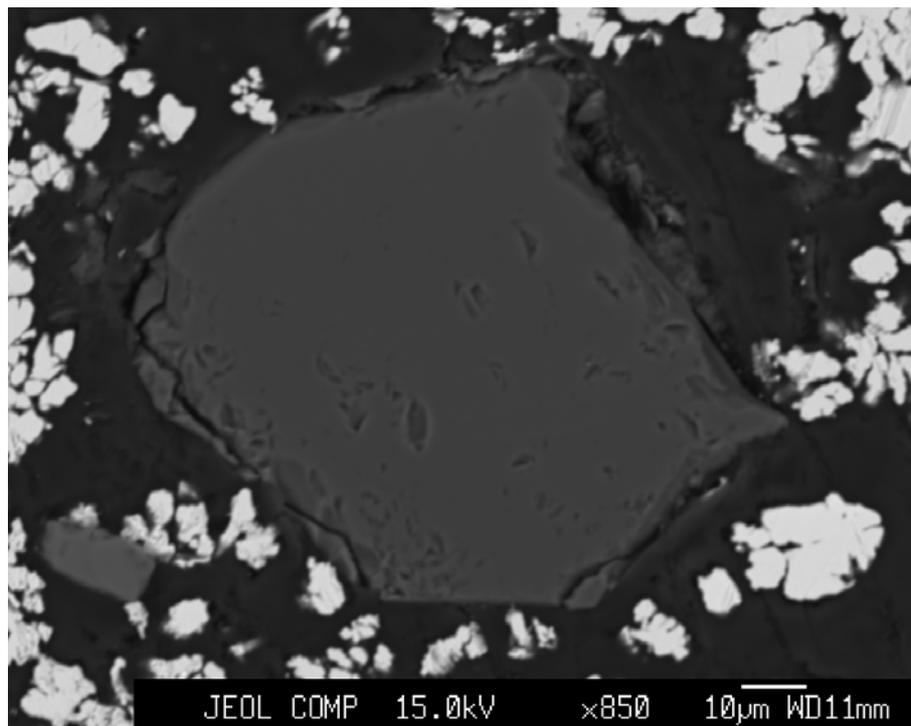


Abbildung 31: $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ -Kristall unter dem Rasterelektronenmikroskop

Die Zusammensetzung von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ wurde durch die Untersuchung mehrerer Stellen der Kristalloberfläche eindeutig bestätigt. Ebenso konnte der Einbau anderer Elemente (z.B. Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff) ausgeschlossen werden. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die Untersuchungsergebnisse und die daraus resultierenden Elementverhältnisse und stellt sie einem theoretisch für die Zusammensetzung $\text{SiB}_{2,89}$ berechneten sowie dem aus der Verfeinerung des Einkristalls erhaltenen Wert gegenüber. Die Diskrepanz zwischen der gemessenen und der aus der Strukturverfeinerung erhaltenen Zusammensetzung ist damit zu erklären, dass bei leichten Elementen die Bandenlage von ihrer kristallchemischen Umgebung abhängt. Bei der Messung werden jedoch nur Energiequanten gezählt, die bereits durch die Gerätekalibrierung mit Standards bestimmt wurden.

SiB_{2,89-4,3} – Ergebnisse der WDX-Untersuchung			
	w(Si) [%]	w(B) [%]	Si : B
theoretisch	47,34	52,66	1 : 2,89
Einkristall	49,69	50,31	1 : 2,63
WDX	45,64	52,92	1 : 2,94

Tabelle 12: Ergebnisse der WDX-Untersuchungen von SiB_{2,89-4,3}. Die angegebenen Werte repräsentieren Mittelwerte aus mehreren Messungen an einem Kristall.

4.2 SiB₆

4.2.1 Darstellung und Eigenschaften

SiB₆ konnte durch Reaktion von Bor und Silicium in einer Metallschmelze im Rohofen reproduzierbar synthetisiert werden. Es wurde zunächst Silicium im Überschuss eingesetzt, wozu 1,9728 g Silicium mit 1,0631 g Bor und 4,4640 g Kupfer (stöchiometrisches Verhältnis Si:B:Cu = 5/7/5) miteinander verrieben und zu einem Preßling (∅ ca. 10 mm) verarbeitet wurden. In Anwesenheit einer Titan-Gettersubstanz und unter einem konstanten Argongasstrom wurden die Preßlinge in Al₂O₃-Tiegeln mit einer Heizrate von 300 °C/h auf 1500 °C erhitzt. Nach einer Haltezeit von 10 Stunden wurde in drei Stufen abgekühlt, zunächst mit 5 °C/h bis 1000 °C, dann mit 10 °C/h bis 800 °C und 100 °C/h bis Raumtemperatur. Nach der Reaktion wurde das Kupfer durch Aufarbeitung in einer Mischung aus 90 ml Wasser und 30 ml techn. Salpetersäure innerhalb von 48 h entfernt.

SiB₆ lag nach der Aufarbeitung in Form von kleinen, unregelmäßigen, schwarzen Kristallen vor, die sich stabil gegenüber selbst heißen Säuren und Laugen zeigten. Der metallische Glanz der SiB₆-Kristalle erschwerte jedoch die optische Unterscheidung von den Bruchstücken der SiB_n-Kristalle (n = 14-40), die das Hauptprodukt bildeten. Die schlechte Kristallqualität sowie die geringe Ausbeute veranlassten weitere Versuchsreihen, in denen durch Einsatz anderer Hilfsmetalle

und gezielte Abänderungen bei Zusammensetzungen und anderen Reaktionsparametern schließlich auch die relativ hohe Maximaltemperatur von 1500 °C gesenkt werden sollte (Tab. 13).

Reaktionsansätze mit einem Hilfsmetall Si – B – M					
System	Si [g]	B [g]	Metall [g]	Verhältnis Si : B : M	T_{max} [°C]
Si – B – Cu	1,9729	1,0631	4,4640	5 : 7 : 5	1500
Si – B – In	0,0421	0,0972	0,8607	1 : 6 : 5	1500
	0,0429	0,0824	0,8748	1 : 5 : 5	1500
	0,0443	0,0510	0,9045	1 : 3 : 5	1500
	0,0588	0,1810	0,7602	1 : 8 : 5	1300
	0,0603	0,1621	0,7776	1 : 7 : 5	1300
	0,0699	0,0269	0,9033	1 : 1 : 5	1300
Si – B – Ga	0,0304	0,0822	0,3787	1 : 7 : 5	1300
Si – B – Sn	0,0396	0,1221	0,8382	1 : 8 : 5	1300
	0,0402	0,1085	0,8511	1 : 7 : 5	1300
	0,0416	0,0800	0,8784	1 : 5 : 5	1300

Tabelle 13: Zusammensetzungen der Reaktionsgemische unter Verwendung von einem Hilfsmetall mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte

Aus einer Indium-Schmelze konnte SiB_6 bei zunächst analogem Temperaturprogramm trotz deutlich geringerem Siliciumzusatz kristallin erhalten werden, wobei Ausbeute und Kristallqualität weiterhin ungenügend blieben. Beim Einsatz von Indium als Hilfsmetall konnte aber die Reaktionstemperatur erfolgreich auf 1300 °C gesenkt werden. Hierzu wurden die zu Tabletten (\varnothing ca. 6 mm) gepressten Eduktgemische in Al_2O_3 -Tiegeln unter einem konstanten Argongasstrom mit einer Heizrate von 300 °C/h auf 1300 °C erhitzt und nach einer Haltezeit von 10 h in zwei Stufen abgekühlt (mit 5 °C/h bis 800 °C, mit 100 °C/h bis Raumtemperatur).

Durch den gezielten Austausch des Hilfsmetalls wurde dessen Einfluss auf das Reaktionsverhalten überprüft. SiB_6 entstand sowohl in Gallium- als auch in Zinn-Schmelzen, jeweils mit geringerem Silicium-Einsatz bei einer Reaktionstemperatur von 1300 °C. Bei Verwendung von Zinn oder Indium als Hilfsmetall konnte dabei die Ausbeute gesteigert werden, während sich in Gallium-Schmelzen nur wenige SiB_6 -Kristalle, in Versuchen mit Germanium überhaupt keine bildeten. Der Borgehalt eines Eduktgemisches wirkte sich hingegen kaum auf die Ausbeute aus. Lediglich eine sehr geringe Verschiebung zugunsten von SiB_6 bei Zugabe einer größeren Bormenge konnte festgestellt werden.

In der Folge wurden dem Zinn diese verschiedenen Metalle in geringen Mengen zugesetzt, in deren Schmelzen ebenfalls SiB_6 entstand. Die Eduktmischungen der Ansätze mit Metallgemischen wurden hierbei ungespresst in Al_2O_3 -Tiegel gegeben und den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen wie die Reaktionsgemenge mit nur einem Hilfsmetall. Tabelle 14 bietet einen Überblick über die erfolgreichen Reaktionsansätze und die zugehörigen Reaktionsparameter.

Reaktionsansätze mit Metallgemischen Si – B – Sn – M						
System	Si [g]	B [g]	Sn [g]	Metall [g]	Verhältnis Si:B:Sn:M	T_{max} [°C]
Si–B–Sn– Ga	0,0373	0,1291	0,7873	0,0436	1 : 9 : 5 : 0,5	1300
	0,0378	0,1165	0,7989	0,0469	1 : 8 : 5 : 0,5	1300
	0,0389	0,0899	0,8228	0,0483	1 : 6 : 5 : 0,5	1300
	0,0396	0,0761	0,8353	0,0491	1 : 5 : 5 : 0,5	1300
	0,0362	0,1113	0,7631	0,0896	1 : 8 : 5 : 1	1300
	0,0366	0,0987	0,7739	0,0908	1 : 7 : 5 : 1	1300
	0,0377	0,0725	0,7961	0,0935	1 : 5 : 5 : 1	1300
	0,0382	0,0588	0,8081	0,0948	1 : 4 : 5 : 1	1300

Si-B-Sn-Ge	0,0376	0,1161	0,7973	0,0488	1 : 8 : 5 : 0,5	1300
	0,0383	0,1032	0,8090	0,0501	1 : 7 : 5 : 0,5	1300
	0,0396	0,0758	0,8335	0,0511	1 : 5 : 5 : 0,5	1300
	0,0402	0,0618	0,8465	0,0518	1 : 4 : 5 : 0,5	1300
	0,0365	0,0982	0,7708	0,0942	1 : 7 : 5 : 1	1300
Si-B-Sn-In	0,0361	0,1254	0,7646	0,0741	1 : 9 : 5 : 0,5	1300
	0,0383	0,0737	0,8096	0,0782	1 : 5 : 5 : 0,5	1300
	0,0395	0,0457	0,8342	0,0807	1 : 3 : 5 : 0,5	1300
	0,0341	0,1052	0,7212	0,1395	1 : 8 : 5 : 1	1300
	0,0345	0,0932	0,7307	0,1415	1 : 7 : 5 : 1	1300
	0,0355	0,0684	0,7508	0,1453	1 : 5 : 5 : 1	1300
	0,0361	0,0556	0,7611	0,1473	1 : 4 : 5 : 1	1300

Tabelle 14: Zusammensetzung der Reaktionsgemische unter Verwendung von Metallgemischen mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte

Dabei wurde aus Zinn-Indium-Reaktionsgemischen eine dem Ergebnis der reinen Zinnschmelze vergleichbare Ausbeute erzielt. Das Zinn-Gallium-Gemisch schnitt wiederum schlechter ab, lieferte jedoch ein besseres Ergebnis als das reine Gallium-Hilfsbad. Da unter Verwendung von Germanium kein SiB_6 entstand, überrascht das Metallgemisch aus Zinn und Germanium, in dem die SiB_6 -Ausbeute der in der Kupferschmelze erzielten zu Beginn entsprach. Eine weitere Steigerung der Ausbeute konnte auf diesem Wege nicht erreicht werden. Ebenso konnte keine Veränderung der Produkte bei Veränderung des Borgehaltes in den Eduktgemischen beobachtet werden.

Reaktionen bei Maximaltemperaturen von 1700 °C bzw. 1900 °C erforderten den Einsatz anderer Tiegelmateriale und Reaktionsöfen. Versuche im Graphit-Hochtemperaturofen lieferten jedoch nahezu ausschließlich die Carbide von Silicium und Bor als Hauptprodukt. Als Nebenprodukt konnte sowohl bei der Verwendung von

Graphittiegeln als auch beim Einsatz von Bornitrid als Tiegelmateriale SiB_n ($n = 14-40$) identifiziert werden. Aufgrund der starken Affinität des Bors zum Kohlenstoff konnten selbst mit Gewindedeckeln verschlossene Bornitrid-Tiegel der Graphitatmosfera im Ofen nicht widerstehen, da der Kohlenstoff selbst durch kleinste Ritzen diffundierte. Der bekannte störende Einfluss des Kohlenstoffs auf Reaktionen unter diesen Bedingungen wurde deshalb auch in Bezug auf die Synthese von SiB_6 untersucht. Hierfür wurde Kohlenstoff in Form von Graphit den Eduktmischungen aus Silicium, Bor und Zinn in unterschiedlichen Mengen beigefügt und den bereits bekannten Reaktionsbedingungen unterworfen (Tab. 15). Auch dabei wurden die Eduktmischungen zu Tabletten (\varnothing ca. 6 mm) verarbeitet und in Korundtiegeln bei Anwesenheit einer Titan-Gettersubstanz und einem konstanten Argongasstrom im Rohrofen mit 300 °C/h auf 1300 °C erhitzt. Nach einer Haltezeit von 10 h wurde in zwei Stufen abgekühlt, zunächst mit 5 °C/h bis 800 °C , dann mit 100 °C/h bis Raumtemperatur.

Reaktionsansätze unter Graphitzugabe Si – B – Sn – C					
Si [g]	B [g]	Sn [g]	C [g]	Verhältnis Si-B-Sn-C	T_{max} [°C]
0,0396	0,1220	0,8369	0,0017	1 : 8 : 5 : 0,1	1300
0,0396	0,1217	0,8346	0,0042	1 : 8 : 5 : 0,25	1300
0,0413	0,0794	0,8708	0,0088	1 : 5 : 5 : 0,5	1300

Tabelle 15: Zusammensetzung der Reaktionsgemische unter Zugabe von Kohlenstoff mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte

Wider den Erwartungen konnte SiB_6 in geringer Ausbeute kristallin erhalten werden. Zudem konnte bei geringer Zugabe von Graphit (1:8:5:0,1 und 1:8:5:0,25) erstaunlicherweise kein Carbid des Bors als Produkt gefunden werden, während die borreiche Phase SiB_n ($n = 14-40$) im Vergleich deutlich zunahm und als einziges Reaktionsprodukt des Kohlenstoffs Siliciumcarbid identifiziert wurde. Bei Erhöhung des Kohlenstoffanteils (1:5:5:0,5) stellten die Carbide von Bor und Silicium wieder das Hauptprodukt dar, während das borreiche SiB_n nahezu nicht mehr gebildet wurde.

4.2.2 Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein Einkristall auf einem IPDS der Fa. STOE vermessen und die Struktur in der Raumgruppe ***Pnnm*** verfeinert. Der erhaltene Datensatz bestand aus 5362 symmetrie-unabhängigen Reflexen, wofür ein Winkelbereich von 67,12 ° vermessen wurde. Die Verfeinerung in der genannten Raumgruppe konvergierte bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0753$ und $wR_2(I) = 0,1980$. Die Gitterparameter betragen $a = 14,4565 \text{ \AA}$, $b = 18,3511 \text{ \AA}$ und $c = 9,9425 \text{ \AA}$. Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung und der relevanten Parameter sind den folgenden Tabellen zu entnehmen, wobei die Benennung der einzelnen Atompositionen gemäß ihrer Zugehörigkeit zu den entsprechenden Polyedern erfolgte.

SiB₆ – Daten zur Kristallstrukturbestimmung	
Kristallform	unregelmäßiges Polyeder
Farbe des Kristalls	schwarz
Kristallabmessungen	ca. 0,06 x 0,06 x 0,1 mm³
Relative Molmasse	2974,40 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnnm</i> (Nr. 58)
Diffraktometer	Stoe IPDS
Röntgenstrahlung	MoK_α
Messtemperatur	23 °C
Gitterkonstanten	a = 14,4565(10) Å, b = 18,3511(10) Å, c = 9,9425(7) Å
Zellvolumen	2637,7(3) Å³
Formeleinheiten pro Zelle	32
Röntgenographische Dichte	1,873 g/cm³

Messbereich (hkl)	$0 \leq h \leq 22, 0 \leq k \leq 28, 0 \leq l \leq 15$
Messbereich (2θ)	$6 - 67^\circ$
Scanmodus, - geschwindigkeit	90 Aufnahmen $2^\circ \varphi$ -Inkrement, 5 min Belichtungszeit
I/ σ -Verhältnis	6,0
Gemessene Reflexe	9351
Symmetrieunabhängige Reflexe	5362 (davon 4325 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$)
Verfeinerte Parameter	367
Absorptionskoeffizient	$0,42 \text{ mm}^{-1}$
Extinktionskoeffizient	0,012899
Max. /min. Restelektronendichte	$+1,38 \text{ e}^-/\text{\AA}^3 / -1,13 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ($\sigma = 0,19 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$)
Gewichtung	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0,1600 \cdot P)^2+0,00 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_0^2, 0)+2 \cdot F_c^2)/3$
GOF	1,049
R-Werte	$R_1(F) = 0,0670$ (4325 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$) $wR_2(I) = 0,1980$
Strukturlösung	Direkte Methoden, Shelxtl 97

Tabelle 16: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von SiB_6

SiB_6 – Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Besetzungsfaktoren						
Atom	Lage	x	y	z	Ueq	Besetzung
Si1	8h	0,07282(8)	0,47448(6)	0,02955(11)	0,0170(3)	0,5
Si2	8h	0,48849(8)	0,06280(6)	0,02782(10)	0,0171(3)	0,5
Si3*	4g	0,35236(13)	0,61769(9)	0,5	0,0104(5)	0,207(3)
Si4*	4g	0,2904(4)	0,5080(3)	0,5	0,0117(17)	0,066(3)

B11	4g	0,51471(19)	0,40964(14)	0,5	0,0094(4)	0,5
B12	4g	0,40525(2)	0,44806(14)	0,5	0,0097(4)	0,5
B13	8h	0,47501(13)	0,45511(10)	0,64855(19)	0,0090(3)	1
B14	8h	0,41170(13)	0,52973(10)	0,40895(18)	0,0086(3)	1
Si21*	8h	0,09127(9)	0,31681(7)	0,17881(17)	0,0094(4)	0,459(5)
B21*	8h	0,08320(3)	0,30910(3)	0,14755(7)	0,0146(9)	0,541(5)
B22	4g	0,05810(2)	0,36630(15)	0	0,0108(4)	0,5
B23	4g	0,03112(2)	0,18083(14)	0	0,0094(4)	0,5
B24	4g	0,15641(2)	0,30297(15)	0	0,0102(4)	0,5
B25	4g	0,43282(19)	0,26199(14)	0,5	0,0091(4)	0,5
B26	8h	0,96178(14)	0,32032(10)	0,09064(18)	0,0095(3)	1
B27	8h	0,00556(14)	0,23135(10)	0,15003(19)	0,0090(3)	1
B28	8h	0,12555(14)	0,21958(11)	0,09155(18)	0,0100(3)	1
Si31*	8h	0,14538(9)	0,33792(6)	0,32180(15)	0,0094(3)	0,540(5)
B31*	8h	0,15779(5)	0,33959(3)	0,35255(8)	0,0161(11)	0,460(5)
B32	4g	0,32617(19)	0,30090(14)	0,5	0,0083(4)	0,5
B33	4g	0,31076(2)	0,39739(14)	0,5	0,0095(4)	0,5
B34	4g	0,62450(2)	0,21226(15)	0	0,0107(4)	0,5
B35	4g	0,61105(2)	0,11261(15)	0	0,0113(5)	0,5
B36	8h	0,23199(14)	0,26186(10)	0,40972(19)	0,0093(3)	1
B37	8h	0,28310(13)	0,34712(10)	0,34980(19)	0,0086(3)	1
B38	8h	0,21014(14)	0,42648(10)	0,40810(18)	0,0093(3)	1

Si41*	8h	0,14009(14)	0,52727(11)	0,15533(19)	0,0121(5)	0,461(5)
B41A*	8h	0,14874(6)	0,53562(5)	0,16511(8)	0,0228(2)	0,539(5)
Si42*	8h	0,39879(16)	0,07994(11)	0,16128(2)	0,0136(6)	0,461(5)
B42A*	8h	0,38722(6)	0,08489(4)	0,16562(7)	0,0150(5)	0,539(5)
B40	8h	0,37137(15)	0,13849(11)	0,33142(2)	0,0118(3)	1
B41	8h	0,32611(13)	0,17816(10)	0,17384(17)	0,0087(3)	1
B42	8h	0,28111(14)	0,52027(11)	0,17128(18)	0,0115(3)	1
B43	8h	0,22879(14)	0,59969(10)	0,08242(19)	0,0106(3)	1
B44	8h	0,20044(14)	0,16079(10)	0,17431(19)	0,0096(3)	1
B45	8h	0,66530(15)	0,38727(10)	0,17256(19)	0,0107(3)	1
B46	8h	0,31943(14)	0,56249(11)	0,32552(19)	0,0107(3)	1
B47	8h	0,27529(15)	0,09876(10)	0,08456(19)	0,0107(3)	1
B48	8h	0,25489(14)	0,118249(10)	0,32959(19)	0,0101(3)	1
B49	8h	0,21256(14)	0,50990(11)	0,32928(19)	0,0110(3)	1
Si51	4g	0,28547(6)	0,33823(5)	0	0,0184(2)	0,5
Si52	4g	0,51317(6)	0,27310(5)	0	0,0185(2)	0,5
Si53*	4g	0,48003(2)	0,45562(16)	0	0,0133(8)	0,171(4)
B53A*	8h	0,47343(6)	0,45260(4)	0,96441(12)	0,0131(12)	0,329(4)
Si54*	8h	0,34691(17)	0,44587(13)	0,10069(2)	0,0116(6)	0,430(5)
B54*	8h	0,33845(6)	0,44044(5)	0,10709(8)	0,0187(2)	0,570(5)
Si55*	8h	0,55169(19)	0,37446(17)	0,10316(4)	0,0094(7)	0,281(5)
B55*	8h	0,55152(3)	0,38596(3)	0,09683(4)	0,0121(10)	0,719(5)
Si56*	8h	0,37461(3)	0,25925(2)	0,10497(5)	0,0110(13)	0,252(5)
B56*	8h	0,37436(5)	0,25214(4)	0,10205(7)	0,0133(16)	0,748(5)

B51	8h	0,35192(14)	0,34904(11)	0,20731(2)	0,0126(3)	1
B52	8h	0,96574(14)	0,18796(11)	0,29271(2)	0,0122(3)	1
B53	8h	0,44953(16)	0,40651(12)	0,20985(2)	0,0151(4)	1

Tabelle 17: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} und Besetzungsfaktoren der Atome in SiB_6

* Die gleichnummerierten Atome auf diesen Positionen wurden jeweils aneinander gekoppelt isotrop verfeinert.

SiB₆ – Anisotrope Temperaturfaktoren [Å²]						
Atom	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Si1	0,0169(5)	0,0148(4)	0,0193(7)	- 0,0021(3)	- 0,0020(3)	0,0034(3)
Si2	0,0155(5)	0,0157(4)	0,0201(8)	- 0,0006(3)	0,0023(3)	- 0,0049(3)
Si3	0,0102(9)	0,0118(8)	0,0092(8)	0	0	0,0004(5)
Si4	0,0121(3)	0,0110(3)	0,0121(3)	0	0	- 0,0004(17)
B11	0,0071(11)	0,0104(10)	0,0107(10)	0	0	- 0,0003(8)
B12	0,0100(11)	0,0092(10)	0,0099(10)	0	0	0,0005(8)
B13	0,0070(7)	0,0111(7)	0,0088(7)	- 0,0006(6)	0,0003(5)	0,0003(6)
B14	0,0082(7)	0,0098(7)	0,0078(7)	0,0004(5)	- 0,0002(5)	- 0,0006(5)
B22	0,0081(11)	0,0143(10)	0,0098(10)	0	0	- 0,0005(9)
B23	0,0102(11)	0,0087(9)	0,0093(10)	0	0	- 0,0005(8)
B24	0,0107(11)	0,0101(10)	0,0097(10)	0	0	0,0002(8)
B25	0,0067(10)	0,0117(10)	0,0089(10)	0	0	- 0,0008(8)
B26	0,0089(8)	0,0108(7)	0,0087(7)	- 0,0005(5)	0,0005(6)	0,0005(6)
B27	0,0082(7)	0,0100(7)	0,0088(7)	- 0,0006(5)	0,0004(6)	0,0003(6)
B28	0,0084(8)	0,0139(7)	0,0076(7)	0,0021(6)	- 0,0007(6)	- 0,0010(6)

B32	0,0077(10)	0,0107(9)	0,0065(9)	0	0	0,0004(8)
B33	0,0108(12)	0,0082(9)	0,0094(10)	0	0	0,0006(4)
B34	0,0088(11)	0,0139(10)	0,0094(10)	0	0	- 0,0012(9)
B35	0,0103(11)	0,0115(10)	0,0121(11)	0	0	0,00003(8)
B36	0,0093(8)	0,0093(7)	0,0091(7)	- 0,0008(5)	0,0004(6)	- 0,0011(6)
B37	0,0084(8)	0,0092(7)	0,0082(7)	- 0,0001(5)	- 0,0008(5)	- 0,0002(5)
B38	0,0082(8)	0,0116(7)	0,0082(7)	0,0011(5)	- 0,0010(5)	- 0,0006(6)
B40	0,0110(8)	0,0147(8)	0,0098(7)	- 0,0008(6)	- 0,0018(6)	- 0,0011(6)
B41	0,0071(7)	0,0143(7)	0,0048(6)	- 0,0046(5)	- 0,0025(5)	0,0042(6)
B42	0,0120(8)	0,0168(8)	0,0056(7)	0,0064(6)	- 0,0052(6)	- 0,0081(6)
B43	0,0096(8)	0,0142(7)	0,0081(7)	0,0014(6)	0,0003(6)	0,0006(6)
B44	0,0082(7)	0,0106(7)	0,0099(7)	- 0,0001(5)	- 0,0013(6)	0,0006(6)
B45	0,0149(9)	0,0098(7)	0,0075(7)	0,0001(5)	0,0033(6)	0,0013(6)
B46	0,0098(8)	0,0133(7)	0,0090(7)	0,0009(6)	- 0,0006(6)	0,0006(6)
B47	0,0117(8)	0,0120(7)	0,0084(7)	- 0,0001(6)	0,0001(6)	- 0,0006(6)
B48	0,0102(8)	0,0116(7)	0,0085(7)	- 0,0005(5)	- 0,0004(6)	- 0,0001(6)
B49	0,0105(8)	0,0118(7)	0,0107(7)	0,0013(6)	0,0012(6)	- 0,0018(6)
Si51	0,0095(4)	0,0208(4)	0,0250(4)	0	0	- 0,0026(3)
Si52	0,0148(4)	0,0161(4)	0,0246(4)	0	0	0,0053(3)
B51	0,0107(8)	0,0166(8)	0,0106(7)	0,0017(6)	0,0018(6)	0,0003(6)
B52	0,0110(8)	0,0168(8)	0,0089(7)	0,0019(6)	0,0014(6)	- 0,0026(6)
B53	0,0139(9)	0,0176(8)	0,0139(8)	- 0,0063(7)	- 0,0027(7)	0,0014(7)

Tabelle 18: Anisotrope Temperaturfaktoren in SiB₆

SiB₆ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Intrapolyedrische Abstände [Å]			
Ikosaeder I			
B11 – B12	1,732(4)	B12 – B14	1,753(3)
B11 – B13	1,791(2)	B13 – B13	1,799(4)
B11 – B14	1,786(3)	B13 – B14	1,744(3)
B12 – B13	1,793(3)	B14 – B14	1,786(3)
Ikosaeder II			
Si21 – B22	2,053(2)	B22 – B26	1,861(3)
Si21 – B24	2,028(2)	B23 – B25	1,766(4)
Si21 – B26	2,068(3)	B23 – B27	1,795(2)
Si21 – B27	2,019(2)	B23 – B28	1,788(3)
Si21 – B28	2,045(3)	B24 – B28	1,836(3)
B21 – B22	1,840(6)	B25 – B26	1,808(3)
B21 – B24	1,812(6)	B25 – B27	1,829(3)
B21 – B26	1,856(6)	B26 – B26	1,802(4)
B21 – B27	1,816(6)	B26 – B27	1,848(3)
B21 – B28	1,840(6)	B27 – B28	1,842(3)
B22 – B24	1,836(4)	B28 – B28	1,821(4)
Ikosaeder III			
Si31 – B34	2,019(19)	B32 – B36	1,781(3)
Si31 – B35	2,052(19)	B32 – B37	1,827(2)
Si31 – B36	2,069(2)	B33 – B37	1,800(2)
Si31 – B37	2,018(2)	B33 – B38	1,799(3)

Si31 – B38	2,063(2)	B34 – B35	1,839(4)
B31 – B34	1,813(7)	B34 – B36	1,856(3)
B31 – B35	1,837(7)	B35 – B38	1,844(3)
B31 – B36	1,873(7)	B36 – B36	1,795(4)
B31 – B37	1,817(7)	B36 – B37	1,830(3)
B31 – B38	1,849(7)	B37 – B38	1,889(3)
B32 – B33	1,785(4)	B38 – B38	1,827(4)
Ikosaeder IV			
Si41 – Si42	2,139(3)	B40 – B43	1,827(3)
Si41 – B40	2,052(3)	B40 – B48	1,868(3)
Si41 – B42	2,049(3)	B41 – B44	1,845(3)
Si41 – B42A	2,108(7)	B41 – B47	1,858(3)
Si41 – B43	1,984(3)	B41 – B48	1,861(3)
Si41 – B49	2,047(3)	B42 – B43	1,865(3)
B41A – B40	1,910(9)	B42 – B45	1,865(3)
B41A – B42	1,935(9)	B42 – B46	1,805(3)
B41A – B42A	1,980(11)	B42 – B49	1,867(3)
B41A – B43	1,843(9)	B43 – B45	1,790(3)
B41A – B49	1,934(9)	B43 – B48	1,769(3)
Si42 – B40	2,043(3)	B44 – B45	1,832(3)
Si42 – B41	2,090(3)	B44 – B46	1,827(3)
Si42 – B41A	2,028(9)	B44 – B47	1,806(3)
Si42 – B47	1,972(3)	B44 – B48	1,778(3)
Si42 – B49	2,062(3)	B45 – B46	1,792(3)

B42A – B40	1,933(8)	B45 – B48	1,821(3)
B42A – B41	1,928(8)	B46 – B47	1,766(3)
B42A – B47	1,826(8)	B46 – B49	1,822(3)
B42A – B49	1,994(8)	B47 – B49	1,850(3)
B40 – B41	1,847(3)		
Iksoihexaeder			
Si51 – Si54	2,386(3)	Si54 – B54	2,072(7)
Si51 – Si56	2,202(5)	Si55 – Si55	2,051(5)
Si51 – B51	2,283(2)	Si55 – B52	1,982(4)
Si51 – B54	2,289(8)	Si55 – B53	1,911(4)
Si51 – B56	2,275(7)	Si55 – B53A	2,289(10)
Si52 – Si55	2,196(3)	Si55 – B55	2,000(3)
Si52 – Si56	2,273(5)	Si56 – Si56	2,087(10)
Si52 – B52	2,287(2)	Si56 – B51	1,964(5)
Si52 – B55	2,350(5)	Si56 – B52	1,926(5)
Si52 – B56	2,281(7)	Si56 – B56	2,062(3)
Si53 – Si54	2,177(4)	B51 – B52	1,780(3)
Si53 – Si55	2,084(4)	B51 – B53	1,762(3)
Si53 – B53	2,315(3)	B51 – B54	1,961(9)
Si53 – B53A	0,371(12)	B51 – B56	2,089(7)
Si53 – B55	1,905(6)	B52 – B53	1,750(3)
B53A – B53	1,959(12)	B52 – B56	2,012(7)
B53A – B54	2,089(13)	B53 – B54	2,003(9)
B53A – B55	2,122(11)	B53 – B55	1,892(5)

Si54 – Si54	2,002(5)	B54 – B54	2,130(17)
Si54 – B51	2,070(3)	B55 – B55	1,925(8)
Si54 – B53	1,975(3)	B56 – B56	2,029(13)
Si54 – B53A	2,280(10)		
Interpolyedrische Abstände [Å]			
B11 – B23	1,677(4)	Si21 – Si31	1,668(3)
B12 – B33	1,652(4)	Si21 – B31	2,021(9)
B13 – B53	1,707(3)	Si31 – B21	2,022(7)
B14 – B46	1,682(3)	Si51 – B24	1,975(3)
B25 – B32	1,699(4)	Si52 – B34	1,959(3)
B26 – B40	1,697(3)	Si54 – B42	1,806(3)
B27 – B53	1,726(3)	Si55 – B45	1,797(3)
B28 – B44	1,736(3)	Si56 – B41	1,782(5)
B36 – B48	1,693(3)	Si53 – Si53	1,728(6)
B37 – B51	1,732(3)	Si53 – B53A	1,848(8)
B38 – B49	1,720(3)	B53A – B53A	1,902(15)
B41 – B56	1,685(7)	B45 – B55	1,809(5)
B42 – B54	1,800(9)		
Abstände zu den Einzelatomen [Å]			
Si1 – Si1	2,378(2)	Si2 – Si2	2,393(2)
Si1 – Si41	1,857(2)	Si2 – Si42	1,882(3)
Si1 – B22	2,018(3)	Si2 – B35	2,013(3)
Si1 – B41A	2,069(10)	Si2 – B42A	2,046(8)
Si3 – B11	1,986(3)	Si4 – B12	1,991(6)

Si3 – B14	2,040(2)	Si4 – B14	2,014(6)
Si3 – B23	2,045(3)	Si4 – B33	2,050(6)
Si3 – B28	2,104(3)	Si4 – B38	2,102(5)
Si3 – B44	2,052(2)	Si4 – B46	2,046(4)
Si3 – B46	2,065(2)	Si4 – B47	2,094(5)
Si3 – B47	2,057(3)	Si4 – B49	2,037(4)
Winkel [°]			
B14 – B13 – B14	104,97(13)	B14 – B13 – B12	105,53(14)
B14 – B13 – B11	60,44(12)	B13 – B11 – B14	108,58(15)
B13 – B11 – B23	120,44(10)	B12 – B14 – B46	121,48(14)
B22 – Si21 – B27	94,45(12)	B22 – B21 – B27	109,71(4)
B25 – B26 – B22	108,10(13)	B26 – B25 – B26	59,79(14)
Si21 – B22 – Si1	122,45(11)	B21 – B22 – B21	105,74(4)
B21 – B22 – Si21	113,08(2)	B27 – B25 – B32	119,58(11)
Si21 – B26 – B40	121,16(13)	B21 – B26 – B40	129,69(2)
B34 – Si31 – B38	93,56(11)	B34 – B31 – B38	108,64(4)
B34 – B36 – B32	107,05(13)	B38 – B31 – B37	62,02(2)
B38 – Si31 – B37	55,15(8)	B37 – Si31 – B34	93,70(12)
Si31 – B34 – Si31	122,65(16)	B31 – B34 – B31	107,94(5)
B31 – B34 – Si31	115,50(3)	Si31 – B35 – B31	112,88(3)
B31 – B35 – B31	60,31(2)	B48 – B36 – Si31	120,00(13)
B43 – B40 – Si42	109,70(13)	B44 – B48 – B40	108,10(13)
B40 – Si42 – B47	93,01(12)	B49 – Si41 – B40	98,16(12)
B40 – B43 – B45	113,02(14)	B42A – B40 – B43	107,18(3)

B48 – B44 – B41	61,80(1)	B42A – B47 – B41	63,12(2)
Si42 – B47 – B41	66,07(11)	Si41 – B42A – B41	108,89(4)
B53 – B51 – B52	59,20(12)	B52 – Si56 – Si56	121,89(15)
Si56 – Si52 – Si56	54,67(2)	Si56 – Si52 – B52	100,63(13)
Si56 – Si51 – Si54	97,36(13)	Si56 – Si51 – Si56	56,57(3)
Si54 – Si51 – B56	123,48(18)	Si54 – Si53 – Si53	111,89(2)
Si54 – Si53 – B53A	107,98(3)	B53 – Si55 – Si55	123,71(10)
B22 – Si1 – Si1	107,67(11)	Si41 – Si1 – Si1	105,46(8)
B41A – Si1 – Si1	105,32(2)	Si42 – Si2 – Si2	105,30(8)
B42A – Si2 – Si2	107,36(2)	B35 – Si2 – Si2	108,89(11)
B49 – Si4 – B49	112,89(3)	B12 – Si4 – B49	118,05(17)
B14 – Si4 – B12	51,93(16)	B47 – Si4 – B12	144,82(2)
B47 – Si4 – B49	53,20(13)	B14 – Si3 – B14	52,69(11)
B47 – Si3 – B47	48,24(12)	B14 – Si3 – B47	115,14(11)
B11 – Si3 – B44	117,21(8)	B14 – Si3 – B23	95,86(11)

Tabelle 19: Interatomare Abstände und Winkel in SiB₆

4.2.3 Strukturbeschreibung

Die Überprüfung der komplizierten Struktur von SiB₆ bestätigt grundsätzlich den von Vlasse et al.^[61] beschriebenen Aufbau aus Einzelatomen, fünfzehnatomigen Frank-Kasper-Polyedern und verschiedenen zusammengesetzten Ikosaedern, zeigt jedoch bezüglich der partiellen Substitution von Bor durch Silicium sowie der Art der Einzelatome deutliche Unterschiede.

Die Struktur von SiB₆ ist aus verschiedenen Polyedern aufgebaut, die sich alle um das für borreiche Boride bekannte, zentrale Strukturbauteil, einem B₁₂-Ikosaeder,

anordnen. Einzelne Siliciumatome verknüpfen die Polyeder untereinander zu Clustern, die untereinander ebenfalls durch einzelne Siliciumatome verbunden sind. Die orthorhombische Elementarzelle (Abb. 32) weist aufgrund der hohen Packungsdichte der Atome nur wenige Hohlräume auf.

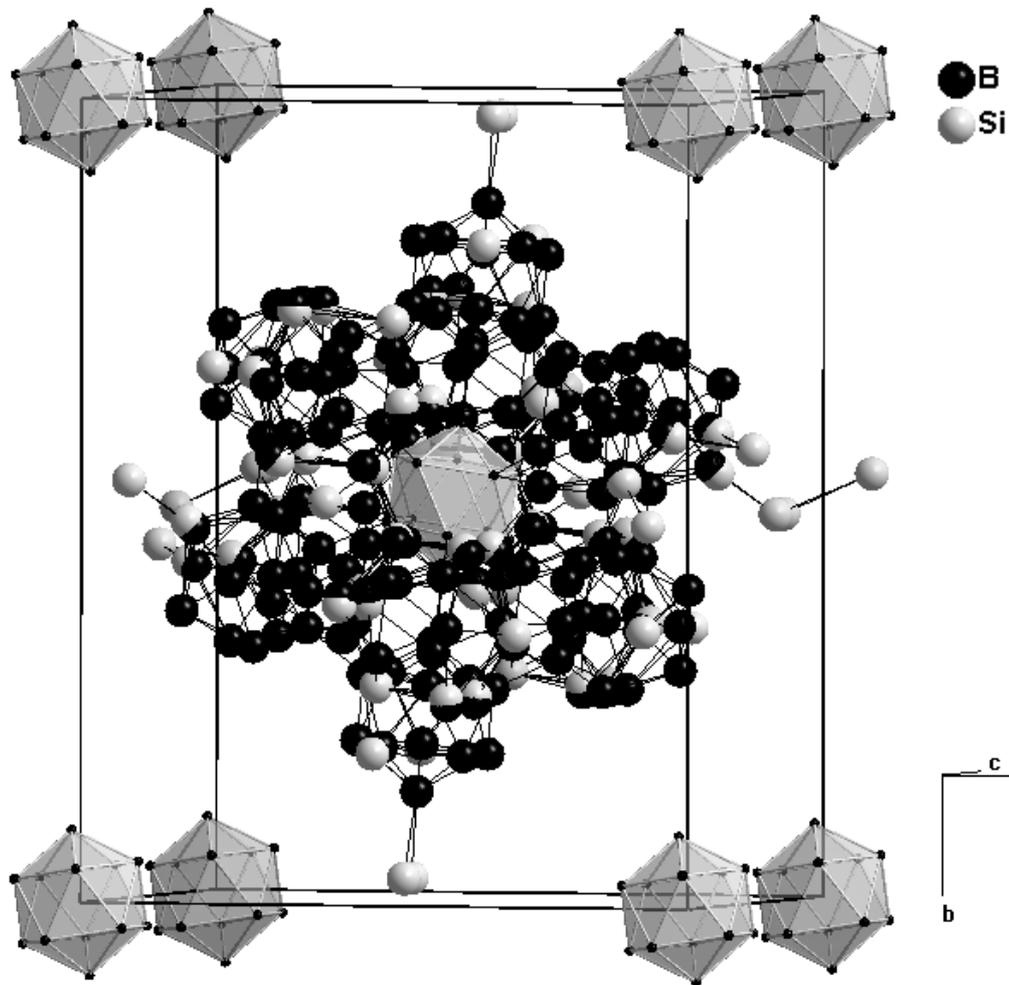


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von SiB_6

Die von den Polyedern gebildeten Cluster besetzen die Ecken sowie das Zentrum der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 30 nur der Cluster im Zentrum vollständig dargestellt. Die Icosaeder auf den Ecken der Elementarzelle repräsentieren jeweils das Zentrum eines weiteren Clusters.

Das B_{12} -Icosaeder im Zentrum des Clusters wird von insgesamt acht weiteren Icosaedern und vier Icosihexaedern dreidimensional umgeben (Abb. 33). Innerhalb

eines Clusters sind jeweils zwei Ikosaeder über einzelne Siliciumatome (Si3 und Si4) der Lage 4g miteinander verknüpft.

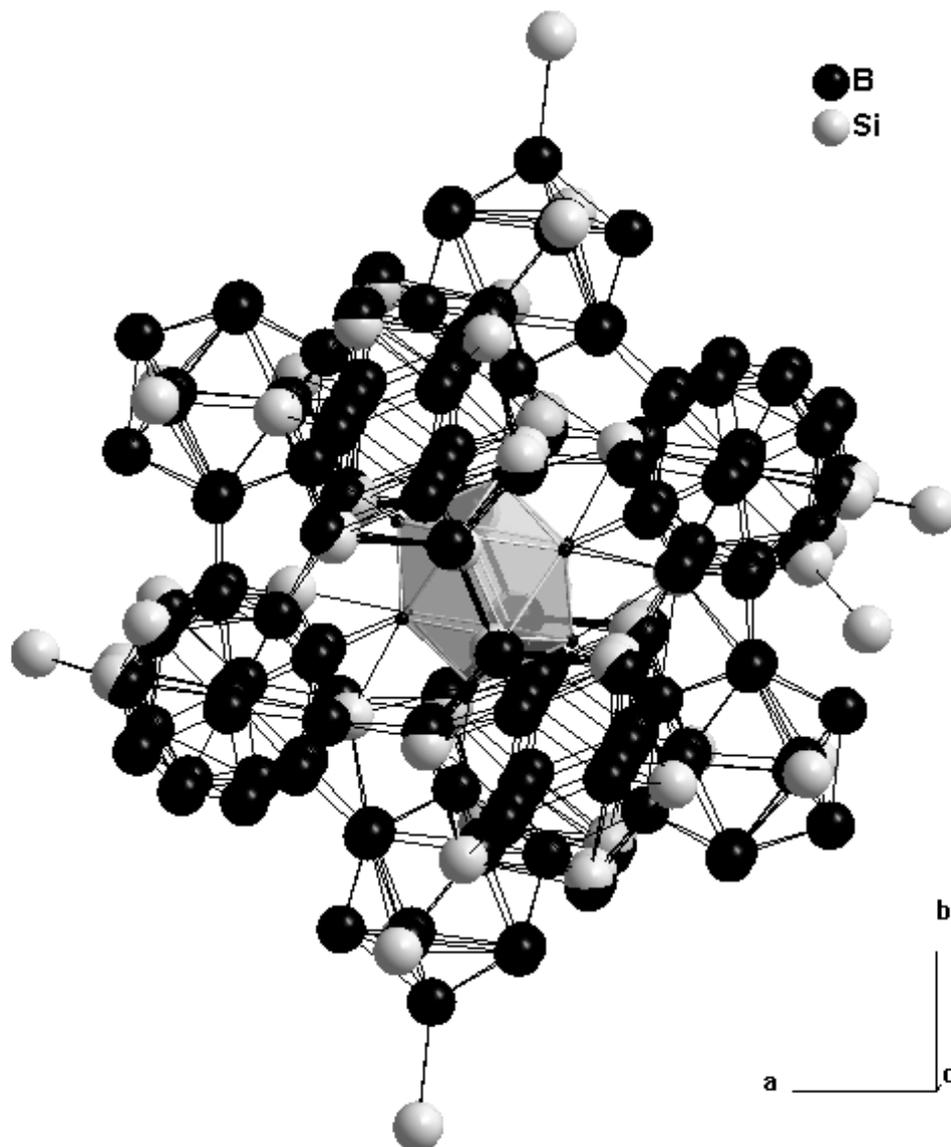


Abbildung 33: Cluster aus der Struktur von SiB_6

Das zentrale B_{12} -Ikosaeder (Ikosaeder I) weist B-B-Abstände in einem Bereich von 1,732 Å bis 1,786 Å auf, was in guter Korrelation zu den Abständen in β -rhomboedrischem Bor steht. In den acht umliegenden Ikosaedern wird in maximal zwei Positionen Bor durch Silicium substituiert, wobei die Atompositionen sowohl benachbart als auch von einem Boratom zwischen den Siliciumpositionen getrennt sind. Unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse und damit der Orientierung

können als Mischpositionen sowohl von Bor als auch von Silicium eingenommen werden oder auch unbesetzt bleiben. Bei vollständiger Substitution von Bor durch Silicium sind somit bis zu neun von fünfzehn Positionen von Silicium besetzt, was sich vor allem bei der Betrachtung der Abstände zeigt.

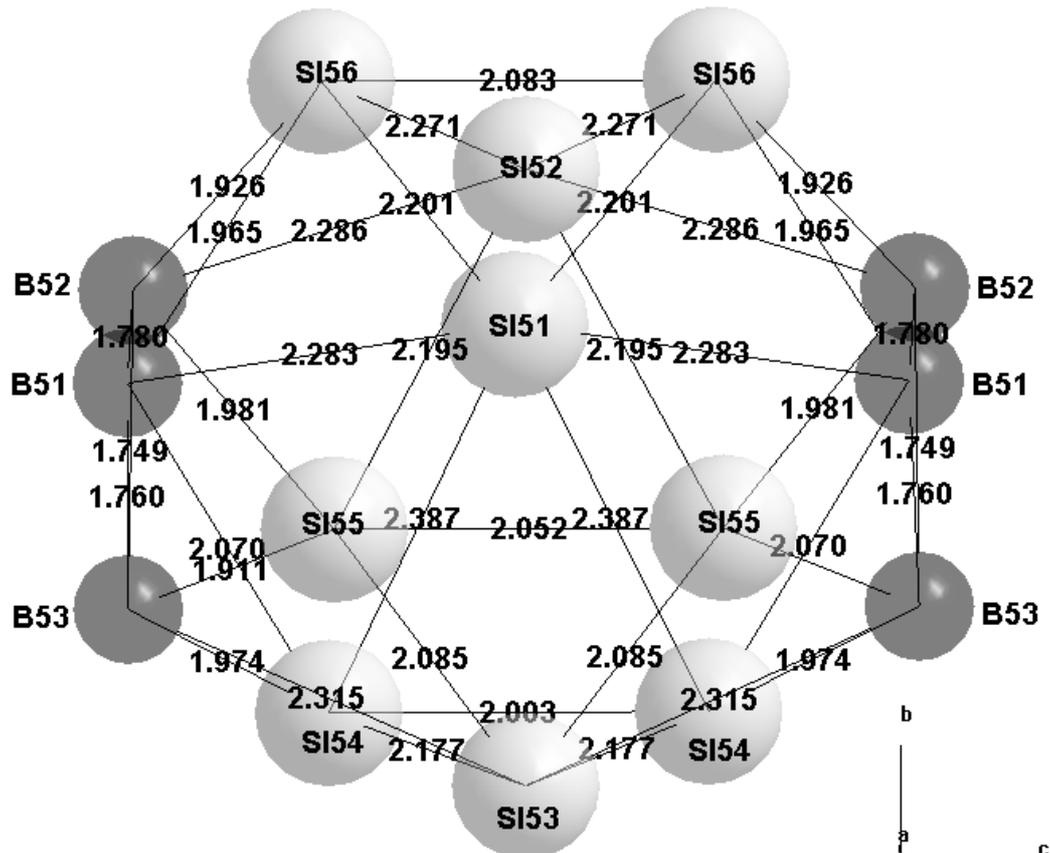


Abbildung 35: Icosihexaeder in SiB_6

Das Icosihexaeder ist ein sogenanntes Frank-Kasper-Polyeder bestehend aus fünfzehn Atomen mit 26 Flächen. Frank-Kasper-Polyeder sind definitionsgemäß geometrische Körper mit gleichen oder ungleichen Dreiecksflächen, an deren Eckpunkten mindestens fünf Dreiecke angrenzen^{[112],[113]}. Eine Besonderheit dieses Frank-Kasper-Polyeders ist die benachbarte Lage von zwei hexagonalen Flächen, deren Zentren jeweils von Siliciumatomen überdacht werden. Als Bauteil in Strukturen borreicher Boride ist das Icosihexaeder äußerst ungewöhnlich, da borhaltige Polyeder in aller Regel pentagonalen Flächen ausbilden. Die Si-B-

Abstände innerhalb des Iksoihexaeders sind deutlich länger als üblich, was auch für den durchschnittlichen B-B-Abstand gilt.

Die zwei unterschiedlichen Positionen der vier einzelnen Siliciumatome innerhalb eines Clusters sind unterschiedlich besetzt (Si3: 0,20698, Si4: 0,06589). Si3 und Si4 überdachen jeweils eine Dreiecksfläche des zentralen Borikosaeders in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander und verknüpfen gleichzeitig jeweils zwei Ikosaeder miteinander (Abb. 36). Das zweite Si3-Si4-Paar ist analog angeordnet und überdacht die jeweils gegenüberliegenden Dreiecksflächen.

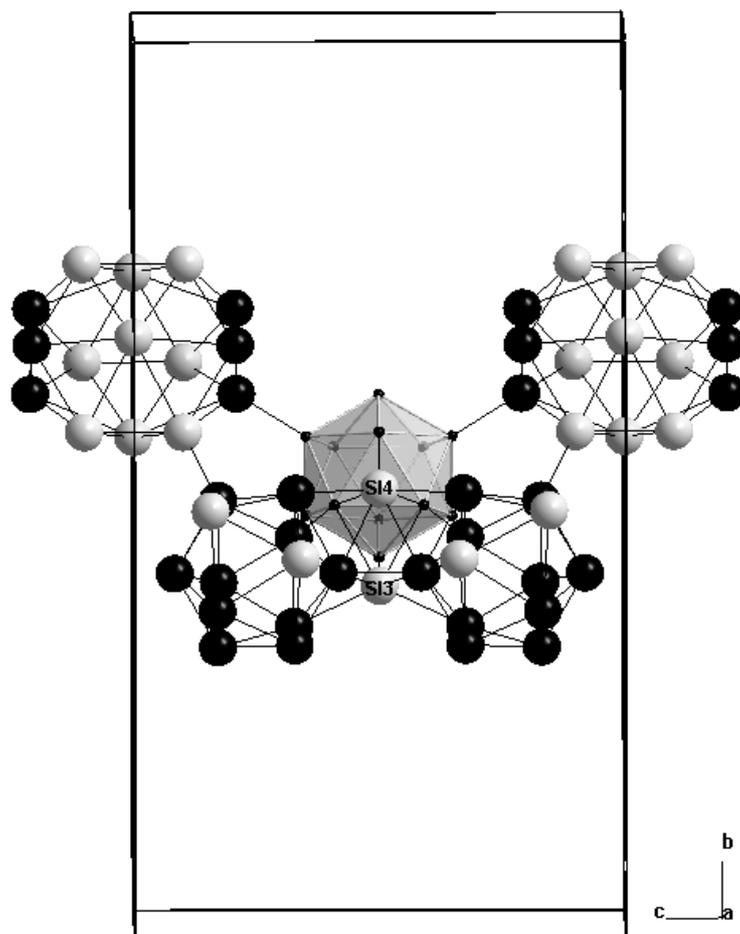


Abbildung 36: Positionen der einzelnen Atome Si3 und Si4 in SiB_6

Si3 und Si4 verknüpfen innerhalb eines Clusters nicht nur die Ikosaeder IV untereinander und mit dem zentralen Borikosaeder, sondern bilden jeweils noch Bindungen zu den zwei anderen Ikosaedertypen aus. Das Si3-Atom ist dabei über

zwei Bindungen mit dem Ikosaeder II, das Si4-Atom gleichermaßen mit dem Ikosaeder III verknüpft. Die Atomabstände zum zentralen Ikosaeder I sind mit 1,986 Å kürzer als die Bindungslängen zu den Ikosaedern II und III (max. 2,104 Å).

Während die verschiedenen Ikosaeder innerhalb der Cluster über jeweils ein Si-Atom miteinander verbunden sind, erfolgt die Verknüpfung benachbarter Cluster über Si-Si-Hanteln (Abb. 37). Die Einzelatompositionen Si1 und Si2, die wiederum unterschiedliche Ikosaedertypen miteinander verknüpfen, sind jeweils zur Hälfte besetzt.

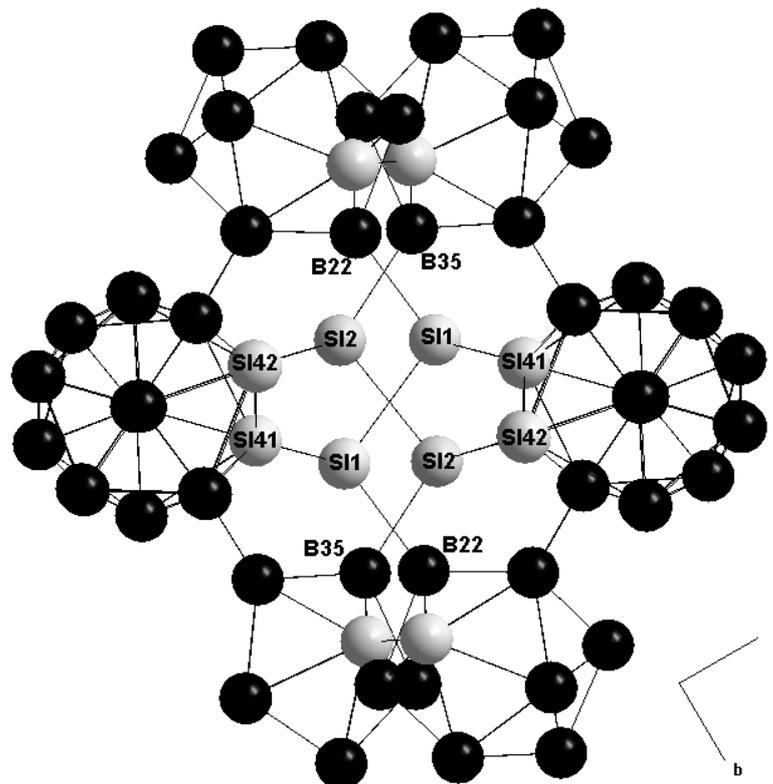


Abbildung 37: Verknüpfung von Ikosaedern benachbarter Cluster im SiB₆ über Si-Si-Hanteln

Die aus Si1-Atomen gebildete Hantel verbindet die Ikosaeder des Typs II und IV zweier benachbarter Cluster, während die Si2-Si2-Hantel die Verknüpfung zwischen den Ikosaedern III und IV darstellt. Wie die Ansicht in Blickrichtung der c-Achse zeigt, sind beide Hanteln gegeneinander um 90 ° verdreht. Die Si-Si-Bindungslängen innerhalb der Hanteln liegen mit 2,304 Å für Si1-Si1 und 2,329 Å für Si2-Si2 im Bereich des Abstandes in kristallinem Silicium (Si-Si-Abstand in α -Silicium: 2,352 Å).

Die Si-Si-Bindungen zwischen den Hantelatomen und den Atomen der zu verknüpfenden Ikosaeder sind mit 1,857 Å (Si1-Si41) und 1,882 Å (Si2-Si42) deutlich kürzer. Der Vergleich mit den Abständen zu den entsprechenden Borpositionen (2,069 Å für Si1-B41A und 2,046 Å für Si2-B42A) bestätigt die Aufspaltung der von Bor und Silicium gemischt besetzten Lagen und die Entfernung der Positionen um ca. 0,3 Å.

4.2.4 Röntgenmikroanalyse

Durch EDX-Untersuchungen an mehreren Kristallen konnte qualitativ bereits der Einbau von schweren Fremdelementen wie Kupfer, Indium oder Zinn ausgeschlossen werden. Die Elementgehalte von Bor und Silicium wurden durch die wellenlängendispersive Mikrobereichsanalyse (WDX) quantifiziert, wofür mehrere Kristalle an unterschiedlichen Oberflächenpunkten vermessen wurden.

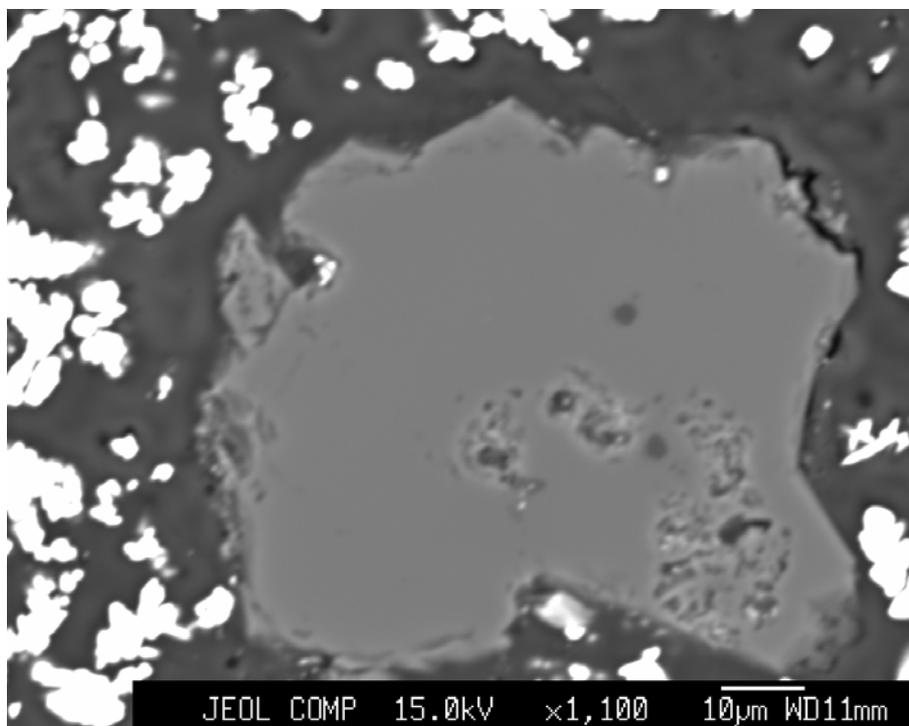


Abbildung 38: SiB₆-Kristall unter dem Rasterelektronenmikroskop

Aus den erhaltenen Werten der WDX-Untersuchungen wurden jeweils Mittelwerte gebildet, die mit den theoretisch für eine Zusammensetzung SiB_6 berechneten Werten und mit Daten aus Literatur und der Strukturverfeinerung des gemessenen Einkristalls verglichen werden (Tab. 20). Ein Einbau von Kohlenstoff konnte durch die Messungen definitiv ausgeschlossen werden.

SiB_6 – Ergebnisse der WDX-Untersuchung			
	w(Si) [%]	w(B) [%]	Si : B
theoretisch	30,22	69,79	1 : 6
Literatur^[61]	31,23	68,77	1 : 5,72
Einkristall	31,19	68,81	1 : 5,73
WDX	27,70	72,30	1 : 6,78

Tabelle 20: Ergebnisse der WDX-Untersuchungen von SiB_6 . Die angegebenen Werte repräsentieren Mittelwerte aus mehreren Messungen an einem Kristall.

Auch in diesem Fall erklärt sich die Diskrepanz zwischen der gemessenen und der aus der Strukturverfeinerung erhaltenen Zusammensetzung aus der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität leichter Elemente von der kristallchemischen Umgebung.

4.3 SiB_3

4.3.1 Darstellung und Eigenschaften

SiB_3 wurde erstmals durch Reaktion von Bor und Silicium im Überschuss in einer Kupferschmelze im Rohofen erhalten. Hierfür wurden 2,1952 g Silicium mit 0,3380 g Bor und 4,9669 g Kupfer im Verhältnis $\text{Si}:\text{B}:\text{Cu} = 5:2:5$ fein verrieben und zu Tabletten mit einem Durchmesser von ca. 10 mm gepresst. Unter einem konstanten Argongasstrom und bei Anwesenheit einer Titan-Gettersubstanz wurde die

Eduktmischung in Al_2O_3 -Tiegeln mit $300\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf $1300\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und nach einer Haltezeit von 10 h in zwei Stufen abgekühlt (mit $5\text{ }^\circ\text{C/h}$ bis $800\text{ }^\circ\text{C}$, dann mit $100\text{ }^\circ\text{C/h}$ bis Raumtemperatur).

Nach der Aufarbeitung in einer Mischung von 90 ml Wasser und 30 ml techn. Salpetersäure über 48 h wurden wenige rubinrote, hexagonale Kristalle gefunden, in denen teilweise schwarze Einschlüsse zu beobachten waren. In weiteren Versuchen wurden zunächst die Zusammensetzungen der Eduktgemische verändert, indem die Mengen sowohl in Bezug auf den Siliciumüberschuss als auch des Kupfers verändert wurden. Eine Steigerung der Ausbeute konnte aber erst durch die Veränderung der Temperaturparameter erzielt werden, wobei gleichzeitig die Reaktionstemperatur auf $1100\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden konnte.

Die Kristalle wiesen jedoch nach wie vor Einschlüsse auf und waren von geringer Größe, so dass auch in diesem Fall unterschiedliche Hilfsmetalle und Metallgemische ausprobiert wurden, um die Kristallqualität zu verbessern und die Ausbeute zu steigern. Tabelle 21 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Eduktgemenge und ihrer Reaktionstemperaturen.

Reaktionsansätze mit einem Hilfsmetall Si – B – M					
System	Si [g]	B [g]	Metall [g]	Verhältnis Si : B : M	T_{max} [$^\circ\text{C}$]
Si – B – Cu	1,9337	1,1910	4,3752	5 : 8 : 5	1100
	2,1706	0,4178	4,9114	10 : 5 : 10	1100
	2,2076	0,2975	4,9951	20 : 7 : 20	1100
Si – B – In	0,0615	0,1423	0,7960	1 : 6 : 5	1100
	0,0631	0,1214	0,8155	1 : 5 : 5	1100
	0,0647	0,0997	0,8358	1 : 4 : 5	1100

Si – B – Sn	0,0391	0,1353	0,8256	1 : 9 : 5	1100
	0,0398	0,1220	0,8381	1 : 8 : 5	1100
	0,0417	0,0799	0,8783	1 : 5 : 5	1100
	0,0429	0,0496	0,9074	1 : 3 : 5	1100
	0,0438	0,0335	0,9226	1 : 2 : 5	1100
	0,1954	0,6767	4,1279	1 : 9 : 5	1150
	0,1983	0,6108	4,1909	1 : 8 : 5	1150
	0,2046	0,4725	4,3229	1 : 6 : 5	1150
	0,2079	0,4000	4,3921	1 : 5 : 5	1150
	0,2184	0,1682	4,6137	1 : 2 : 5	1150

Tabelle 21: Zusammensetzungen der Reaktionsgemische unter Verwendung von einem Hilfsmetall mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte

Die Änderung der Zusammensetzung durch Erhöhung der Anteile von Silicium und Kupfer konnte die SiB_3 -Ausbeute geringfügig steigern. Eine wesentlich größere Ausbeute konnte jedoch erst durch den Ersatz des Hilfsmetalls erzielt werden. In einer Indium-Schmelze konnte zunächst der Siliciumgehalt in den Eduktgemengen verringert werden bei gleichzeitig geringerer Metallzugabe. Bei Betrachtung der Produkte wurde eine Verschiebung zugunsten der Bildung von SiB_3 erkennbar, wobei die Kristalle deutlich kleiner, jedoch ohne Einschlüsse anfielen. Je geringer der Boranteil wurde, desto geringer wurde aber auch der Anteil von SiB_3 im Produktgemisch, während sich gleichzeitig mehr SiB_n bildete.

Ein Durchbruch konnte durch den Einsatz von Zinn-Schmelzen erzielt werden, in denen es gelang, SiB_3 nahezu phasenrein darzustellen. Als Nebenprodukt entstand wieder SiB_n , das jedoch nur vereinzelt in geringer Menge anfiel. Ausschlaggebend hierfür war wiederum der Borgehalt. Wurde dessen Anteil in den Eduktgemischen geringer, stieg die Ausbeute von SiB_3 zunächst. Nur bei den Ansätzen mit dem geringsten Borgehalt (1 : 2 : 5) wurden deutliche Einbußen festgestellt. Die Kristalle aus den Zinn-Schmelzen wiesen eine geringere Größe auf als die im Kupferbad

gezüchteten, waren jedoch fast ausschließlich rubinrot und transparent und wiesen nur sehr vereinzelt schwarze Einschlüsse auf. Eine kleine Erhöhung der Reaktionstemperatur (1150 °C) hatte weder auf die Zusammensetzung der Produkte insgesamt noch auf die Größe der Kristalle wesentliche Auswirkungen.

Zur umfassenden Untersuchung wurden wie bereits bei der Darstellung von SiB_6 mehrere Metallgemische unterschiedlicher Zusammensetzungen ausprobiert (Tab. 22).

Reaktionsansätze mit Metallgemischen Si – B – Sn – M						
System	Si [g]	B [g]	Sn [g]	Metall [g]	Verhältnis Si:B:Sn:M	T_{max} [°C]
Si-B-Sn-Ga	0,0408	0,0471	0,8615	0,0505	1 : 3 : 5 : 0,5	1100
	0,0388	0,0448	0,8201	0,0963	1 : 3 : 5 : 1	1100
Si-B-Sn-Ge	0,0390	0,0896	0,8212	0,0502	1 : 6 : 5 : 0,5	1100
	0,0370	0,0855	0,7820	0,0956	1 : 6 : 5 : 1	1100
Si-B-Sn-In	0,0389	0,0599	0,8216	0,0794	1 : 4 : 5 : 0,5	1100
	0,0360	0,0554	0,7611	0,1473	1 : 4 : 5 : 1	1100

Tabelle 22: Zusammensetzungen der Reaktionsgemische unter Verwendung von Hilfsmetallgemische mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte

Auffallend war einerseits, dass gegenüber dem reinen Zinn-Hilfsmetallbad die Ausbeute insgesamt geringer ausfiel. Zudem verstärkte sich auch der Einfluss des Boranteils, da die Ausbeute an SiB_3 in kristalliner Form gleichzeitig mit der Menge an zugegebenem Bor abnahm und teilweise nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Andererseits entstanden bei Zugabe von Gallium und Germanium SiB_3 -Kristalle, was in reinen Gallium- oder Germanium-Schmelzen nicht erreicht werden konnte. Die Erhöhung des Anteils der dem Zinn beigefügten Metalle hatte keinerlei Einfluss auf Ausbeute oder Kristallqualität.

Auch für die Darstellung von SiB_3 wurde der Einfluss von anwesendem Kohlenstoff untersucht (Tab. 23).

Reaktionsansätze unter Graphitzugabe Si – B – Sn – C					
Si [g]	B [g]	Sn [g]	C [g]	Verhältnis Si-B-Sn-C	T _{max} [°C]
0,0391	0,1220	0,8369	0,0017	1 : 8 : 5 : 0,1	1100
0,0396	0,1216	0,8345	0,0042	1 : 8 : 5 : 0,25	1100
0,0393	0,1212	0,8310	0,0084	1 : 8 : 5 : 0,5	1100

Tabelle 23: Zusammensetzung der Reaktionsgemische unter Zugabe von Kohlenstoff mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte

Überraschenderweise entstanden die Carbide von Bor und Silicium nur in sehr geringen Mengen. Bei der weiteren Analyse der Produkte konnte festgestellt werden, dass die Bildung von SiB_3 zugunsten der von SiB_n , das als Hauptprodukt anfiel, unterdrückt wurde. Dieser Effekt verstärkte sich zusätzlich durch die Erhöhung der zugesetzten Kohlenstoffmenge. Der Boranteil in den Eduktgemischen veränderte die Produktzusammensetzung hingegen nur in der bereits von den Metallgemischen bekannten Weise, d.h. je geringer der Boranteil, desto weniger SiB_3 wird gebildet.

4.3.2 Strukturbestimmung

SiB_3 kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 12,5620 \text{ \AA}$, $b = 8,3894 \text{ \AA}$ und $c = 6,2124 \text{ \AA}$. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein Einkristall von SiB_3 auf einem IPDS vermessen. Der erhaltene Intensitätsdatensatz bestand aus 1462 symmetrie-unabhängigen Reflexen und wurde in der Raumgruppe *Imma* bei Zuverlässigkeitswerten von $R_1(F) = 0,0363$ und $wR_2(I) = 0,0898$ verfeinert. Die folgenden Tabellen enthalten die Details zur Kristallstrukturbestimmung und geben einen Überblick über die relevanten Parameter.

SiB₃ – Daten zur Kristallstrukturbestimmung	
Kristallform	hexagonal
Farbe des Kristalls	rubinrot
Kristallabmessungen	ca. 0,02 mm Kantenlänge, ca. 0,005 mm Dicke
Relative Molmasse	968,32 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Imma</i>
Diffraktometer	Stoe IPDS
Röntgenstrahlung	Mo K _α
Messtemperatur	23 °C
Gitterkonstanten	a = 12,5620(12) Å, b = 8,3894(6) Å, c = 6,2124(4) Å
Zellvolumen	654,71(9) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	8
Röntgenographische Dichte	2,456 g/cm ³
Messbereich (hkl)	- 1 ≤ h ≤ 24, -16 ≤ k ≤ 16, -12 ≤ l ≤ 12
Messbereich (2 θ)	6 – 67 °
Scanmodus, - geschwindigkeit	90 Aufnahmen 2 ° φ-Inkrement, 3 min Belichtungszeit
I/σ-Verhältnis	6,0
Gemessene Reflexe	5876
Symmetrieunabhängige Reflexe	1462 (davon 1299 Reflexe mit I > 4σ(I))
Verfeinerte Parameter	44
Absorptionskoeffizient	0,81 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	0,112463
Max. /min. Restelektronendichte	+0,79 e ⁻ /Å ³ / -0,72 e ⁻ /Å ³ (σ = 0,13 e ⁻ /Å ³)

Gewichtung	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0,0487 \cdot P)^2+0,10 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_0^2, 0)+2 \cdot F_c^2)/3$
GOF	1,092
R-Werte	$R_1(F) = 0,0315$ (1299 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$) $wR_2(I) = 0,0898$
Strukturlösung	Direkte Methoden, Shelxtl 97

Tabelle 24: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von SiB_3

SiB ₃ – Ortskoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren, Besetzungsfaktoren						
Atom	Lage	x	y	z	U _{eq}	Besetzung
B1	8i	0,18054(7)	¼	0,47928(13)	0,0066(1)	0,5
B2	8i	0,17530(7)	¼	1,02588(13)	0,0065(12)	0,5
B3	16j	0,25165(5)	0,07475(7)	0,40556(10)	0,0067(10)	1
B4	16j	0,13703(6)	0,36120(8)	0,25259(8)	0,0067(10)	1
Si1	8h	0	0,48002(3)	0,31427(4)	0,0066(7)	0,5
Si2	8i	0,09531(2)	¼	0,75251(3)	0,0071(7)	0,5

Tabelle 25: Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} und Besetzungsfaktoren der Atome in SiB_3

SiB ₃ – Anisotrope Temperaturfaktoren [Å ²]						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B1	0,0080(3)	0,0068(3)	0,0051(3)	0	0,0003(2)	0
B2	0,0085(3)	0,0062(3)	0,0046(2)	0	- 0,0005(2)	0
B3	0,0086(2)	0,0058(19)	0,0057(2)	0,0003(14)	0,0001(13)	0,0001(14)
B4	0,0079(2)	0,0066(19)	0,0055(19)	- 0,00003(13)	0,0001(14)	0,0007(16)
Si1	0,0072(10)	0,0066(10)	0,0061(10)	- 0,0004(6)	0	0
Si2	0,0078(11)	0,0092(11)	0,0043(10)	0	- 0,00003(6)	0

Tabelle 26: Anisotrope Temperaturfaktoren in SiB_3

SiB₃ – Ausgewählte Abstände und Winkel			
Abstände [Å]			
Si1 – Si1	2,332(0)	B1 – B4	1,775(1)
Si1 – Si2	2,595(0)	B2 – B3	1,785(1)
Si1 – B4	2,026(1)	B2 – B4	1,756(1)
Si2 – Si2	2,395(1)	B3 – B3 (interikosaedrisch)	1,718(1)
Si2 – B1	2,007(1)	B3 – B3 (intraikosaedrisch)	1,933(1)
Si2 – B2	1,973(1)	B3 – B4	1,791(1)
B1 – B2	1,811(1)	B3 – B4	1,807(1)
B1 – B3	1,780(1)	B4 – B4	1,866(1)
Winkel [°]			
Si1 – Si1 – B4	104,95(2)	Si2 – B1 – B4	120,44(5)
Si1 – Si1 – Si2	91,87(1)	Si2 – B1 – B3	119,03(3)
B4 – Si1 – B4	116,37(4)	Si2 – B1 – B2	123,26(5)
B4 – Si1 – Si2	142,30(2)	Si2 – B2 – B4	123,42(5)
B4 – Si1 – Si2	90,41(2)	Si2 – B2 – B3	117,85(3)
Si2 – Si1 – Si2	54,95(1)	Si2 – B2 – B1	119,60(5)
B1 – Si2 – B2	117,15(4)	Si1 – B4 – B3	128,27(4)
Si2 – Si2 – B2	120,61(3)	Si1 – B4 – B3	115,55(4)
Si1 – Si2 – B2	111,87(1)	Si1 – B4 – B2	130,21(4)
Si2 – Si2 – B1	122,24(3)	Si1 – B4 – B1	111,72(4)
Si1 – Si2 – B1	96,37(1)	Si1 – B4 – B4	119,48(2)
Si1 – Si2 – Si2	62,53(1)	Si1 – Si2 – Si1	121,55(1)

Tabelle 27: Interatomare Abstände und Winkel in SiB₃

Auf Basis der Daten aus der Kristallstrukturanalyse wurde ein theoretisches Pulverdiffraktogramm erstellt und dem gemessenen gegenübergestellt (Abb. 39).

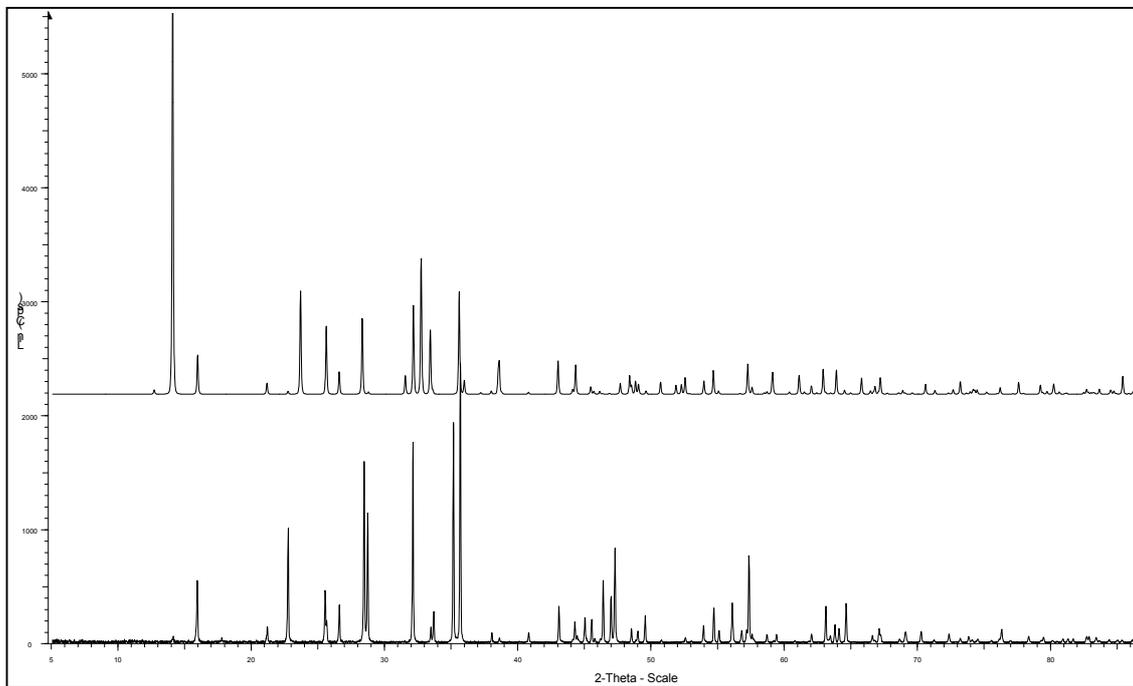


Abbildung 39: Theoretisches (oben) und gemessenes Pulverdiffraktogramm (unten) von SiB_3

Bei eingehender Betrachtung können trotz der erheblichen Textureffekte wesentliche Übereinstimmungen festgestellt werden. Ein großes Problem bei der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von Boriden liegt in der geringen Streukraft des Bors begründet. Bei den Siliciumboriden wird diese Problematik verstärkt durch die enorm hohe Streukraft des Siliciums, dessen intensive Reflexe selbst bei Anwesenheit geringster Reste das Pulverdiffraktogramm dominieren. Da sich die Intensitäten aller Reflexe immer an dem der größten Intensität orientieren, gehen viele Reflexe niedrigerer Intensität unter.

4.3.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von SiB_3 (Abb. 40) ist die bislang einzige unter den Siliciumboriden, in der keine partielle Substitution von Bor durch Silicium stattfindet. Die Siliciumatome verteilen sich auf zwei unterschiedliche Positionen und bilden so Si-Si-Hanteln. Die Icosaeder bestehen aus jeweils zwölf Boratomen und werden über die gegeneinander verdrehten Si-Si-Hanteln zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Aus der Art der Verknüpfung ergeben sich vier unterscheidbare Borpositionen.

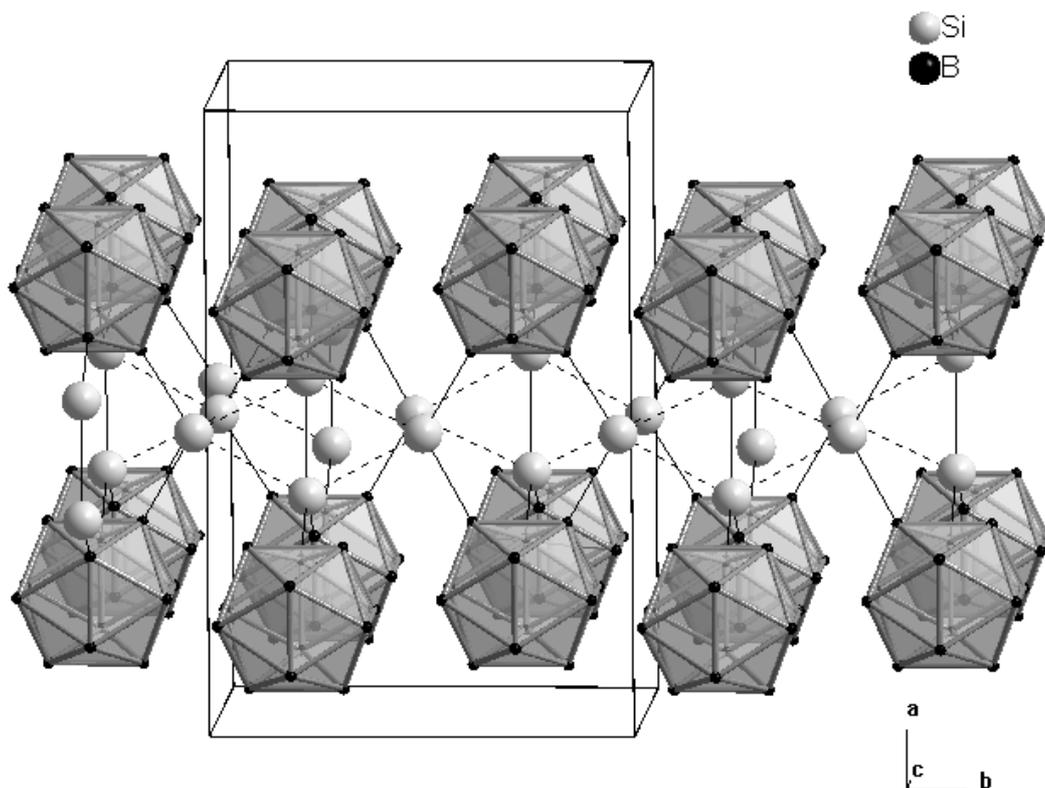


Abbildung 40: Struktur von SiB_3 . Die langen Si-Si-Abstände sind gestrichelt dargestellt.

Die Icosaeder bilden deckungsgleich übereinandergestapelte Schichten (Abb. 41), innerhalb derer die interikosaedrischen Bor-Bor-Abstände mit $1,718 \text{ \AA}$ signifikant kürzer sind als die intraikosaedrischen ($1,756 - 1,811 \text{ \AA}$).

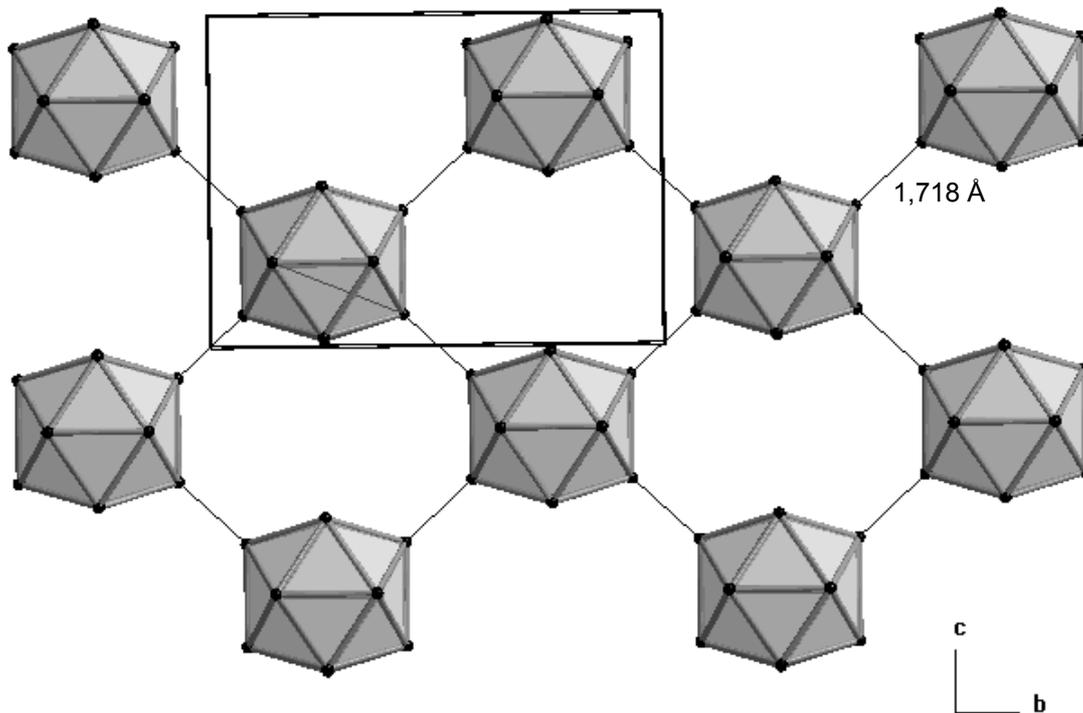


Abbildung 41: Schicht aus B_{12} -Ikosaedern aus der Struktur von SiB_3

Zwischen diesen Ikosaederschichten liegt jeweils eine verknüpfende Schicht aus Si-Si-Hanteln, die jeweils um 90° gegeneinander verdreht sind. Die Betrachtung der isolierten Schicht (Abb. 42) zeigt die zwischen den Bor-Ikosaedern liegenden Hantelstränge, wobei die Abstände innerhalb der Hanteln mit 2,332 bzw. 2,395 Å etwas kürzer als die zwischen zwei Hanteln (2,595 Å) ausfallen.

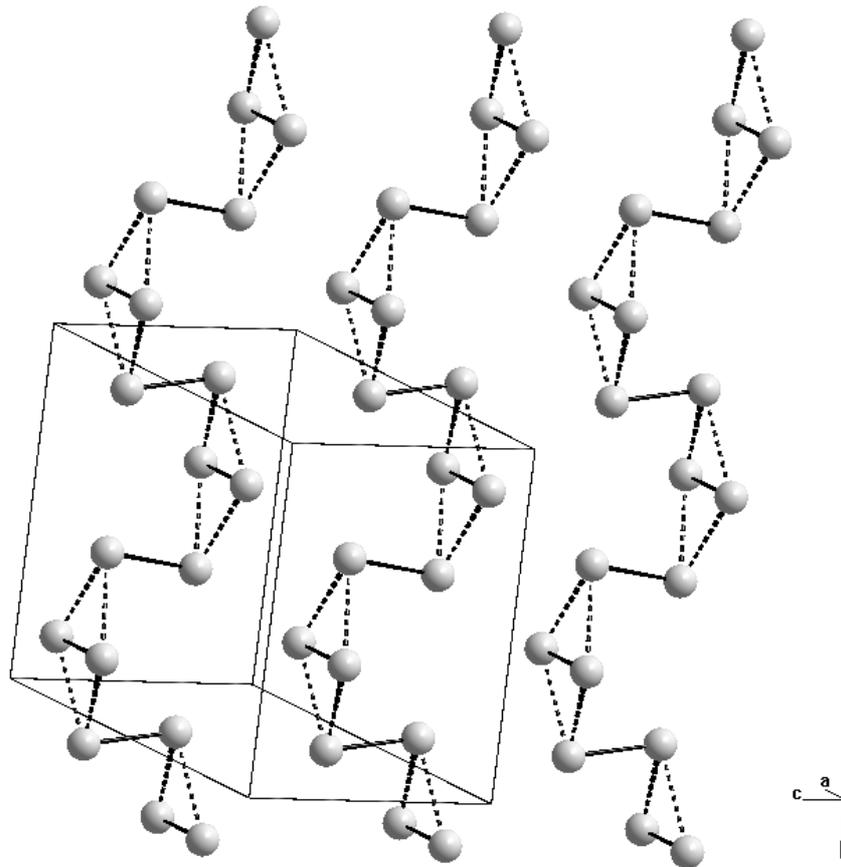


Abbildung 42: Si-Schicht im SiB_3 mit dick gezeichneten Si-Si-Einfachbindungen und gestrichelt gezeichneten langen Si-Si-Abständen

Das zentrale Strukturbauteil, das B_{12} -Icosaeder, kann aber auch als Wade-Cluster beschrieben werden^[114]. Durch die Anwendung der Regeln von K. Wade, die vor allem für Borane und ähnliche Verbindungen mit ausgeprägtem Elektronenmangel aufgestellt wurden, wird ein Zusammenhang zwischen Struktur und der Zahl der Valenzelektronen hergestellt.

Nach Wade benötigt ein stabiler n -atomiger closo-Cluster $2n + 2$ Gerüstelektronen. Hierfür werden die Koordinatensysteme aller Atome eines closo-Clusters zunächst mit ihren z -Achsen radial zur Mitte des Polyeders ausgerichtet. Die Kombination der s -Orbitale mit den p_z -Orbitalen führt für jedes Atom zu zwei sp -Hybridorbitalen, von denen eines in das Clusterinnere gerichtet ist, während das nach außen gerichtete zur Bindungsbildung mit anderen Atomen dient. Aus den verbliebenen p -Orbitalen bilden sich jeweils n bindende und n antibindende, die tangential zum Cluster

orientiert sind. Die kombinierten sp-Orbitale im Inneren des Clusters ergeben ein bindendes und $n - 1$ nichtbindende Orbitale.

Bei Betrachtung des B_{12} -Ikosaeders als Wade'scher closo-Cluster ergibt sich ein Mangel von zwei Elektronen für das Ikosaeder, der von den vier zugehörigen Siliciumatomen kompensiert werden muss. Aus der formalen Ladungsverteilung ergibt sich für SiB_3 in der entsprechenden Schreibweise die Zusammensetzung $[B_{12}]^{2-}[Si_4]^{2+}$. Jedem Si-Atom verbleiben also nach Kompensation des Elektronenmangels der Ikosaeder formal noch 3,5 Valenzelektronen, deren Verteilung in Abb. 43 deutlich wird.

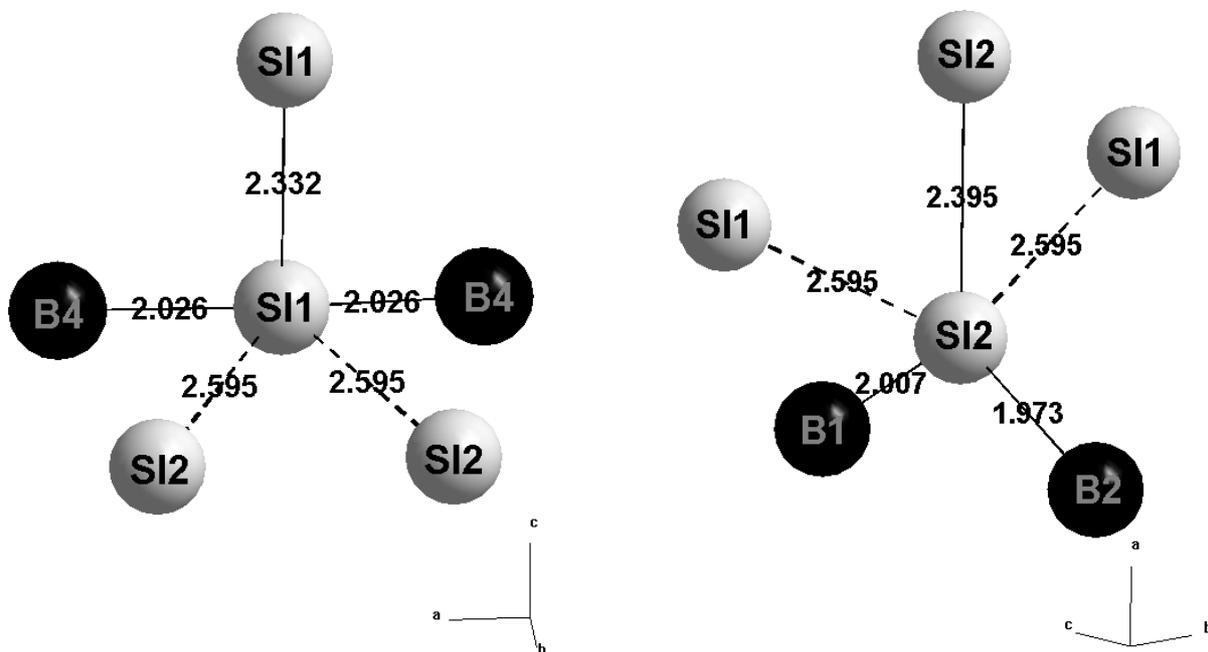


Abbildung 43: Umgebung von Si1 und Si2 in SiB_3 . Lange Si-Si-Bindungen sind gestrichelt dargestellt.

Die Untersuchung der Umgebung der zwei unterschiedlichen Si-Positionen zeigt, dass Si1 und Si2 jeweils drei gleichwertige 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen ausbilden, wovon eine zur Bildung einer Si-Si-Hantel benötigt wird. Über die zwei verbleibenden Bindungen werden die Ikosaeder miteinander verknüpft, wobei ein Si1-Atom jeweils zwei Ikosaeder aus verschiedenen Schichten, ein Si2-Atom zwei derselben Schicht verbrückt. Zusätzlich bildet jedes Si-Atom zwei lange Bindungen zu den benachbarten Hanteln aus. Die Bindungsordnung lässt sich nach der Regel von Pauling^[114] berechnen.

$$d_n = d_1 - 0,71 \text{ \AA} \log n$$

Gl. 9

n Bindungsordnung

d Bindungsabstand

4.3.4 Röntgenmikroanalyse

Die qualitativen EDX-Untersuchungen von mehreren Kristallen ergaben keinen Hinweis für den Einbau von Fremdelementen wie Kupfer oder andere Hilfsmetalle. Die Elementgehalte von Bor und Silicium wurden durch die WDX-Messungen quantifiziert, wofür auch in diesem Fall mehrere Kristalle an unterschiedlichen Oberflächenpunkten vermessen wurden. Die Mittelwerte der Messergebnisse sind in Tabelle 28 den berechneten theoretischen Werten gegenübergestellt.

SiB₃ – Ergebnisse der WDX-Untersuchung			
	w(Si) [%]	w(B) [%]	Si : B
theoretisch	46,41	53,59	1 : 3
WDX	46,40	53,58	1 : 3

Tabelle 28: Ergebnisse der WDX-Untersuchungen von SiB₃. Die angegebenen Werte repräsentieren Mittelwerte aus mehreren Messungen an einem Kristall.

Es konnten keinerlei Hinweise für den Einbau anderer Elemente (z.B. Kohlenstoff) gefunden werden.

4.3.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

4.3.5.1 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-spektroskopischen Messungen an SiB_3 wurden in einer CsI-Matrix im MIR- (4000 – 400 cm^{-1}) und FIR-Bereich (550 – 125 cm^{-1}) durchgeführt.

Das MIR-Spektrum (Abb. 44) weist vor allem im Bereich von 1100 – 400 cm^{-1} Absorptionsbanden auf, deren Auflösung jedoch meist ungenügend ist.

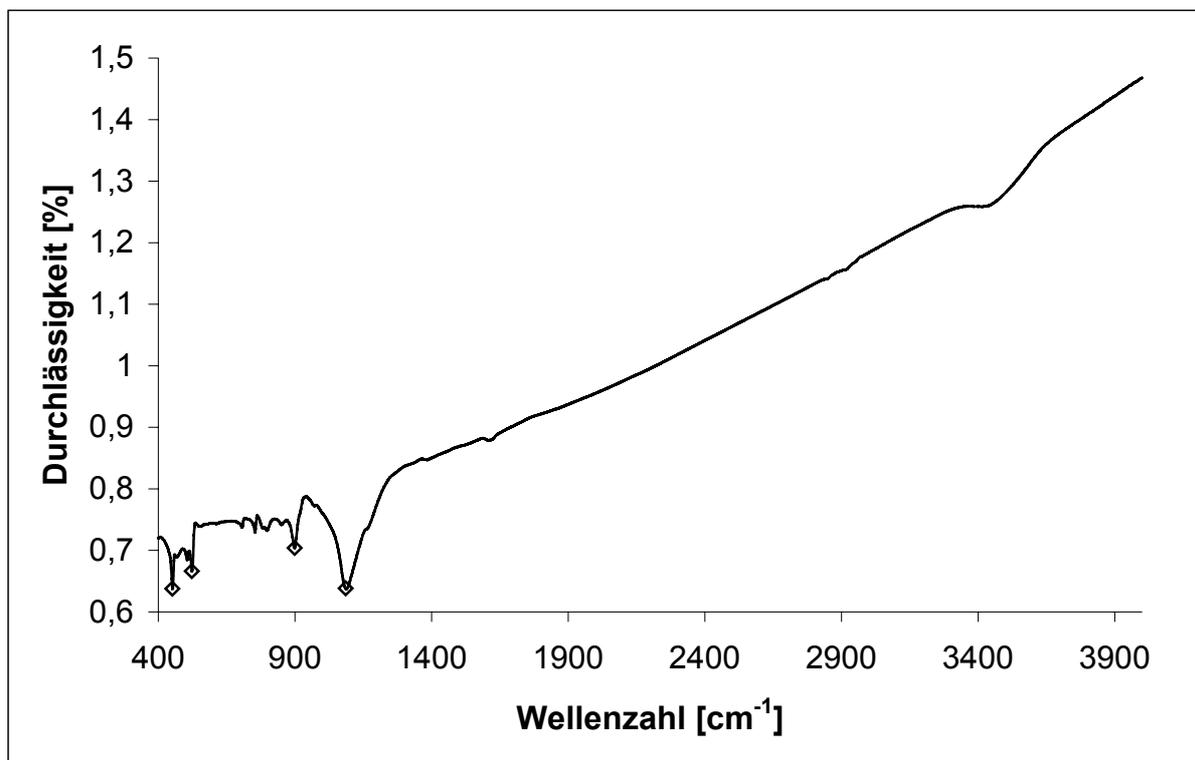


Abbildung 44: MIR-spektroskopische Messung von SiB_3

Die im Diagramm markierten Absorptionsbanden werden in Tabelle 29 aufgeführt und beschrieben.

Absorptionsbanden im MIR-Bereich				
Wellenzahl [cm^{-1}]	451	523	899	1088
Beschreibung	s	m	m	s

Tabelle 29: Absorptionsbanden im MIR-Spektrum von SiB_3 mit s = stark und m = mittel

Das FIR-Spektrum (Abb. 45) ist überraschend gut aufgelöst und zeigt mehrere starke Absorptionsbanden über den gesamten Messbereich.

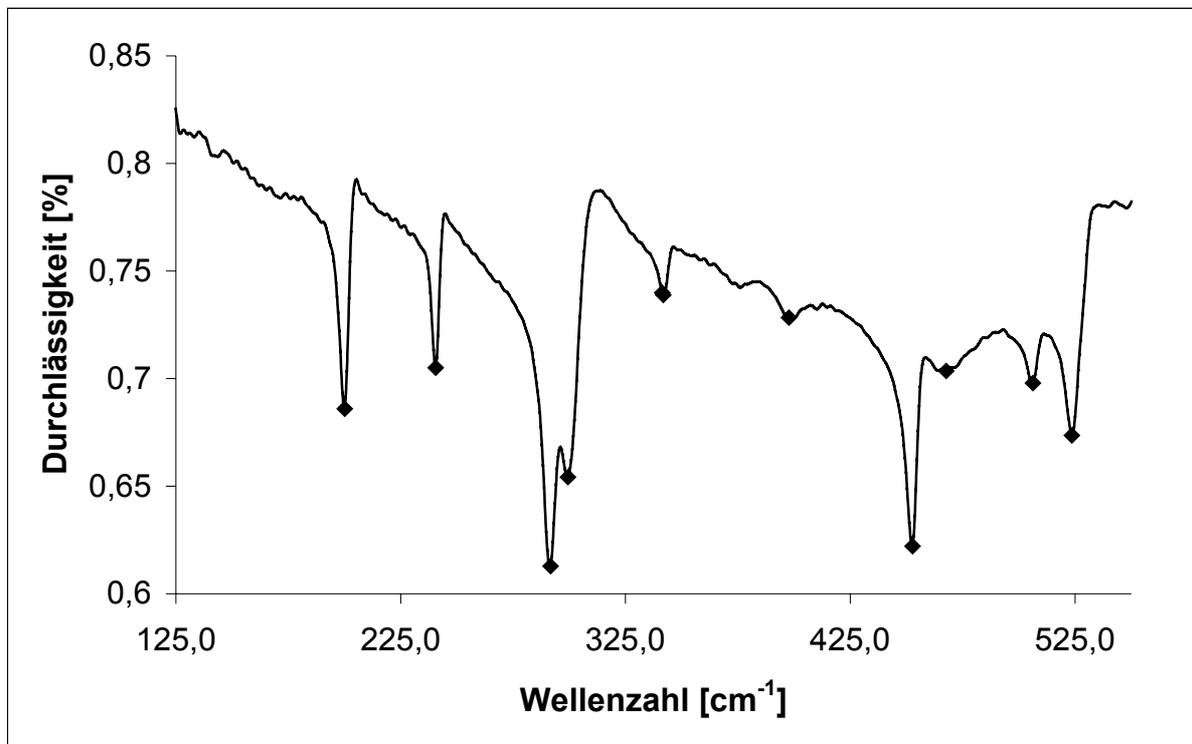


Abbildung 45: FIR-Spektrum von SiB₃

Die markierten Absorptionsbanden werden in Tabelle 30 aufgelistet und beschrieben.

Absorptionsbanden im FIR-Bereich										
Wellenzahl [cm ⁻¹]	201,1	240,6	291,2	298,9	341,8	397,3	452,7	467,2	505,7	523,6
Beschreibung	s	s	ss	s	m	w	ss	w	m	m

Tabelle 30: Absorptionsbanden im FIR-Spektrum von SiB₃ mit ss = sehr stark, s = stark, m = mittel und w = schwach

Aufgrund fehlender Vergleichswerte in der Literatur ist die Interpretation einzelner Schwingungsbanden nur schwer möglich. Die verwendeten Vergleichswerte (Tab. 31) stammen nahezu ausschließlich aus Molekülverbindungen, die den Schwingungsfrequenzen des Festkörpers nur bedingt gegenübergestellt werden

können, da durch die Gitterschwingungen im Kristallgitter häufig eine Verschiebung zu höheren Frequenzen erfolgt.

Vergleichswerte für Schwingungsfrequenzen			
Bindung	Frequenzbereich [cm ⁻¹]	Verbindung	Literatur
B – B	705 - 805	Na ₂ B ₁₂ H ₁₂	[115]
B – C	710 - 1180	CH ₃ BCl ₂	[115]
Si – C	530 - 870	(CH ₃) ₃ SiCl	[115]
B – B	1234 - 1063	β-rh. Bor	[96]
B – B	1075 - 1003	B ₄ C	[95]

Tabelle 31: Vergleichswerte für Schwingungsfrequenzen

Mit den Informationen aus den Untersuchungen von β-rhomboedrischem Bor und B₄C kann die Absorptionsbande im MIR-Spektrum bei 1088 cm⁻¹ einer Bor-Bor-Streckschwingung zugeordnet werden. Da die Mehrzahl der anderen Absorptionen im Bereich unterhalb 500 cm⁻¹ auftreten, sind diese als Deformations- und Gitterschwingungen einzuordnen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von β-rhomboedrischem Bor ergaben für die Bor-Bor-Biegeschwingungen einen Frequenzbereich von 333 – 475 cm⁻¹.

4.3.5.2 Raman-spektroskopische Untersuchungen

Das Raman-Spektrum von SiB₃ (Abb. 46) korreliert gut mit den Ergebnissen der infrarotspektroskopischen Untersuchungen. Die Mehrzahl der Banden liegt im Wellenzahlenbereich bis 500 cm⁻¹, wobei die Interpretation und Zuordnung dieser einzelnen Banden auch hier an fehlenden Vergleichsdaten scheitert.

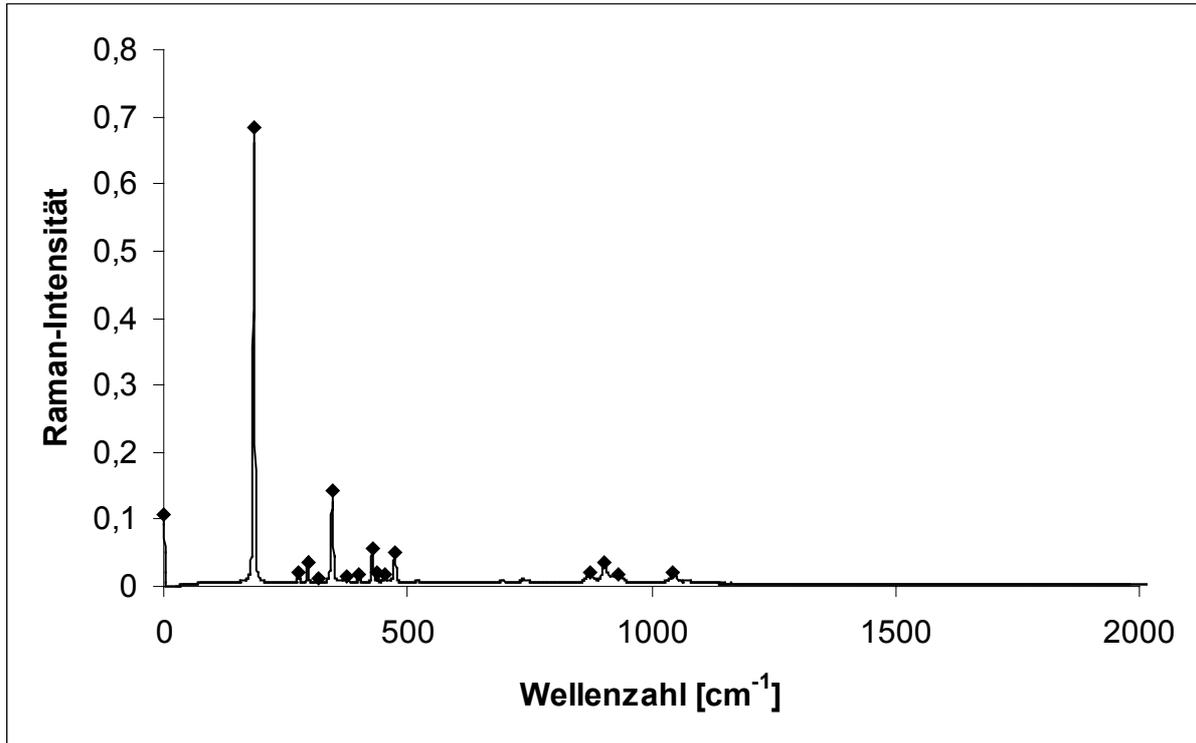


Abbildung 46: Raman-Spektrum von SiB₃

Eine vergleichende Betrachtung der Raman-Banden mit den Absorptionsbanden der IR-Spektren ergibt signifikante Übereinstimmungen. Die bereits erwähnte Häufung der Bandenlagen im Bereich zwischen 180 und 500 cm⁻¹ findet sich ebenso im IR-Spektrum wieder wie ein nahezu „leerer“ Wellenzahlenbereich von etwa 500 bis 900 cm⁻¹. Die im Raman-Spektrum nur schwachen Bandenlagen bei 900 bis 1044 cm⁻¹ stimmen mit dem entsprechenden Wert der nur unzulänglich aufgelösten MIR-Absorptionsbande von 1088 cm⁻¹ gut überein.

Die im Diagramm markierten Messwerte und ihre zugehörige Beschreibung werden in Tabelle 32 angegeben.

Bandenlagen im Raman-Spektrum			
Wellenzahl [cm⁻¹]	Beschreibung	Wellenzahl [cm⁻¹]	Beschreibung
0	s	429	m
186	ss	439	ww
277	w	452	ww
295	w	474	m
316	ww	875	w
346	s	903	w
373	ww	931	w
401	ww	1044	ww

Tabelle 32: Bandenlagen im Raman-Spektrum von SiB₃ mit ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und ww = sehr schwach

4.3.5.3 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Das UV/Vis-Spektrum (Abb. 46) von SiB₃ zeigt eine Absorptionskante bei 580 nm und stimmt somit gut mit der rubinroten Farbe der Kristalle überein.

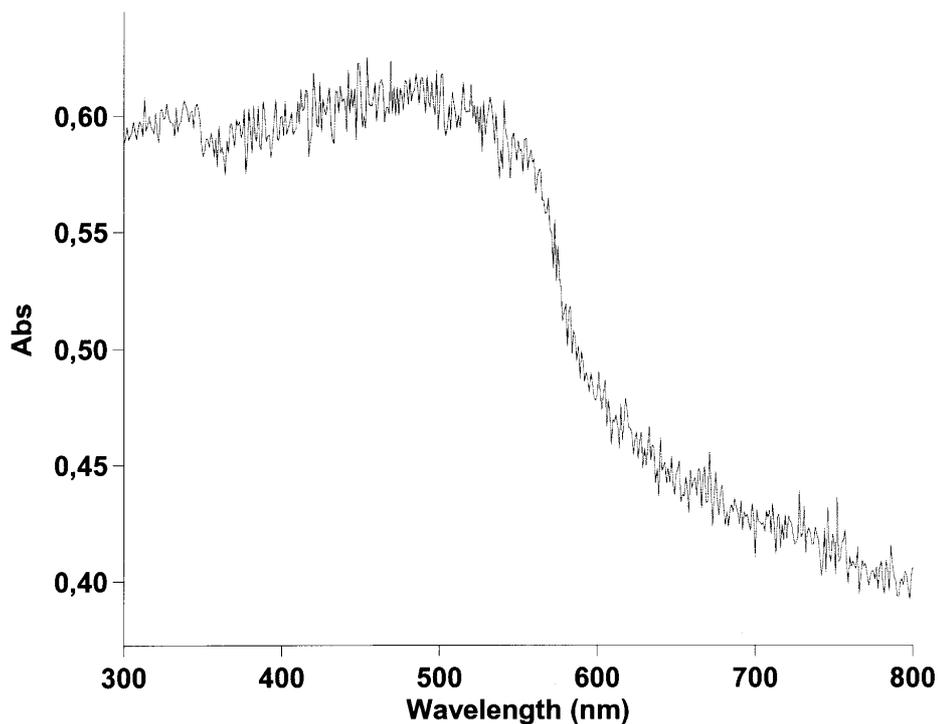


Abbildung 47: UV/Vis-Spektrum von SiB₃

Die Absorption entspricht einer Bandlücke von ca. 2,2 eV und ist charakteristisch für das optische Verhalten von Halbleitern.

4.3.6 Thermoanalytische Untersuchungen

SiB₃ ist der bislang einzige bekannte Vertreter der Siliciumboride mit genauer stöchiometrischer Zusammensetzung, in dem Borpositionen nicht partiell durch Siliciumatome besetzt werden. Den vielfältigen Erwartungen bezüglich der thermischen Stabilität und anderer Materialeigenschaften (z.B. Korrosionsverhalten) liegen jedoch nur theoretische Überlegungen zugrunde, da im Rahmen dieser Arbeit SiB₃ erstmals synthetisiert werden konnte und somit keinerlei Vergleichsdaten existieren. Zur Charakterisierung eventueller Phasenübergänge und zum thermischen Abbau bieten sich differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen an.

Ca. 10 mg SiB_3 wurde über einen Temperaturbereich von 20 – 1400 °C unter einem konstanten Argon-Gasstrom (100 mm/min) mit einer Aufheizrate von 10 °C/min thermoanalytisch untersucht. Die DTA-Kurve (Abb. 47) weist außer einer vernachlässigbaren Wölbung in endothermer Richtung keinen deutlichen Peak auf, der einen Phasenübergang anzeigt.

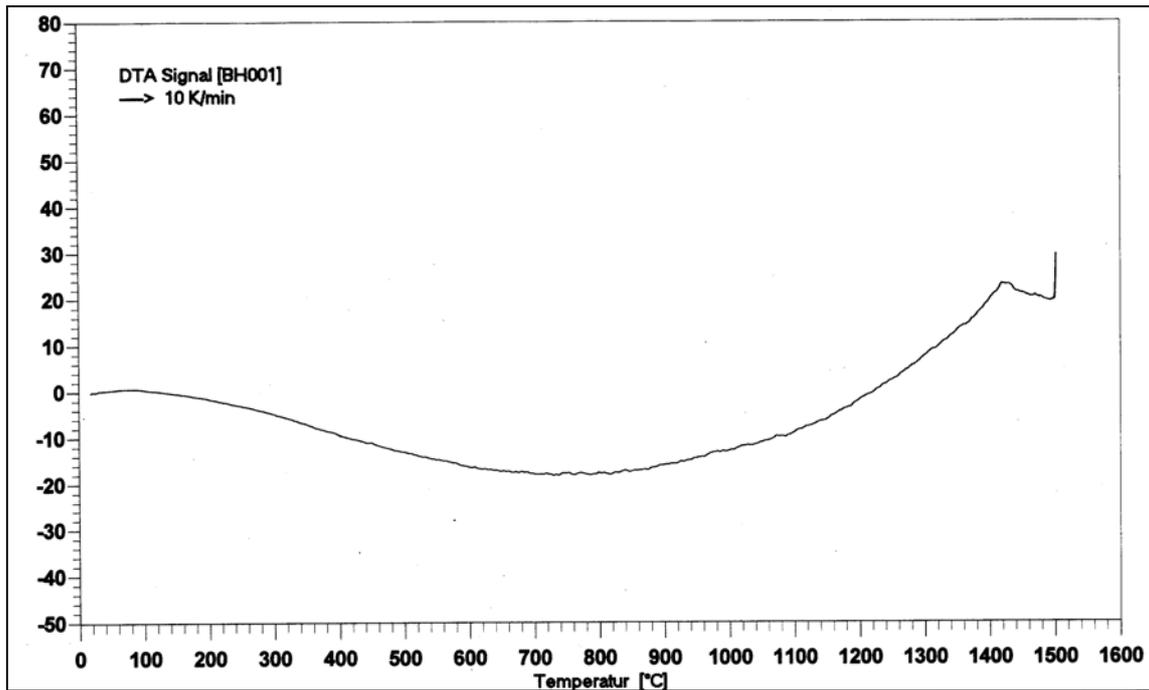


Abbildung 48: Differentialthermoanalytische Untersuchung von SiB_3 bis 1400 °C

Die thermische Stabilität von SiB_3 bis 1400 °C wird durch das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung (Abb. 48) gestützt, die in diesem Temperaturbereich keinen thermischen Abbau erkennen lässt. Die geringfügige Massenzunahme von 6,2 % wird durch Verunreinigungen der Probensubstanz verursacht, da die Anwesenheit von Spuren überschüssiger Edukte oder Nebenprodukte nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

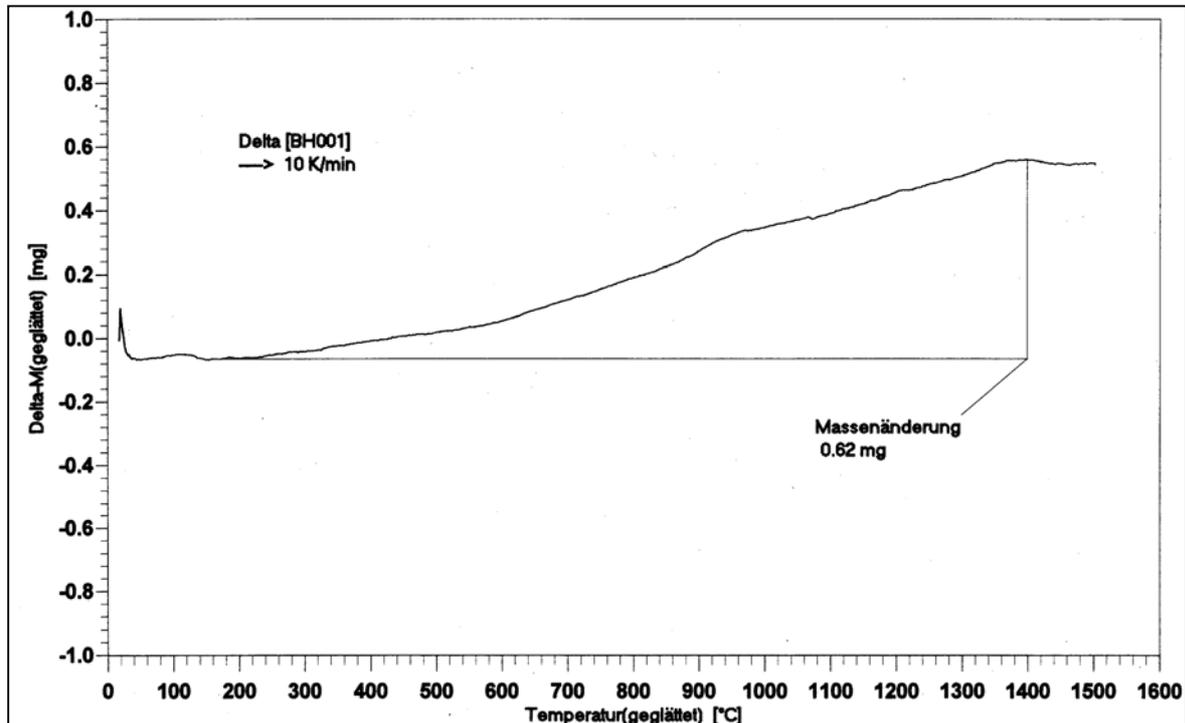


Abbildung 49: Thermogravimetrische Kurve von SiB₃

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde eine nahezu phasenreine kristalline Probe eingesetzt, die nach der Messung optisch und röntgenographisch keinerlei Veränderungen erkennen ließ.

4.3.7 Härtebestimmung

Zur Bestimmung der Mikrohärtigkeit nach Vickers sind entsprechend große Kristalle von guter Qualität erforderlich (Kantenlänge > 0,3 mm). Die zu geringe Größe der isolierten SiB₃-Einkristalle verhinderte die Ermittlung des Härtegrades durch Mittelung über die Werte unabhängiger Messungen an verschiedenen Messpunkten. Die sehr kleinen und dünnen Kristalle (Abb. 49) wurden bereits bei geringer Prüflast in die Polymermatrix gedrückt oder brachen, sofern die Justierung des Geräts auf einen gewählten Messpunkt erfolgreich war.

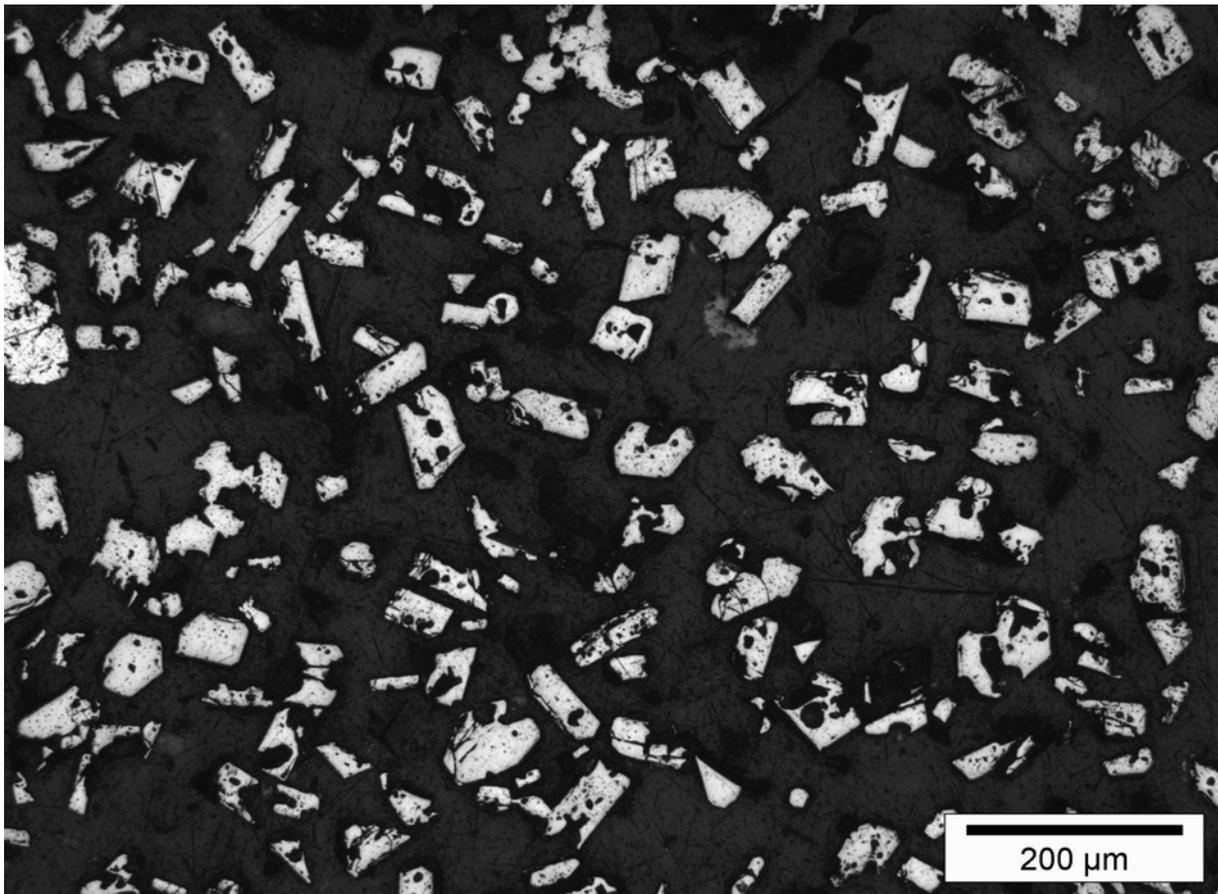
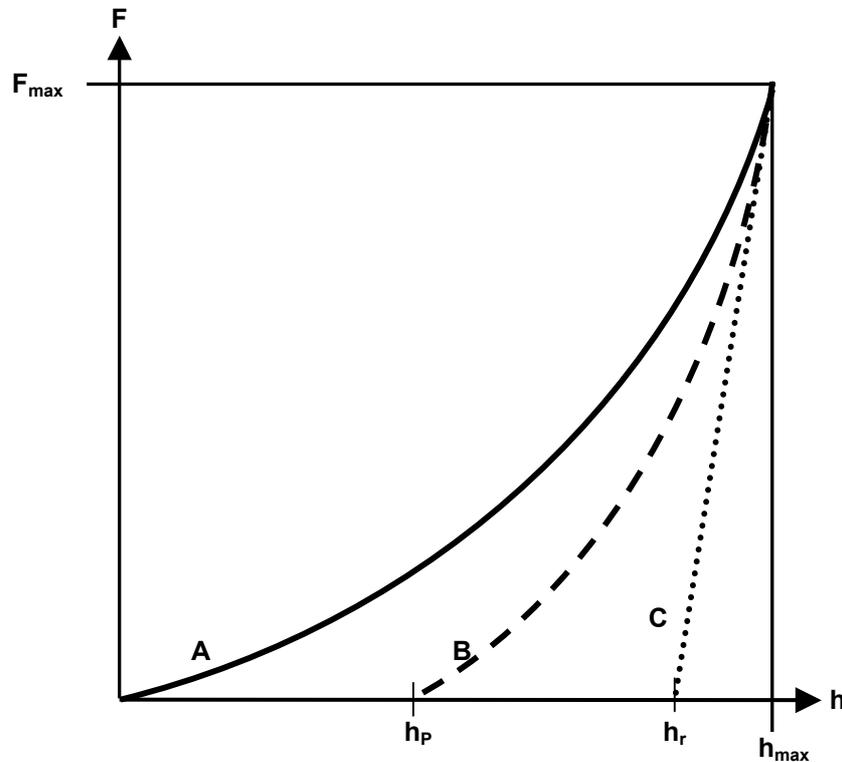


Abbildung 50: SiB₃-Kristallschüttung in der Polymermatrix

Der Härtegrad kann jedoch auch an kleinen Kristallen durch Bestimmung der Universalhärte ermittelt werden, die alle plastischen und elastischen Anteile der Verformung enthält. Bei der Härteprüfung nach Vickers werden die relevanten Messwerte erst nach Rücknahme der Prüflast bestimmt, wodurch die elastischen Verformungsanteile unberücksichtigt bleiben, während die Bestimmung der Universalhärte hingegen unter wirkender Prüfkraft erfolgt.

Die Justage des Geräts auf einzelne Messpunkte kann bei sehr kleinen Kristallen umgangen werden, indem ein definierter Bereich der Kristallschüttung in der Polymermatrix „abgerastert“ wird. Aus den Kraft-Weg-Verlaufskurven ergeben sich zahlreiche Messwerte, die zunächst grob nach Qualitätsmerkmalen sortiert werden. Messwerte aus Eindrücken in die Kunststoffmatrix oder von nur teilweise getroffenen Kristallen werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, was durch Vergleich mit Angaben aus der entsprechenden DIN-Norm^[116] schnell abgeschätzt werden kann. Die übrigen Messwerte zeigen eine statistische Verteilung nach Gauss, aus deren Mittelwert sich der Härtegrad bestimmt. Die Universalhärte wird aus der Steigung der

Kraft-Weg(Eindringtiefen)-Kurve bestimmt, während sich der elastische Eindringmodul, der mit dem Elastizitätsmodul des Probenwerkstoffes vergleichbar ist, aus der Steigung der Tangente ermittelt lässt, die an die Prüfkraftrücknahme-Kurve im Punkt F_{\max} angelegt ist (Abb. 47).



- F** Prüfkraft [N]
- F_{\max}** maximal aufgebrauchte Prüfkraft [N]
- h** Eindringtiefe bei wirkender Prüfkraft [mm]
- h_p** bleibende Eindringtiefe nach Rücknahme der Prüfkraft [mm]
- h_r** Schnittpunkt der Tangente an die Kurve B bei F_{\max} mit der Achse der Eindringtiefe [mm]
- h_{\max}** maximale Eindringtiefe bei F_{\max} [mm]
- A** Kurve der Prüfkraftzunahme
- B** Kurve der Prüfkraftrücknahme
- C** Tangente an Kurve B bei F_{\max}

Abbildung 51: Schematische Darstellung einer Kraft-Eindringweg-Kurve bei Härteuntersuchungen

Die Universalhärte von SiB_3 wurde anhand von zwei verschiedenen Prüflasten (20 mN und 50 mN) bestimmt, wobei die Aufbringung der Last sowie deren Rücknahme jeweils 20 Sekunden in Anspruch nahm. Die Haltezeit der Prüflast betrug jeweils fünf

Sekunden. Tabelle 32 gibt die gemittelten Universalhärtegrade bei einer Prüflast von 20 mN und 50 mN nebst Standardabweichung und elastischem Eindringmodul an.

SiB₃ - Mikrohärtigkeit nach Vickers		
Prüfkraft 20 mN	HV [GPa]	E-Modul [GPa]
Mittelwert	30,80	143
Standardabweichung	4,94	27
Prüfkraft 50 mN	HV[GPa]	E-Modul [GPa]
Mittelwert	25,0	128
Standardabweichung	0,9	10

Tabelle 33: Härtegrade und elastische Eindringmodule für SiB₃ bei verschiedenen Prüflasten

Den Vergleich des Härtegrades von SiB₃ mit den Werten verschiedener keramischer Substanzen und borreicher Boride zeigt Tabelle 34.

Vergleich der Härte verschiedener Substanzen		
Substanz	Mikrohärte [GPa]	Literatur
Fensterglas	10	[117]
Diamant	115,8 – 129,5	[117]
α-Al₂O₃	12 – 23	[117]
BN kubisch	46	[117]
B₄C	32 – 44	[117]
SiC	25 – 36,5	[117]
β-rhomboedrisches Bor	33,6	[95]
CuB₋₄₁	41	[95]
ScB₋₂₈	41	[95]

CrB_{~41}	40,4	[95]
FeB_{~49}	40,2	[95]
SiB₃ (50 mN)	25,0	diese Arbeit

Tabelle 34: Gegenüberstellung des Härtegrades von SiB₃ mit Werten verschiedener borreicher Boride und keramischer Substanzen

4.4 Einbau von Silicium und Kupfer in β -rhomboedrisches Bor

Die borreichen Boride standen in den letzten Jahrzehnten im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsarbeiten^{[85]-[97]}, die sich in erheblichem Maße mit der Aufklärung von Zusammensetzungen und strukturellen Gegebenheiten befassten. Die unterschiedlichen Modifikationen von elementarem Bor (tetragonal, α - und β -rhomboedrisch) dienten dabei oft als Grundlage, von der sich viele Strukturen der borreichen Phasen ableiten ließen. Vor allem β -rhomboedrisches Bor, das aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus Boratomen besteht, scheint prädestiniert für die Bildung borreicher Boride zu sein, da die Struktur verschiedene Hohlräume aufweist, die den Einbau unterschiedlich großer Fremdatome ermöglichen. Wie bereits erwähnt werden hauptsächlich Atome der Übergangsmetalle und Elemente mit nur teilweise besetzten p-Orbitalen eingebaut, von welchen mittlerweile eine stattliche Anzahl so genannter fester Lösungen in β -rhomboedrischem Bor bekannt sind (s. Kap. 3.3).

1981 veröffentlichten Vlasse et al.^[74] Strukturdaten einer borreichen Phase SiB_{~36}, die erstmals durch Untersuchung von Einkristallen erhalten wurden. Die Analyse der Kristallstrukturdaten erbrachte dabei einerseits bereits bekannte Strukturmerkmale aus Untersuchungen fester Lösungen von Übergangsmetallen in β -rhomboedrischem Bor, wies aber andererseits einige strukturelle Besonderheiten auf, die erstmals in einer dem β -rhomboedrischen Bor isotypen Verbindung beobachtet wurden. Der hohe Gütefaktor (R-Wert: 5,4 %) der Strukturanalyse verweist auf eine gute Übereinstimmung der Struktur mit dem bei der Verfeinerung verwendeten Modell.

Die Betrachtung der Temperaturfaktoren zeigt in Diskrepanz dazu jedoch für wenigstens zwei der ermittelten Atompositionen abnorme Abweichungen.

Die Untersuchung der strukturellen Verwandtschaft der borreichen Boride zu β -rhomboedrischem Bor erfordert zunächst eine grundlegende Betrachtung der ausgesprochen komplexen Struktur dieser Elementmodifikation (s. Kap. 3.1). Die große Anzahl von Atomen in der Elementarzelle ist einer übersichtlichen Betrachtung der einzelnen Atompositionen und vor allem der verschiedenen Hohlräume innerhalb der Struktur jedoch hinderlich. Für das Verständnis zur Besetzung der verschiedenen Hohlräume sowie der partiellen Substitution von Bor durch Silicium auf bestimmten Atompositionen zu erlangen, ist die Einbeziehung der Strukturdaten des β -rhomboedrischen Bors und der isotypen borreichen Übergangsmetall-Boride hilfreich.

Die Untersuchungen zum Einbau von Silicium in β -rhomboedrisches Bor im Rahmen dieser Arbeit orientierten sich überwiegend an den aus der Fachliteratur bekannten Synthesewegen und Strukturdaten. Die experimentellen Angaben zur Darstellung von kristallinem SiB_{-36} aus der Kristallstrukturbeschreibung von Vlasse et al. sind jedoch unvollständig und manchmal ungenau. So entstanden den Literaturangaben zufolge die untersuchten SiB_{-36} -Kristalle aus Reaktionsgemischen der in Pulverform eingesetzten Elemente, wobei der Siliciumgehalt in den Eduktmischungen zwischen 0 und 15 at.% Si variierte. Der Beschreibung nach erfolgte die Synthese in Bornitrid-Tiegeln, in welchen die Pulvermischungen unter Argonatmosphäre für eine Stunde einer Reaktionstemperatur von 1600 °C ausgesetzt und dann schnell abgekühlt wurden. Zu Aufheiz- und Abkühlraten waren keine Informationen erhältlich.

Die Reproduktion nach bereits beschriebenen Syntheserouten scheiterte zudem häufig auch aufgrund fehlender technischer Möglichkeiten. So wurden nach Literaturangaben qualitativ hochwertige SiB_{-36} -Kristalle mithilfe der Zonenschmelztechnik bei 2000 °C aus einer Bor-Siliciumschmelze gezüchtet.

Den erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen und den damit verbundenen technischen Schwierigkeiten sollte durch den bereits mehrfach erfolgreichen Einsatz von Metallschmelzen nach der Hilfsmetallbadmethode begegnet werden. Dabei ist die Einbeziehung des binären Phasendiagramms von Bor und dem jeweils eingesetzten Hilfsmetall unerlässlich, da so bereits im Vorfeld der Synthese wichtige

Informationen über eventuell existierende borreiche Phasen des betreffenden Metalls gewonnen und unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden können.

Von Gallium, Indium und Zinn sind bislang keine binären Boride bekannt, während eine borreiche Phase von Germanium der Zusammensetzung GeB_{-90} existiert. Für feste Lösungen von Kupfer in β -rhomboedrischem Bor wird in der Literatur von einigen borreichen Phasen mit unterschiedlichem Kupfergehalt^{[87],[90],[91],[94]} berichtet, die aus Kupferschmelzen bei 1500 °C dargestellt wurden. Die Existenz dieser binären Metall-Boride bedeutet dabei nicht zwangsläufig den Ausschluss für den Einsatz als Hilfsmetall, erfordert jedoch die Ausdehnung der Betrachtung auf das entsprechende binäre Metall-Bor-System und gegebenenfalls bekannte ternäre Verbindungen.

Die außergewöhnlich komplexe Strukturchemie der borreichen Boride ist im Wesentlichen auf den Elektronenmangel von Bor zurückzuführen. Die Neigung zur Ausbildung von Bor-Bor-Bindungen bei zunehmendem Borgehalt spiegelt sich im häufig strukturbestimmenden B_{12} -Ikosaeder wieder, das ebenfalls unter Elektronenmangel leidet und zu dessen Kompensation den Einbau von Fremdatomen begünstigt. Die dadurch erreichte Stabilisierung der Struktur zeigt sich im refraktären Charakter borreicher Boride, was die ohnehin problematische quantitative Analyse dieser Phasen noch erschwert.

4.4.1 Darstellung und Eigenschaften der borreichen Phasen

Aus einer Kupferschmelze konnten erstmals schwarze glänzende Kristalle erhalten werden, deren optisches Erscheinungsbild sowohl den von Vlasse et al. beschriebenen SiB_{-36} -Kristallen^[74] als auch den von Higashi et al. synthetisierten CuB_{23} -Kristallen^[90] entsprach. Dafür wurden die Pulver von Silicium und Bor in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen mit einem Überschuss Kupfer versetzt. Die ersten messbaren Kristalle entstanden in einer Mischung aus 0,0852 g Silicium, 0,2946 g Bor und 9,6208 g Kupfer (stöchiometrisches Verhältnis Si:B:Cu = 1/9/50) im Rohofen. Die zu Tabletten ($\varnothing = 10\text{mm}$) gepressten Edukte in Al_2O_3 -Tiegeln wurden unter einem konstanten Argongasstrom bei Anwesenheit einer Titangettersubstanz mit 300 °C/h auf 1100 °C erhitzt. Nach 10 Stunden wurde in zwei

Stufen abgekühlt (mit 5 °C/h auf 800 °C, dann mit 100 °C/h auf Raumtemperatur). Die Entfernung von überschüssigem Kupfer erfolgte nasschemisch in 150 ml halbkonzentrierter Salpetersäure innerhalb von 24 Stunden.

Nach der Aufarbeitung lagen viele kleine schwarze Kristalle mit metallischem Glanz vor. Die Mehrzahl konnte aufgrund ihrer zu geringen Größe und schlechten Kristallqualität nicht für röntgenographische Messungen herangezogen werden. In Ansätzen mit hohem Borgehalt fanden sich vereinzelt etwas größere Kristalle, deren Größe derartige Untersuchungen zuließen, auch wenn die Kristallqualität weiterhin schlecht war. Durch gezielte Änderung der Reaktionsparameter und Zusammensetzungen sollte in weiteren Versuchsreihen eine Verbesserung in Bezug auf Größe und Qualität der Kristalle erreicht werden. Tabelle 35 zeigt eine Auswahl der Reaktionsansätze mit Kupfer als Hilfsmetall, aus denen messbare Kristalle isoliert werden konnten sowie ihrer zugehörigen Reaktionsparameter.

Reaktionsansätze unter Verwendung von Kupfer als Hilfsmetall				
Si [g]	B [g]	Cu [g]	Verhältnis Si : B : Cu	T_{max} [°C]
0,0853	0,2628	9,6520	1 : 8 : 50	1100
0,0853	0,2626	9,6520	1 : 8 : 50	1300
0,0859	0,1985	9,7158	1 : 6 : 50	1300
0,0854	0,2627	9,6519	1 : 8 : 50	1500
0,0859	0,1983	9,7158	1 : 6 : 50	1500
0,0864	0,1330	9,7805	1 : 4 : 50	1500
0,1508	0,5226	6,8265	1 : 9 : 20	1100
0,1510	0,5226	6,8266	1 : 9 : 20	1300
0,1519	0,4683	6,8798	1 : 8 : 20	1300
0,1595	0,1228	7,2177	1 : 2 : 20	1300
0,1533	0,4128	6,9339	1 : 7 : 20	1500
0,1543	0,3568	6,9889	1 : 6 : 20	1500

0,1581	0,1828	7,1590	1 : 3 : 20	1500
0,1595	0,1228	7,2178	1 : 2 : 20	1500
0,2808	0,8647	6,3544	1 : 8 : 10	1100
0,2891	0,6680	6,5430	1 : 6 : 10	1100
0,3027	0,3496	6,8479	1 : 3 : 10	1100
0,2768	0,9590	6,2641	1 : 9 : 10	1300
0,2808	0,8649	6,3544	1 : 8 : 10	1300
0,2850	0,7679	6,4471	1 : 7 : 10	1300
0,2935	0,5650	6,6417	1 : 5 : 10	1300
0,3027	0,3495	6,8479	1 : 3 : 10	1300
0,2852	0,7680	6,4475	1 : 7 : 10	1500
0,2939	0,5654	6,6411	1 : 5 : 10	1500
0,3028	0,3498	6,8480	1 : 3 : 10	1500
0,4998	1,3466	5,6535	1 : 7 : 5	1100
0,5570	0,6432	6,3000	1 : 3 : 5	1100
0,4873	1,5006	5,5123	1 : 8 : 5	1300
0,5413	0,8338	6,1252	1 : 4 : 5	1300
0,4998	1,3468	5,6535	1 : 7 : 5	1500
0,5130	1,1845	5,8025	1 : 6 : 5	1500
0,5416	0,8337	6,1249	1 : 4 : 5	1500
0,6666	2,3093	4,5243	1 : 9 : 3	1100
0,6902	2,1255	4,6846	1 : 8 : 3	1100
0,6664	2,3090	4,5242	1 : 9 : 3	1300
0,7427	1,7155	5,0418	1 : 6 : 3	1300

0,8388	0,9684	5,6929	1 : 3 : 3	1300
0,6665	2,3089	4,5245	1 : 9 : 3	1500
0,7428	1,7157	5,0416	1 : 6 : 3	1500
0,8387	0,9687	5,6929	1 : 3 : 3	1500

Tabelle 35: Ausgewählte Reaktionsansätze unter Verwendung von Kupfer als Hilfsmetall

Die optische Untersuchung der Produkte aus Ansätzen vergleichbarer Zusammensetzungen durch das Lichtmikroskop zeigte, dass mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Steigerung von Größe und Anzahl der Kristalle einhergeht. Positive Auswirkungen auf die Kristallqualität konnten nicht festgestellt werden. Die größten Kristalle (bis $\varnothing = 0,5$ cm) wurden für alle Versuchsreihen bei einer Maximaltemperatur von 1500 °C erhalten und wiesen starke Verwachsungen auf. Kleinere Kristalle waren zusätzlich häufig zusammengewachsen, was zur Bildung von teilweise riesigen „Agglomeraten“ führte, deren Erscheinungsbild unter dem Lichtmikroskop dem von Seeigeln ähnelte.

Die Verringerung der Menge an zugefügtem Hilfsmetall führte zunächst zur Bildung von großen, stark verwachsenen Kristallen von schlechter Qualität. Versuche, zusammengewachsene Kristallen durch Abbrechen voneinander zu trennen oder durch Zertrümmern ein geeignetes Kristallstück aus einem Agglomerat mehrerer Kristalle zu erhalten, scheiterten am Bruchverhalten der äußerst harten Kristalle. Die erforderliche starke mechanische Krafteinwirkung führte ausnahmslos zum Zersplittern der Kristalle in kleine und winzige Bruchstücke. Mit abnehmender Dicke der Splitter und Bruchstücke stieg ihre Transparenz, wodurch sie häufig braun bis gelb erschienen.

Die Kristalle aus den Ansätzen mit dem geringsten Hilfsmetallgehalt waren zwar von kleinerer Größe, wiesen dafür jedoch weniger Neigung zum Zusammenwachsen auf und bildeten das Hauptprodukt. Innerhalb dieser Versuchsreihe konnte wiederum eine positive Auswirkung von höheren Maximaltemperaturen auf Ausbeute und Größe der Kristalle festgestellt werden. Der Vergleich mit Ansätzen mit höheren Kupferanteilen ergab jedoch, dass die weitere Reduktion der Hilfsmetallmenge

ausschließlich negative Auswirkungen auf Ausbeute, Größe und Qualität der Kristalle hat.

Nach der Veränderung des Hilfsmetallgehaltes wurde nun die zugegebene Siliciummenge variiert. Die Erhöhung des Siliciumgehalts hatte dabei deutliche Auswirkungen auf die Produktbildung, da in den Ansätzen mit Siliciumüberschuss ausschließlich Kristalle von SiB_6 entstanden waren.

Die schlechte Kristallqualität und die damit verbundene Problematik der eindeutigen Identifizierung und Charakterisierung der Produkte veranlassten weitere Versuchsreihen mit anderen Hilfsmetallen. Erneut hierfür wurden Reaktionsgemische verschiedener Zusammensetzungen unterschiedlichen Temperaturprogrammen unterworfen, um den Einfluss des Hilfsmetalls auf das Reaktionsverhalten und dessen eventuelle Beteiligung an der Reaktion selbst zu untersuchen.

Der Einsatz von Zinn als Hilfsmetall führte dabei zur vereinzelt Bildung kleiner schwarzer Kristalle (Tab. 36), die jedoch nur in Ansätzen mittleren Borgehalts bei 1500 °C entstanden, wofür die Eduktmischungen zu Tabletten ($\varnothing = 6\text{mm}$) gepresst in Korundtiegeln unter einem konstanten Argongasstrom bei Anwesenheit einer Titangettersubstanz im Rohofen mit 300 °C/h auf Reaktionstemperatur erhitzt wurden. Nach einer Haltezeit von 10 Stunden wurde in drei Stufen abgekühlt, zunächst mit 5 °C/h bis 1000 °C, dann mit 10 °C/h bis 800 °C und 100 °C/h bis Raumtemperatur.

Reaktionsansätze unter Verwendung von Zinn als Hilfsmetall				
Si [g]	B [g]	Sn [g]	Verhältnis Si : B : Sn	T_{max} [°C]
0,0415	0,0800	0,8785	1 : 5 : 5	1500
0,0422	0,0649	0,8927	1 : 4 : 5	1500

Tabelle 36: Reaktionsansätze mit Zinn als Hilfsmetall

Die erhaltenen Kristalle waren stark verwachsen und wiesen eine ähnlich schlechte Qualität auf wie die Produkte aus Kupferschmelzen.

Der Einsatz von Gallium, Germanium und Indium verlief erfolglos, wobei aus Germaniumschmelzen keinerlei kristalline Reaktionsprodukte erhalten werden

konnten. Aus Gallium- und Indiumschemelzen erhaltene Kristalle konnten als SiB_6 identifiziert werden.

Höhere Maximaltemperaturen erforderten den Einsatz anderer Reaktionsöfen und Tiegelmaterien. Für die Versuchsreihen bei Temperaturen von 1700 °C und 1900 °C im Graphit-Hochtemperaturofen kam Graphit und Bornitrid als Tiegelmateriel zum Einsatz. Dafür wurden Eduktmischungen verschiedener Zusammensetzungen mit Kupfer als Hilfsmetall zu Tabletten ($\varnothing = 6$ mm) gepresst und bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen in verschiedene Tiegel eingebracht. Während bei Einsatz von Graphittiegeln ausschließlich die Bildung der Carbide von Bor und Silicium beobachtet werden konnte, entstanden in Tiegeln aus Bornitrid überwiegend schwarze Kristalle in Form kleiner Säulen und Stäbchen, die zu vergleichsweise riesigen stacheligen Agglomeraten zusammengelagert waren. Die Reaktionsmischungen wurden hierfür zunächst mit 500 °C/h auf 1700 °C bzw. 1900 °C erhitzt und nach einer Stunde durch Abschalten des Ofens abgekühlt. Tabelle 37 gibt eine Auswahl der Ansätze in Bornitridtiegeln.

Reaktionsansätze unter Verwendung von Kupfer als Hilfsmetall in BN-Tiegeln				
Si [g]	B [g]	Cu [g]	Verhältnis Si : B : Cu	T_{max} [°C]
0,1268	0,4391	1,4316	1 : 9 : 5	1700
0,1333	0,3589	1,5077	1 : 7 : 5	1700
0,1406	0,2705	1,5890	1 : 5 : 5	1700
0,1529	0,1175	1,7293	1 : 2 : 5	1700
0,0649	0,1999	0,7350	1 : 8 : 5	1900
0,0667	0,1795	0,7536	1 : 7 : 5	1900
0,0702	0,1352	0,7948	1 : 5 : 5	1900
0,0721	0,1112	0,8166	1 : 4 : 5	1900
0,0766	0,0586	0,8649	1 : 2 : 5	1900

Tabelle 37: Ausgewählte Ansätze unter Verwendung von Kupfer als Hilfsmetall und Bornitrid als Tiegelmateriel

Da auch in diesen Ansätzen geringe Mengen der Bor- und Siliciumcarbide gefunden wurde, kam ein weiteres Modell eines Bornitridtiegels zur Verwendung. Die beiden Tiegeltypen unterschieden sich nur bezüglich der Befestigung ihrer Deckel, der im ersten Fall nur lose aufgelegt werden konnte, nun aber über ein Gewinde mit dem Tiegel verschraubt wurde. Die Reaktionsmischungen wurden wiederum für die Dauer einer Stunde einer Maximaltemperaturen von 1700 °C bzw. 1900 °C ausgesetzt und durch Abschalten des Ofens schnell abgekühlt. Die Analyse der Produkte zeigte, dass Kohlenstoff auch in Tiegel mit fest verschraubtem Deckel gelangt, da in beiden Tiegeltypen geringe Mengen von Borcarbid entstanden waren.

Während durch die Erhöhung der Maximaltemperatur keine Unterschiede bei der Produktbildung und -verteilung festgestellt werden konnten, zeigten bereits kleine Abänderungen der Abkühlrate in Hochtemperaturexperimenten bei 1900 °C deutlichen Einfluss, da nahezu ausschließlich Carbide entstanden.

4.4.2 Die Problematik bei röntgenographischen Untersuchungen

In der Abhängigkeit der Reflexintensität von der Elektronenzahl der zur untersuchenden Atome bei röntgenographischen Methoden zeigt sich bereits ein wesentliches Problem der Analyse borreicher Boride. Aufgrund seiner niedrigen Kernladungszahl ist Bor wie auch andere leichte Hauptgruppenelemente (z.B. Kohlenstoff) nur bedingt röntgenographisch lokalisierbar. Der refraktäre Charakter der borreichen Phasen erschwert durch die erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen zudem häufig den Zugang zu Einkristallen, was die Möglichkeiten der Strukturanalyse entscheidend einschränkt.

Die vielen borreichen Phasen, die dem β -rhomboedrischen Bor strukturverwandt sind, sorgen durch den Einbau der Fremdatome in die verschiedenen Hohlräume des dreidimensionalen Bornetzwerks, den dabei unterschiedlichen Besetzungsgraden sowie im Falle von Silicium, Scandium und Germanium der zusätzlich auftretenden partiellen Substitution auf bestimmten Borpositionen für eine enorme strukturchemische Vielfalt. Die Strukturparameter dieser Boride unterscheiden sich dabei kaum von denen des β -rhomboedrischen Bors. In Tabelle 38 sind die Gitterkonstanten einiger borreicher Phasen aufgeführt.

Gitterkonstanten borreicher Boride der Raumgruppe $R\bar{3}m$			
Verbindung	Gitterkonstante a [Å]	Gitterkonstante c [Å]	Literatur
β-rhom. Bor	10,925	23,814	[38],[39]
SiB₋₃₆	11,01	23,90	[74]
CuB₂₃	10,985	23,925	[90]
CuB₋₂₈	10,970	23,890	[87]
MnB₋₂₃	10,988	23,994	[87]
ScB₋₂₈	10,966	24,088	[85]
CrB₋₄₁	10,964	23,848	[86]
GeB₋₉₀	10,958	23,962	[92]
FeB₋₄₉	10,951	23,861	[88]

Tabelle 38: Gitterparameter borreicher Boride

Die Betrachtung der Gitterkonstanten zeigt, dass eine Unterscheidung der borreichen Phasen von Silicium und Kupfer aufgrund der geringen Differenz der Parameter nicht möglich ist.

Die schlechte Qualität der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristalle verhinderte in den meisten Fällen eine Strukturbestimmung, da die gemessenen Datensätze nur selten überhaupt verfeinert werden konnten. Die Gitterparameter der gemessenen Kristalle sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Gitterparameter der gemessenen Kristalle			
Kristall	Gitterkonstante a [Å]	Gitterkonstante c [Å]	Volumen [Å³]
1	11,054(3)	24,212(8)	2562(1)
2	11,091(8)	23,992(16)	2556(4)
3	11,022(2)	24,059(5)	2531(1)
4	11,022(2)	23,934(5)	2518(1)

5	11,029(1)	24,007(2)	2529(1)
6	11,028(1)	24,015(4)	2530(1)
7	11,021(1)	23,961(4)	2520(1)
8	11,019(5)	24,000(14)	2523(2)
9	11,018(1)	24,229(3)	2547(1)
10	11,005(3)	24,014(9)	2519(2)
11	11,039(6)	24,031(13)	2536(3)
12	11,048(4)	24,088(9)	2546(2)
13	11,018(2)	24,034(5)	2527(1)
14	11,054(4)	24,135(11)	2554(2)
15	10,981(2)	24,025(6)	2509(1)
16	11,022(1)	24,032(4)	2529(1)
17	11,019(3)	24,050(8)	2529(1)

Tabelle 39: Gitterparameter der gemessenen Kristalle

Die Gitterkonstanten a stimmen gut mit den Literaturwerten von SiB_{-36} überein. Auffällig sind jedoch die sehr hohen Werte für die c -Gitterkonstanten, die in dieser Größenordnung auch in anderen festen Lösungen der Übergangsmetalle in β -rhomboedrischen Bor nicht beobachtet werden können. Diese Aufweitung des Kristallgitters in c -Richtung deutet darauf hin, dass Kupfer und Silicium gleichzeitig eingebaut sein könnten.

Unterstützend wurde deshalb eine Mikrobereichsanalyse durchgeführt, die Aufschluss über die eingebauten Fremdatome geben sollte. Die dafür notwendige Probenpräparation gestaltete sich aufgrund der meist sehr geringen Größe der Kristalle als schwierig, weshalb eine zuverlässige quantitative Analyse unmöglich wurde. In der rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines dieser Kristalle (Abb. 52) sind die unregelmäßigen Bruchflächen am Rand gut zu erkennen, was die Schwierigkeiten zum Auffinden geeigneter Oberflächenmesspunkte deutlich macht.

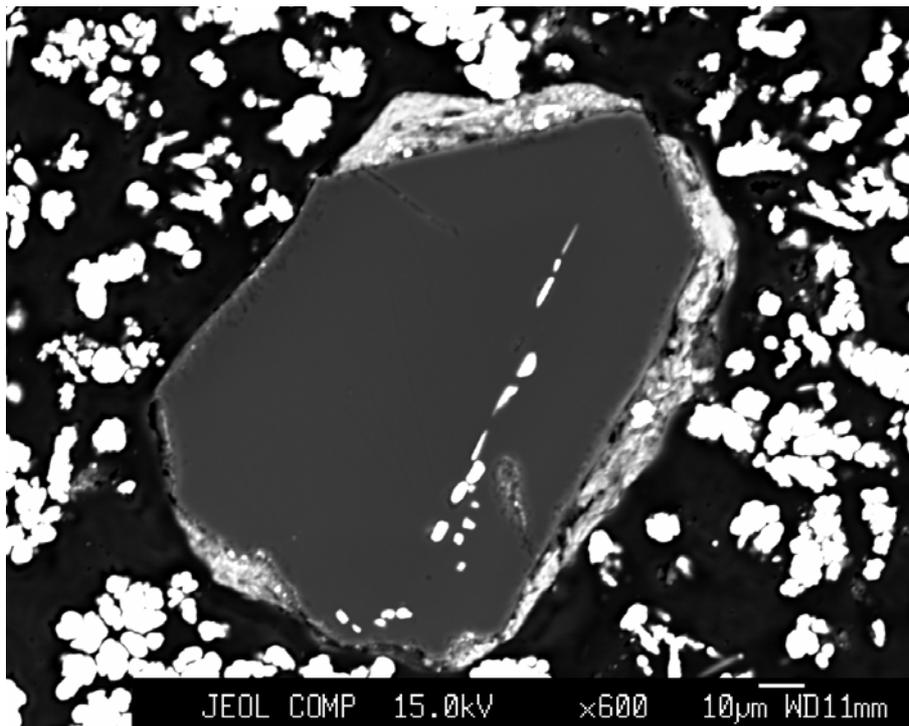


Abbildung 52: Aufnahme eines Kristalls der borreichen Phasen unter dem Rasterelektronenmikroskop

Die aus Kupferschmelzen erhaltenen Kristalle zeigten bei der WDX-Untersuchung aber in mehreren Fällen nicht nur den zu erwartenden Einbau von Kupfer an, sondern ließen einen gleichzeitigen Einbau von Silicium vermuten, während andere Fremdatome wie Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff durch die Messergebnisse ausgeschlossen werden konnten. Da Qualität und Größe der röntgendiffraktometrisch gemessenen Kristalle die Präparation für die Mikrobereichsanalyse meist nicht zuließ, die Datensätze zur Strukturbestimmung der WDX-untersuchten Kristalle jedoch nicht zur Verfeinerung geeignet waren, können quantitativ keine Aussagen zur Zusammensetzung der untersuchten Phasen gemacht werden. Der qualitative Vergleich der aus der Literatur (Tab. 40) bekannten Strukturdaten und Einbaumodalitäten für SiB_{-36} und CuB_{23} zeigt jedoch, dass generell ein gleichzeitiger Einbau von Silicium und Kupfer in β -rhomboedrisches Bor nicht ausgeschlossen werden kann.

Vergleich der Daten zur Besetzung der Hohlräume und der relevanten Borpositionen in borreichen Phasen mit Kupfer und Silicium							
Struktur	A1	A2	D	E	B13	B16	Substitution
SiB _{~36} ^[74]	46,4 %	4,8 %	0	0	73,9 %	0	Si↔B1 13,3 %
CuB ₂₈ ^[87]	6,1 %	0	43,1 %	50,5 %	61 %	21 %	
CuB ₂₃ ^[90]	8 %	0	46 %	61 %	69 %	13 %	

Tabelle 40: Gegenüberstellung der Literaturangaben zur Besetzung von Hohlräumen und relevanten Borpositionen in borreichen Phasen mit Silicium und Kupfer

In den festen Lösungen von Kupfer in β -rhomboedrischen Bor werden die Kupferatome überwiegend in die Hohlräume D und E eingebaut, die in SiB_{~36} überhaupt nicht besetzt sind. Der von Silicium bevorzugte A1-Hohlraum hingegen wird von Kupfer nur in geringem Maße besetzt. Der Einbau von Siliciumatomen in den A2-Hohlraum steht in keinerlei Konkurrenz zu den Kupferatomen, ebenso wie die partielle Substitution von Bor durch Silicium auf der B1-Position. Als problematisch könnten sich jedoch die unterschiedlichen Besetzungsgrade der Borpositionen B13 und B16 erweisen, da die Besetzung der Zwischenräume A1 und D sich unmittelbar auf diese auswirkt. Im direkten Vergleich zeigen die borreichen Kupferphasen eine deutlich niedrigere Besetzung für die Position B13 als im SiB_{~36}, das für die Position B16 keine Besetzung aufweist. Diese Position ist jedoch in den festen Lösungen von Kupfer in β -rhomboedrischem Bor in nicht unerheblichem Maße besetzt.

Die WDX-Messungen wurden an jeweils unterschiedlichen Oberflächenpunkten verschiedener Kristalle vorgenommen. Die erhaltenen Messwerte der Kristalle, in denen neben Kupfer auch Silicium gefunden werden konnte, wiesen für die verschiedenen Oberflächenmesspunkte eine hohe Übereinstimmung auf und waren reproduzierbar, was auf die mögliche Existenz einer ternären borreichen Phase im System Si-B-Cu hinweist.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer binärer Siliciumboride sowie die Untersuchung bereits bekannter Phasen dieses Systems.

Durch die Anwendung der Hilfsmetallbadmethode konnte ein einfacherer Zugang zu diesen Verbindungen durch eine entscheidende Absenkung der Reaktionstemperaturen aufgezeigt werden. Erstmals wurden Kristalle von Siliciumboriden aus Metallschmelzen gezüchtet, deren Qualität Einkristallstrukturuntersuchungen zuließ.

Die Struktur der umstrittenen Verbindung $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ wurde anhand von Einkristallen untersucht, die aus einer Kupferschmelze bei einer Temperatur von 1100 °C synthetisiert wurden. Dabei konnte durch die Einkristallstrukturanalyse die ungewöhnliche Mischbesetzung von Atompositionen durch Bor und Silicium innerhalb der Ikosaeder bestätigt werden. Die bis heute existierenden Unstimmigkeiten innerhalb der Struktur von $\text{SiB}_{2,89-4,3}$, die im wesentlichen aus den äußerst kurzen mittleren Bindungsabständen (1,721 Å) der Positionen mit Mischbesetzung zwischen den Ikosaedern resultierten, konnten anhand der aktuellen Daten ausgeräumt werden. Der größere Atomradius des Siliciumatoms und der damit verbundene erhöhte Raumbedarf verursacht dabei die Aufspaltung der gemischt besetzten $18h$ -Lage in zwei Positionen, die um etwa 0,3 Å voneinander entfernt sind. Die sich aus diesem Splitting ergebenden Abstände zwischen den Ikosaedern zeigen mit 1,800 Å und 2,072 Å erstmals plausible Werte (Abb. 53). Durch WDX-Untersuchungen konnte die Anwesenheit von Kohlenstoff in dieser Phase ausgeschlossen werden.

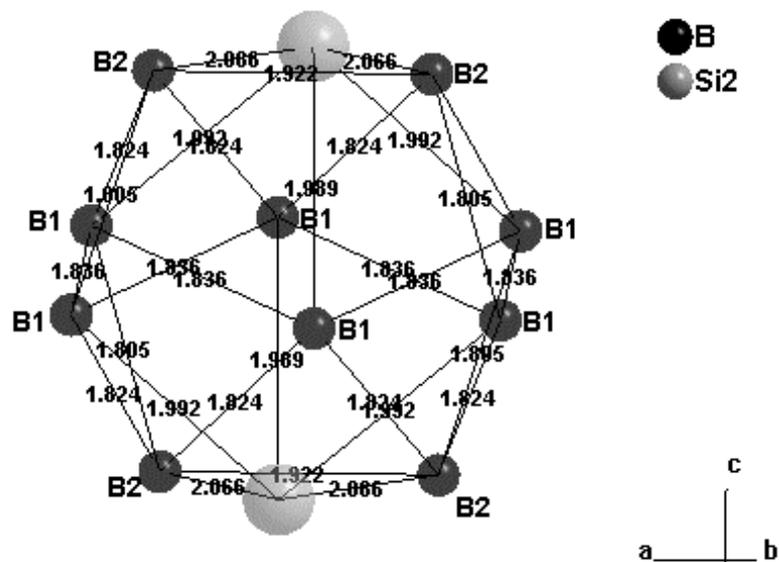


Abbildung 53: Verzerrtes Icosaeder in $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ mit partieller Substitution

SiB_6 konnte erstmals aus Metallschmelzen reproduziert werden, wobei die Reaktionstemperatur von bisher angegebenen $1900\text{ }^\circ\text{C}$ auf $1300\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden konnte. Die Überprüfung der Struktur durch Einkristallmessungen bestätigten im wesentlichen den bislang bekannten Aufbau aus verschiedenen zusammengesetzten Icosaedern, Icosihexaedern und Einzelatomen. Für die von Bor und Silicium eingenommenen Mischpositionen innerhalb der Polyeder ergaben die Untersuchungen wiederum eine Aufspaltung in zwei um $0,2 - 0,3\text{ \AA}$ voneinander entfernte Atomlagen, die erstmals zu plausiblen Bindungsabständen dieser Positionen zwischen den Polyedern führten. Die einzelnen Atompositionen innerhalb der aus den Polyedern gebildeten Cluster werden im Unterschied zu bisherigen Angaben jedoch nur von Siliciumatomen besetzt, wobei die Atome Si1 und Si2, deren Positionen jeweils zur Hälfte besetzt werden, die Icosaeder mit partieller Substitution benachbarter Cluster über Si-Si-Hanteln verknüpfen, während diese Icosaeder innerhalb der Cluster sowohl untereinander als auch mit dem zentralen B_{12} -Icosaeder durch zwei einzelne Atome verbunden sind. Aus der Strukturverfeinerung wurde die Zusammensetzung dieser Phase mit $\text{SiB}_{5,73}$ bestimmt. Die Anwesenheit von Kohlenstoff wurde durch WDX-Untersuchungen ausgeschlossen.

Erstmalig konnte mit SiB_3 ein binäres Siliciumborid stöchiometrischer Zusammensetzung dargestellt und charakterisiert werden (Abb. 54).

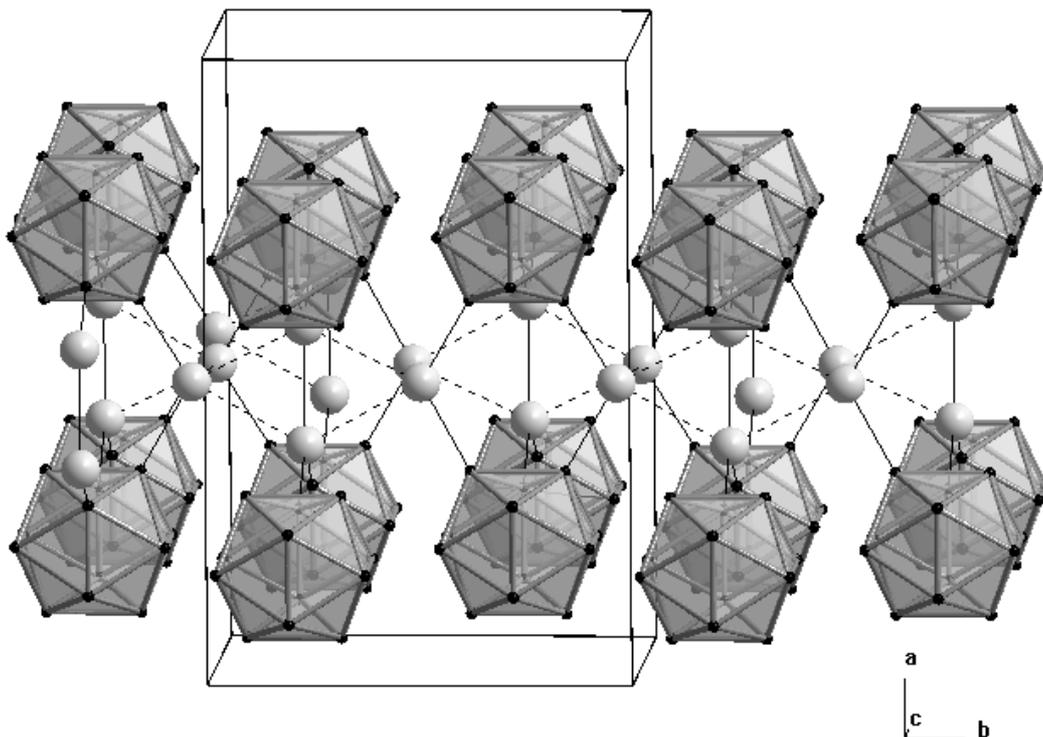


Abbildung 54: Kristallstruktur von SiB_3

Der Syntheseweg über Metallschmelzen ermöglichte dabei die für Boride erstaunlich niedrige Reaktionstemperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Die anhand von Einkristallen aufgeklärte Struktur zeigt keinerlei partielle Substitution innerhalb der Icosaeder, die deckungsgleiche Schichten bilden. Die B_{12} -Icosaederschichten sind über eine Schicht aus Si-Si-Hanteln miteinander verknüpft, wobei diese um jeweils 90 ° gegeneinander verdreht angeordnet sind. Die stöchiometrische Zusammensetzung konnte durch Röntgenmikrobereichsanalyse bestätigt werden. Zur Charakterisierung wurden zudem verschiedene schwingungsspektroskopische und thermoanalytische Untersuchungen an phasenreinen Proben vorgenommen, die der Verbindung eine hohe thermische Beständigkeit (DTA, TG) sowie Halbleitercharakter (UV-Vis) attestieren. Die Ergebnisse aus IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen den kovalenten Bindungscharakter ebenso wie die Berechnungen der Bindungsordnung anhand der Einfachbindungsraden nach Pauling und Baur. Die

Mikrohärtebestimmung nach Vickers erbrachte für SiB_3 einen Wert von 25 GPa, der im Bereich der für borreiche Boride bekannten Härtewerte liegt.

Die borreichen Phasen von Silicium und Kupfer konnten nicht eindeutig identifiziert werden. In umfangreichen Untersuchungen zu Darstellung und Charakterisierung konnte jedoch gezeigt werden, dass der Weg über die Hilfsmetalltechnik durchaus zur Zucht von Einkristallen geeignet ist. Durch Mikrobereichsanalyse konnten Hinweise auf die Existenz einer ternären Phase im System Si-B-Cu gefunden werden, der bei Gegenüberstellung der bislang bekannten Einbaumodalitäten in borreichen Phasen von Silicium und Kupfer durchaus möglich erscheint. Aus den bei Einkristalluntersuchungen erhaltenen Gitterkonstanten lässt sich schließen, dass beide Elemente eingebaut werden.

6 Ausblick

Im binären System Silicium-Bor bleibt für die Zukunft viel Aufklärungsarbeit zu leisten. Die von den borreichen Phasen bislang bekannten vielfältigen Materialeigenschaften bei einer gleichzeitig geringen Dichte sind bereits von besonderem Interesse für Weltraumforschung und Elektronikindustrie. Dabei sind gerade die Boride des Siliciums für die Materialwissenschaften von besonderer Bedeutung, weil diese Phasen an Luft bis 1500°C stabil sind und eine sehr geringe Wärmeausdehnung aufweisen. Für die Anwendungen ist das chemische Verhalten im Bereich moderater Temperaturen bezüglich der Gleichgewichtsphasen und der Bildung ternärer Phasen wichtig.

Die Siliciumboride stehen bezüglich der Untersuchung dieser Eigenschaften noch am Anfang. Vor allem die borreiche Seite des Phasendiagramms ist nach wie vor schlecht charakterisiert, was besonders im schwierigen Zugang zu diesen Verbindungen durch die hohen Reaktionstemperaturen begründet liegt. Die Fragen und Unsicherheiten in der Strukturbestimmung der borreichen Phase SiB_{-36} werden nur aufgeklärt werden können, wenn es in Zukunft gelingt, einen geeigneten Weg zur Zucht von Einkristallen bei moderaten Temperaturen zu finden, wofür die Hilfsmetallbadtechnik einen guten Ansatz liefert. Die Charakterisierung dieser äußerst stabilen Phasen erfordert auch künftig den Einsatz mehrerer voneinander unabhängiger Analysemethoden (z.B. spektroskopische, magnetische, röntgenographische Messungen), die Strukturaufklärung durch Neutronenbeugungsexperimente ergänzt werden sollten. Aus der Neigung zum Einbau von Fremdelementen in β -rhomboedrisches Bor zum Ausgleich des für Bor charakteristischen Elektronenmangels ergeben sich durch den Syntheseweg über die Hilfsmetallbadtechnik wahre Spielwiesen für den Festkörperchemiker, da bislang nur wenige ternäre Phasen existieren.

By using auxiliary metals SiB_6 was reproduced at a temperature of $1300\text{ }^\circ\text{C}$ which is much lower than known synthesis temperatures at about $1900\text{ }^\circ\text{C}$. The examination of the structure by single crystal X-ray measurements confirmed that the structure is built by icosahedra, icosihexahedra and single atoms. The positions with partial substitution within the polyhedra are again splitted into two with a distance of $0.2 - 0.3\text{ \AA}$ and corresponding bond lengths. Contrary to former results the single atom positions are only occupied by silicon. The half-occupied single atom positions of Si1 and Si2 connect icosahedra with partial substitution of neighboured clusters by building Si-Si dumb-bells. Within a cluster these icosahedra are connected by the isolated atoms Si3 and Si4 with one another as well as with the central boron icosahedron. The composition $\text{SiB}_{5.73}$ of this phase was confirmed by structure refinement. WDX measurements again demonstrated the absence of carbon. For the first time a stoichiometric silicon boride SiB_3 was synthesized and characterized (Figure 54).

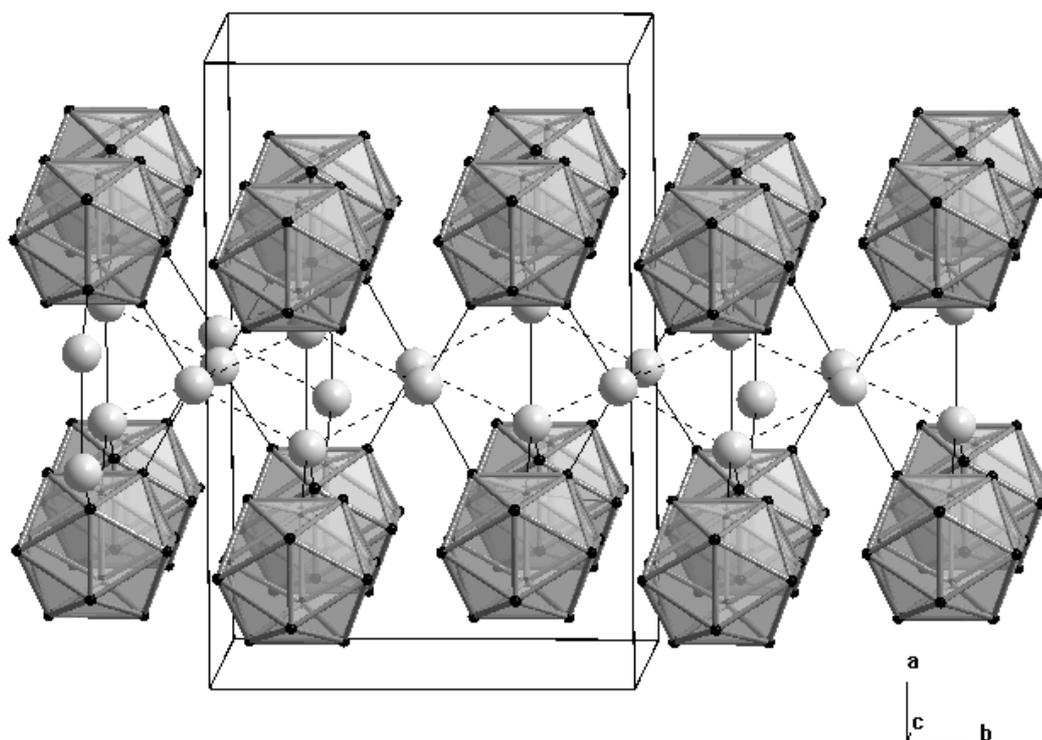


Figure 54: Crystal structure of SiB_3

By using auxiliary bath technique the reaction temperature astonishingly could be lowered as far as 1100 °C. In this structure as examined by single crystal X-ray measurements no partial substitution was observed. The icosahedra of boron are arranged in layers that are connected to the adjacent layer by silicon dumb-bells. This compound was analyzed by WDX, spectroscopic, and thermal methods that showed a high thermal stability and the character of a semiconductor. The character of covalent bondings are in agreement with the results of infrared and Raman spectroscopy and radii calculations according to the rules of Pauling and Baur. Vickers microhardness was measured.

Boron-rich phases of copper and silicon could not be identified unequivocally. Extensive experiments to synthesize single crystals used also auxiliary metals. WDX measurements and comparison with already known data showed that silicon and copper could have been built in the same time. Lattice constants of several single crystals support that both, copper and silicon have been built in.

8 Outlook

In the binary silicon-boron system a lot of facts are still unexplained. Boron-rich phases due to their manifold interesting properties combined with low density are already used in electrical engineering and astronautics. Silicon borides are of high interest because of their thermal stability up to 1500 °C and small heat extensions. The analysis of material properties of silicon borides has just begun. Especially the boron-rich side of the phase diagram is still not well characterized because of the difficulties in synthesis due to the high reaction temperatures necessary. The structure analysis of SiB_{-36} still is hampered by many uncertainties. To clarify it is necessary to find a way for synthesizing single crystals of high quality at appropriate temperatures perhaps by using auxiliary metals. Further characterization of these very stable phases requires several independent measurements (e.g. spectroscopic, magnetic and X-ray methods). Additionally, structure analysis measurements should be completed with neutron diffraction. It is a consequence of the preference of β -rhombohedral boron to form solid solutions of transition metals, lots of uncharacterized ternary systems can be synthesized by using auxiliary bath technique.

9 Literaturverzeichnis

- [1] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *Römpf Chemie Lexikon*, Bd. 3, Thieme Verlag Stuttgart **1995**, S. 2190
- [2] H. Breuer, *dtv-Atlas zur Chemie*, Bd. 1, Deutscher Taschenbuch Verlag München **1981**, S. 11
- [3] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *Römpf Chemie Lexikon*, Bd. 6, Thieme Verlag Stuttgart **1995**, S. 5033
- [4] J. Gay-Lussac, *Ann. Phys. Chem.* **1817**, 5, 101
- [5] F. Wöhler, H. Sainte-Claire Deville, *Liebigs Ann. Chem* **1857**, 101, 75
- [6] P. Schützenberger, A. Colson, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1881**, 92, 1508
- [7] F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1857**, 102, 317
- [8] H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338
- [9] M. L. Cohen, *J. Hard Mater.* **1991**, 2, 13
- [10] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowski, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Springer Verlag Berlin **1981**
- [11] J. L. Hoard, R. E. Hughes, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, Kap. 2, John Wiley Verlag New York **1967**, 25
- [12] H. C. Longuett-Higgins, M. d. V. Roberts, *Proc. Roy. Soc. A* **1955**, 230, 110
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., Verlag Chemie Weinheim **1985**
- [14] P. Lebeau, J. Eiguras, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, 127, 393
- [15] S. Okada, T. Atoda, I. Higashi, Y. Takahashi, *J. Less-Common Met.* **1985**, 113(2), 331
- [16] G. Jangg, R. Kieffer, H. Kögler, *Z. Metallkd.* **1968**, 59, 546
- [17] T. Lundström, *J. Less-Common Met.* **1984**, 100, 215
- [18] P. Peshev, P. G. Gyurov, M. Khristov, V. N. Gurin, M. M. Korsukova, F. Solomkin, K. K. Sidorin, *J. Less-Common Met.* **1986**, 117, 341
- [19] H. Huppertz, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1997**

- [20] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5., neubearb. Aufl., Vieweg-Verlag Braunschweig/Wiesbaden **1994**
- [21] M. v. Laue, *Ann. Phys.* **1913**, 41, 971
- [22] W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1913**, 17, 43
- [23] PDF-2 in Diffrac^{plus} V5.0, Bruker AXS **1999**
- [24] JCPDS int. **1999**
- [25] Diffrac^{plus} V5.0, Bruker AXS **1999**
- [26] WinX^{POW}, Stoe & CIE 1999
- [27] W. Milius, *Skript zum Kurs Kristallographie und Röntgenstrukturanalyse*, Universität Bayreuth **1996**
- [28] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Export-Verlag Reiningen-Malmsheim **1994**
- [29] J. Etzkorn, *Dissertation*, Universität Bayreuth **2001**
- [30] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1995**
- [31] J. Weidlein, U. Müller, K. Dennike, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1982**
- [32] http://www.roro-seiten.de/physik/lk12/emwellen/elektromagnetisches_spektrum.html
- [33] S. Hartwig, *Dissertation*, Universität Bayreuth **2003**
- [34] U. R. Kunze, *Grundlagen der quantitativen Analyse*, 3. neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1990**
- [35] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH Weinheim **1997**
- [36] H. Blumenauer, *Werkstoffprüfung*, 5. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig **1984**, 113
- [37] R. Lauterbach, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1999**
- [38] J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *J. Solid State Chem.* **1970**, 1, 268
- [39] B. Callmer, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 1951
- [40] D. E. Sands, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5583
- [41] D. Geist, R. Kloss, H. Vollner, *Acta Cryst.* **1970**, B26, 1800

- [42] R. E. Hughes, C. H. L. Kennard, D. B. Sullenger, H. A. Weakliem, D. E. Sands, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 361
- [43] H. Bolmgren, *Dissertation*, Universität Uppsala **1992**
- [44] I. Higashi, M. Kobayashi, Y. Akagawa, K. Kobayashi, J. Bernhard in D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick, B. Morosin, C. L. Beckel (Hrsg.), *AIP Conf. Proc. No. 231: Boron-rich Solids*, American Institute of Physics, New York **1991**, 224
- [45] H. Moissan, A. Stock, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 2125
- [46] L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton, C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *34*, 173
- [47] V. P. Latysheva, G. M. Samsonov, *Dokl. Akad. Nauk SSR* **1955**, *105*, 499
- [48] M. A. Gurevich, V. A. Epel'baum, B. F. Ormont, *Zhur. Neorg. Khim.* **1957**, *2*, 206
- [49] E. Colton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 108
- [50] H. F. Rizzo, L. R. Bidwell, *J. Am. Ceram. Soc.* **1960**, *43*, 550
- [51] A. Lipp, M. Röder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *344*, 223
- [52] S. K. Dutta, G. E. Gazza, *Ceram. Bull.* **1973**, *52*, 552
- [53] B. Pistoulet, J. L. Robert, J. M. Dusseau, F. Roche, P. Girard, L. Ensuque, *J. Less-Common Met.* **1979**, *67*, 131
- [54] O. A. Golikova, *Phys. Stat. Sol.* **1979**, *51*, 11
- [55] J. C. Viala, J. Bouix, *J. Less-Common Met.* **1980**, *71*, 195
- [56] J. Hesse, *Z. Metallkd.* **1968**, *59*, 499
- [57] C. Brosset, B. Magnusson, *Nature* **1960**, *187*, 54
- [58] G. V. Samsonov, V. M. Sleptsov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1963**, *8*, 1047
- [59] B. G. Arabei, *Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mat.* **1979**, *15*, 1589
- [60] E. Lugscheider, H. Reimann, W. J. Quadackers, *Ber. Dt. Keram. Ges.* **1979**, *56*, 301
- [61] M. Vlasse, G. A. Slack, M. Garbaskas, J. S. Kasper, J. C. Viala, *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 31
- [62] B. Armas, G. Male, D. Salanoubat, C. Chatillon, M. Allibert, *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 245
- [63] J. C. Viala, R. Hillel, J. Bouix, *J. Less-Common Met.* **1980**, *71*, 207

- [64] H. J. Seifert, F. Aldinger, *Structure and Bonding, Vol. 101*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2002**
- [65] C. F. Cline, D. E. Sands, *Nature (London)* **1960**, 185, 456
- [66] V. I. Matkovich, *Acta Cryst.* **1960**, 13, 679
- [67] E. Colton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1002
- [68] B. Magnusson, C. Brosset, *Acta. Chem. Scand.* **1962**, 16, 449
- [69] M. Bouchacourt, F. Thevenot, *Mat. Res. Bull.* **1982**, 17, 1353
- [70] T. L. Aselage, *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 1786
- [71] H. Bolmgren, *Report UUIC-B18-266: On the crystal structure and homogeneity range of rhombohedral silicon boride*, Universität Uppsala **1994**
- [72] R. F. Giese, J. Economy, V. I. Matkovich, *Z. Krist.* **1965**, 122, 144
- [73] J. C. Viala, J. Bouix, *J. Less-Common Met.* **1980**, 71, 207
- [74] M. Vlasse, J. C. Viala, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 181
- [75] J. M. Dusseau, J. L. Robert, B. Armas, C. Combescure, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 137
- [76] L. Kaufman, B. Uhrenius, D. Birnie, K. Taylor, *CALPHAD* 1984, 8, 25
- [77] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1984**, 5, 478
- [78] R. R. Dirkx, K. E. Spear, *CALPHAD* **1987**, 11, 467
- [79] R. Tremblay, R. Angers, *Ceram. Int.* **1989**, 15, 73
- [80] T. Lundström, H. Bolmgren, *JJAP Series* **1994**, 10, 1
- [81] C. F. Cline, *Nature (London)* **1958**, 181, 476
- [82] R. F. Adamsky, *Acta Cryst.* **1958**, 11, 744
- [83] C. F. Cline, *J. Electrochem. Soc.* **1958**, 106, 322
- [84] T. Lundström, *AIP Conf. Proc.* **1986**, 140, 19
- [85] B. Callmer, *J. Solid State Chem.* **1978**, 23, 391
- [86] S. Andersson, T. Lundström, *J. Solid State Chem.* **1970**, 2, 603
- [87] S. Andersson, B. Callmer, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, 219
- [88] B. Callmer, T. Lundström, *J. Solid State Chem.* **1976**, 17, 165
- [89] T. Lundström, L.-E. Tergemius, I. Higashi, *Z. Krist.* **1984**, 167, 235
- [90] I. Higashi, T. Sakurai, T. Atoda, *J. Less-Common Met.* **1976**, 45, 283
- [91] I. Higashi, Y. Takahashi, T. Atoda, *J. Less-Common Met.* **1974**, 37, 199
- [92] T. Lundström, L.-E. Tergemius, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 341

- [93] B. Callmer, L.-E. Tergenius, J. O. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1978**, 26, 275
- [94] H. Matsuda, T. Nakayama, K. Rimura, Y. Muratami, H. Suematsu, M. Kobayashi, I. Higashi, *Phys. Rev. B* **1995**, 52(8), 6102
- [95] J. O. Carlsson, T. Lundström, *J. Less-Common Met.* **1970**, 22, 317
- [96] H. Werheit, H. Haupt, T. Lundström, I. Higashi, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45a, 1016
- [97] A. J. Crespo, L.-E. Tergenius, T. Lundström, *J. Less-Common Met.* **1981**, 77, 147
- [98] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1982**, 3,
- [99] W. Jeitschko, *Acta Cryst.* **1968**, 24B, 930
- [100] W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 378
- [101] S. Andersson, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 67
- [102] P. Rogl, H. Nowotny, *J. Less-Common Met.* **1978**, 39
- [103] L. Brewer, H. Haraldsen, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, 102, 399
- [104] H. Nowotny, F. Benesovsky, C. Brukl, *Monatsh. Chem.* **1961**, 9
- [105] H. Nowotny, E. Rudy, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1961**, 92, 393
- [106] F. D. Meyer, *Dissertation*, Universität Freiburg **1998**
- [107] G. M. Sheldrick, *Shelxtl-97*, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, **1997**
- [108] H. K. Clark, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 2115
- [109] M. Bouchacourt, F. Thevenot, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 227
- [110] F. Thevenot, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1990**, 6, 205
- [111] K. Brandenburg, *Diamond 2.0A, Informationssysteme für Kristallstrukturen*, Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn **1998**
- [112] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **1958**, 11, 184
- [113] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 483
- [114] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie*, 3. überarb. und erw. Auflage, Teubner Studienbücher, Stuttgart **1996**
- [115] J. Weidlein, U. Müller, K. Dennike, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1981**

- [116] Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN e.V., DIN EN ISO 14577-1, *Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter, Teil 1: Prüfverfahren*, Juni **2000**
- [117] I. J. McColm, *Ceramic Hardness*, Plenum Press, New York, London **1990**

Anhang A

Abbildungsverzeichnis

1. Vakuum-Vollglas-Schutzgasanlage
2. Schematischer Aufbau eines Rohrofens
3. Schematischer Aufbau eines Graphit-Hochtemperaturofens
4. Reflexion an Netzebenen
5. Schematischer Aufbau eines Pulverdiffraktometers
6. Beugungskegel von Röntgenstrahlung an Kristallpulvern
7. Schematischer Aufbau eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers
8. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops
9. Elektromagnetisches Spektrum
10. Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV-VIS-Spektrometers
11. Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers
12. Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers
13. Schematische Darstellung einer Thermowaage
14. Schematischer Aufbau einer Anlage zur Differentialthermoanalyse
15. Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Mikrohärté nach Vickers
16. Darstellung des Eindrucks, erzeugt vom Eindringkörper mit Messlinien zur Größenbestimmung
17. Schematische Darstellung der Elementarzelle von \square -rhomboedrischem Bor
18. B_{28} -Einheit im \square -rhomboedrischen Bor mit 10 gemeinsamen Boratomen (fett)
19. Ausschnitt aus einer B_{84} -Einheit mit Verknüpfung zu den benachbarten Bauteilen
20. Phasendiagramm des Systems Silicium-Bor
21. Struktur von $SiB_{2,89-4,3}$
22. Struktur von SiB_6 mit schwarz eingezeichneter Elementarzelle

23. Cluster aus Polyedern im SiB_6 mit dunkel gekennzeichneten Frank-Kasper-Polyedern, einem B_{12} -Ikosaeder IV im Zentrum, Ikosaeder I, II und III mit partieller Substitution von Bor durch Silizium in verschiedenen Positionen sowie Einzelatomen
24. Ausschnitt aus einer B_{84} -Einheit im \square -rhomboedrischen Bor mit Blickrichtung entlang der c-Achse auf den Hohlraum A1
25. Schematische Darstellung der Elementarzelle von \square -rhomboedrischem Bor mit eingezeichneten Hohlraumpositionen
26. Phasendiagramm von Bor und Kupfer
27. Kristallstruktur von $\text{SiB}_{2,89}$ mit schwarz eingezeichneter Elementarzelle
28. Möglichkeiten der Verzerrung eines Ikosaeders in $\text{SiB}_{2,89}$
29. Schichten aus B2- und Si2-Atomen in $\text{SiB}_{2,89}$
30. Blick auf die B2-Si2-Schicht in c-Richtung
31. $\text{SiB}_{2,89}$ -Kristall unter dem Rasterelektronenmikroskop
32. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von SiB_6
33. Cluster aus der Struktur von SiB_6
34. a) Ikosaeder II mit getrennten Si-Positionen
b) Ikosaeder IV mit benachbarten Si-Positionen
35. Ikosihexaeder in SiB_6
36. Positionen der einzelnen Atome Si3 und Si4 in SiB_6
37. Verknüpfung von Ikosaedern benachbarter Cluster im SiB_6 über Si-Si-Hanteln
38. SiB_6 -Kristall unter dem Rasterelektronenmikroskop
39. Theoretisches und gemessenes Pulverdiffraktogramm von SiB_3
40. Struktur von SiB_3
41. Schicht aus B_{12} -Ikosaedern aus der Struktur von SiB_3
42. Si-Schicht im SiB_3 mit dick gezeichneten 2e2c-Bindungen und gestrichelt gezeichneten Elektronenmangelbindungen
43. Umgebung von Si1 und Si2 in SiB_3
44. MIR-spektroskopische Messung von SiB_3
45. FIR-Spektrum von SiB_3
46. Raman-Spektrum von SiB_3
47. UV/Vis-Spektrum von SiB_3
48. Differentialthermoanalytische Untersuchung von SiB_3 bis 1400 °C

49. Thermogravimetrische Kurve von SiB_3
50. SiB_3 -Kristallschüttung in der Polymermatrix
51. Schematische Darstellung einer Kraft-Eindringweg-Kurve bei Härteuntersuchungen
52. Aufnahme eines Kristalls der borreichen Phasen unter dem Rasterelektronenmikroskop
53. Verzerrtes Ikosaeder in $\text{SiB}_{2,89-4,3}$ mit partieller Substitution
54. Kristallstruktur von SiB_3

Anhang B

Tabellenverzeichnis

1. Verwendete Chemikalien
2. Verwendete Hilfsmetalle
3. Ausgewählte Abstände im β -rhomboedrischen Bor
4. Ausgewählte Abstände im SiB_6
5. Abstände zwischen B1 und den benachbarten Atomen
6. Partiiell besetzte Positionen im SiB_{36}
7. Besetzung der wichtigsten Hohlräume und den abhängigen Borpositionen in binären borreichen Boriden
8. Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{SiB}_{2,89}$
9. Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} und Besetzungsfaktoren der Atome in $\text{SiB}_{2,89}$
10. Anisotrope Temperaturfaktoren in $\text{SiB}_{2,89}$
11. Interatomare Abstände und Winkel in $\text{SiB}_{2,89}$
12. Ergebnisse der WDX-Untersuchungen von $\text{SiB}_{2,89}$. Die angegebenen Werte repräsentieren Mittelwerte aus mehreren Messungen.
13. Zusammensetzungen der Reaktionsgemische unter Verwendung von einem Hilfsmetall mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte
14. Zusammensetzung der Reaktionsgemische unter Verwendung von Metallgemischen mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte
15. Zusammensetzung der Reaktionsgemische unter Zugabe von Kohlenstoff mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte
16. Parameter der Kristallstrukturbestimmung von SiB_6
17. Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} und Besetzungsfaktoren der Atome in SiB_6
18. Anisotrope Temperaturfaktoren in SiB_6
19. Interatomare Abstände und Winkel in SiB_6

20. Ergebnisse der WDX-Untersuchungen von SiB_6
21. Zusammensetzungen der Reaktionsgemische unter Verwendung von einem Hilfsmetall mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte
22. Zusammensetzungen der Reaktionsgemische unter Verwendung von Hilfsmetallgemische mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte
23. Zusammensetzung der Reaktionsgemische unter Zugabe von Kohlenstoff mit Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis der Edukte
24. Parameter der Kristallstrukturbestimmung von SiB_3
25. Verfeinerte Ortsparameter, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} und Besetzungsfaktoren der Atome in SiB_3
26. Anisotrope Temperaturfaktoren in SiB_3
27. Interatomare Abstände und Winkel in SiB_3
28. Ergebnisse der WDX-Untersuchungen von SiB_3
29. Absorptionsbanden im MIR-Spektrum von SiB_3 mit s = stark und m = mittel
30. Absorptionsbanden im FIR-Spektrum von SiB_3 mit ss = sehr stark, s = stark, m = mittel und w = schwach
31. Vergleichswerte für Schwingungsfrequenzen
32. Bandenlagen im Raman-Spektrum von SiB_3 mit ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und ww = sehr schwach
33. Härtegrade und elastische Eindringmodule für SiB_3 bei verschiedenen Prüflasten
34. Gegenüberstellung des Härtegrades von SiB_3 mit Werten verschiedener borreicher Boride und keramischer Substanzen
35. Ausgewählte Reaktionsansätze unter Verwendung von Kupfer als Hilfsmetall
36. Reaktionsansätze mit Zinn als Hilfsmetall
37. Ausgewählte Ansätze unter Verwendung von Kupfer als Hilfsmetall und Bornitrid als Tiegelmaterial
38. Gitterparameter borreicher Boride
39. Gitterparameter der gemessenen Kristalle
40. Gegenüberstellung der Literaturangaben zur Besetzung von Hohlräumen und relevanten Borpositionen in borreichen Phasen mit Silicium und Kupfer

Anhang C

Verzeichnis der Gleichungen

1. Laue-Gleichungen
2. Bragg-Gleichung
3. Intensität
4. Strukturfaktor
5. R-Wert
6. Moseley-Gesetz
7. Lambert-Beer'sches Gesetz
8. Härte nach Vickers
9. Bindungsregel nach Pauling

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Außerdem erkläre ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, den 09.03.2005

Barbara Hirsche

Barbara Hirsche